

铝线的阳极氧化

顾里之 编

中国工业出版社

鋁线的阳极氧化

— 顾 里 之 編

中国工业出版社

鋁綫的阳极氧化对于以鋁代銅具有重大的經濟意义。本书收集国外資料，系統地加以介紹，并对阳极氧化的理論作了扼要的說明。

本书可供技術人員參考。

鋁綫的阳极氧化

顧里之編

*

机械工业图书編輯部編輯 (北京阜成門外百万庄)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可証出字第110号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印張 $1 \frac{3}{4}$ · 字数 37,000

1962年8月北京第一版·1962年8月北京第一次印刷

印数 0001—1,100 · 定价(10-6)0.25元

*

統一书号: 15165·1822(一机-376)

目 录

第一章 通論	2
第一节 鋁阳极氧化的一般介紹.....	2
第二节 氧化膜鋁綫的一些要求.....	6
第三节 氧化膜鋁綫的优点.....	7
第二章 鋁綫的阳极氧化	8
第一节 在不同介质中鋁綫的阳极氧化.....	8
第二节 硫酸介质中鋁綫的阳极氧化.....	11
第三章 鋁綫阳极氧化的生产工艺	26
第一节 鋁綫的前处理.....	26
第二节 鋁綫的化学氧化.....	31
第三节 不連續的定期阳极氧化法.....	35
第四节 氧化膜鋁綫的連續自动生产法.....	37
第五节 設計与繞組工艺.....	42
第六节 鋁綫的連接.....	44
第四章 氧化膜鋁綫的性能試驗	46
第一节 氧化鋁膜的厚度測定.....	47
第二节 氧化鋁膜針孔度的測定.....	49
第三节 耐磨試驗.....	51
第四节 柔軟性試驗.....	52
第五节 耐电压試驗.....	52
第六节 耐腐蝕試驗.....	53
第七节 伸長率試驗.....	53
主要參考文献	54

第一章 通論

第一节 鋁阳极氧化的一般介紹

鋁具有良好的物理性能与化学性能，鋁矿又是地球上最丰富的資源，随着电力工业的发展，它的产量将不断提高。用鋁代替比較稀少的銅，有着重大的意义。从經濟价值上說来，鋁的导电性仅次于銅，与銅的导电率相比为銅的64%，如果导綫的电阻相同，則鋁綫的直徑应較銅綫約粗30%。但是由于鋁的比重輕，长度相等时鋁綫比銅綫輕一倍多，也就是說一斤鋁可以代替二斤多銅，因此以鋁代銅具有很大的經濟价值。德意志民主共和国用漆包鋁綫制造电动机，每年用鋁达7,500吨，相应節約了15,000多吨銅，苏联及其他許多国家也都用阳极氧化的鋁綫来代替漆包銅綫。如果采取适当的阳极氧化方法，鋁綫还可不塗絕緣漆，这种鋁綫表面生成一层能耐高溫的氧化鋁膜，因此用这种鋁綫繞制的电动机，可以在相当高的溫度下使用，这样不但節約了銅，电动机的体积与重量还可大加縮小，硅鋼片与其他金屬也可相应節約。

鋁是一种很活泼的金屬，在大气中很容易被氧化而生成一层氧化鋁膜。这层膜連續而透明，鋁愈純則其透明度、連續性与保护性愈佳。但这种天然形成的膜很薄，为了改善这层膜的性质，可以用电化学的方法人工地生成一层氧化鋁膜，这种方法工业上称之为阳极氧化。鋁及鋁合金經過阳极氧化后有許多优点，如增加它的抗蚀性、耐磨性、絕緣性及着色力，并可用于电鍍底层及印染底层等。輕工业中許多鋁制日

用品，都可用阳极氧化的方法处理，有的还可着上各种不同的颜色，不但美观，而且增加了它在大气中的抗蚀性。汽缸及活塞也可以用阳极氧化处理的铝合金来增加它的耐磨性。铝经阳极氧化后还可获得硬度比硬质合金更高的表面层，因此铝不但可以代铜，还可以代钢。

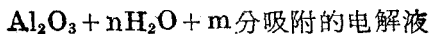
氧化铝膜的外观视铝及铝合金的成分、处理时的各种条件、电解质及先处理与后处理的不同而异。99.99%的纯铝在硫酸溶液中处理可以获得透明无色的膜层；如铝中含硅时，膜色转黄；含铜及铁时，膜转不透明。如在草酸溶液中处理，便得到黄色——青铜色的膜层；如铝中有杂质铁存在则呈混浊黄色；铝合金中含硅则膜色转灰；含铬及镁时则得金黄色及黄色膜层。在同一种溶液中处理，因处理条件不同也可以获得不同色泽的膜层，如纯铝在硫酸溶液中处理，温度低时呈黑色或深灰色，在温度较高时呈透明到浅灰色。

在铝的不平边缘及锐角处，氧化铝膜在形成过程中容易产生应力而破裂，因此铝扁线进行阳极氧化时，四边必须成圆弧状，不能成 90° 的直角形。

铝的成分不同导电率也不同，因此在阳极氧化时，用同一电压，电流的大小就不一样。同时电流密度随膜的电阻增加而逐渐降低。铝的阳极氧化需视产品的对象不同、要求不同而采取各种不同条件的处理方法。如增加耐磨性及抗蚀性的需要采用硬膜的处理条件；如需增加着色性的应采用多孔膜的处理条件；铝线便需采取软膜的处理条件。

现在来谈一谈，什么叫做铝的阳极氧化。铝放在电解槽内，以铝件作阳极，不溶性的金属或石墨作阴极，通电流后，阳极放出氧与铝起氧化作用而生成氧化铝，因此称为阳极氧

4
化。在一般情况下，这种氧化铝膜的组成为：



在电解过程中，阳极所起的反应与介质的性质很有关系。根据电解液性质的不同，大致可分为：

一、阳极氧化后的产物也就是氧化铝膜能溶于电解液中。在这种情况下，金属离子能一直溶解到溶液饱和为止，因此不能生成氧化铝膜，如在盐酸、硝酸及一元的有机酸中便是如此。

二、氧化铝膜几乎不溶解于电解液中。因此当形成很薄一层膜后，电流就不通。如在碳酸钠或硼酸溶液中处理便是这样。这层膜连续而紧密，绝缘性也很好，由于它不溶解于电解液中，所以在电解过程中需几百伏的高电压，膜的厚度最长达1~1.5微米，利用这种方法可以制造电容器。

三、氧化铝膜不大溶解于电解液中。因此膜的生成过程便与上述二种情况不同。当形成最先的氧化膜后，便被电解液溶解而成多孔性膜，这时电流允许继续通过而重新生成一层紧密的氧化铝膜。膜的继续形成系向铝的内部发展，所以与电镀不一样。随着膜的厚度增加，电阻也增加，因此膜的生成速度逐渐减慢，直到膜形成的速度与膜溶解的速度相等时，膜的厚度就保持不变。这种情况生成的氧化铝膜有二层，一为贴近于铝的紧密层，一为外面的多孔层。现在采用最多的便是这类的阳极氧化方法。电解液一般采用硫酸、铬酸或草酸。在铬酸中阳极氧化要在较高的温度下进行，就是要提高电解液对氧化铝膜的溶解能力，但在草酸溶液中温度就要低些，尤其在硫酸中希望形成厚膜时，必须在低温下进行，以减少电解液对它的溶解。多孔膜系由六角形的氧化物基组

所組成，每一基組的中央有孔隙，多孔膜下面即緊貼鋁處有一層連續性的無孔膜。在硫酸電解液中形成的多孔性膜，孔隙直徑約為120 Å，它與陽極氧化的條件無關。無孔膜的厚度與開始陽極氧化時所加的電壓有關。孔隙體積與膜體積的比列多則約為20~30%，少則4~5%。在多孔膜上塗上絕緣漆或着上顏色能夠與鋁緊密結合，堅牢不脫。

鋁陽極氧化時所用的電源，可以用直流、交流、交直流疊加、或先用交流後用直流、或先用直流後用交流、以及附加超聲波等。用直流的作用比較簡單，氧在陽極析出，氫在陰極析出。用交流則情況比較複雜，由於孔中氫的發生，可以使貼近膜的電解質發生攪動，擴大孔眼。用交流電生成的氧化鋁膜，柔軟性較用直流者佳，但耐擊穿電壓較低。如用交直流重疊時，則交流成分愈大膜亦愈軟。

陽極氧化處理時，各種因素對氧化鋁膜的影響，為了容易說明起見，大體可歸納如表1：

表1 各種因素對氧化鋁膜的影響

槽的操作條件	柔軟性、多孔性、彈性	粘附性、吸收性	保護性	金屬在槽中的溶解率
增加溫度	增加	增加	通過最大值後降低	增加
增加槽液的酸度	增加	增加	通過最大值後降低	增加
增加電流密度（指同一操作時間內）	減少	減少	增加	變化極小
減少處理時間（在同一電流密度）	減少	減少	減少	● 減少
交流電代直流電	增加	增加	減少	增加

多孔層的孔愈多，雖然柔軟性較好，但總的耐擊穿電壓

較低。用交流电处理时所得的氧化鋁膜一般可較用直流的柔軟，但耐击穿电压也較低。要获得柔軟而能相当耐击穿电压的鋁綫，便需根据上述各因素加以选择研究。

鋁綫或鋁扁带的阳极氧化在工业上已經占着愈来愈重要的地位。用这种鋁綫来代替漆包銅綫可以改变現在低压电动机和变压器的面貌。但鋁綫的阳极氧化，其要求比一般的高，一方面要求能耐相当值的击穿电压，另一方面又需氧化鋁膜具有良好的柔軟性，不然繞制电动机时膜便会破裂。这二方面的要求是矛盾的，因为柔軟性良好的膜的耐电压低，不合要求，耐电压高的膜又发脆。解决的办法一般是在一层很薄的柔軟性膜上涂上高級絕緣漆，用这种鋁綫繞制的电动机，升溫多少需視漆的性质而不同。根本解决的办法，应从选择适当的电解液及处理条件着手。

第二节 氧化膜鋁綫的一些要求

对氧化膜鋁綫的主要要求是要在鋁綫的整个表面上获得均匀一致連續不断的絕緣层。氧化鋁絕緣层是由金屬本身經氧化后产生的，因此必然会受到金屬內夹杂物及其缺陷的影响。要获得上述要求的絕緣层，首先必須选择高純度的鋁作原料。牌号 A00、A0、A1 的鋁綫都适用，鋁的純度一般不应低于 99.5%。

其次在拉綫和退火軟化过程中，不应使鋁綫表面发生病疵，因此对模子和潤滑剂的质量要求頗高。經過退火后的鋁綫，表面应光洁无油膩杂质。

以上述条件制成的氧化膜鋁綫，还必须注意以下几点：

一、氧化鋁膜的厚度必須保証导綫具有良好的絕緣性

能。膜本身應具一定的柔軟性，使在繞制電器時不致破壞它的完整性。

二、氧化鋁膜的表面應該光潔均勻，膜的厚度也應相當均勻，陽極氧化處理後，應洗滌干淨。

三、保證氧化鋁膜在潮濕環境中不需採取特殊措施而仍能保持良好而又穩定的耐腐蝕性與耐磨性。

四、氧化膜鋁綫的生產要有相當高的生產率，也就是說，陽極氧化處理的時間應該盡量縮短。

五、鋁綫陽極氧化後如需浸絕緣漆，則于浸漬後導綫的直徑應無明顯增大。

鋁綫可採用拉制法，但由於鋁經過一連串的工序製成鋁綫後性質變硬，因此必須加以適當的退火軋煉。同時鋁表面上的油膩必須經過去油，清洗。

第三節 氧化膜鋁綫的優點

氧化膜鋁綫的優點很多，上面已經談起過，歸納起來有下面幾點：

一、以鋁代銅，不但可以節約資源比較少的銅，而且因為鋁的比重小，氧化膜絕緣層較薄，綫圈的重量約可減輕50~60%。

二、氧化鋁膜的熔點在2000°C以上，雖然鋁本身的熔點只658°C，使電動機或變壓器不能在很高的溫度下使用，但在200°C運用，可以毫無問題，因此比一般漆包銅綫繞制的體積可以縮小很多，這樣就可節約相當數量的硅鋼片及金屬材料。

三、氧化膜鋁綫具有一定的防潮性，如經浸漆，那就更可以提高它的防潮穩定性。

四、一般电动机击穿后不能再使用，但用氧化膜鋁綫繞制的，虽經击穿，仍可在比原来較低的电压下使用。

第二章 鋁綫的阳极氧化

第一节 在不同介质中鋁綫的阳极氧化

氧化膜鋁綫的主要要求为柔軟性良好而具有一定程度的耐电压性。这与介质的性质、溫度、电流密度、电源及电解時間等均有关。溫度低膜硬而易发脆，溫度过高則氧化鋁膜在介质中的溶解率增加，致使膜薄而耐电压降低。用交流电可以增加膜的柔軟性，但耐电压一般較用直流的低。因此要获得柔軟而又耐电压的氧化膜鋁綫，就必須考虑上述各項因素，同时还应要求一种能减低氧化鋁膜溶解率的溶液作为电解质，并力求降低制造費用。各国对純鋁（鋁綫同）在各种不同介质中的阳极氧化作了很多工作，列举有关的如下，以供处理鋁綫时的参考。

一、硫酸溶液

H_2SO_4	5~22%
电流密度.....	1~40安培/分米 ²
溫度.....	15~30°C
电源.....	交流或直流
氧化時間.....	几分钟到3小时

增加电流密度可以大大縮短氧化時間，但槽液溫度，尤其是鋁綫四周溶液的溫度，剧烈上升，必須采取降溫措施，否則鋁綫会发生燒断現象。槽液溫度过低，氧化鋁膜的耐电压性能虽有增加，但膜发脆。关于各种不同条件对膜的影响

将在本章第二节内详述。

二、硫酸溶液中加入其他添加剂

鋁綫经过阳极氧化所形成的氧化鋁膜，其厚度往往很不一致，膜薄的地方就容易被击穿。因此在鋁綫进行氧化时，应尽量使之均匀。为达到这种要求，可在电解液内加入适量的甘油或胶质。但这种添加剂对膜的耐电压本身并不能提高。加入甘油还可以增加膜的弹性，一般可加入15~20%的甘油。如需增加膜的柔软性可加入潤湿剂如芳香族磺酸。

三、硫酸与草酸混合液

硫酸溶液中加入少量草酸可以减低溶液对氧化鋁膜的溶解率，同时可以延长槽液的使用寿命。槽液配方及操作条件为：

H_2SO_4	5~20%
$(COOH)_2$	0.5~3%
电流密度	10~40安培/分米 ²
温度	20~35°C
电源	交流或直流
氧化时间	几分钟到15分钟

四、硫酸溶液中加入碱或碱土金属的卤化物

如硫酸溶液中加入少量碱或碱土金属的氯化物、溴化物或碘化物，采用高电流密度，交流或脉冲电流，可获得柔软性及绝缘性能良好的氧化鋁膜。槽液配方及操作条件为：

H_2SO_4	30.7%
$NaCl$	1.67%
KCl	0.63%
$MgCl_2$	0.042%
电流密度	14~300安培/分米 ²

温度	15~25°C
电压	10~25伏

用脉冲电流时，交流部分电流密度为 14~25 安培/分米²，叠加的电流密度为 50~70 安培/分米²，氧化时间为 20 秒~2 分钟。

五、分别在硫酸溶液及氨基磺酸溶液先后进行阳极氧化

槽液 1：

H ₂ SO ₄	20%
电流密度	1 安培/分米 ²
温度	25°C
电源	直流或交流
氧化时间	10 分钟

槽液 2：

H ₂ NSO ₃ H	4%
电流密度	1 安培/分米 ²
温度	25°C
电源	直流或交流
氧化时间	20 分钟

氧化完毕，再在 5 个大气压力的水蒸汽中处理 30 分钟，所得氧化铝膜的耐磨性和耐电压性能较好。

六、草酸溶液

(COOH) ₂	3~8%
电流密度	1.5~5 安培/分米 ²
温度	20~35°C
电源	交流
电压	30~40 伏
氧化时间	几分钟到 2 小时

在草酸溶液中进行阳极氧化，如条件控制适当，可获得柔软而较耐电压的氧化膜铝线。槽液允许在较高温度下进行，但草酸在使用期间容易分解，因此消耗量较大。

七、铬酸溶液

铬酸溶液一般采用3~10%CrO₃，直流电解。在此种溶液中处理后生成的氧化铝膜，其单位厚度的抗蚀性以盐水喷雾进行试验的结果，较在硫酸溶液中处理的为佳，这是因为它的底层较厚，且膜中有铬酸盐离子所致。但由于在硫酸溶液中获得更厚的氧化铝膜，因此总的抗蚀性能还是以硫酸溶液中所获得的氧化铝膜较高。

采用铬酸溶液时，电流密度小，氧化时间长而膜较薄，如提高电流密度则需提高槽液温度或所加电压。

从以上各种槽液中所得的氧化铝膜，如需增加其柔软性，可在80~90°C的草酸溶液中处理30~120秒钟，草酸浓度为2.5~10%。经过这种处理的氧化膜铝线可以经受2.5%的拉长而膜无破裂现象，但耐电压一般略形降低。

如在硫酸或草酸溶液中，加入不电离的水溶性物质，这类物质的一般分子式为RX(C₂H₄O)_yH，R为碳氢根，至少含8个碳，X为O，S或CO₂，y可从4~40，则在氧化过程中出现斑点的现象可以减少，膜层更为光亮。

第二节 硫酸介质中铝线的阳极氧化

一、膜比与膜重

纯铝在硫酸溶液中进行阳极氧化时所起的反应包括：

- 1) 铝的电化溶解与生成氧化膜。
- 2) 铝的电化溶解与生成可溶性的铝盐。
- 3) 氧的放出。
- 4) 氧化铝膜被电解液的化

学溶解，形成多孔。5) 铝的化学溶解与氢的发生。反应 1 和反应 4 是氧化铝膜的形成和使阳极氧化继续进行。反应 2 减低膜的生成率及膜比。反应 3 及 5 不关重要。膜比可以下式表示：

$$\text{膜比} = \frac{\text{形成膜的重量} - \text{膜溶解的重量}}{\text{金属的失重}}$$

在一开始形成膜的时候，膜溶解的重量对膜的总重量而言影响很小，如前者忽略不计则膜比接近下值：

$$\text{膜比} = \frac{\text{形成膜的重量}}{\text{金属的失重}}$$

实际上成为二种过程的比例，即膜的形成过程与伴随而起的铝溶解过程的比例。

膜的形成与电流密度和阳极氧化的时间有关，并随阳极氧化时的其他条件而有变动。膜的溶解则受电解液的成分、浓度、温度及搅拌等的影响。增加空气搅拌可以略增膜的重量与膜比，这是因为它可以降低膜与溶液界面的温度，从而减少化学溶解的作用。电流密度不但对膜的成长有关，而且对膜孔内的液体膜与氧化铝膜表面的温度有关。阳极与阴极间的大部分电阻系在膜孔内，尤其是在膜孔下面的底层氧化铝膜，这层膜是无孔的，因此电阻很高。在这些区域发生的热很大，它与电流成平方关系。这种热散失很慢，使局部的热度大大高于溶液的温度。任何电流的增加都会增加局部发热，加快化学溶解的作用，但在某些条件下增加电流密度可以减低底层氧化铝膜的溶解。一般在低温（1~10°C）延长处理时间与增加电流密度，可以增加膜比。

增加阳极氧化时间、电解液浓度与温度及减低阳极氧化时的电流密度都会使膜比降低，图 1 及图 2 即表示在 21°C 与 50°C 时，不同条件下，膜比随金属失重的增加而减小。这

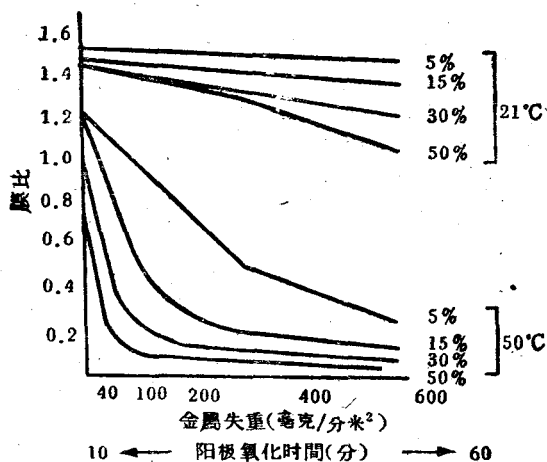


图1 在不同温度与浓度时膜比与金属失重的关系。
电流密度1.7。

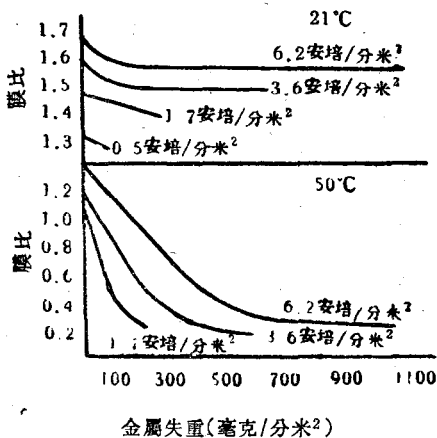


图2 不同温度与电流密度时，在15%硫酸中，膜比与金属失重的关系。

是因为在較高溫度与較大濃度时，- 电解液对氧化鋁膜的溶解力增加，膜形成的速率减低，这些因素对膜比的影响在溫度更高濃度更大时尤为显著。

在某些較高电流密度与較低溫度时，膜比于开始降低之后，繼續进行阳极氧化則几乎保持不变。膜比变动的范围从0.01（60分钟，50%的酸溶液，50°C及1.7安培/分米²）到1.61（2分钟，15%的酸溶液，21°C，6.2安培/分米²）。但根据馬森（R. B. Mason）及法尔（P. E. Fowle）的實驗，在15%硫酸溶液中用低溫及較高电流密度进行阳极氧化（1.1°C，7.8安培/分米²），膜比可高达1.9（这种情况是假定全部鋁变成的氧化鋁膜沒有被电解液溶解）。当氧化鋁膜中含有14%的SO₃时，膜比的理論值可达2.2，但由于电解液对膜起溶解作用，实际上小于2.2。

膜的重量随阳极氧化時間的增长而至一最大值，然后几乎保持不变，达到最大值的时间随电解液濃度的增加以及电流密度的降低而縮短，如图3，4，5。选择适当的低溫与濃度，膜重量在60分钟或更長時間內成直綫生长。增加电流密度可以加重膜的重量，但沒有像降低电解液溫度或濃度来得显著，尤其前者在21°C及30°C間更为明显。

阳极氧化时的条件对膜的重量及其厚度影响很大，例如阳极氧化的時間同为30分钟，在50% H₂SO₄溶液中，溫度50°C，电流密度1.7安培/分米²，获得的膜重只10毫克/分米²，膜厚0.6μ。但在15%的硫酸中，溫度21°C，电流密度6.2安培/分米²的条件下，膜重达1622毫克/分米²，膜厚为66μ。

封孔所增加的重量随阳极氧化的時間而增长，这是因为膜厚及膜孔增加的緣故。单位封孔值主要与膜孔有关，封孔