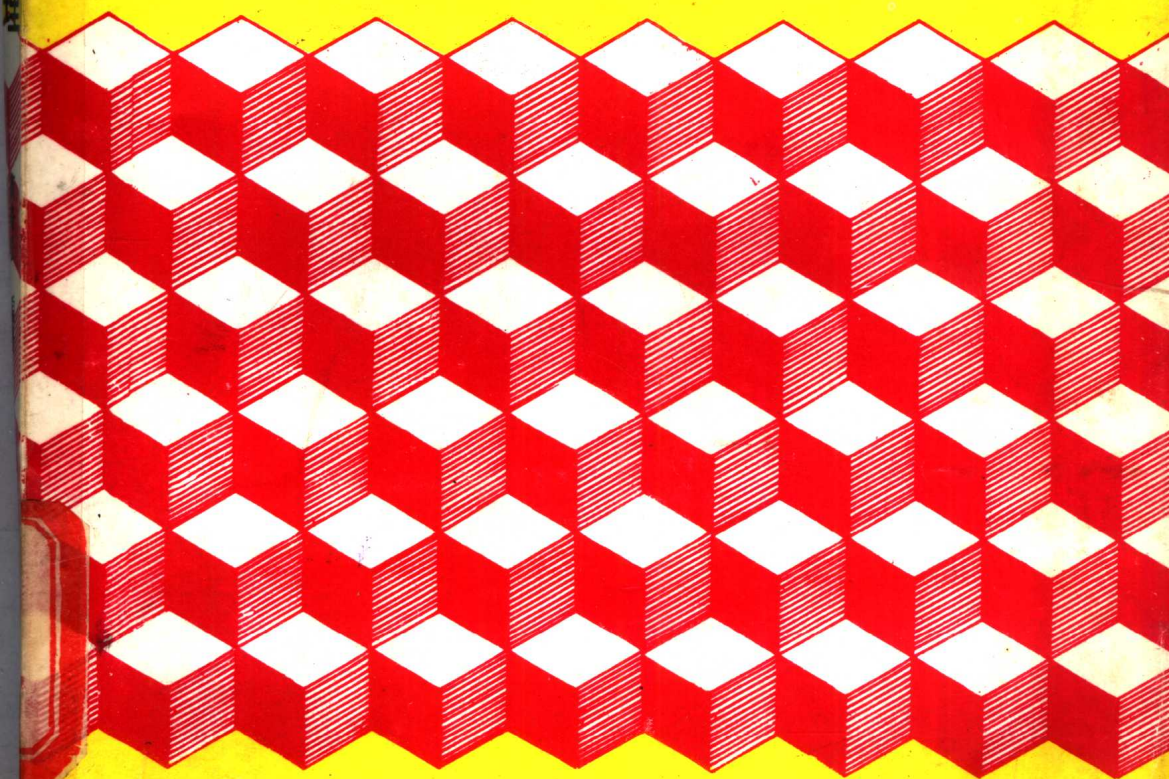


ALUMINUM ANODE-OXIDIZING

鋁及其合金表面處理

(陽極氧化與染色)

黃 奇 松 編 著



五洲出版社印行



版權所有 請勿翻印

鋁及其合金表面處理

著者：黃 奇 松

發行人：丁 迺 庶

發行所：五 洲 出 版 社

總經銷：五 洲 出 版 社

臺北市重慶南路一段88號

電話：3512521・3319630

臺 北：文 笙 書 局

總經銷

臺北市重慶南路一段69號

中華民國六十九年九月出版

登記證局版臺業字第0939號

莊 敬 自 強 精 誠 團 結

鋁及其合金表面處理

目 錄

1. 鋁的性質	1
概述	1
金屬鋁的歷史	3
鋁的性質	5
鋁合金的發展	5
鋁的生產和應用	6
鋁的天然氧化膜層	9
人工的氧化膜層	10
2. 鋁和鋁合金表面的準備工作	13
初磨加工	14
粗磨加工	19
潤滑磨光	19
磨光	20
出色磨光	21
噴砂清潔和加工	22
吹噴設備	23
浸入處理	24
滾筒加工	32
3. 鋁的化學拋光	36

磷酸-硫酸-硝酸法·····	38
磷酸-硝酸法·····	40
磷酸-硝酸-醋酸法·····	42
E. W. 方法·····	42
4. 電解拋光 ·····	48
Brytal 方法·····	49
Alzak 方法·····	51
磷酸鹽電解拋光法·····	52
磷酸型溶液·····	52
歐洲型的磷酸電解拋光浴·····	53
高氯酸浴·····	53
5. 化學清潔 ·····	55
手擦的溶劑清潔·····	56
蒸氣除脂·····	56
乳膠清潔·····	57
鹼性液清潔·····	59
6. 酸腐蝕和光澤處理 ·····	69
酸腐蝕過程·····	69
光澤處理·····	70
7. 化學轉化鍍層 ·····	71
抑制的鹼性溶液·····	73
弱酸化學氧化的溶液·····	76
8. 電化學的陽極氧化 ·····	82
硫酸陽極氧化法·····	86
硫酸陽極氧化的生產操作·····	92
影響膜層質量的各種因素·····	93

鉬酸的陽極氧化法·····	107
草酸溶液氧化法·····	115
其他方法·····	119
掛具·····	119
9. 建築藝術用的陽極氧化 ·····	122
特殊的陽極氧化方法·····	126
膜層染色·····	127
建築用陽極氧化膜層的清潔處理·····	128
各種流程和工藝條件介紹·····	129
10. 氧化膜層的封閉和剝脫 ·····	134
熱水封閉處理·····	134
水蒸氣封閉·····	138
重鉬酸鹽的封閉·····	139
矽酸鈉（水玻璃）溶液的封閉·····	141
鉍、鈷-醋酸鹽溶液的封閉·····	141
有機物的封閉·····	142
氧化膜的剝脫·····	142
11. 陽極氧化膜層的着色 ·····	144
特點·····	144
有機染料染色·····	146
無機染料的染色·····	155
12. 硬質的陽極氧化 ·····	160
硬質氧化法的工藝要求·····	162
溶液成分和工藝操作·····	164
影響膜層硬度和速度的因素·····	166
極稀硫酸溶液和硬質陽極氧化·····	168

混合酸溶液的硬質陽極氧化.....	169
封閉處理.....	169
硬質膜質量檢查.....	170
故障的原因和糾正法.....	171

鋁的性質

概 述

輕金屬工業特別是鋁冶煉和表面處理工業的發展，正如許多其他金屬一樣，在本世紀進入六十年代時，飛躍而顯著地發展着，在有鋁土礦和便宜水力發電的國家，利用熔融鹽的電解法，把金屬鋁從無水的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 中電解還原出來。由於鋁電冶金的發展和航空交通工具的需求，促使鋁和其合金的表面加工和處理，得到迅速發展的機會，特別是近十年來更是一日千里地邁進。

純鋁之具有優越的抗腐蝕性，主要是它對氧具有較大的親和力，其表面暴露於大氣中，就生成一層很薄而緊黏着的自然氧化膜層 (Oxide Film)，厚度約為 $0.01 \sim 0.05$ 微米，這種鋁的自然氧化膜，比其他的金屬氧化膜的生成更快而且厚得多，阻止空氣中有害氣體和水份的進一步的腐蝕，因而起了保護作用。

通常純鋁對於水份、各種有機酸、硫化物和很濃的硝酸是耐腐蝕的，但對鹼性溶液和無機酸等則被腐蝕。

由於純鋁的機械強度差，當在純鋁中加入適當數量的元素時，這些元素如矽、鋅、銅、鎂等其和鋁組成合金，於是就使這種鋁基合金的機械性能和應用範圍更符合要求。

由於鋁基合金強度大，比重小，經表面處理後又耐腐蝕，於是汽車、飛機、火箭、建築材料、船舶、橋梁等方面，都迫切地需用到它。舉個例來講，飛機上幾乎都是使用這種比重小強度大的鋁合金材料。

由於在鋁中加入少數適量的元素作為合金，於是這種合金耐腐蝕的性能就會比純鋁差些，於是就有可能生銹而受腐蝕，特別是鋁合金的自然氧化層太薄或不均勻，亦是不耐腐蝕的原因之一，這些因素頗不能令用者滿意，於是要求表面處理工作技術於鋁和其合金的表面上，製備各種保護層和防護裝飾層，來達到防止生銹的目的，進一步加強金屬的抗腐蝕性，因此必須進行一系列的技術加工和處理，通常多採用下列數種方法。

製取化學轉化層 (Chemical Conversion Coating)

即利用化學氧化法，把鋁及其合金的工作物置於化學轉化溶液中，進行氧化處理，以取得一層較自然氧化膜為厚的轉化層，生產這種膜層時，所應用的設備相當簡單，成本不大，操作亦方便，適於大量的生產。

裝飾性和保護性的陽極氧化 (Decorative and Protective Anodizing)

通常亦稱為電化學氧化。即是將鋁和鋁合金的工作物作為陽極，而在槽浴內進行電化學的氧化作用，

這種方法取得的厚度可在5~300微米之間。用這種方法取得特殊厚度的氧化膜後，可以大大地提高鋁或其合金的抗腐蝕性能和耐磨性，另外亦可改善外觀作為表面裝飾，同時提高金屬的熱絕緣性和表面電阻，亦可作為油漆加工的良好底層。

同時尚有一種特殊的陽極氧化，特別用來提高金屬表面的硬度，稱為硬陽極氧化 (Hard Anodizing)。

表面電鍍 (Electrodeposition on Aluminium)

即在鋁和其合金的表面上進行各種金屬的電鍍沉積，其目的是要增大工作物表面的硬度、耐磨、耐腐蝕，並改善焊接性和改善外觀等。

塗油漆 (Organic Finish)

陽極氧化和化學轉化後的金屬表面氧化層，如果進行塗油漆的加工，可以提高其抗腐蝕的能力，並使表面美觀化。

其他方法

玻璃搪瓷法 (Vitreous Enamelling)、噴熔融金屬法 (Metal Spraying) 和真空蒸氣鍍法 (Vacuum Coating)。

金屬鋁的歷史

鋁是一種較電負性的金屬，同時對氧氣有很大的親和力，在地球上，它和矽所佔的分量最冠。

於十八世紀初，就有人利用氧化鋁 (Alumina) 作

原料，要把鋁從其中離析出來，當時是用鹼金屬來作爲還原劑，但可惜沒有成功；直到 1825 年才由丹麥人 H.C. Oersted 成功地用無水的氧化鋁和鈉汞齊 (Sodium Amalgam) 一起作用，製取到鋁的金屬粉末。後來 F. Wohler 亦以鉀代替汞合金 (Amalgam) 取得同樣的結果，於是就取得了許多鋁的物理和化學性質的資料。

法國的科學家 Henri Sainte-Claire Deville，於 1850 年改善了 Wohler 的方法。之後，鋁的生產才進入了商業化，不過當時的價格有如黃金一樣。

當 Robert Bunsen 等後來提出了利用鋁礦石，以電解的方法可以大量製取金屬鋁後，鋁的生產於是受到了新的刺激和推動，而開始走入了技術革命的新年代。

1885 年，Cowle 兄弟用電解法製取了全世界第一塊的含有鐵和銅的鋁合金。到了 1886 年，Hérault 和 Hall 等以氧化鋁 (Alumina) 和熔融的天然冰晶石 (Molten Crylite 即 Na_3AlF_6)，利用熔鹽電解的方法，製取到鋁並取得了專利權，這種方法乃是今天提取鋁的方法，即利用鋁土礦 (Mineral Bauxite) 以拜耳法或燒結法來製取純而無水的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，然後和天然冰晶石及某些熔劑等組成熔鹽，再在高溫下進行熔鹽電解。普通之水鋁型的鋁土礦約含有 25% 的鋁。

鋁的性質

鋁為銀白色而具光澤的金屬，其比重很小，約為 2.7 左右，熔點 660°C ，有相當高的導電性、導熱性、延展性和反射性，在乾燥的空氣中不生鏽。如果在鋁中加入其他的合金元素，經處理後可以取得更高的機械強度，並且取得更有價值的性質。

純鋁是相當軟的金屬，為了多方面的應用，必須於其中加入不同種類的合金元素，以取得各種要求的性質。但最主要的目的，是提高強度和硬度，所以鋁合金的發展日益重要。

鋁合金的發展

添加到鋁中的合金組成物，主要為銅、鎂、矽、錳、鎳和鋅等，加入這些合金元素的目的，是用以增大純鋁的強度。

鋁合金可以分為兩種類型，第一種稱之為「鑄件合金」(Cast Alloys)，為直接鑄入指定的模型中，可以取得沙模，分重力鑄件和壓鑄件等。第二種稱之為「鍛件合金」(Wrought Alloys)，它是先鑄成錠，然後再進行擠壓的機械加工，經熱軋和冷軋……等過程而做成各種的絲材、板材和特殊的型材。

鑄件合金如果含有鐵和鎳者，可以改善鋁的強度，

當含有銀時，可改善延展性和取得光滑的外表。鋁－鎳合金可以改進強度，而鋁－鎂合金較輕，同時具備有良好的抗腐蝕性能。

鋁的生產和應用

1913 年，全世界鋁的總產量為 66,200 噸，到 1918 年已增多到 165,000 噸。第二次世界大戰開始的 1938 年，全世界鋁的年產量為 500,000 噸，而在 1946 年，則劇增到 2,000,000 噸。近年，鋁每年生產量的增長率都在 14% 以上，世界各國鋁產量的數量依次為美國、英國、加拿大、法國、西德、挪威和日本。

第二次世界大戰後，鋁主要用於飛機工業、汽車工業、建築、藝術等方面。而鋁合金在機械和日用品應用方面，亦取得廣泛的應用，這是人所共知的。



圖 1-1 汽車前面的鋁質車頭燈和其他零件

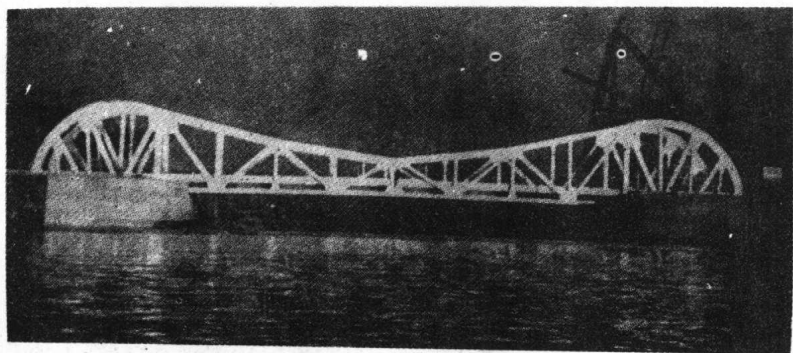


圖 1-2

用鋁做結構的橋



圖 1-3 一些用輕金屬製成的
加工製品

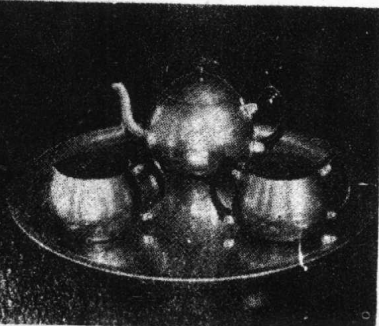
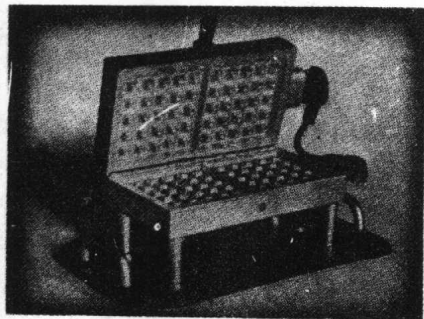


圖 1-4
鋁質所製成的門
手柄

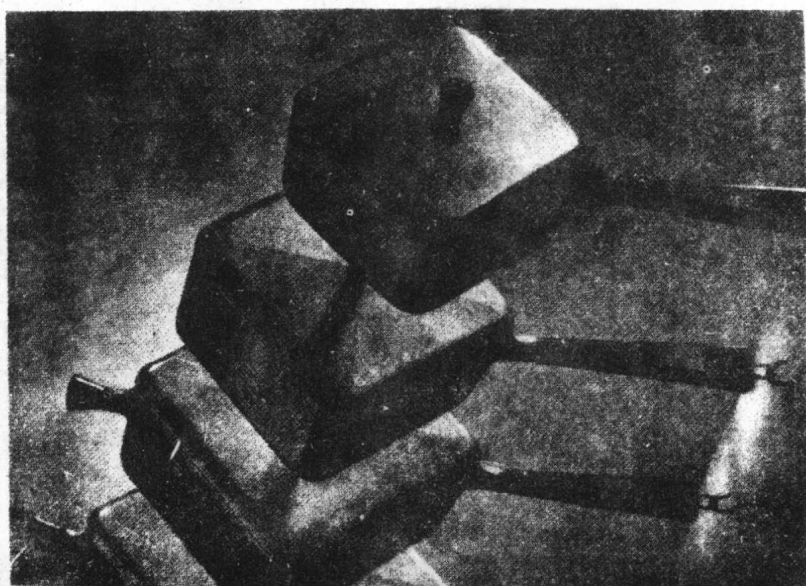
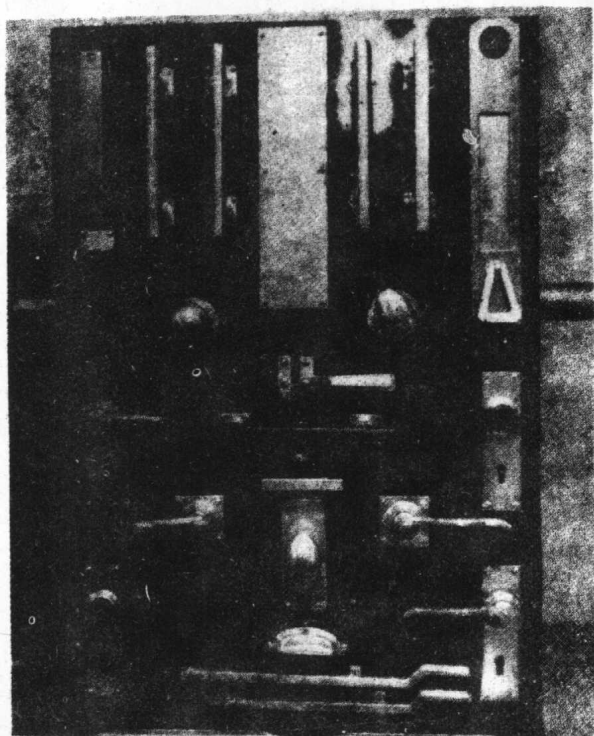


圖 1-5 鋁製的烹飪工具

鋁的天然氧化膜層 (Oxide Film)

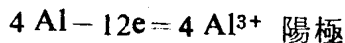
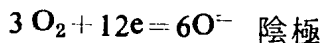
當經新研磨的鋁表面暴露於大氣中之後，其表面立即就自然地生成一層很薄的起保護作用的氧化薄膜使之勿受進一步的被侵蝕。經化學分析後，顯示出這種天然的氧化膜層是鋁的水合物 (Hydrated Aluminium Oxide)。其結構變化很大，通過 X 射綫和電子繞射 (Electron-diffraction) 的試驗後，證明了這種膜層多是無定形的 (Amorphous) 極小晶體。

已知有數種顯然不同的氧化鋁水合物，包括 α - 一水合物 (α -Monohydrates) 和 β - 一水合物，及 α - 三水合物 (α -Trihydrated)、 β - 三水合物等，同時亦有兩種晶狀的化合物 (Crystalline Oxide)，其依次為 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 。

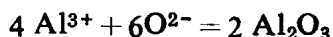
這種天然的氧化膜層通常只有 0.2~0.6 微吋的厚度，它能導電，同時可以作為電位測量的電極 (Electrode)，以指出一種溶液的氧化和還原的電位 (Oxidising and Reducing Potentials)。

當這種天然的氧化薄膜受到機械作用而損毀，該處立即可以重新生成一層新的氧化薄膜。理論上的解釋兩種類型的腐蝕是為差別充氣 (Differential Aeration) 和氫的發出 (Hydrogen Evolution)。

膜層的天然氧化是按如下的反應來進行



假定 O^{2-} 存在於薄膜之中，則兩種離子將通過分開的陽極和陰極之間一很小的距離而進行擴散，然後結合成氧化物：



由此可以認為，此種膜層是以電解式生長而形成的。

在含水的媒介中，鋁的腐蝕作用，是由氧化膜層的毀損和生長二者的相對速度來控制的。例如氯化物或其他的陽離子的溶液可以加速膜層的損毀，對於在攪動和流動着的海水中，鋁的溶解速度很快。有人測定了在流速為每秒 135 吋的海水中，鋁每年被腐蝕約為 0.034~0.083 吋。由此可以解釋，在流動的水中，鋁的氧化膜層具有很高的疏散性，同時較之在靜水中同樣厚度的膜層具有小得多的保護力。

人工的氧化膜層 (Artificial Oxide Film)

鋁和合金可以應用人工的方法，例如用化學氧化法和陽極氧化法，來取得很厚的氧化膜層。這種人工的氧化膜層，其結構有時是不同於天然氧化膜層的，因化學氧化法可以取得透明的結構，而在普通溫度下的陽極氧化，可以取得無定形的膜層，而在增高溫度下將可使膜層變為透明。

表 1 為 99.5% 的純鋁，當經受不同的化學或電化學處理後所生成氧化膜層的厚度。

表 1 人工氧化膜層的硬度

氧化膜層的類型	氧化膜層的厚度
天然的氧化膜層	0.0002~0.006 mil
普通的化學氧化鍍層	0.1~0.2 mil
普通的陽極氧化 (硫酸法或草酸法)	0.2~1.0 mil
普通的陽極氧化 (鉻酸法)	0.1~0.2 mil
陽極氧化作用的阻擋層 (Anodizing, Barrier Coating)	0.01~0.03 mil
陽極氧化作用的硬膜層 (Anodizing, Hard Coating)	1~10 mil

以化學處理所形成的鍍層比較軟，有時甚至出現粉末狀的現象，而以陽極氧化法所形成的膜層通常硬得多，同時黏着力極佳。

表 2 鋁電化學處理的氧化膜層和一些普通材料的硬度對照

材 料	硬度數值
鋼	1,500
玻璃	2,000
鉻	3,100
鋁	80
鋁的陽極氧化膜層：—— 軟膜的氧化層： 膜層的表面	180