

# 铝的阳极氧化与表面着色

- 华南师范大学物理化学研究所
  - 孙艳辉

# 铝的阳极氧化与表面着色

- 实验背景
- 基本原理
- 实验要求
- 仪器试剂
- 实验提示
- 进一步讨论

# 实验背景

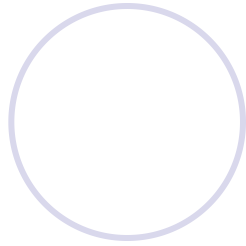
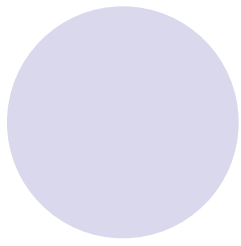
- 1. 铝的广泛应用：
- 铝及铝合金具有密度小，比强度高，导电和导热性好，成型容易，无低温脆性等优点，是一种综合性能优良的轻金属材料。目前，铝材在航空航天工业及建筑材料、交通工具、电子产品等领域中得到了广泛的应用。

# 实验背景

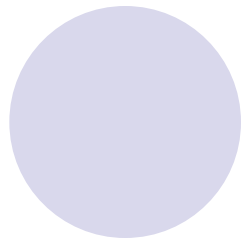
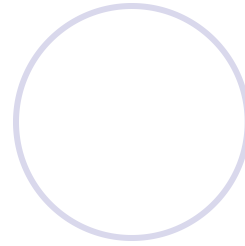
- 2. 铝氧化膜的性质:
- 金属铝在大气中其表面总是被一层透明的氧化膜所覆盖，但是天然的铝氧化膜极薄且孔隙率大，机械强度低，抗蚀和耐磨性都不能满足防腐需要。
- 利用电化学方法，可使铝（或铝合金）表面生成致密的优质氧化膜，且膜较厚，其厚度可达几十至几百微米，能有效地提高铝的耐腐蚀性。
- 另外，由于所形成的氧化膜存在均匀的孔隙，故可用有机染料进行染色处理，经封密后色泽稳定，使铝材的应用更加广泛。
- 这种使铝表面氧化的电化学工艺称为铝的阳极氧化。

# 实验背景

- 3. 铝氧化膜分类：
- 根据氧化膜用途可以在阳极氧化的同时，再进行其它工艺得到相应的氧化膜，如：
  - 防护性氧化膜；
  - 防护-装饰性氧化膜（氧化后再着色）；
  - 功能性氧化膜如硬质氧化膜；
  - 自润滑氧化膜；
  - 导电氧化膜；
  - 绝缘氧化膜、磁性氧化膜、光吸收氧化膜、催化膜等。



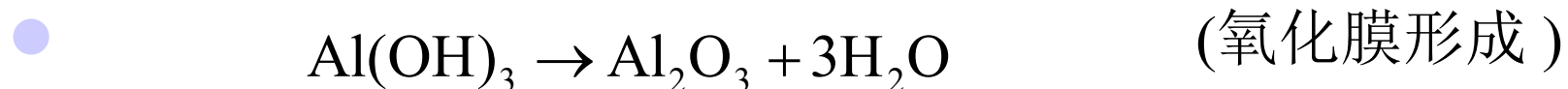
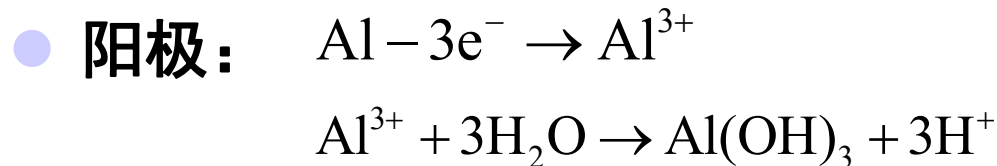
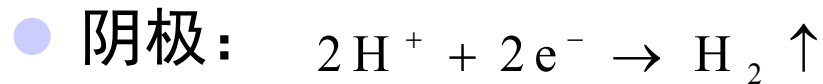
# 基本原理



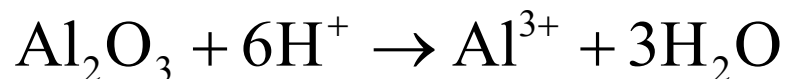
- 铝的阳极氧化
- 铝氧化膜的封闭
- 着色

# 铝的阳极氧化

- 将铝制品作**阳极**，以硫酸、铬酸、磷酸、草酸等为**电解液**，惰性电极为**阴极**。其反应历程复杂。现在以Al为阳极，Pb为阴极， $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解质介绍其反应原理：



- 阳极上的Al被氧化，且在表面形成一层氧化铝膜的同时，由于阳极反应生成的 $\text{H}^+$ 和电解质 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的 $\text{H}^+$ 都能使所形成的氧化膜发生溶解：



- 当成膜和溶膜的速率决定了膜的厚度和致密度。



# 铝的阳极氧化

- 成膜机理：
- 在硫酸电解液中阳极氧化，在阳极化初始的短暂时间内，阳极铝表面受到均匀氧化，生成极薄而又非常致密的膜。
- 由于硫酸溶液的作用，膜的最弱点（如晶界，杂质密集点，晶格缺陷或结构变形处）发生局部溶解，而出现大量孔隙，即原生氧化中心，使基体金属能与进入孔隙的电解液接触，电流也因此得以继续传导。
- 新生成的氧离子则用来氧化新的金属，并以孔底为中心而展开，最后汇合，在旧膜与金属之间形成一层新膜，使得局部溶解的旧膜如同得到“修补”。



# 铝的阳极氧化

- **影响因素：**
- **(1) 氧化时间：** 随时间延长，膜不断溶解或修补，氧化反应得以向纵深发展，从而使制品表面生成薄而致密的内层和厚而多孔的外层所组成的氧化膜。
- **(2) 电解液浓度：** 要使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜顺利形成，并达到一定厚度，必须使电极上氧化膜形成的速率大于氧化膜溶解的速率，这要通过控制一定的氧化条件来实现。如果是在强酸电解液中，阳极上的金属离子不断地从金属本体溶解，根本不能形成氧化膜；若在弱酸中，阳极产物在电解液中不溶解，则氧化膜很快形成并覆盖金属，电阻增大，使电化学反应不能正常进行不能形成所需厚度的氧化膜，所以要严格控制硫酸的浓度。
- **(3) 电流密度、温度、电压、杂质等等**

# 铝的阳极氧化

- 对膜的质量要求：
- 铝的阳极氧化和着色工艺要求形成的膜既有一定厚度，又要在膜上有均匀的孔隙，以保证电流的通过及将来着色。
- 这是一个既有膜的生长又伴随有膜的溶解的电极过程。
- 由于膜的不断生长与加厚，致使电阻不断增加，从而使膜的生长速率渐缓，此时膜的形成速率与膜的溶解速率达到动态平衡，膜的厚度就不会变化了。

# 氧化膜着色

- 着色原理和目的：
- 着色原理：
- 氧化膜的表面是由多孔层构成的，其比表面积大，具有很高的化学活性。利用这一特点，在阳极氧化膜表面可进行各种着色处理。
- 着色目的：
- 着色的目的在于提高产品的装饰性和耐蚀性，同时给铝制品表面以各种功能性。

# 氧化膜着色

- 着色方法：
- 三种类型：浸渍着色、电解着色和整体着色。本实验重点介绍浸渍着色。
- 氧化膜着色应在氧化结束后进行。将阳极氧化处理得到的新鲜氧化膜铝片直接用水冲洗干净，立即放入着色液中着色。
- 着色时水温约在**313.2~333.2 K**，不能太高。适当加热可加速染色，但水温太高会造成氧化膜的孔隙过早封闭，降低吸附染料的性能。
- 着色液pH值在**4.5~7.0**之间为宜；
- 着色时间视需颜色的深浅而定；
- 染色后的铝片经水冲洗干净后，再进行水封闭处理。

# 氧化膜着色

- 浸渍着色原理：主要是氧化膜对色素体的物理吸附和化学吸附。
- 无机盐浸渍着色主要是靠化学反应沉积在多孔层。
- 有机染料的着色通常认为既有物理吸附也包括有机染料官能团与氧化铝发生络合反应形成。
- 影响氧化膜着色质量主要由两方面：
  - 一是阳极氧化膜的质量；
  - 二是着色液的种类、浓度及处理条件。
- 色泽随厚度而异，越厚色调越深；孔隙率要大，均匀。由于多孔膜的独特性质，除了可以应用于着色外，可利用它作为模板，在孔中填充金属或半导体材料，用来制备磁记录材料、功能电极、电学或光学器件等。

# 氧化膜的封闭处理

- 封闭处理的目的：
- 氧化膜的表面是多孔的，在这些孔隙中可吸附染料，也可吸附结晶水。由于吸附性强，如不及时处理，也可能吸附杂质而被污染，所以要及时进行填充处理，从而提高多孔膜的强度等性能。
- 封闭方法：沸水法、高压蒸气法，浸渍金属盐法和填充有机物（油，合成树脂）等。应用最广的是沸水法。
- 沸水法封闭原理：
- 沸水法是将铝片放入沸水中煮，其原理是利用无水三氧化二铝发生水化用。
$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$
- 由于氧化膜表面和孔壁的水化结果，使氧化物体积增大，将孔隙封闭。

# 氧化膜的封闭处理

- 影响因素：
- 沸水封闭时，水的pH值应控制在**4.5~6.5**之间，pH值太高会造成“碱蚀”。
- 煮沸用去离子水，时间一般为**10 min.**
- 煮沸后取出，放入无水酒精数秒后晾干。

# 实验要求

- 一、学习铝（或铝合金）的阳极氧化工艺，了解对金属表面处理的一般方法；
- 二、通过对阳极氧化原理的学习，自己设计一些实验方案，了解和探讨铝在阳极氧化过程中，影响氧化膜厚度和性能以及影响着色质量的各种因素。

教师可根据实验室具体情况，选取不同的影响因素分组进行探讨，其它因素取文献中最佳工艺。

- 1) 电解液的浓度；
- 2) 阳极电流密度
- 3) 电解槽温度；
- 4) 氧化时间
- 5) 添加剂与杂质的影响
- 6) 搅拌、电流波形等外界条件也会对氧化膜的性质、外观等产生影响。

根据实验室条件及课时安排，每组可以在上述各因素中选择 1 ~ 2 个加以探讨。



# 实验要求

评价：对不同条件下形成的氧化膜的性能及孔隙等质量评价，可以通过：

透射电镜（TEM）的平面形貌分析、扫描电镜（SEM）的横断形貌分析、俄歇电子光谱（AES）的浓度分析等测试手段进行，但这都需要用到特殊的仪器。

就本实验来说，可以从以下三个方面粗略地检验氧化膜的性能：

- (1) 绝缘性能；
- (2) 耐腐蚀性试验；
- (3) 测定氧化膜厚度。

# 实验要求

- 本实验安排：
  - (1) 铝片表面预处理；
  - (2) 由影响氧化膜形成的因素入手来设计具体实验内容，对铝进行阳极氧化处理；
  - (3) 对已氧化好的铝片进行后处理（水封或着色后水封）；
  - (4) 对已处理的、形成氧化膜的铝片进行质量检验及比较。

# 实验仪器与试剂

## 电极与试剂

- 1) 电极：铝片，铅片或铂片
- 2) 铝表面预处理试剂：去污粉，氢氧化钠溶液（3mol/L），硝酸溶液（2mol/L）。
- 3) 电解液：25%的硫酸（质量分数）或自行设计。
- 4) 着色试剂：染料酸性元青、酸性大红，直接耐晒翠绿等；电解着色可用五水硫酸铜，硫酸镍等。
- 5) 其它：氨水，三氧化铬，重铬酸钾，盐酸，火棉胶，无水酒精等。

## 仪器：

自制电解槽；温度计；搅拌器（普通搅拌器）；WLS稳流电源；分析天平；其它：镊子，万用电表，电炉，电吹风等

# 实验流程

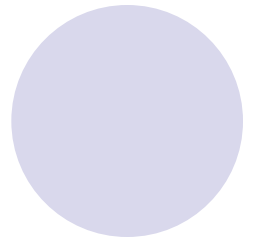
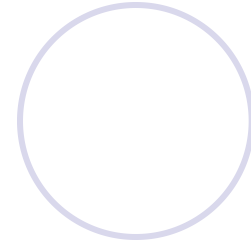
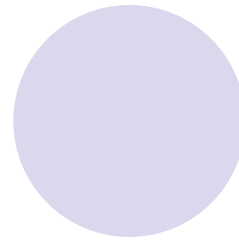
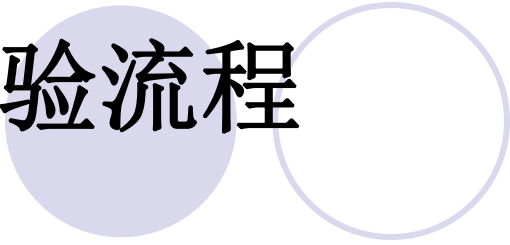


图24-1 实验流程

# 实验步骤

- 一、铝片的表面预处理
- 1、用去污粉刷洗铝片，然后用自来水冲洗干净。
- 2、将铝片放在333.2~343.2K、3mol/L的氢氧化钠溶液中，浸30s，取出后用自来水冲洗，若油污已除净，铝片的表面不会挂水珠。
- 3、再将铝片放在2mol/L的硝酸溶液中浸60s，取出后用自来水冲洗干净，以除去碱处理时铝表面沉积的杂质及中各所吸附的碱。
- 洗净的铝片存放于盛水的烧杯中待用。

# 实验步骤

## ● 二、铝的阳极氧化

- 本实验用直流稳压电源，铝片做阳极，铅或铂做阴极。
- 1、实验装置如图24-1
- 2、参考工艺条件：
  - (1)、电解液的硫酸浓度为20%左右。
  - (2)、电流密度为15 mA/cm<sup>2</sup>
  - (3)、通电时间为20 min左右。
  - (4)、温度为288.2~293.2 K或自设定。

# 实验步骤

## 三、氧化膜着色和封闭

### 着色

氧化结束后，将新鲜氧化膜铝片直接用水冲洗干净，立即放入着色液中着色。着色时注意染料的纯度，水温约在313.2~333.2 K，不能太高。pH值在4.5~7.0之间为宜，着色时间视需颜色的深浅而定。

### 封闭

染色后的铝片经水冲洗干净后，再进行水封闭处理。如果无需着色，则必须对新鲜氧化膜进行封闭处理。

本实验采用沸水法：

将氧化后（或着色后）的铝片用去离子水冲洗干净放入沸水中煮，水的pH值应控制在4.5~6.5之间，煮沸10min后取出，放入无水酒精中数秒后晾干。

# 实验步骤

## ● 四、膜质量检验比较

- 1、绝缘性实验：用万用表测铝片表面两点间电阻来比较。
- 2、耐腐蚀实验：在铝表面滴一滴重铬酸钾的盐酸溶液，观察气泡产生与液滴变绿的时间。
- 3、氧化膜厚度测定
- 测定公式：
$$\delta = (m_i - m_s) \times 10^4 / (\rho \times A)$$
- 式中， $\delta$ 为膜的厚度（ $\mu\text{m}$ ）； $m_i$ 为成膜后铝片的质量（g）； $m_s$ 为退膜后的质量（g）； $\rho$ 为氧化膜的密度（2.7）； $A$ 表面积。
- 厚度测定步骤：①铝片置于分析天平上称重；②将铝片浸于363.2~373.2 K的溶膜液（磷酸和 $\text{CrO}_3$ 组成： $\text{CrO}_3(\text{固})$  15g； $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{液})$  30 $\text{cm}^3$ ； $\text{H}_2\text{O}$  20 $\text{cm}^3$ ）中煮10 min退膜；③取出铝片用水冲洗，浸入无水乙醇中，再取出晾干；④再用天平称出铝片的质量 $m_s$ ；⑤计算膜厚 $\delta$ 值。



## 进一步讨论

通过本实验可以了解到，利用电化学的方法，可使金属表面形成致密的氧化膜，从而提高其耐腐蚀性能。在阳极氧化时，任何工艺条件的变化都可能影响到氧化膜的质量。

硫酸阳极氧化工艺是铝阳极氧化应用最广泛的工艺之一。主要用于防护性装饰及硬质氧化膜的处理。

草酸阳极氧化通常可以得到较厚的氧化膜，膜厚可达**60um**

铬酸阳极氧化膜厚度很小，只有**2-5um**，但其膜质软、弹性好、抗蚀性强，铬酸对铝腐蚀性小，通常用于精密件及铆接件、点焊件及压铸件的氧化处理。

The title '进一步讨论' is centered at the top of the slide. It is flanked by five circles: a solid light purple circle on the far left, a hollow light purple circle, a solid light purple circle, a hollow light purple circle, and a solid light purple circle on the far right.

# 进一步讨论

实验进行之后，可从反应过程、膜的微观结构等进一步讨论影响膜质量的因素并加以综合分析，为使讨论深入，有时还要涉及诸如表面、吸附、化学反应等领域的内容。

除铝之外，其它金属材料如不锈钢等也可用阳极氧化的方法进行着色，着色的基础就是氧化膜的形成与存在。