

doi: 10. 3969/j. issn. 1001-3849. 2017. 03. 002

# 铝阳极氧化膜采用复合无镍封孔工艺的研究

黄允芳<sup>1</sup> , 蔡锡昌<sup>2</sup>

( 1. 江苏商贸职业学院 江苏 南通 226001; 2. 精细化学品集团有限公司 浙江 台州 318020)

摘要: 通过分析锂盐与锆盐两种无镍封孔工艺各自对铝阳极氧化膜封孔所存在的优缺点,提出了一种二步法——复合无镍封孔工艺,即第1步用锂盐对铝阳极氧化膜进行封孔,第2步再用锆盐对相同铝阳极氧化膜进行复合封孔,从而既克服了锆盐和锂盐1步法封孔工艺存在的缺点,又保留了各自的优点,使工艺的适应性得到一定改善,使铝阳极氧化膜综合封闭孔质量及重要性能得到较大提高。

关键词: 铝; 阳极氧化; 无镍; 封孔

中图分类号: TG174.451 文献标识码: A

## Study on the Composite Nickel-free Sealing Process for the Anodic Aluminum Oxide Film

HUANG Yunfang<sup>1</sup> , CAI Xichang<sup>2</sup>

( 1. Jiangsu Vocational College of Business ,Nantong 226100 ,China; 2. Fine Chemicals Group Ltd. , Taizhou 318020 ,China)

**Abstract:** In this paper a kind of two-step method , called composite nickel-free sealing process , was proposed by analyzing the advantages and disadvantages of two nickel-free sealing process used lithium salt and zirconium salt for sealing of anodic aluminum oxide film. Using this method , anodic aluminum oxide film was firstly sealed by lithium salt , then sealed by zirconium salt. This new method not only overcomes the disadvantages of one-step sealing process which only used lithium salt or zirconium salt , but also retains the advantages of the two processes. Through using this new method , the applicability of the process was improved and the sealing quality and important performance of the anodic aluminum oxide film sealing holes was greatly raised.

**Keyword:** aluminum; anodic oxidation; nickel-free; sealing

### 引言

通常由阳极氧化获得的多孔型铝阳极氧化膜都必须进行封孔处理或电泳涂漆处理,以降低铝阳极氧化膜的孔隙率和吸附能力,提高铝阳极氧化膜的耐腐蚀性、耐候性和抗污染性等。目前国内大多数铝阳极氧化企业一直在沿用含镍的冷封孔或中

温封孔工艺,使铝阳极氧化生产线排放含镍废水成为一个老大难环保问题。镍属于有害重金属,会引发过敏性皮炎,被环保法规归纳为对人类产生长远不良影响的第一类污染物质,由此,这不仅给生产企业造成高额的废水处理成本,也对我国的环境保护产生较大的不利影响。

随我国政策与法规对环境保护越来越重视,对

收稿日期: 2016-09-23

修回日期: 2016-11-01

含镍废水排放的控制要求越来越严格,国内外科研人员正努力展开对铝阳极氧化膜采用无镍封孔工艺的研究<sup>[1-5]</sup>,但遗憾投入工业化应用的无镍封孔工艺少之又少,其主要原因是在实现环保的同时,难确保铝阳极氧化膜综合封孔质量及重要性能同时达到相关标准要求。

本文在分析锂盐与锆盐两种无镍封孔工艺各自对铝阳极氧化膜封孔所存在的优缺点的基础上,提出了一种二步复合无镍封孔工艺,旨在助推无镍封孔工艺替代含镍封孔,以尽快解决在铝阳极氧化生产线上一度存在的排放含镍废水这一老大难问题。

## 1 实验材料、封孔质量与性能评价

### 1.1 实验材料

选用建筑铝型材常用材料6063铝合金制作样品。在硫酸溶液中按参考文献[6]制备阳极氧化膜。

### 1.2 封孔质量与性能评价

一般国内铝阳极氧化生产企业,对铝阳极氧化膜封孔质量的评价,主要用硝酸预浸磷铬酸质量损失试验,而对抗污染性评价主要用染斑法。考虑到铝阳极氧化膜的耐碱性也是表面质量的一项重要性能,虽然我国建筑铝型材GB 5237.2-2004标准规定的目视法测定因为误差较大,现在所执行的GB 5237.2-2008标准中已取消滴碱试验<sup>[7]</sup>,但在实验中发现,在耐碱性方面,锆盐封孔明显不如含镍的冷封孔与中温封孔,认为在无镍封孔工艺尚未在国内外工业化大量应用的当下,沿用该法比较无镍封孔与含镍封孔两者间的耐碱性差异还是有重要的借鉴意义。

#### 1.2.1 质量损失试验

按GB/T8753.2-2005标准规定的硝酸预浸磷铬酸质量损失法,测定质量损失的硝酸预浸液为650 mL/L硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho_{20} = 1.4 \text{ g/mL}$ ),  $\theta$ 为 $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $t$ 为10 min;质量损失的浸蚀液为20 g/L铬酐,35 mL/L 85%磷酸,  $\theta$ 为 $(38 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $t$ 为15 min。并以建筑铝型材标准(GB/T 5237.2-2008)规定的硝酸预浸磷铬酸质量损失 $\leq 3.0 \text{ g/m}^2$ 判为封孔质量合格。

#### 1.2.2 耐碱性

按GB 5237.2-2004标准规定的目视法,目视观察滴碱液处直至产生腐蚀冒泡,计算其阳极氧化膜被穿透时间,滴碱液为100 g/L氢氧化钠,  $\theta$ 为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,每次滴约10 mg碱液,滴碱液间隔 $t$ 约5 s。按GB 5237.2-2004标准规定,对厚度 $\geq 15 \mu\text{m}$ 阳极氧化膜,滴碱液的腐蚀冒泡 $t$ 应 $\geq 75 \text{ s}$ 。

#### 1.2.3 抗污染性

一般企业在生产现场使用甲基紫溶液(由1 g甲基紫溶解在100 mL酒精中)、蓝墨水或其他染液,涂于经封孔后的铝阳极氧化膜表面,稍后用湿布擦净,依据留下的斑痕深浅判断抗污染性好坏,但该方法一般不适于检测经过数天陈化后的样品。通过反复试验,发现采用厚膜水印法明显体现出两种不同封孔工艺间抗污染性的差异。厚膜水印法试验方法与操作步骤如下:

按常规阳极氧化工艺,同时制作两块阳极氧化膜厚 $(15 \mu\text{m} \sim 17 \mu\text{m})$ 基本相同的试样;经水洗后进行两种不同封孔工艺处理,水洗后一起放入烘箱,在约 $80^\circ\text{C}$ 下烘烤1 h,取出稍后在每块试样表面滴2滴大小相同的水滴(约0.5 mL),停留约5 min,擦干水滴,目视观察试样表面各自留下的水滴痕迹深浅,判断两种不同封孔工艺在抗污染性方面的差异。

如水滴痕迹严重,则说明阳极氧化膜的孔隙率较高,因而抗污染性较差;反之,如看不到水滴痕迹,则抗污染性良好。

## 2 锆盐1步法封孔工艺

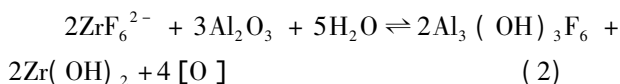
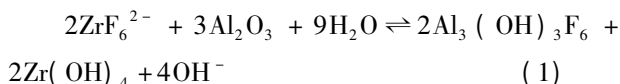
### 2.1 锆盐1步法封孔工艺条件

经筛选,锆盐1步法封孔工艺条件为3.5 g/L氟锆酸钾,0.15 g/L辅助成分(由有机醇与有机酸等组成),pH为4.2~4.5,  $\theta$ 为 $20^\circ\text{C}$ ;封孔 $t$ 为9 min。

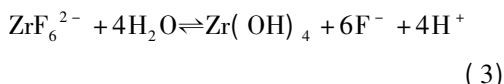
### 2.2 锆盐1步法封孔机理和工艺优缺点

#### 2.2.1 氟锆酸盐封孔机理初步分析

在铝型材阳极氧化封孔处理过程中,氟锆酸钾与阳极氧化膜可能发生如下反应:



反应(1)产物——OH<sup>-</sup>使槽液与阳极氧化膜孔内呈碱性环境,继而使扩散进入膜孔的 ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 容易发生如下水解反应:



因此所封孔的铝阳极氧化膜孔内,主要有 Zr(OH)<sub>4</sub> 与 Zr(OH)<sub>2</sub>, 而由于 F 的存在,还可能含有 Al<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(或 Al<sub>x+y</sub>(OH)<sub>3x</sub>F<sub>3y</sub>) 等反应产物存在。

### 2.2.2 氟锆酸盐封孔工艺优缺点

经过锆盐 1 步法封孔的铝阳极氧化膜,可通过硝酸预浸磷铬酸质量损失试验(即质量损失值 ≤ 3.0 g/m<sup>2</sup>),对常规的锡盐类电解着色阳极氧化膜封孔不会出现变色现象,只是不适合用于化学染色阳极氧化膜的封孔。李共发等<sup>[8]</sup>开发的以氟锆酸钾为主盐的新型无镍常温封孔剂的试验结果,同样证实锆盐封孔后的阳极氧化膜质量损失试验良好。图 1 为锆盐 1 步法封孔样品(膜 δ 约为 13 μm)沿阳极氧化膜垂直方向的能谱(EDS)谱图(由北京有色金属研究总院国家有色金属及电子材料分析测试中心提供)。

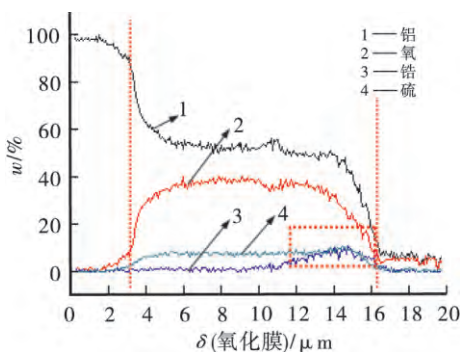


图 1 采用氟锆酸钾 1 步法封孔的样品截面 EDS 谱图

由图 1 分析可知,锆盐 1 步法封孔的主要产物元素 Zr 集中在阳极氧化膜厚度 δ 约 9.0 ~ 13 μm。因此可以判断,锆盐 1 步法封孔产物仅附于阳极氧化膜的浅表面(约 4 μm),也就是说,尽管经过封孔,可对 ≥ 15 μm 的阳极氧化厚膜而言,膜孔内较深部位还是空的。用厚膜水印法试验验证,结果发现有严重水滴痕迹,这种浅表面封孔的特性应该是导致封孔样品抗污染性较差的根源。不过试验也表明,如果阳极氧化膜较薄(如 > 8 μm),或表面不贴塑料薄膜,又有较好的陈化条件(存放环境温度较高与

湿度较大)和有足够的陈化时间,那么即使阳极氧化膜 δ 约为 15 μm,锆盐 1 步法封孔样品基本上能避免严重水印现象。这一现象表明,陈化的结果或是让阳极氧化膜的孔隙率趋于降低,或是让锆盐封孔层产物趋于变得致密。

经短时陈化的锆盐 1 步法封孔的铝阳极氧化膜,用滴碱试验证实耐碱性较差,随陈化时间延长,耐碱性虽得到一些改善,但与含镍的封孔相比仍有较大差距。锆盐 1 步法封孔样品与含镍中温封孔样品的耐碱性比较见表 1。

表 1 锆盐 1 步法封孔与含镍中温封孔样品耐碱性比较

工艺名称	t <sub>耐碱</sub> /s				
	陈化 24 h	陈化 48 h	陈化 72 h	陈化 96 h	陈化 120 h
锆盐 1 步法封孔	42	51	60	58	62
含镍中温封孔	78	80	85	83	93

试验样品阳极氧化膜 δ 约为 15 μm; 含镍中温封孔工艺条件为 1.2 g/L Ni<sup>2+</sup>, 15 g/L JH-S200 中温封孔添加剂, pH 为 6.0 θ 为 50 °C, 封孔 t 为 15 min, 锆盐封孔工艺条件同 2.1。

## 3 锂盐 1 步法封孔工艺

### 3.1 锂盐 1 步法封孔工艺条件

经反复筛选,锂盐 1 步法封孔工艺条件为 0.6 g/L Li<sup>+</sup>, 0.5 g/L F<sup>-</sup>, 2.5 g/L 辅助成分为 pH 为 8.2 ~ 8.5 θ 为 30 °C, 封孔 t 为 15 min。Li<sup>+</sup> 可由氟化锂、醋酸锂、氢氧化锂、碳酸锂和氟硼酸锂等其中一种或几种提供; F<sup>-</sup> 可由氟化锂、氟硼酸锂、氟硼酸、氟化钠、氟化钾和氟化铵等其中一种或几种提供; 辅助成分由 pH 稳定剂与有机酸及表面活性剂等组成。

### 3.2 锂盐 1 步法封孔工艺机理和优缺点

#### 3.2.1 锂盐封孔机理初步分析

锂与镍的氢氧化物在物理性质上有较大差异,氢氧化镍是难溶物,而氢氧化锂是易溶物,因此,在阳极氧化膜孔内不可能沉积单纯的氢氧化锂化合物。

Li<sup>+</sup> 的优势是半径很小,比 Ni<sup>+2</sup> 更容易进入较

深的阳极氧化膜孔内,以致在较高封孔槽液温度( $<65^{\circ}\text{C}$ )下,即使没有 $\text{F}^{-}$ 存在,锂盐溶液也能有较好封孔作用。有资料报道,在锂盐封孔过程中,锂主要是以形成锂铝化合物沉积而参与封孔,具体锂铝化合物形成的反应式与结构组成未见报道。

锂盐封孔可能的封孔机理是:在带负电荷的 $\text{F}^{-}$ 吸引下,使 $\text{Li}^{+}$ 容易进入较深膜孔内,同时借助 $\text{F}^{-}$ 与阳极氧化膜主要物质 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应,使阳极氧化膜孔内又有较多的 $\text{Al}^{+3}$ 存在,在适当条件(即合适的封孔槽液温度、pH及 $\text{Li}^{+}$ 、 $\text{F}^{-}$ 与 $\text{Al}^{+3}$ 浓度等)下,继而促使形成锂铝化合物。当锂盐封孔中含有一定浓度的 $\text{F}^{-}$ 存在时,与氟镍常温封孔一样,参与封孔的产物中应当还有一些氟铝化合物(如 $\text{Al}_3(\text{OH})_3\text{F}_6$ 、 $\text{Al}_{x+y}(\text{OH})_3\text{F}_{3y}$ 等)。

### 3.2.2 锂盐封孔工艺优缺点

通过厚膜水印法对比试验发现,锂盐1步法封孔与含镍的冷封孔与中温封孔的水滴痕迹基本一致,即当用甲基紫溶液染斑试验较差(封孔较差)时,水滴痕迹就较严重;而当染斑试验较好(封孔良好)时,水滴痕迹基本没有。由此表明,锂盐1步法封孔的封孔产物进入阳极氧化膜孔内的深度同含镍的冷封孔与中温封孔相当,而优于铬盐1步法封孔。李宜等<sup>[9]</sup>通过用电子探针显微分析仪(EPA)分析,得出在含镍冷封孔过程中进入阳极氧化膜孔的封孔主要产物元素Ni分布在铝阳极氧化膜层的外层区域,元素Ni的分布区域宽度范围约 $6\mu\text{m}$ 。因此,经锂盐1步法封孔良好的阳极氧化膜的孔隙率较低,以使不存在严重水印现象。另外通过滴碱对比试验,表明在耐碱性方面,锂盐1步法封孔也与含镍中温封孔相当,而明显优于铬盐1步法封孔,见表2。

表2 锂盐1步法封孔与铬盐1步法封孔样品耐碱性比较

工艺名称	$t_{\text{耐碱}}/s$				
	陈化 24 h	陈化 48 h	陈化 72 h	陈化 96 h	陈化 120 h
铬盐 1 步法封孔	45	55	61	68	65
锂盐 1 步法封孔	85	80	91	95	94

试验样品阳极氧化膜 $\delta$ 约为 $15\mu\text{m}$ ;锂盐与铬盐封孔工艺条件同3.1与2.1。

由上述可知,锂盐1步法封孔工艺在抗污染性与耐碱性方面有优点,但试验表明也有如下几点缺点:

1) 对样品进行硝酸预浸磷铬酸质量损失试验,试验结果的面质量损失值在 $3.5\sim 5.5\text{g}/\text{m}^2$ 之间,难以达到 $\leq 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 标准要求;

2) 对常规的锡盐类电解着色(尤其是深颜色或黑色)阳极氧化膜封孔,当封孔时间较长时,容易出现变色现象;而当封孔时间较短时,会导致面质量损失更大;

3) 一次性配制封孔槽液成本较高,在正常生产中的药品消耗成本高于一般封孔工艺的成本。

## 4 复合无镍封孔工艺

### 4.1 工艺流程与工艺条件

#### 4.1.1 工艺流程

铝材预处理→水洗→阳极氧化→水洗→第1步锂盐封孔→水洗→第2步铬盐封孔→水洗→银白色铝材产品。

或铝材预处理→水洗→阳极氧化→水洗→电解着色→水洗→第1步锂盐封孔→水洗→第2步铬盐封孔→水洗→着色铝材产品。

#### 4.1.2 工艺条件

第1步锂盐封孔溶液组成及操作条件为 $0.4\text{g}/\text{L}\text{Li}^{+}$ 、 $0.5\text{g}/\text{L}\text{F}^{-}$ 、 $2.0\text{g}/\text{L}$ 辅助成分,pH为 $8.2\sim 8.5$ , $\theta$ 为 $30^{\circ}\text{C}$ , $t$ 为 $6\sim 13\text{min}$ ;第2步铬盐封孔为 $3.5\text{g}/\text{L}$ 氟铬酸钾, $0.15\text{g}/\text{L}$ 辅助成分,pH为 $4.2\sim 4.5$ , $\theta$ 为 $25^{\circ}\text{C}$ ,封孔 $t$ 为 $3\sim 8\text{min}$ 。

### 4.2 实验结果与讨论

复合无镍封孔样品的质量损失试验、滴碱试验、水印试验及变色试验结果见表3。试验结果表明,复合无镍封孔的铝阳极氧化膜面质量损失值较低,容易通过封孔质量损失试验;在耐碱性方面,可与含镍封孔相媲美;通过调整第1步锂盐封孔时间或第2步铬盐封孔时间,能较好地消除厚膜水印问题和电解着色膜变色现象。

表3 复合无镍封孔样品几种重要试验汇总表

序号	第1步锂封孔 <i>t</i> /min	第2步锆封孔 <i>t</i> /min	$\Delta m / (g \cdot m^{-2})$	$t_{\text{滴碱}} / s$	厚膜水印法 试验结果	封孔着色膜 变色情况
1	6.0	8.0	2.521	77	很轻微	无变色
2	7.0	7.0	2.086	79	没有	无变色
3	8.0	6.0	1.556	85	没有	无变色
4	9.0	5.0	1.536	83	没有	无变色
5	10.0	4.5	1.489	89	没有	轻微变色
6	11.0	4.0	1.644	93	没有	变色较重
7	12.0	3.5	1.965	95	没有	变色较重
8	13.0	3.0	2.745	93	没有	变色严重

注: 试验样品阳极氧化膜  $\delta$  约为  $15 \mu\text{m}$ ; 第1步锂盐与第2步锆盐封孔工艺条件同 4.1.2 封孔试验样品统一陈化 120 h。

如表3所示,对封孔普通银白色铝材,封孔时间选择范围较宽,即第1步锂盐封孔时间  $t$  可取 6.0 ~ 13 min,第2步锆盐封孔时间  $t$  可取 3.0 ~ 8.0 min;对封孔电解着色铝材,为防止出现变色现象,第1步锂盐封孔时间宜控制  $t \leq 8.0 \text{ min}$ ;对封孔  $\geq 15 \mu\text{m}$  阳极氧化厚膜铝材,为防止出现水印问题,第1步锂盐封孔时间宜控制  $t \leq 7.0 \text{ min}$ 。

复合无镍封孔工艺尚有不足是生产工艺流程较长,在生产操作上稍显繁琐;使用药品种类较多,在生产成本上稍偏高一点。但最大的可取之处是能在避免含镍废水排放的同时,又能使工艺的适应性得到一定改善,使铝阳极氧化膜的综合封孔质量及性能得到较大提高。

### 5 结束语

锆盐1步法封孔工艺具有封孔质量损失试验容易通过、对常规锡盐类电解着色阳极氧化膜不产生变色等优点,但在耐碱性和抗污染性方面存在不足,容易出现厚膜水印问题。锂盐1步法封孔工艺具有较好的耐碱性和抗污染性,但封孔质量损失试验较难通过,对常规锡盐类电解着色阳极氧化膜容易产生变色现象。显然,锆盐与锂盐各自1步法封孔工艺的优缺点恰好相反。

复合无镍封孔工艺是通过锆盐与锂盐两种不同封孔工艺的叠加效应,促成封孔产物在相同阳极

氧化膜孔内重复叠加,从而一方面有效降低阳极氧化膜的孔隙率,消除了因抗污染性差所出现的水印现象;另一方面有效增强阳极氧化膜的耐碱性,使综合封孔质量和性能有了较大提高,该工艺无论是对  $\geq 15 \mu\text{m}$  的阳极氧化厚膜,还是对常规锡盐类电解着色阳极氧化膜,均有较好的适应性。

### 参考文献

- [1] 黄允芳,蔡锡昌.采用氟钛酸盐封闭阳极氧化铝型材的研究[J].电镀与精饰,2016,38(6):15-24.
- [2] 叶秀芳,陈东初.6063铝合金阳极氧化膜无镍封孔工艺的优化[J].轻合金加工技术,2014,42(12):51-56.
- [3] 刘岩,刘桂宏.铝合金阳极氧化无镍封孔工艺研究[J].江西化工,2015,(5):79-81.
- [4] 李凌杰,雷惊雷.铈、锂盐对铝阳极氧化膜的协同封闭作用[J].物理化学学报,2003,19(10):922-926.
- [5] 李利.铝及铝合金阳极氧化膜的绿色封面工艺研究进展[J].材料开发与应用,2012,27(1):75-82.
- [6] 朱祖芳.铝材表面处理[M].长沙:中南大学出版社,2010:55.
- [7] 朱祖芳.铝合金阳极氧化与表面处理技术[M].第二版.北京:化学工业出版社,2010:369.
- [8] 李共发,张永光,高赢.对铝阳极氧化膜低温无镍封闭的研究[C]//2007年铝型材技术(国际)论坛文集.广东:广东有色金属加工委员会,2007:632.
- [9] 李宜,朱祖芳,江志裕.铝阳极氧化锡盐电解着色沉积产物和分布[J].腐蚀与防护,1991,12(5):219.