

铝阳极氧化膜电解着色及其 功能膜的应用

■ [日] 川合 慧 著 ■ 朱祖芳 译

78
08



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

铝阳极氧化膜电解着色 及其功能膜的应用

[日] 川合 慧 著
朱祖芳 译

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2005

图字：01-2005-2200 号

Anodizing and Coloring of Aluminum and it's Application

Originally published in Japanese by Nikkan Kogyo Press, Tokyo,
Japan Copyright © 1999 by Satoshi Kawai Dr. Eng All Rights Reserved.

图书在版编目 (CIP) 数据

铝阳极氧化膜电解着色及其功能膜的应用/ (日) 川合 慧著:
朱祖芳译. —北京: 冶金工业出版社, 2005. 6

ISBN 7-5024-3741-X

I. 铝… II. ①川… ②朱… III. 氧化铝电解—阳极氧化
IV. ①TF821 ②TG174. 451

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 029576 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 张 卫 (联系电话: 13621018796, 电子信箱: bull2820@sina.com) 马文欢

美术编辑 王耀忠 责任校对 卿文春 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2005 年 6 月第 1 版, 2005 年 6 月第 1 次印刷

148mm × 210mm 4.75 印张; 160 千字; 137 页; 1-4000 册

20.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

中文版序言

承蒙朱祖芳教授的推荐和努力，本书得以翻译成中文出版。

近几年来，有幸结识在金属学方面有很深造诣的朱祖芳教授，并在“铝合金表面处理技术”这一共通话题上，获得不少教益。

在铝合金电解着色技术发展的近 50 年中，随着铝合金作为建筑材料被大量采用，相应的表面处理技术也获得了很大进展，并发展成为一个大的产业。这是由于铝合金材料靓丽的外观符合现代人喜好的缘故。

长期以来，对于铝合金电解着色技术，从研究室的试验开始，直至企业的大规模生产，本人都密切参与其中。在此期间经历了许多技术难题，学到了许多新的表面处理方法。本书是以“广集资料，浅显易懂”为原则而汇集成的小册子。

早在 20 世纪 50 年代前后，人们就生产出了高纯度的铝合金，并通过电解抛光等加工方法，形成了表面光洁的阳极氧化膜。再利用金黄色染料，使之在电器产品、装饰用品上得到普及应用。但是由于阳极氧化染色膜的耐光性比较差，其应用受到了限制。因而人们对其他着色方法进行了广泛研究探讨，通过在阳极氧化膜的微孔中利用电解沉积金属，开发出了阳极氧化膜的电解着色方法。

电解着色方法的技术原理，最早是 1940 年在欧洲发现的。此后日本神户商科大学的浅田太平先生利用这个原理，以“金属盐溶液中阳极氧化膜的交流电解着色法”为题，在 1960 年使这项实用技术取得了日本专利。当时所用的金属盐溶液有镍盐、钴盐、铜盐等，但没有报道锡盐。

由于电解着色阳极氧化膜的耐光性好，这项技术引起了业界极

大的兴趣，许多阳极氧化企业申请使用，从而使该技术广泛应用于产品的表面处理上。

另外，加拿大铝业公司取得了这项技术的外国使用权，以“Anolok-1”的商标使该技术在世界范围内广泛普及。

但是，镍盐电解着色溶液的分布能力不佳，因而不适用于复杂形状的挤压型材，这使得不少采用镍盐着色的企业，通过改变电源的波形而不断进行各自的改进。

在那个时候，本人注意到锡盐电解着色溶液的分布能力较好，反复进行了研究并取得专利，成功地开发出工业化电解着色阳极氧化膜的工艺。这种锡盐溶液电解着色的方法在稍后一段时间，为欧洲同行们所关注，并已经发展成为目前欧洲的主流着色方法。

本书阐述了锡盐电解着色的最初的开发过程，介绍了经过改进的新工艺方法及生产管理方法，同时详细解释了新开发的电解着色溶液分布能力较强的镍盐电解着色技术。

此外，本书除了在技术上说明了形成黄色、褐色和黑色的二次电解着色之外，还对得到绿色、蓝色等的三次电解着色做了很有参考价值的说明。

本书还指出了现行的阳极氧化电解着色处理中，因采用不正确的方法而出现的大量质量问题，并对改进方法进行了说明。

本书的最后部分，从着色阳极氧化膜的功能性应用的角度，列举了若干人们感兴趣的应用实例。在此深切期望经过读者的不懈努力，将开发和拓展出划时代的功能性阳极氧化膜的应用成果。

祝愿中国的表面处理技术工作者，在充分理解本书的基础上，能够创造出更优越、更经济的阳极氧化处理技术，并使其进一步发展。

在此对为翻译本书付出辛劳的朱祖芳教授及中国冶金工业出版社的工作人员表示深深的谢意。

工学博士 川合 慧

2004年9月

日文版序言

在铝的表面处理中，通过阳极氧化，铝的表面可生成阳极氧化膜。此阳极氧化膜的特征是，整齐排列的垂直于铝基体表面的蜂窝状六角形单元胞，单元胞的中心有一个圆的微孔。

利用电子显微镜仔细观察阳极氧化膜的结构，可以看到其结构呈现出其他表面处理中看不到的造型之美。笔者惊叹于自然界的巧夺天工，深受感染，于是开始进行潜心的研究。

浅田太平先生在微孔中电解析出金属，取得了这种阳极氧化膜特有的着色方法的专利。由此，二次电解着色技术在日本和其他国家得到了普及，由铝建筑材料制成的门窗、幕墙等得到应用并迅速发展。

笔者致力于电解着色技术的研究与开发，从实验室试验到工厂生产已有许多年。从设计和建设阳极氧化生产线，到生产线操作中的工艺管理，直至功能膜的开发等方面都积累了丰富的知识。

随后笔者担任过 20 多家公司的技术顾问，在不断地进行技术改造的过程中，对此项事业的发展做出了一定的贡献。与此同时，笔者也从工作中取得了宝贵的经验，为此深感荣幸。

最近在日本轻金属制品协会（APA）的研究室举办了实用电解着色技术的报告会，来自各家公司约 100 人参加了会议。笔者讲解了铝阳极氧化处理的原则、电解着色处理的实践，并具体演示了电解着色处理等。本书的原型就是笔者在报告会上的讲稿。

本书涉及铝阳极氧化的简明理论和专门的电解着色技术。特别考虑到新入门工程师和技术人员的实际情况，本书尽力采用简明扼要、通俗易懂的语言叙述。本书还介绍了阳极氧化膜与金属沉积膜

的复合膜、复合膜的独特性能和功能性应用的初步情况。

最后，笔者衷心感谢支持本书的研究工作者、技术人员等诸位先生。同时也深深感谢日刊工业新闻社的诸位，在出版发行本书过程中给予的大力支持和帮助。

川合 慧

1998 年 12 月

译者序

中国建筑铝型材工业从 20 世纪 80 年代中期以来,从无到有、从小到大,时至今日年产量已经达到 200 万 t 左右,生产能力和实际年产量均已占世界首位。其中建筑铝型材表面处理技术的发展与更新尤为迅速,目前的表面处理品种与装备水平已与国际先进水平同步。与此同时,由于技术进步与工业规模发展太快,尽管我国已经具有较高水平的规模生产的先进工厂,但是就大部分工厂而言,本行业的生产效率、工艺水平、产品质量、技术管理和人员素质等因素与国际先进水平比较仍有一定差距。

中国建筑铝型材表面处理工艺的起步,基本上是从欧洲(主要是意大利)和日本引进开始的,因此中国的表面处理生产线非常明显地融合了这两个国家的技术特征,尤其在阳极氧化生产的工艺方面最为突出。譬如电泳涂漆是典型的日本工艺,目前在欧美还很少应用。冷封孔是欧洲开发的工艺,至今日本仍未认可冷封孔技术。而在中国的建筑铝型材阳极氧化生产线上,往往兼有冷封孔与电泳涂漆工艺。阳极氧化处理的工艺参数也常常混杂日本与欧洲的数据,这固然有博采众长的优点,但是在不知所以然的情况下,又同时会发生混杂工艺带来的困扰。在很长一段时期内,国内外把铝阳极氧化的技术细节视为诀窍,相关工艺很少见诸于公开发表的书面文章,尤其是电解着色技术,更是机密中之核心,显得更加神秘。在 20 世纪八九十年代引进生产线时,对于一个已见诸于资料的电解着色溶液的配方,付出几万美元代价的实例时有发生。

日本资深的阳极氧化技术专家川合 慧先生,于 1999 年编著出版了《铝电解着色及其应用》一书,这本书是在日本铝制品协会的

技术讲座的基础上编撰而成的, 比较详细地介绍了各种实用的电解着色处理技术, 在日本及国外的技术界有一定的影响。2002 年著名的阳极氧化学者 Dr. Peter G Sheasby 将该书译成英文, 由美国的 ASM INTERNATIONAL 出版了川合 慧先生一书的英文版, 书名为 *Anodizing and Coloring of Aluminum Alloys* (即《铝合金阳极氧化与着色》)。这本书是不多见的铝阳极氧化的技术性专著, 是地地道道的日本工艺技术的总结。鉴于本书第 3 章介绍的应用实例都是功能膜方面的, 故中文版定名为《铝阳极氧化膜电解着色及其功能膜的应用》。

川合 慧先生是日本老一辈铝阳极氧化技术的研究者与实践者, 毕生从事于铝阳极氧化与电解着色技术的研究、开发和应用。川合 慧先生 1929 年 2 月 1 日出生, 1953 年毕业于日本早稻田大学应用化学系, 后加入 Pilot 公司从事铝的表面处理研究和开发, 任开发部部长和轻金属部部长等职。1967 年得到日本政府认证的表面处理专家工程师(专家号 4741)的称号, 1978 年获早稻田大学工学博士。川合 慧先生享有几个电解着色技术的专利和日本国家级的奖励, 例如以带卷着色阳极氧化技术荣获日本金属表面技术协会的技术奖, 以铝的磁性阳极氧化膜技术荣获日本新技术开发协会的 Ichimura 奖。

本书共分三章, 观点明确有据, 内容具体翔实, 叙述简明扼要, 对于读者深入了解日本的电解着色工艺技术很有帮助。本书全面概括了日本建筑铝型材阳极氧化工艺和电解着色技术的现况和发展。有些内容是目前我国读者不熟悉的, 例如为了促进清洗微孔中吸附的酸和盐, 实施电解中和工艺等。对于作者强调的阳极氧化槽液中空气搅拌的害处, 应该在具体生产线上综合考虑其优缺点。总之, 通过对日本阳极氧化和电解着色工艺的深入了解, 不仅会使我们增加了知识, 开阔了视野, 而且会带给我们许多启发和思考, 对提高我国本行业的技术水平是很有益处的。阳极氧化膜与电沉积金属结合的复合膜, 是功能性阳极氧化膜的主要内容和重要方向, 本书对

此做了拓展性的介绍。

本书第1章介绍了铝阳极氧化技术的新进展,主要介绍铝阳极氧化工艺中的一些基本问题,诸如阳极氧化处理与铝合金材料的关系、前处理及水洗处理、阳极氧化和电解着色处理的原理、阳极氧化膜的封孔处理等。从本部分介绍的具体内容可以对比日本与欧洲技术的异同之处,进一步深化理解当前我国采用的工艺技术,这对于提高我国本行业技术人员和工人的技术水平是非常有益的。

第2章系统地介绍了各种电解着色处理技术,揭开了长期存在的电解着色的神秘面纱。尤其对于日本镍盐直流着色这项专利技术,作者进行了比较详细的技术说明,这对我国读者了解这些技术的来龙去脉和判别五花八门的工艺路线很有帮助。本部分还介绍了交流锡盐、交流镍盐、交流铁盐以及其他金属盐的电解着色处理。对于新近工业化的三次电解着色工艺也做了理论分析,这不仅对工厂技术人员有实际意义,而且所有从事阳极氧化的研究和开发人员都会对此感兴趣的。

第3章涉及功能性铝阳极氧化膜,由于川合 慧先生具有研发铝阳极氧化膜磁盘的技术背景,加之日本早就着力于功能性铝阳极氧化膜的研究,所以这部分内容会引起中国读者的浓厚兴趣。正像作者为中文版写的序言中所说:“在此深切期望经过读者的不懈努力,将开发和拓展出划时代的功能性阳极氧化膜的应用成果”。

6年来,本人与川合 慧先生常有书信来往,每次访问日本必能见到川合 慧先生,在阳极氧化的技术观点上受到很多的启发。在这段时间里,川合 慧先生还曾经与本人商量,试图组织日本退休的铝阳极氧化专家来华讲学,虽然最终由于经费问题未能实现,但是本人对于川合 慧先生的友好情谊表示由衷的赞赏和谢意。此次出版《铝阳极氧化膜电解着色及其功能膜的应用》中文版,川合 慧先生充分表达了他的合作愿望,对于全书又进行了细致的校订,还专门为中文版写了序言。

在中文版翻译过程中，以原日文版为蓝本同时参考了英译本的某些内容和观点，但没有像英译本那样过多地增加说明和注解，而只在个别必要之处加入了中译者的注释。目的在于让中国读者充分了解日本阳极氧化技术的开发背景、工艺过程和技术观点。本书虽然篇幅不大，但是对于提高生产第一线的广大技术人员和操作工人的技术素养很有帮助。因此，本书对于迅速发展中的中国铝合金阳极氧化产业，一定可以起到技术支持的作用。我国阳极氧化的科技工作者从中不仅可以了解日本的工业实践，而且可以得到新的技术启示和发展思路。

在策划出版本书中文版的过程中和出现翻译疑难的时候，日本新日轻公司的仇刚先生在本人与川合 慧先生之间起到了无可替代的作用，在此对仇刚先生的帮助深表谢意。同时，对在华日本公司的张小东先生译出的序言和个别段落表示深切的谢意。

感谢译者所在的北京有色金属研究总院为本书提供的出版支持。有色金属研究总院资深日文译审杨守春先生为全书译文作了认真细致的校对，在此一并致谢。

最后感谢冶金工业出版社侯盛镠副社长和张卫主任的支持与所做的工作。

朱祖芳于北京
2004年12月30日

目 录

1 铝阳极氧化技术的新进展	1
1.1 概述	1
1.1.1 铝阳极氧化膜的孔型结构	1
1.1.2 电解着色时代的开始	1
1.1.3 功能性阳极氧化膜的导入	2
1.1.4 本书的宗旨	2
1.2 适于阳极氧化的铝合金材料	3
1.2.1 阳极氧化处理的基本工艺	3
1.2.2 阳极氧化处理用的铝材性能	3
1.2.3 影响阳极氧化处理的因素	6
1.3 新近推出优化的预处理工艺	8
1.3.1 脱脂槽液的选择	8
1.3.2 均匀的碱浸蚀处理	11
1.3.3 碱渣的处理方法	14
1.3.4 碱回收工艺的普及	14
1.3.5 表面机械前处理的发展	16
1.4 铝阳极氧化膜的特性	17
1.4.1 多孔型阳极氧化膜的生长	17
1.4.2 阳极氧化膜的化学与物理性质	20
1.4.3 阻挡层的调整和扩孔	20
1.4.4 双层阳极氧化膜的微观结构	22
1.5 铝阳极氧化处理的操作原则	23
1.5.1 无空气搅拌	23
1.5.2 阴极氢气的排除	25
1.5.3 规范的阳极氧化处理工艺	27

1.5.4	高速阳极氧化处理	30
1.6	铝阳极氧化膜的着色方法	34
1.6.1	阳极氧化膜浸渍着色	36
1.6.2	铝合金阳极氧化发色 (简称合金发色, 也称自然发色)	38
1.6.3	有机酸阳极氧化发色 (又称电解发色)	38
1.6.4	金属的二次电解着色 (电解析出金属的着色)	39
1.7	铝阳极氧化膜电解着色的原理和背景	40
1.7.1	电解着色技术发展的过程	40
1.7.2	电解着色阳极氧化膜的显微结构	42
1.7.3	交流电解着色中金属离子和氢离子的放电	44
1.7.4	阻挡层与阳极氧化膜的剥离	45
1.7.5	直流电解着色的特点	48
1.7.6	电解着色处理的其他实用条件	49
1.7.7	电解着色处理的类型及着色的原理	52
1.8	阳极氧化处理中水洗的重要性	56
1.8.1	微孔中残留的硫酸与铝盐	56
1.8.2	氧化铝凝胶的形成	56
1.8.3	微孔中残留液体的电解中和处理	57
1.9	铝阳极氧化膜的封孔处理	59
1.9.1	水合封孔处理	59
1.9.2	镍盐封孔处理	61
1.9.3	碱性溶液封孔处理	62
1.9.4	电泳涂装封孔处理	64
2	实用的电解着色处理	66
2.1	AC (交流) 酸性 Sn-Ni 盐电解着色处理	66
2.1.1	电解着色槽液的成分和电解条件	66
2.1.2	电解着色槽液的配制	68
2.1.3	电解着色处理的方法	70
2.1.4	电解着色槽液的工艺控制与管理	74
2.2	AC (交流) 弱酸性镍盐电解着色处理	76

2.2.1	电解着色槽液的成分和电解条件	76
2.2.2	电解着色槽液的构成说明	78
2.2.3	电解着色处理的方法	79
2.2.4	电解着色槽液的工艺管理	80
2.2.5	电解着色槽液的再生	81
2.3	AC (交流) 弱酸性铁盐电解着色处理	81
2.3.1	电解着色槽液的成分和电解条件	81
2.3.2	电解着色槽液的构成说明	82
2.3.3	电解着色处理的方法	83
2.3.4	电解着色槽液的管理	83
2.4	DC (直流) 弱酸性镍盐电解着色处理	83
2.4.1	电解着色槽液的成分和电解条件	83
2.4.2	电解着色槽液的构成说明	85
2.4.3	电解着色处理的方法	85
2.5	其他金属盐电解着色处理	86
2.5.1	铜盐电解着色处理	87
2.5.2	银盐电解着色处理	88
2.5.3	硒盐电解着色处理	88
2.6	三次电解着色处理	88
2.6.1	三次电解着色阳极氧化膜的结构	88
2.6.2	DC 磷酸阳极氧化膜	88
2.6.3	AC 硫酸阳极氧化膜	90
3	铝阳极氧化膜的功能性应用	95
3.1	阳极氧化膜与金属沉积膜的复合膜	95
3.2	铝阳极氧化膜的热吸收特性	95
3.2.1	炊具用品的阳极氧化膜的黑色表面处理	95
3.2.2	电子部件的铝阳极氧化膜的黑色表面处理	97
3.3	铝阳极氧化膜的太阳能选择性吸收特性	97
3.3.1	太阳能的分布	97
3.3.2	太阳能吸收膜的特性	99
3.3.3	金属沉积的铝阳极氧化膜的选择性吸收	100

3.3.4 太阳能热水器	102
3.4 铝阳极氧化膜的磁化	103
3.4.1 磁性金属沉积的铝阳极氧化膜的磁特性	103
3.4.2 磁性阳极氧化膜的磁记录原理	109
3.4.3 磁性阳极氧化膜的水平磁记录	110
3.4.4 磁性阳极氧化膜的垂直磁记录	113
3.5 铝阳极氧化膜的润滑性能	114
3.5.1 固体润滑剂的种类和特性	115
3.5.2 锡沉积阳极氧化膜的润滑性能	115
3.6 其他金属析出的铝阳极氧化膜的性能	119
3.6.1 银析出阳极氧化膜的电学性能	119
3.6.2 铁析出阳极氧化膜的力学性能	119
3.6.3 锌析出阳极氧化膜的力学性能	120
3.7 化学镀 Ni-P 的铝阳极氧化膜的性能	120
3.7.1 锌酸盐前处理工艺	120
3.7.2 利用金属析出的阳极氧化膜的前处理工艺	121
附录	124
附录 1 电解着色槽液金属的化学定量分析	124
1.1 Sn-Ni 盐电解着色槽液中锡的定量分析	124
1.2 镍盐电解着色槽液中镍的定量分析	125
1.3 铁盐电解着色槽液中铁的定量分析	126
1.4 电解着色槽液的电导率	127
附录 2 电解着色阳极氧化膜的性能试验方法	128
2.1 耐碱腐蚀性 (JIS H 8681)	128
2.2 CASS(铜加速的盐雾腐蚀试验)试验耐腐蚀性(JIS H 8681)	129
2.3 磷酸-铬酸溶液的浸渍试验(JIS H 8683)	129
2.4 阳光碳弧灯耐候试验(JIS H 8685)	130
2.5 室外大气曝露试验(JIS H 0521)	130
2.6 Lab 系的颜色测定(JIS Z 8701)	130
参考文献	131
术语索引	135

1 铝阳极氧化技术的新进展

1.1 概述

1.1.1 铝阳极氧化膜的孔型结构

儿提时代，曾经有过用放大镜看雪花的结晶的经历，它美丽的形状使我惊讶得屏住了呼吸，并深深地印在了我的脑海之中。现在用电子显微镜观察铝的阳极氧化膜的表面，同样为它严格的蜂窝状显微结构所叹服。

阳极氧化膜的显微结构，在 1950 ~ 1960 年左右才被发现。利用这种微孔结构，铝的阳极氧化工业迅速发展，并为人类文明的发展做出了巨大的贡献。

所谓的蜂窝状结构，即六角形结构，其中心有一个与铝基体表面垂直生长、小直径的微孔。

对铝基体进行阳极氧化处理后，生成了多孔型阳极氧化膜，它与铝基体之间存在一个阻挡层（barrier）。阳极氧化膜包含一定的六角形单元胞尺寸（cell size），因为中间形成微孔，所以命名为多孔型阳极氧化膜。同时单元胞尺寸等参数，是随着阳极氧化的处理条件的变化而变化的，但是阳极氧化膜始终保持着其固定的形状和结构特征。我们不得不惊叹于大自然赋予的精美造型。

1.1.2 电解着色时代的开始

如同黑白电视被采用并迅速发展普及为彩色电视一样，将阳极氧化膜的银白色进行着色，是历史向现代化进一步发展的必然。

电解着色使金属在阳极氧化膜的微孔中析出，金属微粒子分散在透明的阳极氧化膜中，因此造成入射光的散射效应或干涉效应，所以才呈

现出独特精美的颜色。然后,利用对阳极氧化膜的封孔处理,将析出的微粒子封存在阳极氧化膜中,这样得到的金属材料就像胶囊一样,表面处于稳定状态并具有长期耐用性,从而得到了人们的密切注意。随之被应用于各种阳极氧化膜的铝制产品中,用途范围不断扩大。

特别是在建筑材料方面,色彩鲜艳的住宅用的铝型材、铝墙面材、高层建筑的铝幕墙等材料都广泛使用了电解着色的铝材。

但是,电解着色技术现今仍被专利、诀窍(know-how)等紧固着,所以目前仍然处于不能简单地直接加以利用的状态。

1.1.3 功能性阳极氧化膜的导入

随着对阳极氧化膜单元胞尺寸、微孔直径、阻挡层厚度等参数的调整,当金属析出在微孔中便形成复合阳极氧化膜,它的特殊性能逐渐得到了肯定。例如,热吸收、磁记录等特性逐渐被发现,从单纯利用阳极氧化膜耐腐蚀和装饰性等特性逐渐发展到同时利用其功能性的阶段。因此,阳极氧化膜的应用范围得到扩大,自然在各种商品上都可能得到应用。

如果在铝本身具有的重量轻和易加工等特性的基础上,再加上其功能性的特点,那么材料的附加价值将会得到明显增加。

现在,对功能特性的利用还处于初期的阶段,日后将期待功能性阳极氧化膜在各个行业上得到更好的发展推广和应用。

1.1.4 本书的宗旨

这里叙述的技术,是阳极氧化与电解沉积相结合的复合技术。这是此前两项互不相干、不同行业技术的融合,从而也就开辟了新的技术道路。

本书系通俗的技术性著作,目的在于使读者阅读理解本书的有关内容之后,可以立即付诸实际应用。