

关于阳极氧化原理

一、氧化目的：

使产品有耐腐蚀、耐磨性的效果，并且有一定的装饰性，从而满足客户的需求。

二、氧化种类：

1、化学氧化：

A.定义：将铝及其合金置于某种适当的化学药液中进行化学反应的过程称化学氧化。

B.性质：氧化膜较薄(厚度为0.5-4um)多孔有良好的吸附能力,质软不耐磨、抗蚀性低于阳极氧化膜，一般作为涂装的底层（如白色钝化、金黄色钝化）。

2、电化学氧化：

A.定义：

将铝及其合金置于某种适当的电解液中作为阳极，在外电流作用下，使其表面生成氧化膜的过程称为阳极氧化，又称电化学氧化。

B、阳极氧化膜的性质（与化学氧化膜相比）：

- ①氧化膜结构的多孔性；
- ②氧化膜的耐磨性；
- ③氧化膜的抗蚀性；
- ④氧化膜的电绝缘性；
- ⑤氧化膜的绝热性；
- ⑥氧化膜的结合力；
- ⑦氧化膜的硬度高；
- ⑧氧化膜的装饰性。

C、阳极氧化分类:

- ①硫酸阳极氧化;
- ②草酸阳极氧化;
- ③铬酸阳极氧化;
- ④磷酸阳极氧化;
- ⑤瓷质阳极氧化;
- ⑥硬质阳极氧化;
- ⑦微弧阳极氧化。

D、阳极氧化机理

· 1、电极反应：

· 阳极： $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+ + [\text{O}]$

· $2\text{Al} + 3[\text{O}] \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 1670.5\text{J}$

· 阴极： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$

· 膜的溶解：

· $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

E、 H_2SO_4 物理性质：

①98.3%的浓 H_2SO_4 ，是无色粘稠状液体，沸点338度，是一种难挥发性的酸

②化学性质：

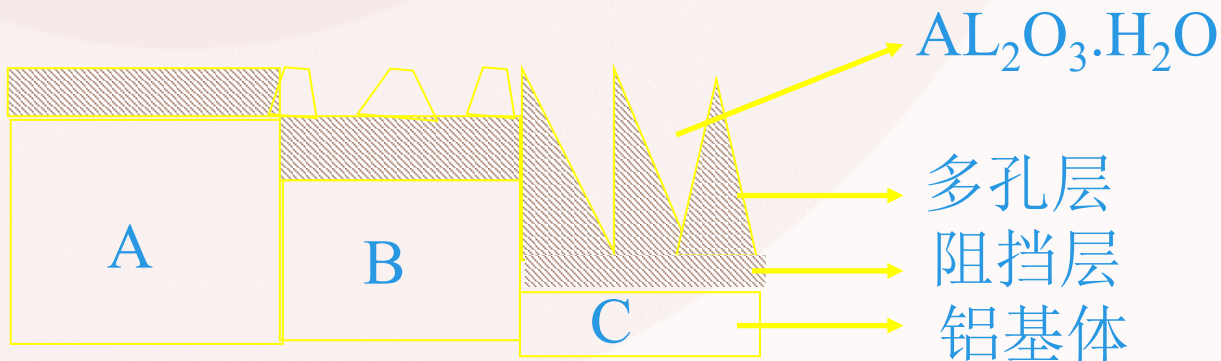
a.强酸性；

b.易与活泼金属反应；

c.浓 H_2SO_4 具有吸水性，结合水后放出大量的热，常温下，浓 H_2SO_4 遇铁、铝合金发生钝化。

2、氧化膜的生长过程：

总体上说包含两个方面：
一是膜的生成过程；
二是膜的电化学溶解过程。



A. 通电瞬间, 氧和铝有很大亲和力, 铝基材迅速形成一层致密无孔的阻挡层, 其厚度取决于槽电压。

B. 由于氧化铝原子体积大, 故发生膨胀, 阻挡层变得凹凸不平, 造成电流分布不均匀, 凹处电阻小, 电流大, 凸处相反。

C. 凹处在电场作用下发生电化学溶解以及 H_2SO_4 的化学溶解, 凹处逐渐变成孔穴, 凸处变成孔壁, 阻挡层向多孔层转移。

D. 多孔膜形成过程:

1. 阳极氧化初期，电流密度一般均超出临界电流密度，形成均匀的壁垒型膜；
2. 壁垒型膜逐渐成长。当电流密度低于临界值时，铝离子不能再形成新膜物质，膜的表面暴露在电解液中受到浸蚀；
3. 进一步阳极氧化，溶液对膜的浸蚀变得不均匀；
4. 形成的空洞之间存在发展竞争。这种发展有“自催化”作用；
5. 发展较快的空洞(主空洞)在向膜深处和横向发展
6. 主空洞继续沿纵向和横向发展，相邻主空洞之间互相靠近，主空洞之间的小空洞停止生长；
7. 空洞停止横向发展，仅沿纵向深入，孔径固定。此时，空洞的产生及发展阶段结束，阳极氧化进入稳态阶段。

三、硫酸阳极氧化：

(一)特性：

与草酸、铬酸相比、具有以下特点；

- 1、溶液稳定；
- 2、允许杂质含量范围大；
- 3、电能消耗少；
- 4、操作方便；
- 5、成本低；
- 6、要求温度低，须冷冻。

(二) 工艺参数及操作条件:

H_2SO_4 : 10%-20% 160-200g/L

Al^{3+} : 3-15g/L

温度: 视具体情况而定 15°C-26°C

电压: 视具体情况而定

6V、8V、10V、13V、15V、17V

时间: 视具体情况而定 10分-50分

搅拌: 压缩空气搅拌

电源: 直流电/交流电

注意事项：

1、硫酸电解液的配制：

- A. 根据槽体的容积和硫酸浓度计算所需硫酸量
- B. 在槽内加3/4体积纯水,并打风搅拌；
- C. 将硫酸缓缓加入槽内，并补充纯水至规定体积(注意切勿将水加入硫酸中)
- D. 冷却至工艺条件温度；
- E. 化验室取样分析,OK后即可投入生产

2、硫酸的纯度要求：

最好用试剂，我们通常用CP（化学纯）硫酸。

3、槽液维护

A、对槽液要定期进行分析，一般只分析游离硫酸和铝含量。槽液在使用过程中，游离硫酸浓度会逐渐下降，而铝含量上升，当游离硫酸浓度降到规定浓度下限，铝含量尚未升到上限时，只需计量添加硫酸，但当铝含量超过规定上限时，应排放部分（1/3）槽液，然后再计量添加硫酸和去离子水。排放的硫酸溶液可用耐酸泵抽入硫酸脱脂槽内二次利用。降低氧化槽内的铝含量也可用硫酸回收设备。

B、槽液液面上的漂浮物和油污应及时清除，脱落在槽液中的铝工件和杂物应及时捞起。

C、氧化槽液沉淀物较少，一般只需一年倒槽清底一次，此时应刷洗或更换阴极板。

(三)氧化膜的影响因素:

①硫酸浓度:

当其他条件不变时,提高硫酸浓度,氧化膜的生长速度减慢,这是由于生长中的氧化膜在较浓的硫酸溶液中溶解速度加快的结果。若硫酸浓度太低,导电性下降,其氧化时间就要延长;硫酸的浓度升高,有利于多孔膜的生成,该膜的弹性好,吸附力强;易获得防护装饰性氧化膜,硫酸浓度多利用上限,即20%的 H_2SO_4 ,为了获得硬而厚的耐磨氧化膜,应选用较稀的硫酸溶液,通常利用10%-15%的 H_2SO_4 。

2、温度：

一般情况下，电解液温度控制比较严格，有的需用保持在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 范围内，溶液温度高，氧化膜溶解速度大，生成的速度减小，生成的膜疏松。若温度过低，氧化膜发脆易裂。当控制温度在 $18-22^{\circ}\text{C}$ 时，得到的氧化膜多孔，吸附性强，富有弹性，抗蚀性好，但耐磨性较差；

① 槽液温度是阳极氧化一个重要工艺参数,为确保氧化膜的质量和性能要求恒定,一般需严格控制在选定温度 $\pm(1\sim 2)^{\circ}\text{C}$ 范围内,控制和冷却槽液温度有下列四种方法:

① 冷冻机中的致冷剂与安装在氧化槽内的蛇形管连通直接冷却;

② 用蛇形管间接冷却装置,即冷冻机冷却冷水池中的水,再用水泵将冷水打入氧化槽中蛇形管内冷却槽液;

③ 冷冻机中的致冷剂借助热交换器冷却槽液循环系统中的槽液;

④ 用槽液循环系统间接冷却装置,即冷冻机冷却冷水池中的水,再用冷水借助热交换器冷却槽液循环系统中的槽液.

3、电压：

A、电压高，氧化膜生长速度提高，孔隙增多，易染色，硬度和耐磨性提高。

B、电压低，生成氧化膜的速度慢，膜层较致密。

4、氧化时间：

根据硫酸浓度，溶液温度、电压，膜厚而定，其它条件不变，时间越长，膜厚越厚，但达到一定厚度时，膜厚将不会增加（即膜的溶解速度与生长速度相等）。

5、杂质离子影响：

可能存在的杂质离子： Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 Al^{3+} 、 CN^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Si^{2+} 等

A、 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 等阴离子含量高时，氧化膜孔隙增加表面粗糙、疏松。

$\text{Cl}^- < 0.05\text{g/L}$ $\text{F}^- < 0.01\text{g/L}$

B、 Al^{3+} 、 CN^{2+} 、 Si^{2+} 主要影响氧化膜色泽，透明度和抗蚀性。

杂质	来源	最大允许含量 (g/L)	对阳极氧化膜质的影响	排除方法
Cl ⁻	水	0.05	在氧化膜上形成黑色腐蚀斑点，严重时铝制品表面会发生穿孔而报废。	用去离子水或蒸馏水配制槽液，并严格控制清槽水质。
F ⁻	水	0.01	同上	同上

AL^{3+}	<p>铝基体在阳极氧化过程中溶解进入电解液</p>	<p>10</p>	<p>氧化膜透明度变差,染色性能下降,耐蚀性、耐磨性下降,严重时会导致工件烧蚀。</p>	<p>升温至40~50℃,在搅拌条件下加入硫酸铵,变成硫酸铝铵去除,也可通过稀释或更换槽液的方法除去。</p>
Cu^{2+}	<p>合金铝中的Cu溶解进入电解液</p>	<p>0.02</p>	<p>氧化膜出现暗色条纹或斑点</p>	<p>用电解处理法使铜在阳极上析出,平时可用刷法阳极的方式减小累积</p>

Fe^{3+}	合金铝中的Fe溶解进入电解液	2	同上	稀释或更换槽液
Si^{2+} 悬浮于电解液中	合金铝中的Si溶解进入电解液		使电解变得浑浊, 并常常以粉状吸附在工件上	过滤排除

6、 Al^{3+} 含量:

电解液中 Al^{3+} 含量控制在 $0.5\sim 5\text{g/L}$ 时,有助于氧化膜的抗蚀性和耐磨性, Al^{3+} 含量在 5g/L 以下时,膜层对染色吸附能力下降, Al^{3+} 含量在 $5\sim 15\text{g/L}$ 时,氧化膜吸附能力基本保持稳定, Al^{3+} 含量超出 15g/L 时,氧化膜会出现不规则现象,且皮膜色泽发黄,膜层性能下降。因此,为了染色色泽均匀, Al^{3+} 含量必须控制在 $5\sim 12\text{g/L}$ 之间。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/598002117140006111>