

铝合金阳极氧化封孔灰生成原因及预防措施探究

王清华¹, 黄飞²

1. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

2. 佛山澳本环保科技有限公司, 广东 佛山 528000

摘 要 : 通过对国内文献的分析, 了解并掌握铝合金封孔工艺原理和制程方法, 深入分析并归纳整个阳极氧化过程中可能产生起灰现象的工序以及起灰的大致原因。通过对起灰特征分析, 从中判断哪种类型灰渍属于封孔灰。针对封孔灰成因进行分析, 结合实际生产经验给出预防措施和事后解决方案, 以改善铝合金在阳极氧化封闭过程中的起灰问题, 提升铝合金制品表面处理的良率和生产效率。

关 键 词 : 铝合金; 阳极氧化; 封闭工艺; 起灰

Research on the Causes and Preventive Measures of Aluminum Alloy Anodized Sealing Ash

Wang Qinghua¹, Huang Fei²

1. Wuhan Engineering University School of materials science and engineering, Wuhan, Hubei 430205

2. Foshan Aoben Environmental Technology Co., LTD. Foshan, Guangdong 528000

Abstract : Through the analysis of domestic literature, understand and master the aluminum alloy sealing process principle and process method, in-depth analysis and induction of the process that may produce ash phenomenon in the whole anodizing process and the approximate cause of ash. By analyzing the characteristics of ash, we can judge which type of ash stain belongs to sealing ash. Based on the analysis of the causes of sealing ash, preventive measures and post-processing solutions are given based on the actual production experience, in order to improve the ash problem of aluminum alloy in the process of anodize oxidation sealing, and improve the yield and production efficiency of aluminum alloy products.

Keywords : aluminum alloy; anodize oxidation; sealing process; ashing

引言

铝合金材料具有相对密度小、比强度高、易于机械加工、导电导热性能优良、易于成形、价格便宜且外观可着色等一系列优点, 广泛应用于航空航天、船舶制造、兵器工业和轻工建材等多个领域, 是具有经济价值和商业应用意义的优异材料^[1]。但是铝及铝合金因活性较高, 易在表面形成一层非晶态的 Al_2O_3 , 但由于自然形成的氧化膜厚度较薄且结构十分疏松, 很难满足实际应用需求。^[2] 因此, 实际应用当中常常会采用一些表面处理方式来提高铝合金材料的抗氧化性和耐用性。

铝合金常用的表面处理方式包含涂装、电泳、电镀以及阳极氧化等^[3, 4]。其中阳极氧化技术因设备简单、工艺稳定, 且制备的铝合金氧化膜具有高硬度、耐磨损性能好、耐腐蚀性能好等优异性能, 同时通过各种着色方法获得不错的装饰外观, 应用领域最为广泛^[5]。

然而, 在铝合金阳极氧化生产过程中, 经常会遇到麻点^[6]、色差^[7]和起灰等各类表面缺陷, 这些缺陷对产品外观造成影响, 甚至导致产品报废。本文将对起灰问题进行研究和分析, 以便探索出可行性的解决方案。

一、概述及分析

(一) 封孔工艺介绍

铝合金阳极氧化后会在表面生成多孔型的阳极氧化膜, 这类膜结构由紧贴金属基体的阻挡层与多孔层两部分所组成。这种多孔的特性虽然赋予氧化膜着色和其他功能, 但是耐腐蚀性、耐候性、耐污染性等都不可能达到使用的要求, 氧化膜的微孔必须进

行封闭。未封孔的氧化膜, 由于大量微孔孔内的面积, 使暴露在环境中的材料有效表面积增加几十倍到上百倍, 相应的腐蚀速度也大为增加, 同时也容易造成材料表面变色或褪色。

铝合金材料阳极氧化后常用的封闭方法有: 水合封闭、有机物封闭、溶胶封闭、金属盐封闭。

1. 水合封闭又细分为沸水封闭和高温蒸汽封闭, 两种封闭方式原理都是利用水合氧化铝凝胶在孔壁和膜表面沉积, 然后

作者简介: 王清华 (1985.04-), 男, 汉族, 籍贯: 湖南省长沙, 本科, 现就职于: 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 研究方向: 新型材料和工艺。

浓集形成假勃姆体，进一步再结晶生成勃姆体。沸水封闭主要特点是工艺操作简单，但对水质要求非常高，微量污染也会导致水合封闭反应失效，另外也容易起霜。高温蒸汽封闭不受水质、pH值等影响、封闭质量好、不易起霜，但存在压力容器设备成本高，无法连续处理大型铝材。水合封闭方程式： $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （勃姆体）。

2. 有机物封闭，其原理是将硬脂酸，聚合物等有机物涂敷在氧化膜表面，经过长时间高温烘干。具有电绝缘性能好，耐腐蚀性能良好等特点，但是存在膜层机械强度不够以及因为工艺条件无法实现工业化等缺点。

3. 溶胶封闭，可细分为硅溶胶封闭和铝溶胶封闭两种。硅溶胶封闭是利用无机或有机硅作为前驱体与氧化膜表面的羟基反应。封闭成膜后有优良的耐腐蚀性能，但是存在机械强度不足等缺点；铝溶胶封闭是将勃姆体溶胶浸渍烘干后物理吸附后填充在氧化膜孔中，耐腐蚀效果相比沸水封闭好，但价格昂贵以及耐磨性和硬度不足等问题。

4. 金属盐封闭，可细分为重铬酸盐封闭、金属盐沉积封闭、金属成膜封闭。

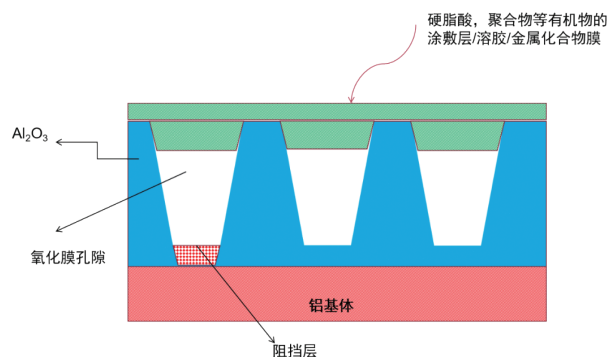
①重铬酸盐封闭

反应式为： $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH}$

虽然有好的封孔效果，且稳定不易褪色，但成本较高，同时重金属铬污染环境，不适合大规模应用。

②金属盐沉积封闭，可细分常温镍盐封闭、中温镍盐封闭、碱土轻金属盐封闭等，整体来说封孔效果良好，能提高膜层致密性和耐蚀性。

③金属成膜封闭。是通过生成金属化合物膜，覆盖在氧化膜表面达到封闭效果，但一般膜层不够致密。



> 图1 有机物/溶胶/金属盐封闭示意图

现阶段生产过程中很少使用纯水或水蒸气封孔，而无镍封孔对染色兼容性稍差，使用范围也不是那么广。真正用于染色封孔主要还是以醋酸镍为代表的中高温型封孔剂，这类封孔剂的主体成分就是高纯度的醋酸镍，辅助成分包含一些表面活性剂、PH稳定剂和防霉剂等，对水质要求不高，并且对封孔工艺要求也不是很严格，在大中小型氧化线上得到广泛应用。

（二）如何判断封孔灰

铝合金在阳极氧化过程中，有几个不同的工艺阶段合金表面容易产生灰渍。这些灰渍要么影响到后工序的正常处理，要么直

接影响氧化成品的外观效果。如果想要针对性解决铝合金表面这些灰渍，需要按阳极氧化工艺顺序同时结合灰渍特征进行分析，不同灰渍成因不同，解决方案也不同，以下是不同灰渍进行的成因分类：

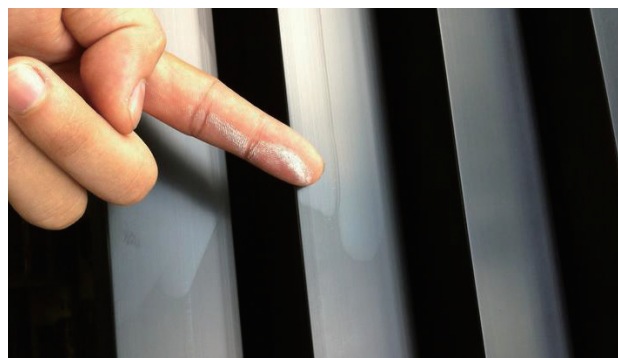
第一种类型为前处理灰，主要发生在化抛、碱蚀等前处理阶段。在化抛反应过程中，铝、铜、锌、硅等离子与酸的反应速度并不一致，铝合金与酸的界面间金属离子丰度不一致，溶解的非铝金属离子也容易被还原到铝合金的表面，从而造成黑灰。碱蚀过程与化抛类似，通过氢氧化钠对铝合金的腐蚀达到一定的表面处理效果，同时也同样会产生黑灰。这类前处理灰渍比较难去除，即使去除封孔质量也是不良的，最有效的解决方案是在中和除灰槽中处理，本文不做赘述。

第二种类型为阳极氧化灰，这类是由于不恰当的氧化电流密度和温度，或者是长时间氧化等因素导致氧化膜烧伤，造成氧化膜松软甚至粉化，表现出工件表面起灰现象。这类起灰情形通常只能褪氧返工，而无法通过其他补救措施改善。

第三种类型为封孔灰，顾名思义这类起灰缺陷是在封孔过程中产生。根据缺陷特征，可细分为“封闭白雾”“封闭粉霜”。封闭白雾是指在封闭不良的情况下，工件表面呈现的白雾状的灰，往往很难擦掉，甚至擦掉了又自动形成；封闭粉霜通常情况能轻松擦掉，封闭也是优良的。本文将深入探讨封孔灰的成因及其预防措施和解决方案。

（三）封孔灰成因分析

封孔过程中镍离子进入氧化膜孔内水解成氢氧化镍并且沉淀下来，在客观上也是往氧化膜孔内部填充物质。如果氧化膜孔已经在前道工序中在染色液中吸附了满满的色粉，那么经过封孔工艺的再次填充必然会导致色粉会被挤出一点点出来。有些染料及时的分散到封闭液中，而有些染料的分子结构与镍离子结合较为紧密形成新的络合物，并不容易从氧化膜表面脱离，较浅的颜色较少发生这种可能，而黑色则有较大概率发生类似情况。同时如果封孔液 PH 稍高，镍离子水解成氢氧化镍的倾向就会加大，在氧化膜表面沉积下来的概率也会增大。在以上种种因素的影响下，氧化膜表面残留了一些物质并随着铝材干燥后而显现出来，即所谓的封孔灰，这种封孔灰通常是淡淡的白色或者灰色（如图2）。有时候因为染色不同，也有可能呈现出别的颜色。黑色氧化膜由于颜色对比很明显而很容易发现，相反本色氧化对比度比较小，视觉差异也比较小，观感不是那么强烈。



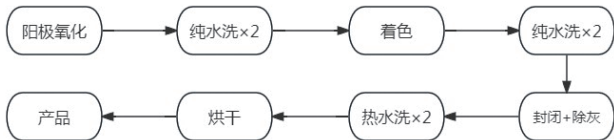
> 图2 阳极氧化封孔灰

二、预防及解决措施

(一) 预防起灰措施

在实际生产中, 阳极氧化后的封闭过程是非常容易产生封闭灰的, 尤其是在封闭槽使用一段时间后, 封闭起灰越发严重。经过分析, 起灰的主要原因有: ①封闭液偏高的 pH 值; ②封闭液镍离子含量较高; ③封闭液中杂质离子的影响; ④电解着色本身产生的粉灰; ⑤封孔时间过长。

通过理论分析以及结合生产实验, 可采用图3工艺流程有效解决或降低封闭灰。封闭时直接采用包含抑灰剂的封孔剂, 主要成分包含有镍盐、缓冲剂、抑灰剂、表面活性剂、促进剂、润湿剂等复合配方, 封闭过程中可以在很大程度上抑制封闭灰的形成。这种方式最适合大型封闭槽, 其抑灰的原理是通过“吸附→络合→脱离”过程, 将产生的封闭灰直接从封闭液中络合带走, 从而维持封闭后铝合金工件表面干净无灰的状态。



> 图3 阳极氧化后封孔+除灰工艺流程图

技术参数:

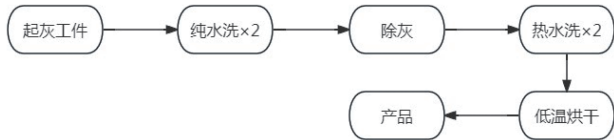
工艺参数	工作温度	槽液 pH 值	配比	处理时间
参数值	60~85℃	5.3~5.8	5 ~ 10g/L	5 ~ 40min

参数说明:

- 生产过程中, 如果 pH 值发生波动时, 可使用冰醋酸或者稀释的氢氧化钠溶液进行调整, 将 pH 值控制在上述工艺参数内;
- 处理时间需视氧化膜厚度决定, 通常情况按 1.0~1.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 进行测算。

(二) 起灰后补救措施

在实际生产过程中, 如果工件已产生难以擦拭清除的“白雾”或“粉霜”, 这时可以单独做除灰清洗以便进行补救。具体操作工艺: 首先对工件进行水洗清洁, 然后再除灰清洗, 除灰时候在除灰槽中按 50 ~ 100g/L 的比例加入除灰剂并搅拌均匀, 通过加热装置将槽液温度控制在 70~85℃ 之间, pH 值控制在 5.3~6.0 之间, 除灰时间控制在 10 ~ 20min 之间。除灰工艺处理后, 采用热水对工件进行清洗 2 遍, 水温控制在 40~45°, 清洗时间控制在 30 秒 ~ 1 分钟之间, 最后对工件低温烘干 (如图 4)。



> 图4 起灰工件除灰工艺流程图

技术参数:

工艺参数	除灰剂	除灰时间	除灰温度	pH 值
参数值	50 ~ 100g/L	10 ~ 20min	70~85℃	5.3~6.0

参数说明:

- 正常生产过程中应定时监控槽液浓度, 当检测除灰剂浓度

低于标准时, 需适当补加新的除灰剂, 如果槽液污染严重, 应当清槽并更换槽液。

- 尽可能控制除灰槽液温度在上述工艺参数范围, 除灰效果最佳。

- 生产过程中, 除灰槽液发生 pH 值波动, 需使用冰醋酸或者稀释的氢氧化钠溶液调整, 将 pH 值控制在上述工艺参数内。

按上述工艺方法, 通常情况下不仅能将铝合金氧化膜表面的粉灰去除, 而且不会造成氧化膜的损伤和降低封孔效果, 甚至可将沉淀在工件表面的氢氧化镍一并去除, 达到无伤除灰除镍的效果 (如图 5)。



> 图5 除灰清洗前后对比效果

三、结束语

铝合金产品在阳极氧化过程中出现起灰缺陷的原因有很多, 首先需要确定是哪个工序产生的, 其次分析成因再针对性进行解决。本文主要研究的封闭灰, 有效预防方案是在封闭过程中采用合理的工艺参数以控制封闭槽中槽液温度、浓度、pH 值以及封闭时间, 同时加入适当比例的抑灰剂辅助, 能很好地抑制封闭灰的产生。另外, 针对已产生“白雾”“粉霜”的封闭灰缺陷的产品, 可采用合理配比的除灰剂, 增加一道除灰工艺进行去除。通过实验和实际生产反馈, 以上措施可以很好预防封闭灰的产生或者有效清除已产生的封闭灰, 提升铝合金产品阳极氧化工艺的良率和生产效率。

参考文献

- [1] 高镜涵, 李菲晖, 巩运兰, 等. 铝合金阳极氧化技术研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2018, 40(8): 18~23.
- [2] 张延品, 吴群英, 夏媛, 等. 浅谈铝合金阳极氧化工艺研究进展 [J]. 信息记录材料, 2022, 23(5): 79~81.
- [3] 钟跃房, 黄世富, 黄金成, 等. 6063 铝合金阳极氧化膜厚度对其耐腐蚀性能的影响 [J]. 装备制造技术, 2024(4): 48~50, 64.
- [4] 梁广, 朱胜, 王文宇, 等. 铝合金腐蚀防护技术研究现状及发展趋势 [J]. 材料导报, 2020, 34(z2): 429~436.
- [5] 尹晓琳, 孟渊. 国内铝合金阳极氧化工艺专利分析 [J]. 中国金属通报, 2023(7): 106~108.
- [6] 王雨顺, 丁毅, 马立群. 6063 铝合金阳极氧化过程中麻点问题分析 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 314~315, 318.
- [7] 谈婷, 宋全, 孙宏波, 等. 铝合金阳极氧化膜表面异常典型案例 [J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(15): 1211~1214.