

文章编号: 1004-0609(1999)04-0688-06

铝合金表面电解刻蚀图纹化过程与机制^①

安茂忠 赵连城 屠振密

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过电解刻蚀在铝合金表面形成图纹, 然后再阳极氧化、电解着色, 可使铝合金具有多彩的装饰性。电解刻蚀液由形成阻挡层的物质和具有溶解(刻蚀)作用的物质组成。电解刻蚀图纹的形成与电极表面析出的氢气有直接关系, 氢气泡尺寸越大, 在电极表面滞留的时间越长, 则图纹的刻痕越深、越宽。图纹处氧化膜的孔径、孔密度和厚度较大, 电解着色时可沉积较大量的金属, 呈现出较深的颜色, 从而使铝合金表面具有对比鲜明的彩色图案外观。

关键词: 铝合金; 电解刻蚀; 图纹化; 电解机制

中图分类号: TG178

文献标识码: A

随着生活水平的不断提高, 人们对铝合金的装饰性提出了越来越高的要求。为使铝合金具有多彩的装饰外观, 常用的方法有涂装、压膜和氧化着色等, 其中氧化着色应用最为普遍。但是, 目前使用的氧化着色铝型材色彩比较单调。如果在阳极氧化前, 通过特殊处理, 在铝合金表面形成各种图案, 然后再氧化着色, 则可赋予铝合金多彩的外观。电解刻蚀技术用于铝合金表面的图纹化处理, 是最简便易行、稳定可靠的。日本从70年代后期开始这方面的研究^[1], 近年来国内也有人进行过这方面的探索^[2~4]。关于铝合金常规阳极氧化^[5~7]与电解着色^[8,9]的工艺与理论报导较多, 可以借鉴这方面的经验, 开展铝合金表面电解刻蚀图纹化的理论研究。本文对图纹化过程进行了初步的理论分析, 并对图纹的形成机制从微观结构与化学状态方面进行分析与讨论。

1 实验方法

铝合金表面的电解刻蚀图纹化过程为: 碱

性化学除油 $\rightarrow$ 40% HNO_3 浸蚀 $\rightarrow$ 图纹电解刻蚀 $\rightarrow$ 除膜 $\rightarrow$ 阳极氧化 $\rightarrow$ 电解着色 $\rightarrow$ 电泳涂漆。图纹电解电源采用交流调压器, 以 Al-Mg-Si 合金(6063 型)为实验材料, 对极为不锈钢。电解刻蚀过程的电流密度-电位曲线的测量采用恒电位逐点法, 在每一电位下都持续相同的时间(2 min)后记录电流值。采用扫描电子显微镜(HITACHI S-570)对电解刻蚀表面进行形貌观察, 采用材料研究衍射仪(X' Pert MRD Philips)对图纹化的表面膜结构进行分析, 采用X射线光电子能谱(SHIMADZU ESCA 750)对表面膜的化学组成及化学状态进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 图纹的形成

通过电化学刻蚀, 欲在铝合金表面形成线条长短、深浅、宽窄各不相同的不规则图纹, 选用的电解液必须由形成阻挡层的物质和具有刻蚀作用的物质组成。形成阻挡层的物质有: 柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸等有机酸及其碱金

① 国家教委留学回国人员基金资助项目
安茂忠(1962-), 男, 副教授

收稿日期: 1999-04-26; 修回日期: 1999-07-27

属盐或可溶性碱土金属盐, 硼酸、磷酸、焦磷酸等无机酸及其碱金属盐; 对阻挡层有溶解(刻蚀)作用的物质有: F^- , Cl^- , CO_3^{2-} 和 Cu^{2+} 等, 常用的是 Cl^- 和 CO_3^{2-} 。经过实验确定的图纹电解液组成为: $5\text{ g/L NaBO}_2 \cdot 4H_2O + 2\text{ g/L H}_3BO_3 + 3\text{ g/L Na}_2CO_3 + 2\text{ g/L Na}_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 。电解液各组分对电流密度—电位曲线的影响见图1。由图可见, 当电解液只含有硼酸(曲线1)或只含有偏硼酸钠(曲线2)时, 极化电流很小, 说明偏硼酸钠、硼酸是形成阻挡层的物质; 而当电解液只有碳酸钠(曲线3)或只有磷酸钠(曲线4)时, 极化电流随电位升高而迅速增加, 说明碳酸钠、磷酸钠是具有刻蚀作用的物质。

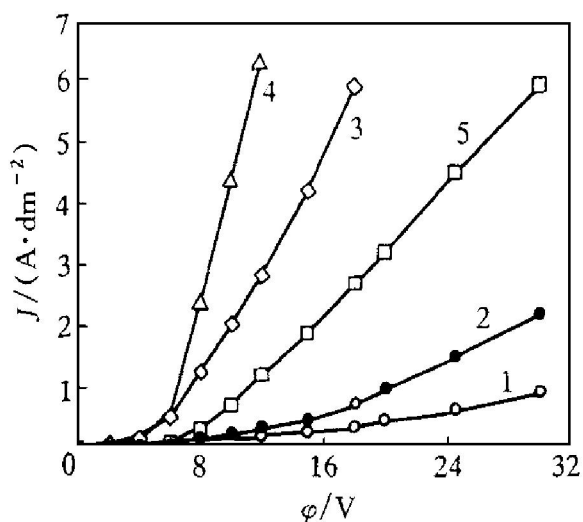


图1 电流密度—电位曲线

Fig. 1 Relationships between current density and potential

1— 2 g/L H_3BO_3 ; 2— $5\text{ g/L NaBO}_2 \cdot 4H_2O$

3— 3 g/L Na_2CO_3 ; 4— $2\text{ g/L Na}_3PO_4 \cdot 12H_2O$

5— $5\text{ g/L NaBO}_2 \cdot 4H_2O + 2\text{ g/L H}_3BO_3 +$

$3\text{ g/L Na}_2CO_3 + 2\text{ g/L Na}_3PO_4 \cdot 12H_2O$

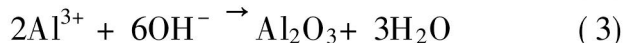
实验发现, 偏硼酸钠、硼酸含量有一个最佳值, 含量过低时, 由于不能形成足够厚度的阻挡层, 铝合金表面发生全面腐蚀, 使得图纹浅而细; 含量过高时, 形成的阻挡层过厚, 不易被刻蚀, 因此所得图纹也较浅。除此之外, 硼酸还起到 pH 值缓冲剂的作用。碳酸钠主要是起刻蚀作用, 含量过低时, 不能有效地溶解阻挡层, 所得图纹浅而细; 含量过高时, 溶膜

速度过快, 致使铝合金表面发生全面腐蚀。从图1可见, 磷酸钠也有刻蚀作用, 但其主要作用是延长气体在铝合金表面的滞留时间。随着电流密度的提高, 图纹变粗、深, 达到一定值后若再进一步提高, 图纹反而变得浅、稀。升高电解液温度, 图纹间距变大, 刻痕浅, 纹变细。

电解刻蚀过程中, 电极表面析出的 H_2 对图纹的形成起决定作用。电化学刻蚀必须采用交流电。在交流电的负半周, 电极(铝合金板)为阴极, 发生析氢反应, 其电极反应为



同时, 在析出 H_2 的局部电极表面, pH 值升高, 在刻蚀剂的协同作用下, 阻挡层发生化学溶解, 当 H_2 沿着电极表面上升并离开时, 对阻挡层产生冲刷作用, 加速了阻挡层的溶解; 在交流电的正半周, 电极为阳极, 发生 Al 的电化学溶解, 电极反应为



在阻挡层优先溶解的区域, Al 阳极的溶解速度较快, 而铝溶解形成的 Al_2O_3 层是疏松、多孔的, 它对铝的进一步阳极溶解阻碍作用较小。这样, 经过一定时间的电解, 沿着 H_2 上升的轨迹, 就形成了沟槽。由于 H_2 的形成是随机的, 且其尺寸受各种因素(温度、电流密度、搅拌等)的影响, 所以沟槽的轨迹也是不规则的, 这就使得电解刻蚀的图纹各式各样, 形成随机图案。

H_2 气泡的大小、在电极表面的附着程度等对图纹有较大影响, 这种影响可以通过界面张力来分析。如图2所示, 附着在电极上的气泡受到三方面力的作用, 为保持 O 点的平衡, 需满足以下关系式:

$$\sigma_{gs} = \sigma_{gl} \cos \alpha + \sigma_{sl} \quad (4)$$

α 越小, H_2 越容易从电极表面脱附, 不易形成图纹; α 越大, H_2 越易附着, 气泡尺寸越大, 易形成较粗的图纹。据此可以解释电流密度对电解刻蚀图纹的影响规律。在其它条件不变的条件下, 改变电流密度(或电位), σ_{gs} 与 σ_{gl} 保

持不变, 根据电极过程理论^[10], σ_{sl} 随电位的变化如图 3 所示。当 $\varphi < \varphi^0$ 时, 随着电位的负移 ($J_{\sim}$ 增加), σ_{sl} 增大, 为保持上式平衡, 只有使 $\cos \alpha$ 减小, α 增大, 这就易形成较粗、深的图纹; 电位在 φ^0 附近时, 所得图纹最粗、最深; 当 $\varphi > \varphi^0$ 时, 随着电位的负移 ($J_{\sim}$ 增加), σ_{sl} 减小, α 亦减小, 所得图纹就细、浅。这与前面提到的电流密度对电解刻蚀的影响规律是相吻合的。

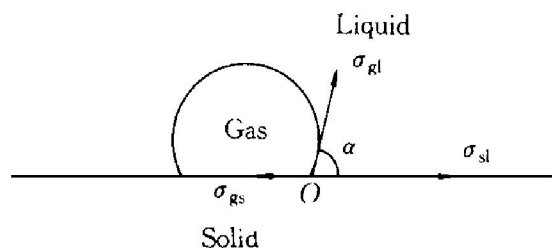


图 2 气体在电极表面上的吸附

Fig. 2 Adsorption model of gas on electrode surface

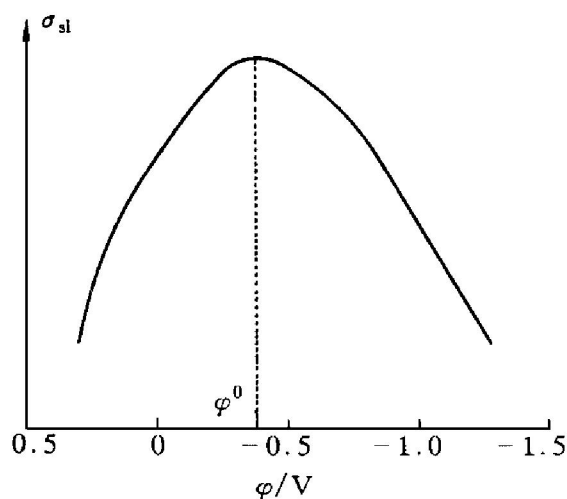


图 3 界面张力与电极电位的关系

Fig. 3 Relationship between electrode potential and interfacial tension

2.2 图纹的形貌

图 4 为经电化学刻蚀后再进一步阳极氧化 ($150 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$, $J_A = 1.5 \text{ A/dm}^2$, 20°C , $t = 30 \text{ min}$) 的铝合金表面的 SEM 像。图纹处(图 4(a))与平面处(图 4(b))相比, 氧化膜的网状结构比较突出, 表面孔隙密度大, 孔径较大。这样, 在随后的电解着色时, 图纹处沉积金属的量就比平面部分多。

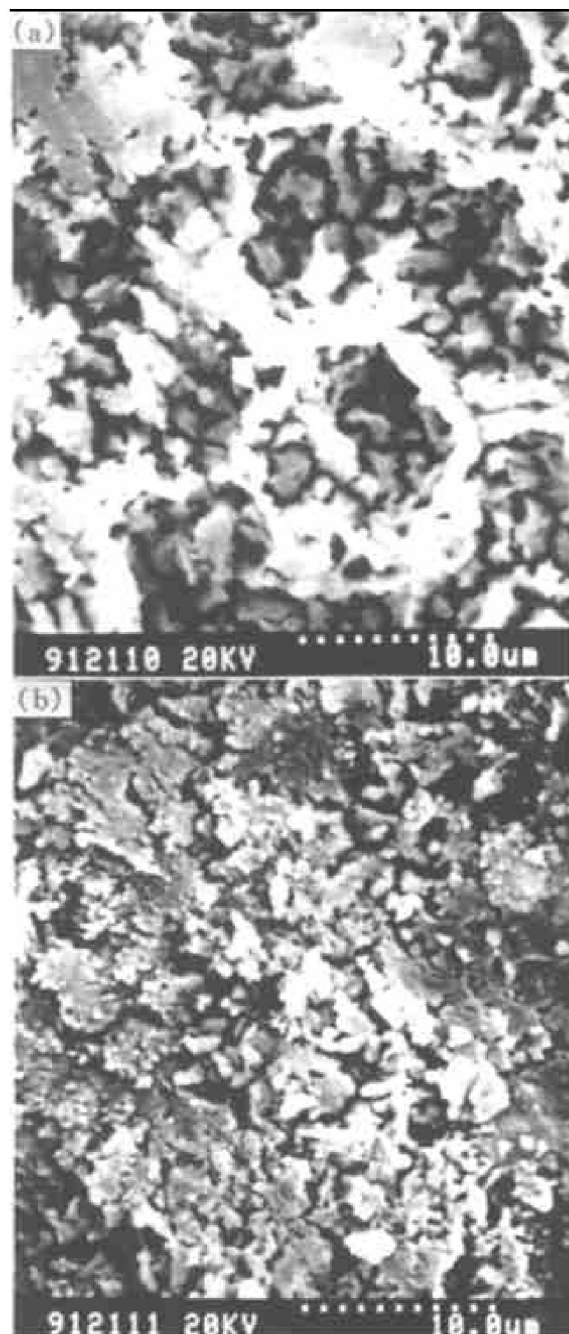


图 4 图纹电解刻蚀铝合金表面的 SEM 像

Fig. 4 SEM micrograph of aluminum alloy surface by electrolytic etching
(a) —Pattern graining; (b) —Plane

图 5 为上述试样断面的 SEM 像, 上面的白色部分为氧化膜。可以看出, 氧化膜的厚度是不均匀的, 电解刻蚀表面的图纹处, 氧化膜较厚, 刻蚀相对比较轻的图纹处, 氧化膜薄一些, 未刻蚀处氧化膜最薄。氧化膜越厚, 则在电解着色时沉积着色金属的量就越大。

表面与断面的 SEM 分析表明, 在电解刻蚀的图纹处, 由于沉积着色金属的量, 宏观上就表现出较深的色泽, 而刻蚀相对较轻的部

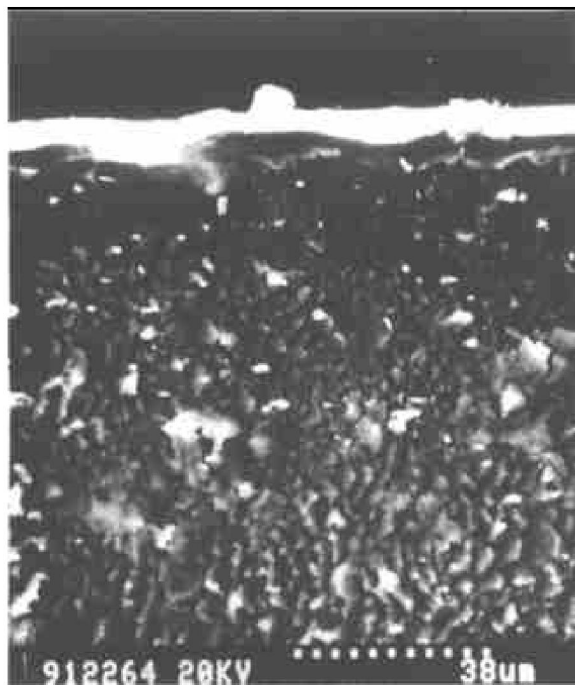


图5 图纹电解刻蚀铝合金断面的SEM像

Fig. 5 SEM micrograph of cross section of aluminum alloy by electrolytic etching

位呈现出较浅的色泽, 没有被刻蚀的部位色泽最浅, 从而使铝合金呈现出对比分明的彩色图案。

2.3 图纹表面的结构分析

由于XRD不能对同一试样的不同区域进行选择分析, 为确定电解刻蚀后图纹处与平面处表面成分结构的差异, 可将试样的一面进行电解刻蚀, 另一面则不处理, 然后对试样的正、反面分别进行XRD分析。这样, 电解刻蚀面(正面)的分析结果实际上包含了图纹与平面的综合信息。

XRD分析表明, 未图纹电解刻蚀(图6(b))与经图纹电解刻蚀(图6(a))的铝合金表面均由Al, α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 组成。但是, 图纹电解刻蚀后, α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 的衍射峰增强(在(b)中, α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 的衍射峰的相对强度分别为10.67%和19.02%; 在(a)中, 则分别为20.43%和29.72%), 说明这两种物质表面含量相对较高, 且主要集中在图纹处。此外, 图纹电解刻蚀后, 铝合金表面的Al在(200), (220)晶面发生择优取向, 表明电解刻蚀对表面Al的结晶结构有一定影响。

2.4 图纹表面的化学组成与化学状态

虽然经细聚焦的X射线光电子能谱仪可分析几十微米直径的微区面积, 但由于氧化铝不导电, 其荷电问题不易解决, 所以其对分析电解刻蚀样品仍不适应。为此, 我们仍采用与XRD分析同样的方法来进行XPS分析。

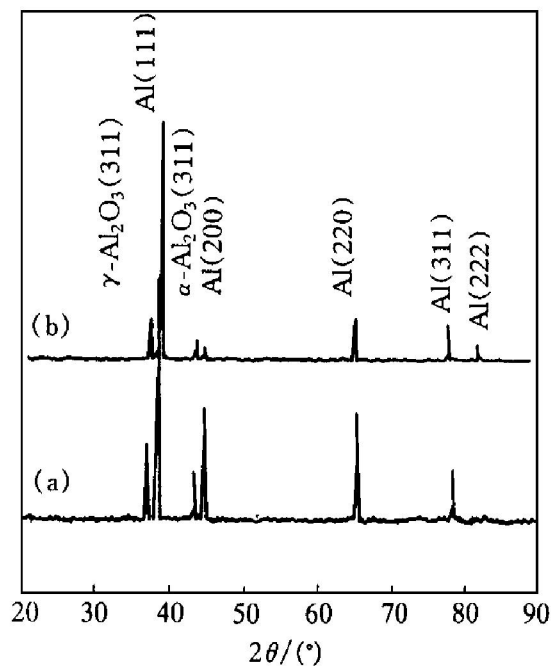


图6 电解刻蚀铝合金表面的XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of aluminum alloy by electrolytic etching (a) and no (b)

图7是经电解刻蚀后, 再阳极氧化试样的XPS分析结果。XPS分析表明(图7(a)), 不管是否经过电解刻蚀, 铝合金表面均由Al, O和C组成, 其中C系污染物。对经电解刻蚀、阳极氧化和电解着色处理的试样进行XPS分析, 其表面全谱图与图7(a)相似(图从略), 用 Ar^+ 溅射10 min, 20 min, 仍未检测到着色金属(原子吸收光谱分析表明, 着色膜中着色金属含量在 $0.2 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$), 说明着色金属是沉积在氧化膜微孔的中、底部, 这与文献[9]的报道是一致的。由 $\text{Al}2\text{p}$ 的高分辨XPS谱(图7(b))解析可知, 未经刻蚀的铝表面由Al和 Al_2O_3 组成, 经过电解刻蚀的铝合金表面仅为 Al_2O_3 。说明电解刻蚀的铝合金表面的 Al_2O_3 除主要集中在图纹处外, 未形成图纹的部分亦形成极薄的氧化膜, 将铝表面完全覆盖。

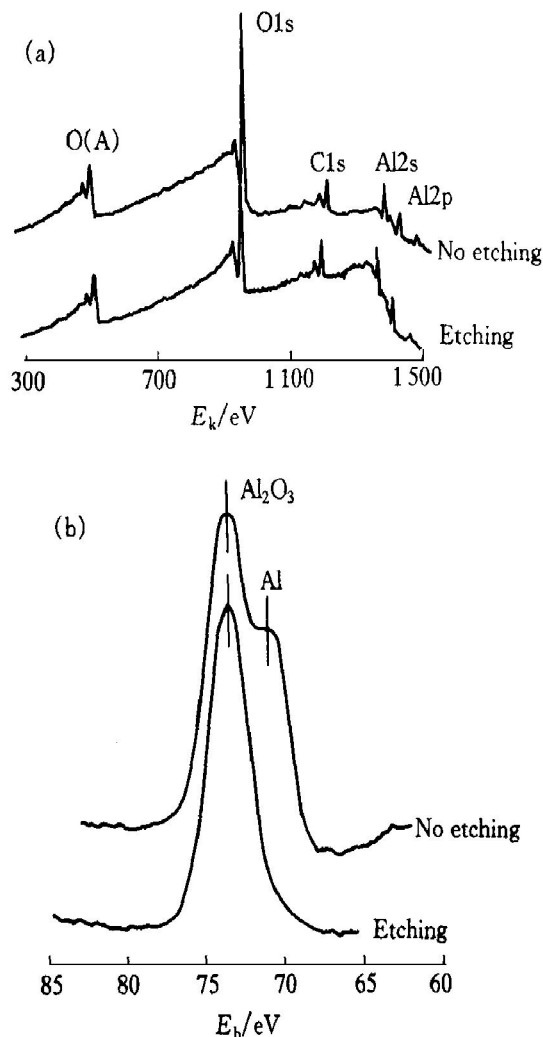


图 7 铝合金表面的 XPS 全谱图(a)和 Al₂p 的高分辨 XPS 谱(b)

Fig. 7 Typical XPS spectrogram (a) and high resolution XPS spectra of Al₂p (b) in aluminum alloy surface

3 结论

(1) 通过电解刻蚀,可在铝合金表面形成图纹。电解刻蚀液是由能够形成阻挡层的成分和对阻挡层起溶解作用的成分组成,电解液的组成及工艺条件对图纹的粗细、深浅等影响的

实质是影响氢气在电极上的滞留时间的长短及气泡尺寸的大小。

(2) 电解刻蚀图纹化表面的形貌与结构同未刻蚀表面有较大差别。在图纹处,氧化铝含量高,氧化膜孔隙密度、孔径及其厚度都较大,电解着色时容易沉积较大量的着色金属,宏观上就呈现出较深的色泽,从而使铝合金具有多彩的装饰性。

REFERENCES

- 1 Kawahashi S. J Surface Finish Soc Japan, 1992, 43 (11): 1032.
- 2 Li L C(李陵川) and Zhang W Q(张文奇). Materials Protection(材料保护), 1991, 24(7): 13.
- 3 An M Z(安茂忠), Zhang J S(张景双) and Yang Z L(杨哲龙). Electroplating & Pollution Control (电镀与环保), 1996, 16(4): 6.
- 4 An M Z(安茂忠), Zhao L C(赵连城) and Tu Z M(屠振密). Light Alloy Fabrication Technology (轻合金加工技术), 1998, 26(8): 40.
- 5 Paternarakis G and Moussoutzanis K. Electrochimica Acta, 1995, 40(6): 699.
- 6 Shawaqfeh A T and Baltus R E. J Electrochem Soc, 1998, 145(8): 2699.
- 7 Palibroda E, Lupsan A and Savos M. Thin Solid Films, 1995, 256(1/2): 101.
- 8 Bai X D(白新德), Qiu Q L(邱钦伦) and Gan D W(甘东文). J Tsinghua University(清华大学学报), 1997, 37(5): 5.
- 9 Shaffi M F and Elebiary N N. Metal Finishing, 1990, 88(5): 29.
- 10 Wu H Q(吴浩青) and Li Y F(李永舫). Electrochemical Kinetics(电化学动力学). Beijing: China Higher Education Press, 1998: 19~ 21.

Process and mechanism of formed pattern graining by electrolytic etching on surface of aluminum alloy

An Maozhong, Zhao Liancheng, Tu Zhenmi

Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Abstract: Aluminum alloy can be colorfully decorated by electrolytic etched pattern graining following anodic oxidization and electrolytic coloring. Pattern graining formed during electrolytic etching is affected by produced hydrogen in electrolytic process. While the size of hydrogen bubbles increased, ditches becomes deeper and wider. XRD and XPS analysis show that oxide film in the type of α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 is formed on the ditches in pattern graining surface. After further anodic oxidization, pore density and size of porous anodic oxide film on the ditches are larger than other surface, which makes it possible to deposit more metal during electrolytic coloring and makes aluminum alloy show a colorful appearance.

Key words: aluminum alloys; electrolytic etching; pattern graining; electrolytic mechanism

(编辑 袁赛前)