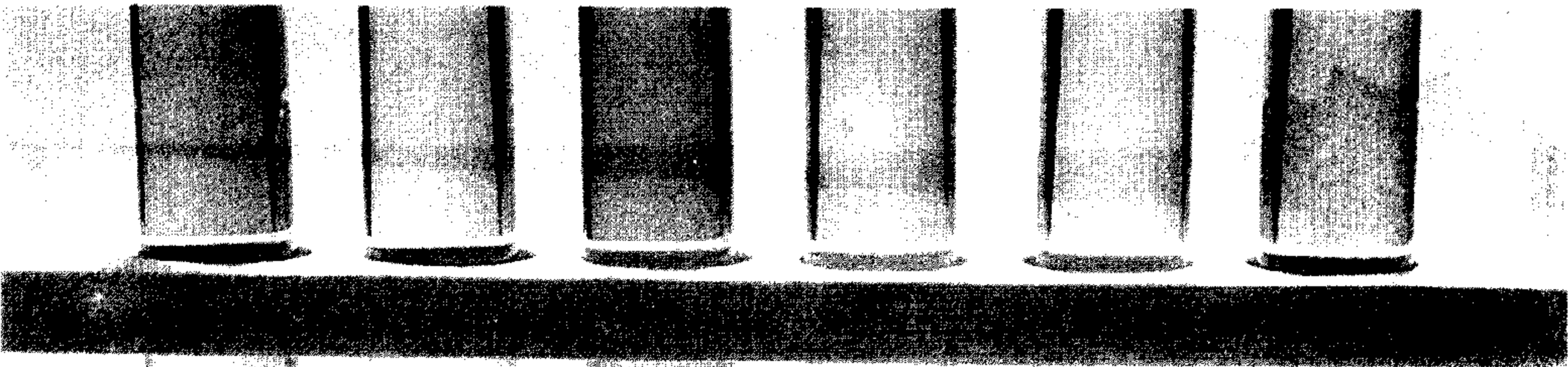




鋁的電解著色

施幸祥

前言

鋁具有質輕、光澤性佳、導電性和導熱性高及便宜等優點，因此被廣泛的應用在日常生活及工業上，由於鋁的活性大，易在表面生成較薄且緻密性較差的氧化膜，但此氧化膜並不足以抵抗外界的腐蝕，是以工業上常在純鋁中加入其它金屬製成合金，再加以表面處理而得一質硬、耐蝕、具光澤和彩度的氧化皮膜，以提高其經濟價值。

鋁材陽極氧化處理的應用如下：

1. 保護：提供腐蝕及刮傷之保護
2. 裝飾：保護整修後的表面或提供顏色
3. 塗裝的基礎
4. 電極沉積的基礎
5. 二段電解著色之基礎

因此鋁陽極氧化膜的著色被廣泛使用在各種領域，一般來說，著色方法可經由下列任一方法達到：

1. 陽極處理時使用包含有機酸的電解液。
2. 先陽極處理後再著色。

- 有機染色
- 無機染色
- 有機鹽浴中電解著色
- 無機鹽浴中電解著色

3. 使用特殊組成的合金，在酸浴中陽極處理亦會得到有色膜。

其中使用有機染色法的氧化膜耐腐蝕性較差，且在日光照射下易褪色。無機染色膜雖擁有良好的耐光性，但耐腐蝕強度亦不佳。此有機和無機染色的缺點，使其僅適合於裝飾上的應用，因此鋁材以電解著色的技術得到有色皮膜的研究較引起人們的興趣。

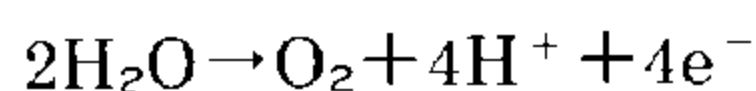
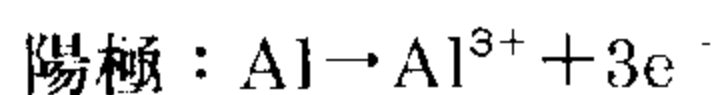
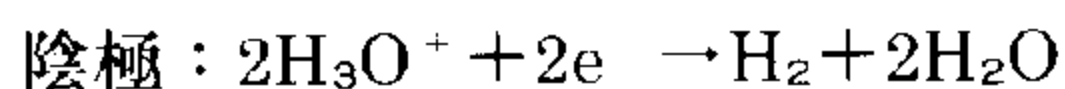
原理

(一) 陽極氧化處理

在進行陽極氧化處理時，有兩種不同的反應同時發生，一為電化學反應，溶液中的氧和陽極析出的鋁離子作用生成 Al_2O_3 ，另一為化學反應，電解液將 Al_2O_3 不斷溶解，當此氧化鋁生成速率大於被溶解速率時氧化膜才能順利

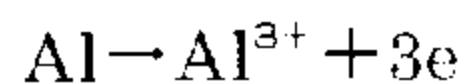


生長。兩極的反應分別如下：



而多孔性氧化膜的反應步驟則為：

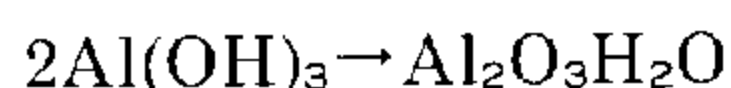
1. 離子化反應：



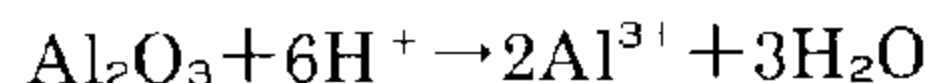
2. 化學反應：



3. 熟化反應：



4. 分解反應：



(二) 陽極氧化皮膜的構造

陽極氧化膜的構造是在1932年被提出的，為鋁在陽極的電解程序中進行氧化，其組成共為兩層，一為含有孔洞且較厚的外層，生長在較薄的內層上，即為多孔層（porous layer），另一即為內層，稱為堰層（barrier layer），如圖1、圖2、圖3所示：

1. 堰層

指鋁素材到孔穴之底為止的氧化膜，是由非常緻密的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所構成。

2. 多孔層

由於堰層受電解液之溶解作用，經滲出後電流又再流通，而生成新的皮膜，因此而具有多孔性，這是其後再進一步電解著色最主要之基本要素，其組成與堰層相同，其厚度受電流密度、電解時間和電解質的影響。

由電子顯微鏡所觀察到在鋁上的陽極膜，可證明 Al^{3+} 會移動通過金屬和氧之間的表面， O^{2-} 會移動通過氧和電解液之間的表面，所以 Al^{3+} 會與 O^{2-} 反應產生 Al_2O_3 。而離子的移動速度是視它們的大小、環境的溫度及電流的強度而定，如圖4所示。

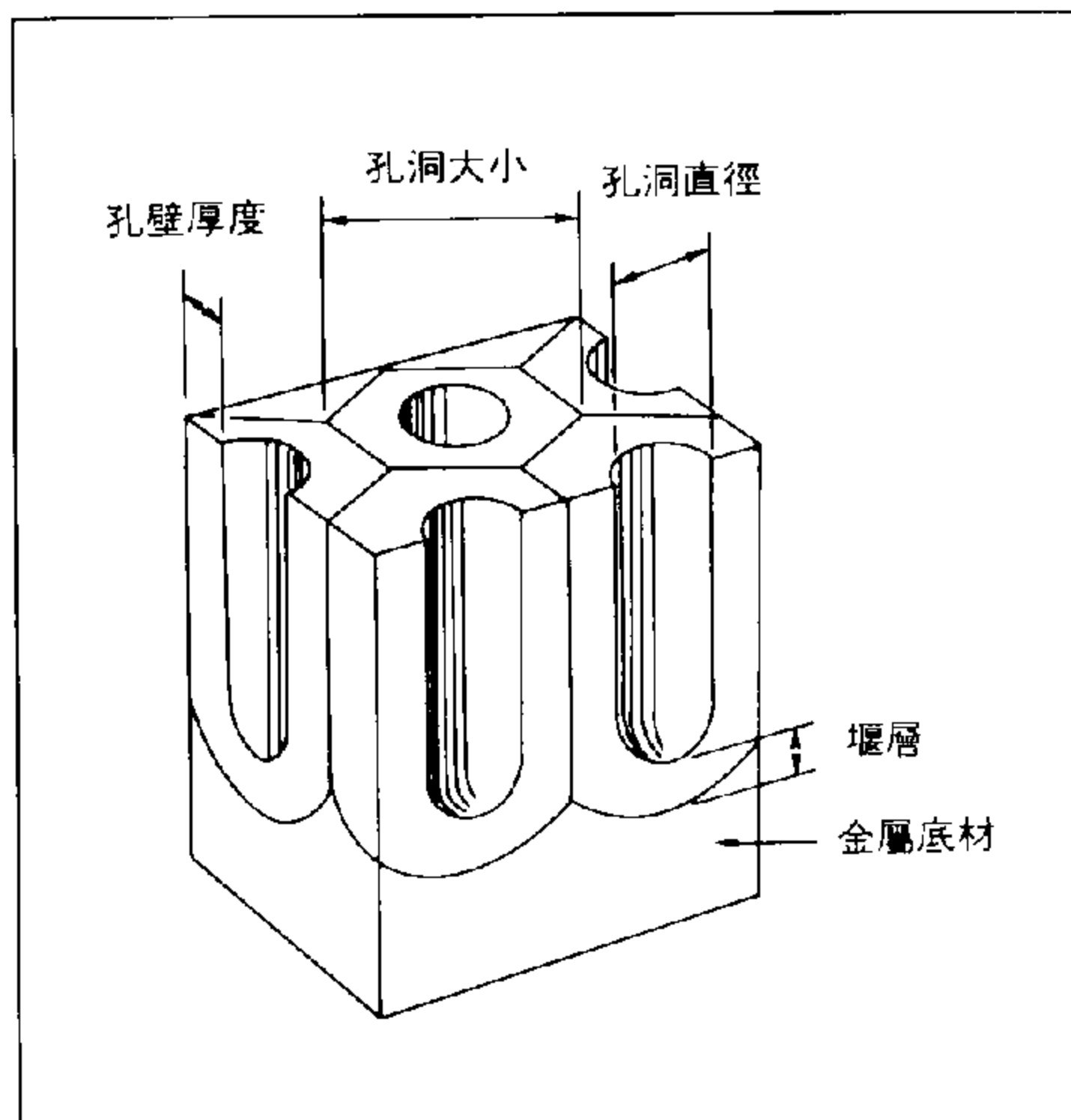


圖1 氧化膜之結構

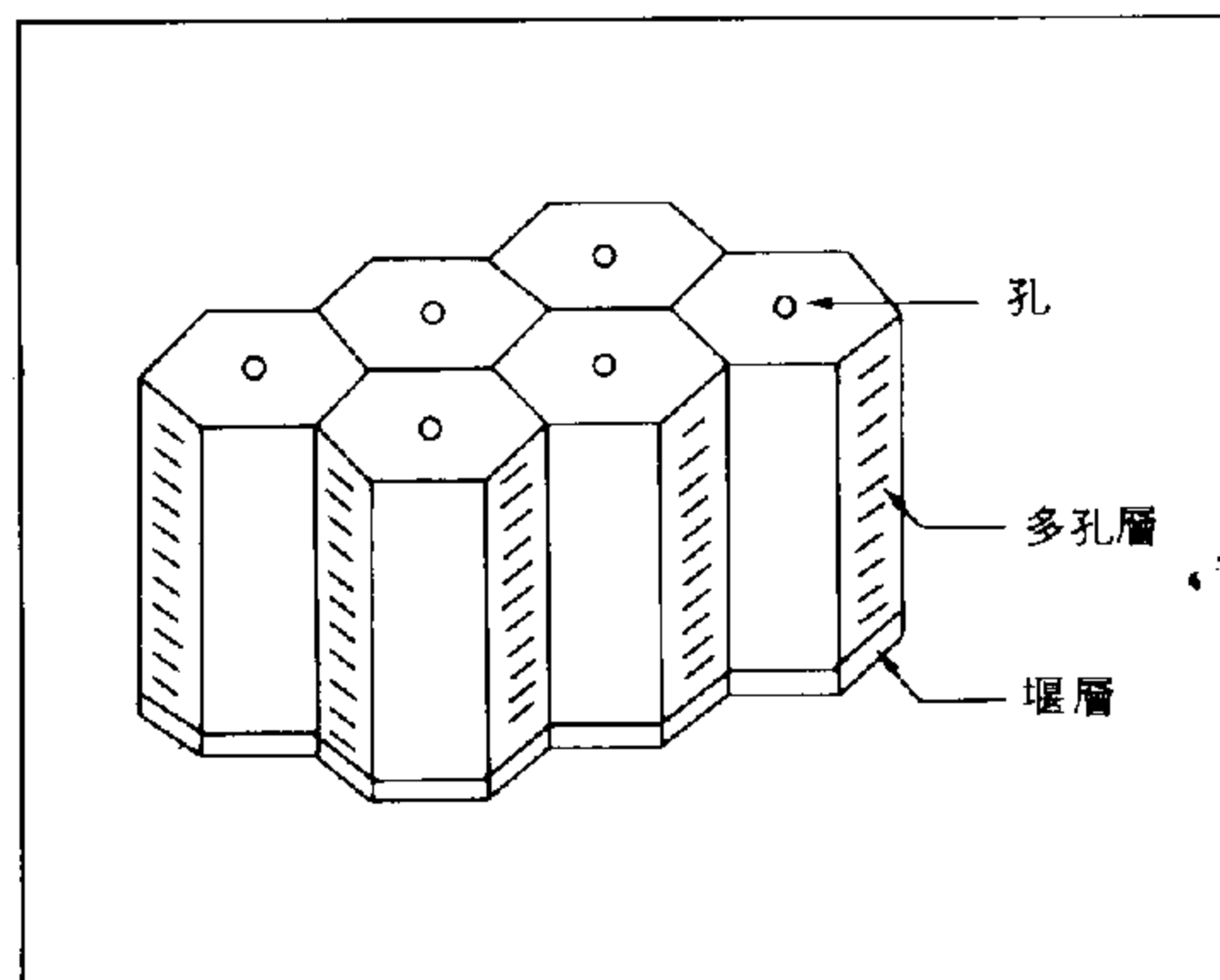


圖2 氧化膜六角柱狀結構

(三) 陽極處理時的電壓及電流密度

在陽極處理中增加電壓就會增加堰層的厚度，而使氧化膜的硬度增加。因為堰層的厚度是伴隨著電壓的增加而增加，而堰層越厚則硬度就越強。另外，電壓增加也會導致亮度減低

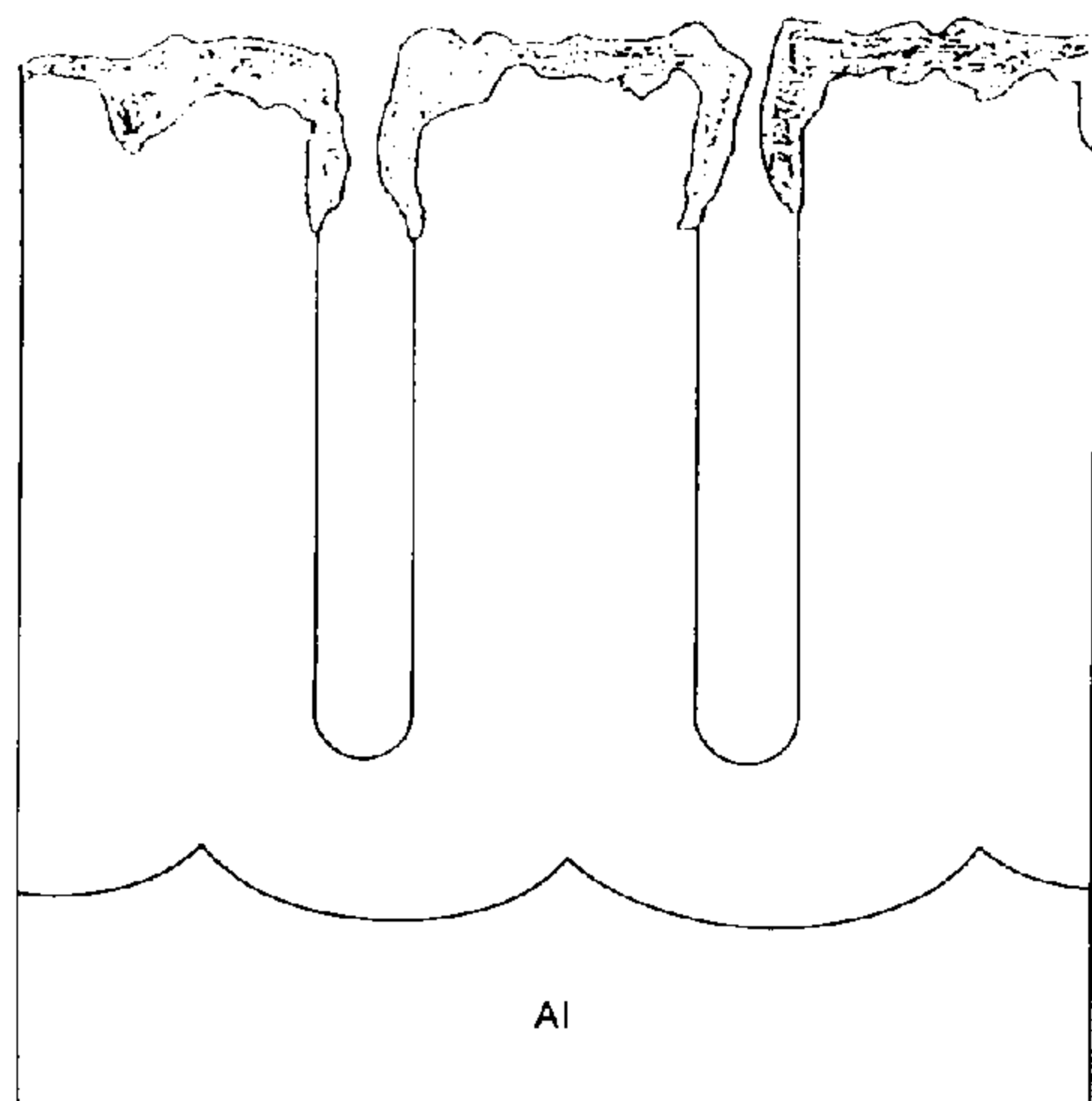


圖3 氧化膜之剖面圖

。相反的，較低的陽極處理電壓能增加亮度，但抗磨耗率會減少12~20%。而電流密度與電壓也會對孔洞的深度和大小有很大的影響。在相同濃度的硫酸電解液中，低電流密度下成長的氧化膜孔洞較大，且可經由長時間的通電而生成較厚的氧化膜，此種薄膜屬於較軟的氧化膜。而較高的電流密度會增加薄膜的生長及生長速率，其孔洞較窄，因而形成較硬膜，但膜的厚度會受到限制。

(四) 氧化膜的封孔

封孔對氧化膜來講是非常重要的，雖然未經封孔的氧化膜會在空氣中自動密封，但其保護作用並不充分。因此需要以適當的方法封閉氧化膜的孔洞，增進耐蝕性，同時改善其他性質。

1. 熱水法封孔

熱水封孔為將鋁片浸在溫度高於95℃的蒸餾水中，氧化膜會膨脹，封閉孔洞，成為不吸水性，因而顯著改良耐蝕等一些物理和機械性

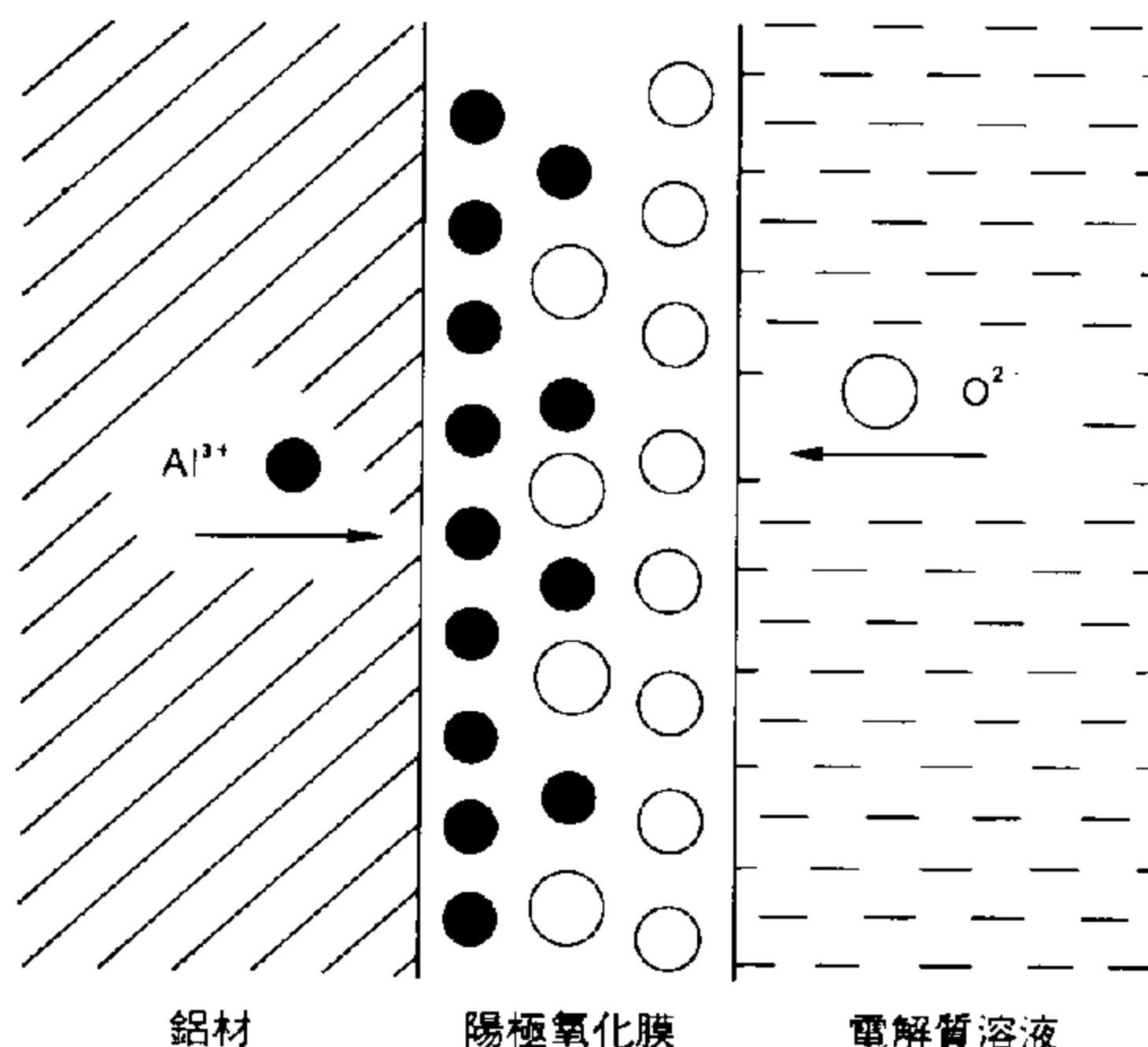


圖4 離子在鋁與電解液表面間之移動情形

質。

2. 以無機物質封孔

氧化膜也可用金屬的氫氧化弱鹽處理，此處理使不溶性化合物沉澱於氧化膜的孔洞內，氧化膜成不吸水性，改善膜的一些性質。

3. 以有機物質封孔

將氧化膜浸入水溶性高級脂肪酸鹼金屬鹽的水溶液，或浸漬加熱，則此溶液滲入孔洞中，高級脂肪酸或鋁鹽沉澱孔洞內，將孔堵塞，皮膜成不吸水性。

(五) 多孔性氧化膜著色的原因

當鋁陽極氧化膜浸於含有金屬離子的溶液，通電電解時，膜會有著色的現象。這著色的原因是因為金屬粒子或膠體沉積於氧化膜上的孔洞之中，而金屬粒子沉積之容易與否決定於氧化膜上的孔洞結構。而沉積於孔洞結構底部的金屬粒子能夠折射光線，並吸收特定波長的光，這也就是為何陽極氧化膜會產生顏色的主要原因。所以說氧化膜的色澤是由孔洞中沉積的金屬粒子所決定的。

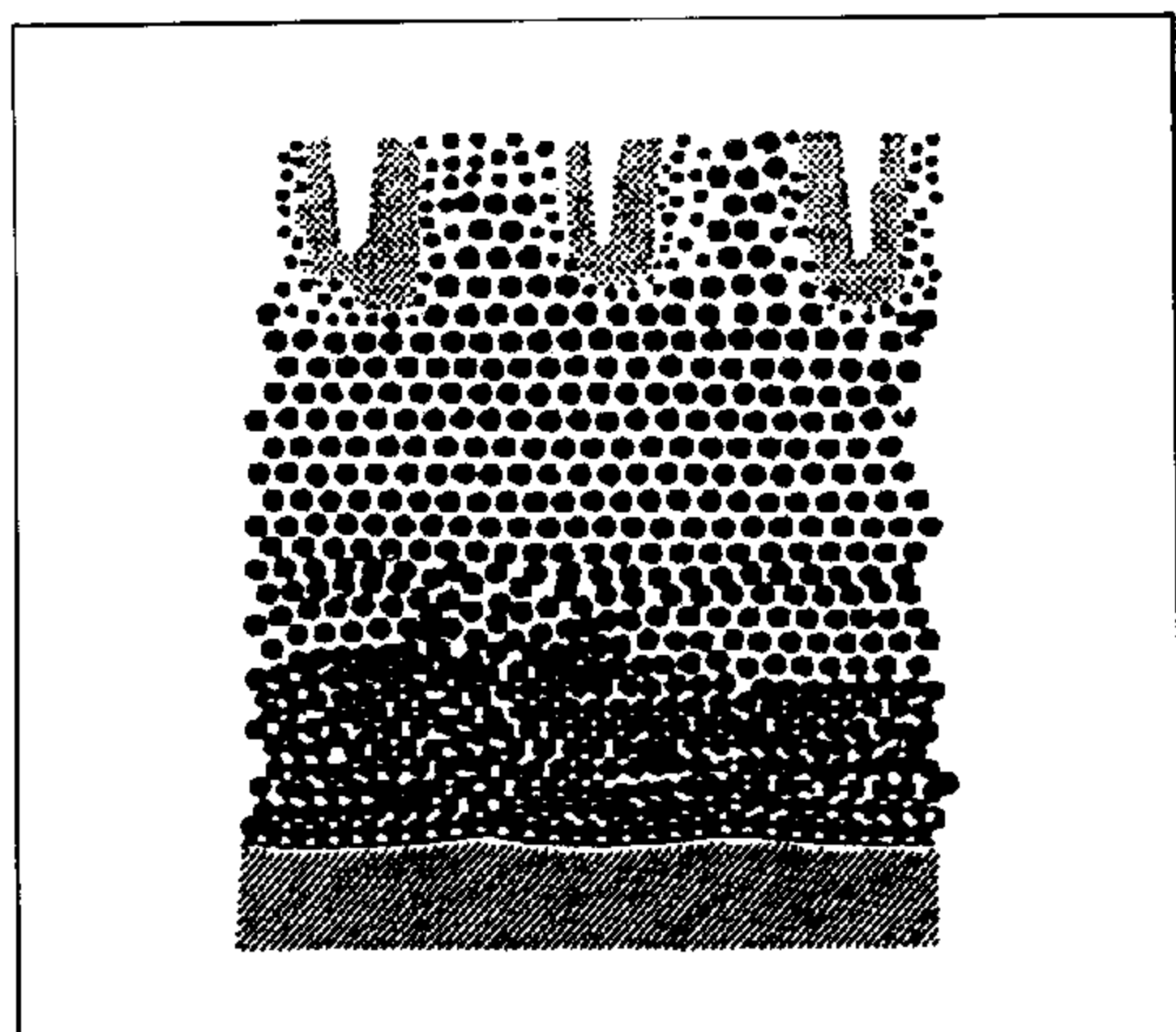


圖5 陽極鋁的膠體結構模式

(六)電解著色機構

在1961年，Murphy和Michelson發表了膠體溶膠(sol)(類似液體的膠體系統)層(如附圖5)。當氧化膜被極性化之後，氫離子還原，溶膠層(sol layer)的pH會因為解離產生的氫氧離子而變為中性或鹼性，此時溶膠層轉變成為凝膠層(gel layer)，此凝膠層是由於提供定電流密度時陰極電位上升所形成的。

在1991年，電解著色的機構之一由Toshiko Sato提出，其著色機構如附圖6，其中(圖6(a))為當氫氧化鋁的溶膠層存在於氧化層的孔洞底下，當電流流經這層膜時，氫離子及金屬離子會被陰極影響而減少，此時孔洞中的pH值會隨電流而上升，氫離子還原，使溶膠層轉變為凝膠層，然後還原的金屬離子會沉積於孔洞之中，而電流也會因凝膠層而下降(如6(b)圖)，當電解繼續進行就會形成較厚的凝膠層，且會有更多的金屬沉積在孔洞中(如6(c)圖)，直至金屬沉積滿孔洞才停止。此著色機構稱為「凝膠層模式」(gel layer model)。

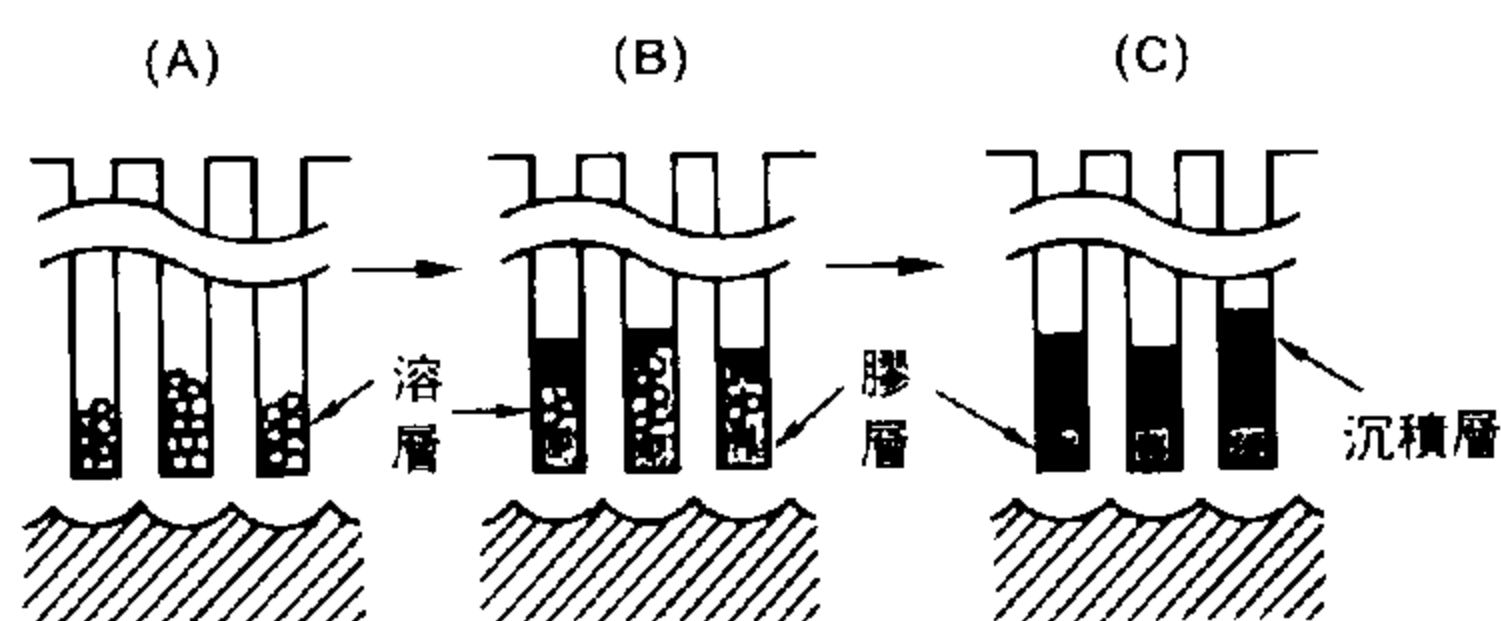


圖6 氧化膜的著色機構

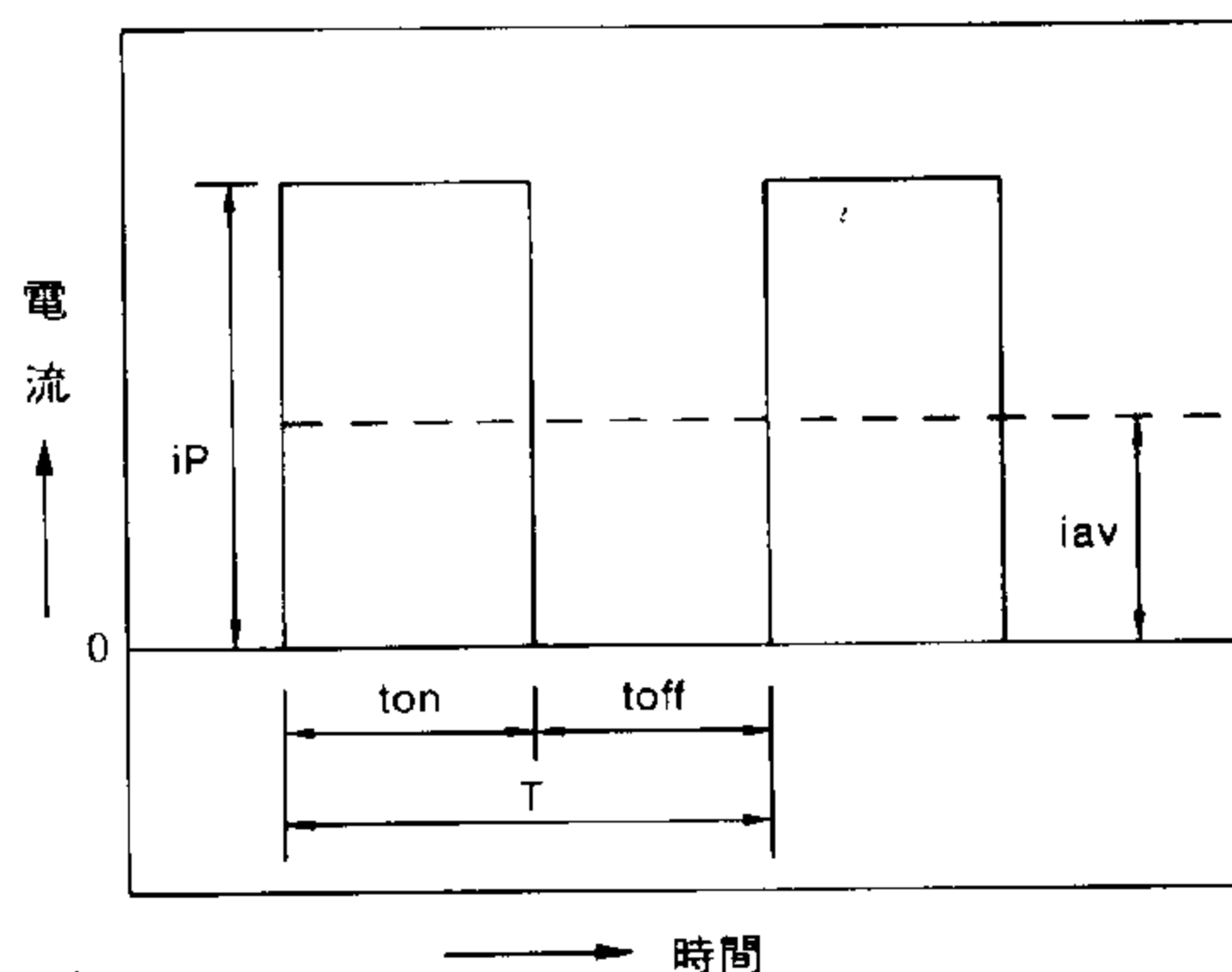


圖7 脈波電流

(七)色調

大多數的工業程序用於鋁材製作成一系列的古銅褐色調，在若干場合中能延伸到黑色，他們的電解質是基於銅、鎳、鈷、錫或這些鹽類的混合劑，從不同的金屬鹽類電解質中得到的顏色相似，只是在色調上有差異而已，如硫酸銅、硫酸鎳、硫酸鋅為褐色系，硫酸錫為黃銅色。因此我們可以知道，顏色的選擇除了選擇金屬外，甚至可以選擇加入其它的化合物於電解槽中，其對顏色的改變有很大的幫助。不過對於偏愛使用金屬鹽類溶液的趨勢是不會有太大的改變，而在大多數的場合中，硫酸鹽是最常被使用的。



(八)電流的影響

傳統上多以交、直流電進行陽極氧化以得到氧化膜，而今將使用在金屬電鍍頗有成效之脈狀電流 (pulsed current) 技術 (圖7所示)，引用於鋁陽極氧化，在特定脈波參數範圍與比例下，發現對鋁陽極氧化亦有不錯的效果。此外經改良之脈波波形輸出所得之氧化膜，在經電解著色後亦得到干涉彩紋之特殊效果。

在實驗中發現，於硫酸浴中進行鋁陽極氧化，並與傳統直流法作比較可得較厚且較硬的氧化膜。而經過脈波定電流處理之鋁氧化膜，於硫酸銅、硼酸和二乙醇胺的混合液中，以交流定電壓進行電解著色後，隨前一段陽極氧化時之作業週波 (duty cycle) 的增加，會使鋁材電解著色之L值增大，a與b值 (註) 變化加劇，其色澤與明暗度較直流電法富於變化。

(九)溫度與濃度的影響

分別以CuSO₄與SnSO₄的電解槽為例，在低溫 (<25℃) 與較高溫 (>50℃) 所得到的L值較高，大約為40~50左右，這是由於在低溫時溶液導電度低，因此金屬顆粒不易堆積於多孔層底部，所以在低溫時膜的顏色較亮。在較高溫時，氧化膜孔洞被部分封孔，因此金屬沉積量少，亦會得到較亮的顏色。濃度方面，

在CuSO₄與H₂SO₄混合液中，當CuSO₄含量低時，L值較低，即顏色較黑，原因有兩點：

1. Cu⁺²粒子易沉積於較大的孔洞中。
2. 當硫酸加入的量較多時，溶膠層不易轉成凝膠層，且陰極電流不會迅速降低，因此Cu⁺²粒子容易沉積。相反的，在SnSO₄與H₂SO₄混合液中，當H₂SO₄量愈大時，Sn⁺²沉積量亦愈大。

結 論

鋁因其質輕、光澤性及其加工著色性佳等原因而被廣泛的應用於日常生活及工業上，但其應用並不止於此；近年來，有許多學者發表許多鋁材進一步再處理的論文，提及了鋁材加工或經表面處理再應用於航太工業上的可能性，也針對鋁材上的氧化膜對紫外線的吸收與發射做了研究；在不久的未來，鋁材也許就會大量應用在航太工業上了。

註：

L值：亮度的標準；100表示純白，0表示純黑。

b值：為正值表示顏色接近黃色，為負值表示，接近藍色。

a值：為正值表示顏色接近紅色，為負值表示接近綠色。

參考資料

- Brace, A.W., and P.G. Sheasby, "The Technology of Anodizing Aluminum", technicopy Ltd., England, 1983, p.197.
- Dyer, C.K., and R.S. Alwitt, J. Electrochem. Soc., 300, 128 (1981).
- Fukushima, H., and K. Higashi, J. Met. Finish Soc. Jpn., 29, 627 (1978).
- Fukushima, H., T. Akiyama and K. Higa-

shi, J Met. Finish Soc. Jpn., 32, 58 (1981).

Keller, F., M.S. Hunter and D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100, 439 (1979).

Li, Y., Zhu, Z. Jiang and M. Yang, Plat. And Surf. Fin., 80, 79 (1993).

McDonald, D., and P. Bulter, Corros. Sci., 13, 259 (1973).



Nee, C.C., W. Kim and R. Weil, J. Electrochem. Soc., 135, 1100 (1988).

Rengakuji, S., K. Nishibe, Y. Nakamura and H. Imanaga, Denki Kagaku, 1, 63 (1990).

Sato, T., Plat. and Surf. Fin., March, 70 (1991).

Zufang, Z. F., and Y. Li, Plat. And Surf. Fin. 80, 77 (1993).

小久保定次郎，鋁的表面處理—製造加工實行技術，復漢出版社（1993）。

由光先，鋁的陽極處理技術，徐氏基金會出版（1992）。

作者簡介：

施幸祥先生，國立清華大學工業化學研究所畢，現任職於大同大學化工系暨化工所專任教授。專長為鋁材發色與電解著色。

責任編輯／李秀鳳

廠商熱訊

Fluke 190 ScopeMeter 獲選為年度最佳產品

美國福祿克公司於1999年11月推出新產品‘ScopeMeter190’系列，由於增加許多創新功能，如100個波形重播，高取樣率……再加上簡易之人機操作介面及傳統之堅固特性，不但創造了新的銷售熱潮，也在許多的專業雜誌評鑑中贏得讀者的青睞，獲選為1999年年度最佳產品金牌獎，簡介如下---

- 1). 德國“Electronik”雜誌，讀者評選 Fluke190 系列為1999年年度產品金牌獎，居次的為 Tektronix TDS3000 系列(銀牌獎)
- 2). PCWeek 讀者投票選出 Fluke 公司為1999年最佳電子量測儀器類供應商(金牌獎)另外在網路偵測儀類 Fluke 也得到第二名，僅以些許之差居於安捷倫之後
- 3). 2000年3月份之 CHANNEL 雜誌評選 Fluke 為“電機電子量測儀器類”實施經銷商體系最佳之公司

以上，期能與您分享這份喜悅

美國福祿克公司的使命宗旨是要在輕巧、堅固的專業電子測試工具領域中成為領導廠牌。Fluke的產品包含各類電子量測儀器之校正器，數位多功能電表，掌上型示波器電表，電力諧波分析儀，溫度表，電流鉤表以及製程校正器、網路偵測工具等各項專業設備。多年來已被全球服務於製造、測試、品管、維護、研發等各領域中的工程師所肯定。Fluke 成立於1948年，全球現有2000多位員工，並在100個以上的國家設有經銷網。總公司設在美國Everett, Seattle, 歐洲總部設在荷蘭Eindhoven。有任何問題或需要索取資料---請洽福祿克台灣辦事處。