

## 鋁合金表面處理技術發展動向（二）

金屬中心 ITIS 計畫 劉文海

出版日期：2011.08.01

### (5) 硬質皮膜

陽極氧化皮膜的硬度會因為孔的形狀而改變，以硫酸皮膜來說，皮膜在生長的同時也會被硫酸溶解，因此電解液的溫度愈高，其溶解量也會愈多。當皮膜成長而孔洞被溶解的時候，就會發生如圖 5 所示的狀態在皮膜表層側其孔壁會變薄，結果皮膜就變得軟質化了。因此，如表 2 所示，透過電解液溫度的降低來抑制溶解就可以增加皮膜的硬度。一般而言，以 5℃ 左右的硫酸陽極氧化處理的皮膜稱為硬陽極氧化處理，使用在需要皮膜硬度或耐磨耗性的齒輪、聯結器（coupler）、引擎活塞等需要耐磨耗性的用途。

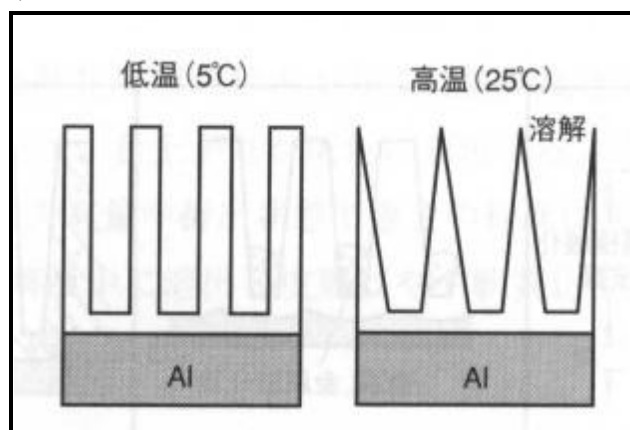


圖 5 鋁材陽極氧化溫度與孔壁變化

資料來源：「現場で生かす金属材料シリーズ—アルミニウム」，2007

表 2 硬質皮膜的處理溫度與皮膜硬度之關係

處理浴溫度 (°C)	0	5	10	20	30
皮膜硬度 Hv	450	440	380	290	210

（條件）Al200、15vol%硫酸、5A/dm<sup>2</sup>、18min

資料來源：「現場で生かす金属材料シリーズ—アルミニウム」，2007

硬膜性陽極處理其硬度可達 HV500 以上，膜厚為 30 $\mu$  至 50 $\mu$ ，具有極為優良的耐 摩擦性及耐腐蝕性，而其毛細孔孔徑極小，具有某種程度之不沾黏特性，所以在工業上的用途極為廣泛，從滾筒、模具、軌道、汽缸到鍋具等民生用品之應用都可發揮其耐摩擦及不沾黏的特性。此硬膜陽極處理層的硬度足以媲美金鋼鑽之表面硬度，尤其是應用於機械零件時，其微小的毛細孔可使潤滑油脂滲入其內，更提升其潤滑度。

#### (6) 皮膜的機能性應用

陽極氧化皮膜的機能性應用主要係針對孔的應用開發方面，例如孔的親水性、潤滑性或對光觸媒物質的固定等應用。此外還有利用孔的規則性，在孔內析出碳或金屬之後，再將氧化膜溶解除去以獲得奈米結構體的應用等，未來想必還會有越來越新的應用嘗試。

### 三.化成處理

化成處理係針對鋁素材的防蝕或是塗裝、膠合時的打底處理而進行，其代表性的處理就是鉻酸鹽處理，用於許多的塗裝製品。近年來，由於歐洲的有害物質法規限制，已經進展到無鉻處理的研究。

#### (1) 鉻酸鹽處理

鉻酸鹽處理大多應用於各種鋁製品的打底處理，鉻酸鹽處理有鉻酸鉻酸鹽和磷酸鉻酸鹽兩種，其皮膜組成如圖 6 所示，前者主要是鉻酸水合物，而後者則是磷酸鉻。鉻酸鉻酸鹽由於其皮膜內含有 6 價鉻，因此已經不能再使用，而另一種的磷酸鉻酸鹽的防蝕主體則是 3 價鉻離子。

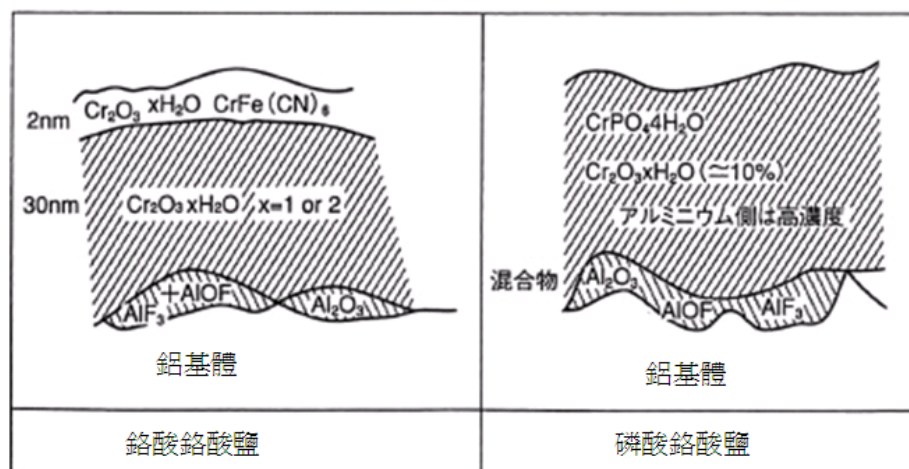


圖 6 鋁材鉻酸鹽處理皮膜之組成

資料來源：「現場で生かす金属材料シリーズアルミニウム」, 2007

## (2) 其他的化成處理

磷酸鋅處理主要是在汽車車體板金用鋼板的處理，不過近年來由於鋁車體的採用，因此已經變成兩者同時處理了。但鋼板與鋁的皮膜形態大不相同，相對於前者的緻密，後者則是粗糙羽毛狀的形態。鋁與鋼板比起來由於其反應性低，因此須在處理液中添加少量氟離子以便兩者可以同時處理。另外，由於鋁離子若是在藥液中累積的話就會抑制反應的進行，因此需要添加錯離子使之形成淤泥以便沈澱除去。

鋁材的典型化成處理是勃姆石（boehmite）處理，所謂勃姆石處理係將中性至鹼性的離子交換水加熱至  $80^\circ\text{C}$  以上，然後將鋁材浸漬其中而形成稱為勃姆石（ $\text{AlOOH}$ ）的水合氧化皮膜的處理。而由於處理液中的矽酸鹽等會抑制反應，因此必須使用離子交換水。另外，為了調整 pH 值也可以添加三乙醇胺。至於其皮膜則是呈現羽毛狀的表面形態，而且截面是雙層構造，由下層具阻障性的皮膜和上層的羽毛狀皮膜所組成，因而可以得到比較好的耐蝕性和塗裝附著性。

## (3) 無鉻處理

歐洲的 RoHS 指令自 2006 年 7 月起開始實施，限制電機、電子製品含有 6 價

鉻。另外在汽車材料方面，ELV 指令對於含有有害物質的限制也進入了準備階段。日本雖然沒有近似歐洲的法規制度，但對於輸往歐洲的製品也已經採取對策，而且稱為綠色採購的自主規範正以大型製造廠為中心推行中。在鋁的化成處理方面，雖然已經改採 3 價鉻的磷酸鉻酸鹽，但磷酸鉻酸鹽的處理液中還是含有 6 價鉻，由於其化成處理排水等問題，因此迫切期望能轉換成完全的無鉻處理。

無鉻處理已經有表 3 所示的鋇系和鈦系化成處理，以及有機系底漆（為了提升塗膜的附著性或耐蝕性而用於底塗的環氧系、聚酯系等有機塗料）和陽極氧化處理等的研發，例如飲料罐體的鋇系處理在老早以前就已經實用化，而且在家電和建材上也有一部份的實用化例子，不過要說能夠滿足廣泛用途的要求特性及低成本的處理方法則還有待開發。

表 3 一般的無鉻化成處理

反應型	磷酸鋇系 $Zr_3(PO_4)_4$ 磷酸鈦系 $Ti_3(PO_4)_4$
塗佈型	鋇／有機酸系 鈦／有機酸系 樹脂系

資料來源：「現場で生かす金属材料シリーズ—アルミニウム」，2007

#### 四.塗裝

在實施了上述的打底處理之後，接著就是進行塗裝處理，而塗裝材具有廣泛的用途。一般來說板材大多是將鋁捲於連續處理生產線上經脫脂和打底處理之後進行塗裝。塗料的種類有廣泛的範圍可以選用，除了裝飾性之外，還有耐蝕性、親水性、散熱性、電磁波遮護性等高機能塗料可以使用，可以依據用途作選擇。

##### (1) 塗裝的前處理

前處理與打底處理的好壞左右著塗裝品的性質，而一般的前處理是將完成脫脂處理的鋁材進行磷酸鉻酸鹽化成處理以作為打底處理。打底處理若是作得不完全的話，則塗膜的附著性和耐蝕性經常會降低，以窗框為代表的建材，一直是採用前述的陽極氧化處理作為打底處理。

## (2) 塗裝方法

以彩色鋁為代表的板材塗裝生產線由於鋁捲從脫脂到打底處理及塗裝都是連續處理，因此是以滾輪塗佈機（roll coater）進行塗裝。滾輪塗佈機是將附著在塗裝橡膠滾輪上的塗料一邊轉印在板上一邊進行塗裝的方式，因此可以高速處理（對盤捲狀板材以比較高速進行塗佈塗料的方法，一般是讓附著有塗料的金屬滾輪往與板材輸送方向相反的方向旋轉，而將一定厚度的塗料一邊轉印一邊塗佈上去）。而像鋁輪圈之類的單一物品，則是進行噴霧塗裝或是粉體塗裝。粉體塗裝是在物品和塗料粉末之間施加電壓，是一種遍鍍性高，而且可以降低塗料損失的塗裝方法，汽車車體等場合即是進行在液體塗料和物品之間施加數萬伏特高電壓的靜電塗裝。

## (3) 電著塗裝

至於鋁建材中的窗框類和外壁材則是進行電著塗裝，其打底處理採用陽極氧化處理，透過在前述的孔中充填塗料而大幅提升塗膜的附著性和耐蝕性。而電著塗裝即是將物品浸漬在塗料中然後通電，讓塗料不溶化而在孔中及表面析出的一種塗裝方法。（對塗料中的被塗物和對電極通以直流電流，讓塗料電析出在被塗物上，有負離子電著塗料和正離子電著塗料兩種，目前以被塗物為負極的正離子電著塗料是主流）

## 五.電鍍

鋁材料的電鍍製品種類並不多，其理由就如同前面所講的，是因為鋁是離子化傾向大的金屬，在電鍍液中容易優先發生溶解反應，因此能形成均勻鍍膜的條件有限，而且容易因氧化膜而導致附著性下降。另外，Cu、Ni 等電鍍金屬的離子化傾向小，在屋外等比較強的腐蝕環境下，位在電鍍膜缺陷部位上的鋁和電鍍金屬之間會形成電池，因而有時會增加腐蝕之故。

電鍍製品的代表性例子首推用於電腦硬碟的基板，為了進行均勻的電鍍，其打底調整係採取析出 Zn 的鋅酸鹽處理，這項處理將已經析出的 Zn 以硝酸溶解，然後透過再度析出來得到微細的 Zn 析出膜，如此即可以提高後續進行的 Ni-P 無電解電鍍膜的均勻性。硬碟基板在 Ni-P 鍍膜形成之後，進行研磨平滑化，然後真空蒸鍍 Co-Ni 等磁性膜而完成製品。其他電鍍製品還有真空機器用閥、攜帶式 3C 殼

體、化妝品蓋、商標等，不過都是使用在屋內溫和的環境。

## 六.結語

鋁在素材狀態下就具有實用的耐蝕性，未經表面處理即使用的例子也頗多，不過若經過鉻酸系的化成處理或陽極氧化處理、塗裝等表面處理，則建材等屋外製品也可以得到充分的耐久性。此外，表面處理也用於賦予色彩和光澤等裝飾性，以及電磁波遮蔽性、散熱性等特殊機能。在進行表面處理的時候，首先必需充分理解鋁的化學性質，同時對板或擠型等素材形狀、合金種類、表面加工狀態、要求機能、外觀、成本等作綜合評估，以選擇符合要求的最佳表面處理來實施於製品上。