

鋁在鹽酸中的陽極處理

王文雄 黃秉鈞 顏景堂

臺灣大學機械工程研究所

摘 要

本文以1100鋁片在稀鹽酸中進行陽極處理(Anodizing)，使鋁片表面形成黑色膜層。改變下列五種因素：(一)電流密度，(二)時間，(三)電壓，(四)電解液溫度，(五)電解液濃度，研究其對於黑色膜層的硬度、厚度、腐蝕率及吸收率等各種性質的影響，並以電子顯微鏡觀察膜層表面的形狀。

結果顯示此黑色表面為一粗糙的多孔性膜層，硬度比原有狀態為低。電流密度愈大，處理時間愈長者，膜層的厚度、吸收率及腐蝕率愈大，硬度則愈低。電解液濃度愈高者，膜厚愈小；而在3.5%時，腐蝕率最小，吸收率及硬度最高。電解液溫度在14°C時可得最大膜厚及最小腐蝕率，20°C時吸收率及硬度最高。電壓在9伏特以上時，對膜層性質影響極小。本研究所得適用於太陽能吸收板之最佳陽極處理條件為：3.5%稀鹽酸，溫度20°C，交流電壓9伏特，電流密度10A/dm²，時間6分鐘。此外，封孔處理可提高硬度，降低腐蝕率，但同時亦使膜層的黑色減褪，吸收率大為降低。

ANODIZING OF ALUMINUM IN HYDROCHLORIC ACID

W. H. Wang, B. J. Huang and C. T. Yen

Department of Mechanical Engineering

National Taiwan University

ABSTRACT

Anodizing of aluminum in hydrochloric acid converts the surface of aluminum to a porous black coating. This paper presents how the properties of the coating are affected by the following factors: (1) temperature of electrolyte (hydrochloric acid), (2) concentration of electrolyte, (3) voltage applied, (4) electric current density, (5) time duration of anodizing. The properties of the coating measured are thickness, microhardness, absorptance and corrosion rate. The results are as follows:

- (1) The conditions of electrolyte at which maximum hardness and absorptance can be obtained are 20°C and 3.5% HCl.
- (2) The temperature at which maximum thickness and minimum corrosion rate can be obtained is 14°C.
- (3) Thickness decreases with increasing concentration of electrolyte. The concentration at which minimum corrosion rate can be obtained is 3.5% HCl.

- (4) Hardness decreases, while the other three properties increase with increasing time duration and current density.
- (5) The properties of the coating are not obviously affected by the voltage applied.
- (6) The optimum conditions selected from this experiment are: electrolyte 3.5% HCl; temperature 20°C; current density 10 amp/sq. dm; AC voltage 9 and time duration 6 minutes.
- (7) Hardness and corrosion resistance can be improved by sealing process, but the color of the coating turns to grey and thus the absorptance decreases at the same time.

一、緒 言

鋁合金施行陽極處理的主要目的有二：(一)保護作用，(二)裝飾作用。

純鋁及鋁合金，在大氣中極易氧化，而使表面生成一層氧化鋁，阻止內部之鋁再受外界大氣之作用。換言之，此氧化膜具有保護作用。但是在大氣中所生成的氧化膜甚薄，約僅0.01至0.05 μ ，仍然易受侵蝕、刮傷及磨損，而逐漸失去保護作用。

陽極處理可加速此膜層的生長，並以電流密度及時間來控制氧化膜的厚度，使其對外界具有更適當的抵抗。最初的陽極處理法為 Bengough 及 Stuart 氏所創始，用 3% 鉻酸為電解液，液溫約 38°C，電壓40伏特，電流密度1~3 Amp/ft²，處理30~60分鐘，生成 1.3~2.5 μ 的膜層，可用作飛機部份品上塗油漆的底層。最近用 Alumilite 法，以 15~25% 硫酸為電解液，液溫約13~26°C，電流密度 0.8~2.5 Amp/dm²，時間20~60分鐘，可生成極硬的無色或半透明氧化層，耐蝕性及耐磨性都很高。也可加以染色及封孔處理，作為裝飾。此外，用 2~10% 草酸 (Oxalic Acid) 作電解液，也可以得到類似的氧化層。⁽¹⁾

本文以鹽酸為電解液進行陽極處理，使用較高的電流密度 (5Amp/dm² 以上)，可在鋁片表面生成深黑色的膜層。因為這是一種廉價的處理方法，若能適當控制各種處理條件，改善膜層的性質，將可望使用於太陽能吸收板。

關於能源問題，太陽能已被公認將成為未來的重要能源。但如何有效率地吸收太陽能並加以應用，仍存在許多問題。雖然現在已經發展出許多直接能量轉換技術，證實了太陽能應用的可行

性，但因成本過高，始終無法與傳統的燃料能源競爭。

就平板型太陽能收集器而言，一般均採管板式 (Tube-in Sheet Type)，其主要構造係以金屬管附著於金屬板上，向陽光之表面塗上一層黑色體以吸收太陽輻射能，太陽輻射能被黑色表面吸收後，經金屬板傳導至金屬管中之流動流體，以使能量能夠轉用。(如圖 1)

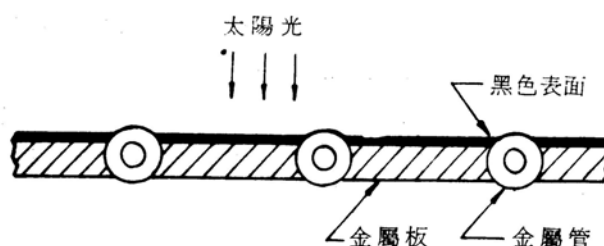


圖 1 管板式太陽能吸收器構造

為提高效率起見，通常金屬板以銅製成，所以成本較高。因鋁亦是熱的良導體，且其價格比銅便宜許多，故以鋁取代銅應是可行而且有利的辦法。

此外，平板型太陽能吸收器尚存在一不易解決的問題，就是如何在平板上形成黑色的覆層。常用的方法是將黑色染料如石墨細粉拌合膠著劑 (Binder) 塗在清潔的金屬板上，最簡單的甚至僅塗以柏油而已。此種覆層的形成，在巨大的金屬板上極難進行，而且處理之前表面若未完全洗淨或有局部雜質污染，均使覆層難以附著，或附著後容易剝落。另一值得注意的是，黑色粉粒與膠著劑均為絕熱性良好的物質，熱阻較高，使吸收器的效率降低，改進的方法是將此覆層的厚度減小。但是極薄層的表面處理技術複雜而且不經濟，若此法改良太陽能吸收板便違反了太陽能應

用的原則——經濟。

今以鋁片在稀鹽酸中進行陽極處理，可以直接在表面形成黑色薄膜，省去了染色程序，使成本更為降低。本文的研究目的，是在陽極處理過程中，將電解液的溫度及濃度、所加的電壓及電流密度與處理的時間等各種條件予以改變，求得這些條件對氧化層各項性質的影響，而後選擇一最適當的方法，製造性質最佳的薄膜。

二、實驗原理

鋁合金的陽極處理，是以鋁合金置於陽極，適當材料置於陰極，同浸入電解液中，通以電流，經充份時間後，陽極的氧化反應使鋁合金表面生成一層氧化層的處理方法。

氧化層之能否溶於電解液中，直接影響其生長形態。設若此氧化層極難或根本不溶於電解液中，則僅能在鋁面生成一層甚薄的障層(Barrier Layer)，不足用以保護鋁材，其厚度與電壓成正比，膜厚 $\cdot f = \text{電壓} V \times K$ ，其中 K 為常數，因電解液而不同。若氧化層之溶解速率比障層生長速率為快，則無法形成障層。當溶解速率介於上述二者之間時，障層達到極限厚度之後，其溶解並非全面性的，而是呈微孔狀溶解，在每平方吋內形成數千甚至數萬個細孔，是為多孔性氧化層可在孔與孔間繼續生長。(如圖2)⁽²⁾⁽³⁾

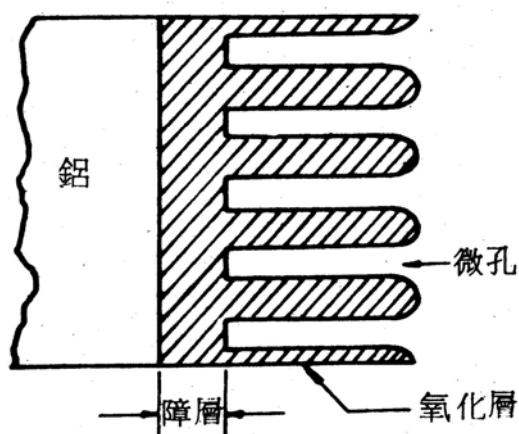


圖2 多孔性氧化膜的生成

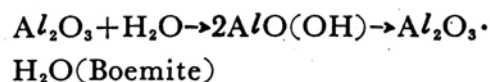
陽極處理所生成的多孔性氧化層，孔徑約 $100 \sim 250 \text{Å}$ ，孔與孔間的膜壁約 $100 \sim 200 \text{Å}$ ，而孔的長度（或氧化膜的厚度）可達孔徑的 $5000 \sim 25000$ 倍。⁽⁵⁾

本文是以 $2 \sim 5\%$ 稀鹽酸作電解液，鋁板與鉛板分置兩極，通以交流電，電流密度約 $3 \sim 25 \text{Amp/dm}^2$ ，可在鋁片表面生成黑色膜層。此黑色膜層可溶於鹽酸中，故為多孔性膜層，可由電子顯微鏡檢視證實。膜層的溶解速率隨電解液溫度之升高而增快，因此在較高溫時需要較大的電流密度才足以形成多孔性膜層。其他如電解液濃度、電壓、處理時間等因素亦皆影響膜層的生成，本文旨在探討諸項因素對膜層性質的影響。

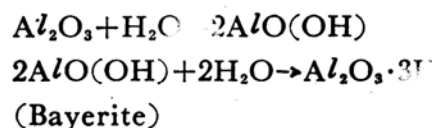
陽極處理之後，為了避免灰塵侵入微孔內造成污染，一般均施以封孔(Sealing)處理，用沸水或蒸汽，使氧化鋁與水作用，生成水合物（帶結晶水的氧化鋁），體積膨脹而將微孔堵塞。

氧化鋁與水作用分高溫（ 80°C 以上）及低溫（ 80°C 以下）二者，其化學反應式如下：⁽⁴⁾

高溫（ 80°C 以上）反應



低溫（ 80°C 以下）反應



三、實驗步驟

1 電解液的配置

將工業用鹽酸（濃度 37.38% ，比重 1.19 ）以蒸餾水稀釋至所需之濃度（ $2 \sim 5\%$ ）。此比例混合的鹽酸濃度未必準確，故另以酸鹼滴定法加以修正。

2 試片的預備、去脂及清洗

試片採用臺灣鋁業公司所生產的1100鋁片，厚度 0.3mm 。

如圖3，將鋁片裁剪成 $10.5 \times 7\text{cm}$ 大小，邊緣以透明膠帶覆蓋大約 0.4cm 的寬度，上方留 1cm 寬度以供夾持用。膠帶所包圍的長方形面積為 50cm^2 （ $8 \times 6.25\text{cm}$ ），用以計算電流密度（ Amp/dm^2 ）。試片反面亦以塑膠布覆蓋絕緣。然後按下述步驟將鋁片表面洗淨：

(一)在常溫 1.5% NaOH 溶液中浸漬 20 秒鐘去脂。

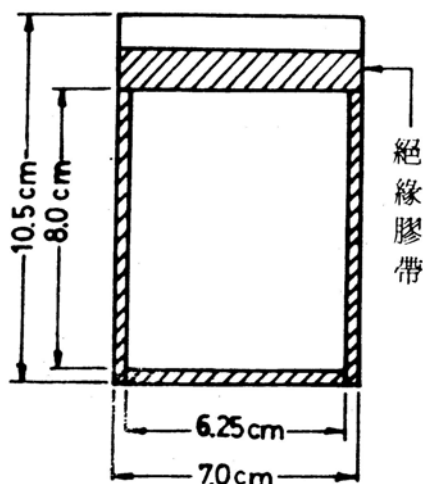


圖 3 試片尺寸

- (二)以流動清水沖洗30秒鐘。
- (三)在常溫 3% HNO_3 及 1% $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合溶液中浸漬30秒鐘，將殘餘的 NaOH 中和。
- (四)以流動清水沖洗5秒鐘以上，然後浸於水中待用。

3 陽極處理槽 (圖 4)

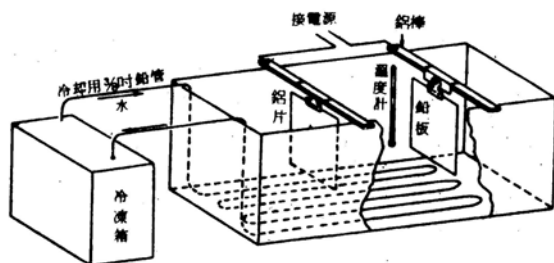


圖 4 陽極處理槽

PVC 塑膠槽 (寬35 cm，長 95 cm，高 24cm，厚度 4 mm) 內盛稀鹽酸電解液，槽上架二根鋁棒，棒上設置鋼夾，用以夾持極板 (鋁片及鉛板)。由外界輸入 110 伏特電源，經一無段變壓器，通過鋁棒及鋼夾，供應陽極處理所需之電壓，鋁棒可在槽上移動，調整兩極板間的距離，可改變其間之電阻，藉以調節電流及電壓，電流及電壓可從線路圖 (圖 5) 中的伏特計及安培計直接讀取。槽壁設置一溫度計，實驗進行中隨時注意控制電解液之溫度

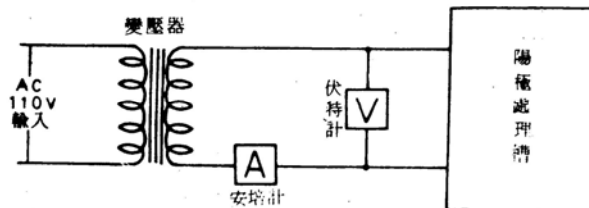


圖 5 陽極處理電源及線路圖

，控制的方法是水冷式的，槽底以 $\frac{3}{8}$ " 鉛管盤繞，通入一冷凍箱，以泵將低溫清水通入鉛管，吸收通電時所產生的熱量，防止電解液溫度升高，而維持恒定溫度。

4 陽極處理過程

首先調節電解液溫度，以泵將冷凍箱內的低溫清水輸送通過盤繞在陽極處理槽內的鉛管，可使電解液的溫度降低，並且控制在所需的溫度附近 (本實驗使用 5, 14, 20, 30°C 來作比較)。

其次計算陽極處理所需的電流大小，以所需之電流密度 (Amp/dm^2) 乘以試片之導電面積 (50cm^2 或 0.5dm^2) 即得。

每次變換電流大小時，都先以一預備試片置於槽內通電，觀察安培計與伏特計的讀數是否符合所需的大小，若不符合，則可移動極板位置，改變其間的距離 (亦即改變其電阻) 並調整變壓器的輸出電壓，使電流及電壓均符合所需之值。此步驟完成後，才換裝新試片正式開始作陽極處理。

本實驗係就電解液溫度、電解液濃度、電流密度、電壓及處理時間等因素之變化，觀察其對膜層性質的影響。各種處理條件如表 1 所示。

到達所需之通電時間後，將電源切斷，取出試片，以流動清水沖洗一小時，烘乾、撕下絕緣膠帶後，置於乾燥瓶內。

將處理過之試片剪為兩半，其中一半施以封孔處理，置於加蓋之燒杯內以沸騰的蒸餾水處理 40 分鐘以封其孔。封孔過程中須避免試片之重疊。

表1 陽極處理條件

鹽酸重量百分濃度 (%)	交流電壓 (伏特)	電 流 密 度 (安培/平方公寸)	時 間 (分鐘)	溫 度 (°C)	溫度因素
3.5	9	5 10 15 20	1.5 3 4.5 6	5	
3.5	9	3 5 10 15 20	1.5 3 4.5 6	14	
3.5	9	10 15 20 25	1.5 3 4.5 6	30	
2.0 3.5 5.0	9	5 10 15 20	1.5 3 4.5 6	20	
濃 度 因 素 電壓因素 電 流 因 素 時 間 因 素					
3.5	1.8-21	5	6	20	

5 膜層各項性質的測定

(一)顯微硬度 (Hv)

用顯微硬度計(Lepel Micro-Vickers Hardness Tester) 以100克配重測量膜層的硬度 Hv, 每片測三點取其平均值。

(二)膜層厚度

自試片靠邊緣處剪下小片, 嵌裝(Mounting)並研磨後, 用金相顯微鏡觀察鋁片之側面, 並以有刻度的目鏡測量膜層的厚度。

(三)吸收率 (absorptance, α , A)

用 INTEC 吸收儀 (Model 2150/2164) 先測得試片的反射率 (Reflectance R), 則

$$\text{吸收率 } \alpha = 1 - R$$

(四)耐蝕性

將試片剪成一寸見方大小, 充份乾燥後以精密天秤 (瑞士 Mettler H15 型, 可測至 0.1 mg) 稱其重量, 此為腐蝕前重量。以 5% 食鹽水溶液為腐蝕液, 做交互浸露腐蝕, 間隔約為二十四小時, 腐蝕期間為三十天, 三十天後將試片取出, 以清水沖淨, 檢視腐蝕情況。用針將白色腐蝕產物挑除, 清洗刷淨並烘乾後, 再以精密天秤 稱其重量, 是為腐蝕後重量。由下式計算腐蝕率 (

Rmdd, 即 $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$)⁽⁶⁾

$$\text{Rmdd} = 1000 \times \frac{W_o - W_f}{AT}$$

式中 W_o 為腐蝕前重量 (克), W_f 為腐蝕後重量 (克), A 為試片面積 (dm^2), T 為腐蝕時間 (天)。

(五)表面檢視

以穿透式 (TEM) 及掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察膜層表面形狀。

6. Alumilite 陽極處理法

以10%硫酸為電解液, 溫度 30°C , 交流電壓12伏特, 電流密度 $1\text{Amp}/\text{dm}^2$, 處理30分鐘。測量其各種性質, 以與鹽酸法所得之結果比較。

四、結果與討論

1 組織與成份

試片在鹽酸中作陽極處理, 當電流密度够大時, 可在表面生成黑色的膜層。

以電子顯微鏡觀察此黑色膜層, 知其為多孔性 (Porous) 組織, 而且非常粗糙 (如圖 6 ~ 7)。換言之, 此物可溶於鹽酸, 而且溶解速率甚快, 故須較高的電流密度 ($5\text{Amp}/\text{dm}^2$ 以上), 才足以生成膜層。

一般 Alumilite 法 (以硫酸為電解液)

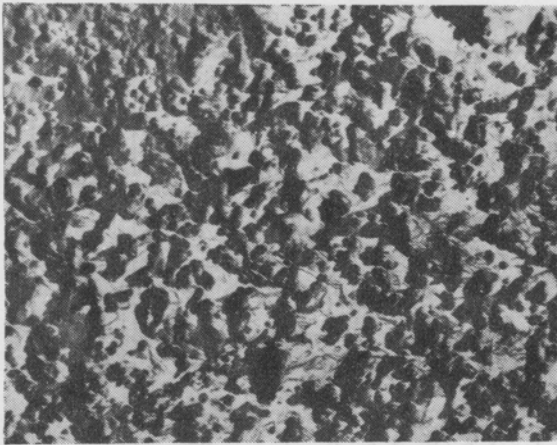


圖6 陽極處理條件 3.5% HCl, 30°C, 10A/dm² × 6Min, AC9V. 所得之膜層表面形狀 (TEM Replica 20,000X)

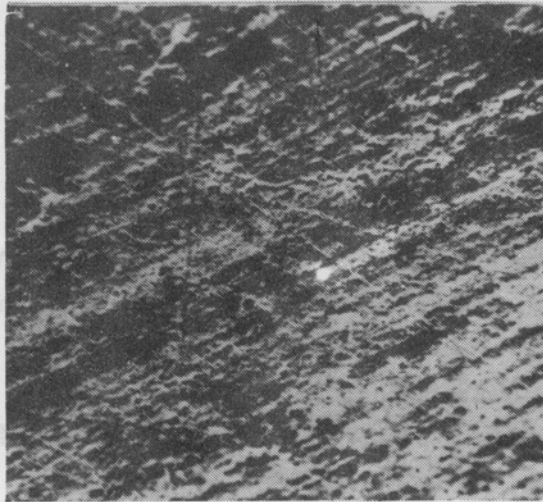


圖7 陽極處理條件 3.5% HCl, 30°C, 15A/dm² × 6Min., AC9V. 所得之膜層表面形狀 (SEM 290X)

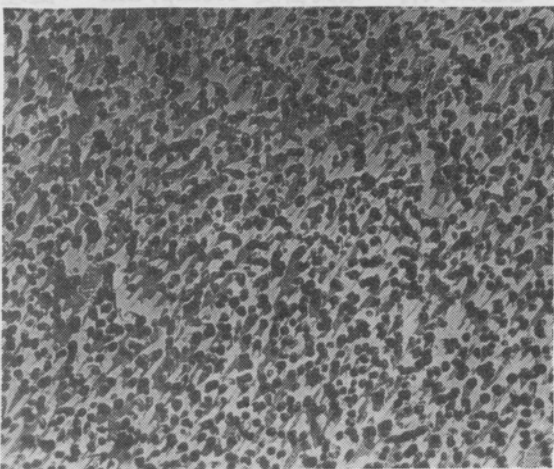


圖8 陽極處理條件 10% H₂SO₄, 30°C, AC12V, 1A/dm² × 30Min. 所得之氧化膜表面形狀 (TEM Replica 20,000X)

使用 1A/dm² 的電流密度，時間則較長 (30~60分鐘)。所生成的氧化層比較均勻、緻密，膜中微孔極細小。(如圖8)

鹽酸法所生的黑色膜層，經成份分析得知所含元素以鋁、氧二者為主，另外有極微量的鉛、矽、硫、氯等，此等微量元素可能是鋁片原有的雜質，或是電解液所含的離子滲入微孔所致。

又試片經封孔處理後，表面的黑色減褪，成為灰白色，並有白色粉末，可能是氧化鋁 (Al₂O₃)，成份分析又顯示封孔後含氧量較封孔前為高。

關於反應機構與顏色變黑的原因，據推測可能是鋁片在稀鹽酸中起電化學反應，生成鋁的錯鹽 $Al(OH)_xCl_y$ ，其配位結合的 OH⁻ 離子可吸收能量而在鋁離子的空電子軌道內振動，成為有利的激勵狀態，當外界照射的可見光大部份被錯鹽吸收時表面即呈黑色。經沸水封孔後，錯鹽轉變為較安定的白色氧化鋁水合物，故黑色減褪。錯鹽的化學式必須作精確的元素定量分析後才能決定。

經各種不同的處理條件所得的試片，其表面轉為黑色的情況如圖9~15所示，封孔後因形成白色的氧化鋁水合物，故使試片轉為灰白色，尤以高電流密度者 (15A/dm² 以上) 更為顯著，而溫度 14~20°C，濃度 3.5%，電流密度 5~10Amp/dm² 者在封孔後仍能維

電流密度 (A/dm²)	時間 (分)				
		1 1/2	3	4 1/2	6
5	未封孔	黑	黑	黑	黑
	封孔	灰	灰	灰	灰
10	未封孔	黑	黑	黑	黑
	封孔	灰	灰	灰	灰
15	未封孔	黑	黑	黑	黑
	封孔	灰	灰	灰	灰
20	未封孔	黑	黑	黑	黑
	封孔	灰	灰	灰	灰

圖9 3.5% HCl, 5°C, AC 9V之陽極處理條件下，電流密度及處理時間對試片表面變黑程度的影響。

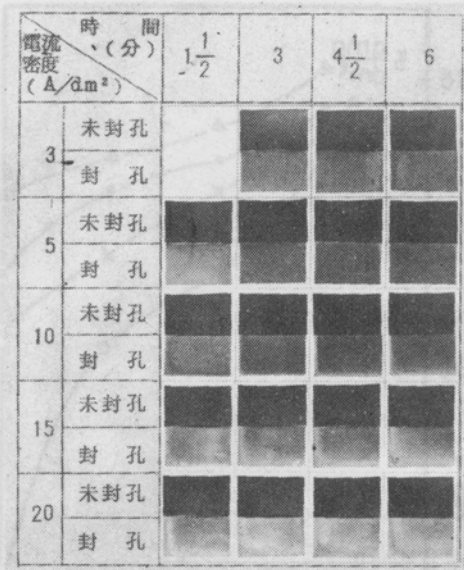


圖10 3.5% HCl , 14°C , AC9V 之陽極處理條件下，電流密度及處理時間對試片表面變黑程度的影響。

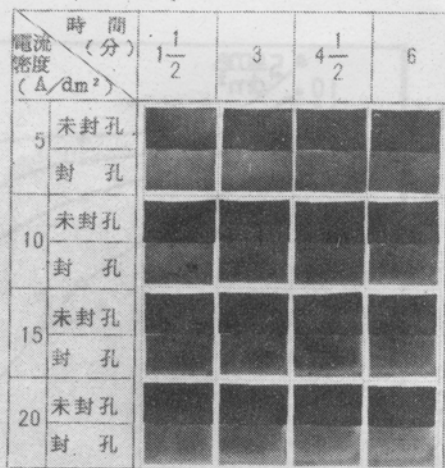


圖11 3.5% HCl , 20°C , AC9V 之陽極處理條件下，電流密度及處理時間對試片表面變黑程度的影響。

持相當黑的程度。

從圖中亦可看出試片上電流分佈不均勻的現象，以圖12最顯著。電流密度較大者，電流易集中在邊緣，致使氧化膜的形成有差異，在封孔後更易看出，邊緣的黑色消褪殆盡，而中央仍為深黑色。電流密度在 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 以下者電流分佈甚為均勻，電流集中之情況非常小，故實用上應採低電流密度，但電流密度過低則無法形成黑膜，其下限隨溫度、濃度而異，濃度 3.5%， 30°C 時為 $10\text{A}/\text{dm}^2$ ， 20°C 為

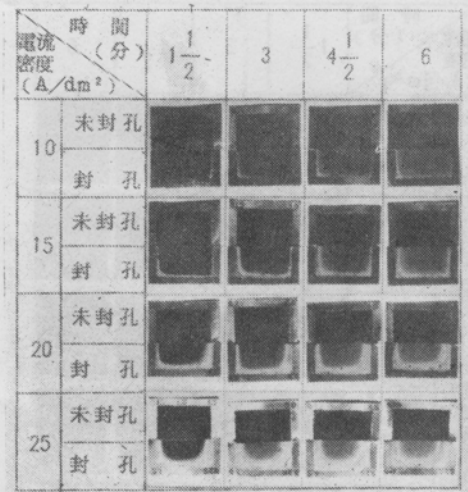


圖12 3.5% HCl , 30°C , AC9V 之陽極處理條件下，電流密度及處理時間對試片表面變黑程度的影響。

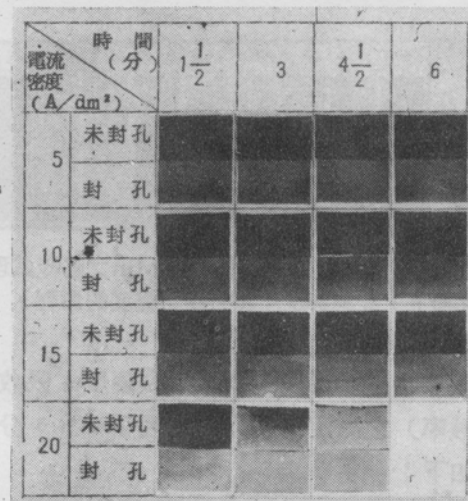


圖13 2% HCl , 20°C , AC9V 之陽極處理條件下，電流密度及處理時間對試片表面變黑程度的影響。

$5\text{A}/\text{dm}^2$ 14°C 為 $3\text{A}/\text{dm}^2$ ；溫度 20°C ，濃度 5 % 時為 $10\text{A}/\text{dm}^2$ ，2 % 及 3.5 % 均為 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 。

由圖15中可知試片變黑的程度與電壓無什影響，但封孔後則以高電壓 (7.5 V 以上) 者較黑。

此外，在處理過程中，若時間過長，則此粗鬆的膜層會片片剝落，如圖 13 (2% HCl 20°C , 9V)，通電 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 三分鐘後已有嚴重的剝落現象。因此加長時間雖可增大膜厚 (如後述)，但絕難超過 20μ 。



圖14 5% HCl, 20°C, AC 9V 之陽極處理條件下, 電流密度及處理時間對試片表面變黑程度的影響。

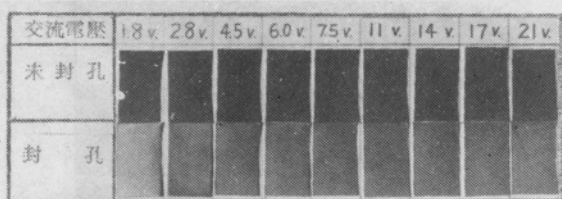


圖15 3.5% HCl, 20°C, 5A/dm² × 6Min 之陽極處理條件下, 電壓對試片表面變黑程度的影響。

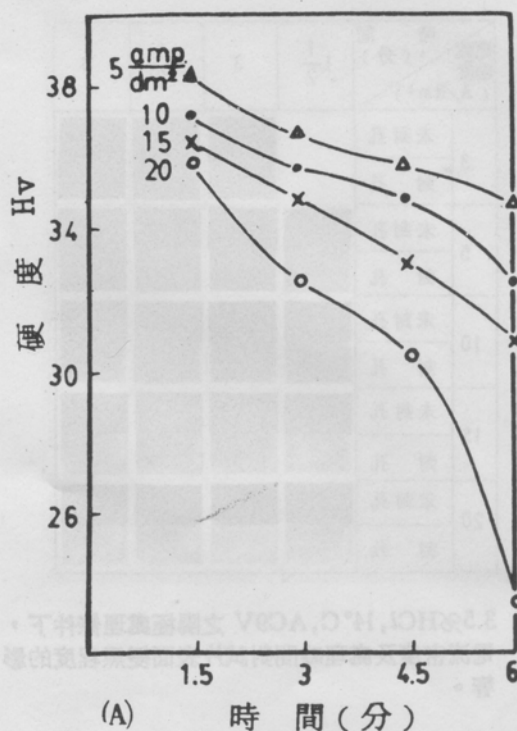
試片各種性質 (膜厚、顯微硬度、吸收率、腐蝕率) 之測定結果詳列於表 2 ~ 8, 分別討論如下:

2 顯微硬度 (Microhardness Hv)

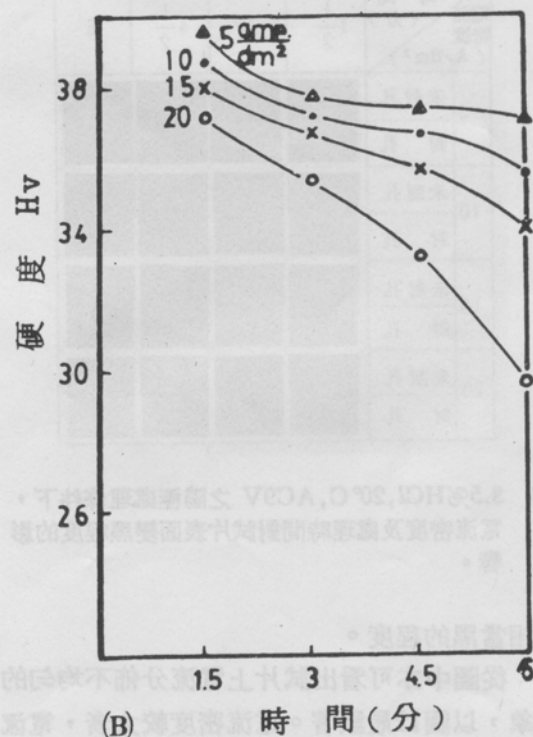
以 100 克荷重測量試片膜層之顯微硬度, 因膜層本身為黑色, 鑽石方錐的壓痕比較模糊而難以觀察, 必須謹慎調節焦距, 當壓痕對角線端點不清晰時, 則以壓痕鄰邊延長線之交點決定對角線長度。

在各種電解液溫度、濃度時以及封孔前後, 電流密度與時間對膜層硬度之影響可由表 2 ~ 7 中看出, 現舉一範例以說明之, 將表 4 之硬度值作成圖 16, 圖中顯示電流密度愈大, 時間愈長者, 硬度愈低, 而封孔後的硬度都比封孔前為高, 此因膜層的組織為粗鬆, 多孔, 封孔後產生氧化鋁水和物堵住微孔, 使膜層變得較為緊密, 變形抵抗增大, 硬度因而升高。

溫度因素對硬度的影響可由表 2 ~ 5 中看



(A) 時間 (分)



(B) 時間 (分)

圖16 在 20°C, 3.5% HCl 溶液中陽極處理時 (電壓固定為 AC 9V), 處理時間與膜層硬度的關係。(A) 封孔前, (B) 封孔後。

出, 舉一範例示於圖 17, 圖中顯示在 20°C 時可得最大硬度, 其次為 14°C, 而以 30°C 者的硬度最低。

表3 陽極處理條件3.5% HCl, 14°C, AC 9 V
所得膜層之各項性質

電流 密度 (A/dm ²) 時間 (分) 膜層 性質		1.5		3.0		4.5		6.0	
		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後
3	膜厚(μ)					1.7		3.3	4.3
	硬度 Hv					38.0	38.4	37.9	41.4
	吸收率					0.51	0.34	0.76	0.38
	腐蝕率 (Rmdd)					0.158	0	0.105	0.053
5	膜厚(μ)					1.7		2.3	4.8
	硬度 Hv					37.7	41.2	37.0	39.7
	吸收率					0.55	0.34	0.72	0.48
	腐蝕率 (Rmdd)					0.053	0.105	0.053	0
10	膜厚(μ)					2.0		4.3	5.3
	硬度 Hv					37.2	39.5	36.8	38.6
	吸收率					0.74	0.44	0.80	0.51
	腐蝕率 (Rmdd)					0	0.053	0.053	0
15	膜厚(μ)					3.3		5.0	6.6
	硬度 Hv					36.2	38.4	32.7	35.5
	吸收率					0.78	0.49	0.81	0.51
	腐蝕率 (Rmdd)					0.053	0.053	0	0.158
20	膜厚(μ)					4.3		6.8	8.8
	硬度 Hv					35.4	35.9	32.2	33.4
	吸收率					0.78	0.49	0.81	0.49
	腐蝕率 (Rmdd)					0.105	0.105	0.158	0.211

表2 陽極處理條件3.5% HCl, 5°C, AC 9 V
所得膜層之各項性質

電流 密度 (A/dm ²) 時間 (分) 膜層 性質		1.5		3.0		4.5		6.0	
		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後
5	膜厚(μ)					39.3	41.9	36.3	41.0
	硬度 Hv					0.16	0.19	0.23	0.20
	吸收率					0.105	0.053	0.211	0.105
	腐蝕率 (Rmdd)					0.263	0.158	0.316	0.263
10	膜厚(μ)					1.7		3.3	4.3
	硬度 Hv					39.1	39.8	35.2	35.8
	吸收率					0.63	0.21	0.70	0.33
	腐蝕率 (Rmdd)					0.053	0.105	0.105	0.053
15	膜厚(μ)					2.3		4.1	6.4
	硬度 Hv					35.3	38.4	31.6	34.8
	吸收率					0.70	0.32	0.74	0.42
	腐蝕率 (Rmdd)					0	0.053	0.105	0.053
20	膜厚(μ)					2.5		5.8	7.4
	硬度 Hv					32.9	37.3	29.5	32.1
	吸收率					0.72	0.37	0.74	0.43
	腐蝕率 (Rmdd)					0.053	0	0.211	0.053

表5 陽極處理條件3.5% HCl, 30°C, AC 9 V
所得膜層之各項性質

電流 密度 (A/dm ²) 時間 (分) 膜層 性質		1.5		3.0		4.5		6.0	
		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後
10	膜厚(μ)					1.7		3.3	5.0
	硬度 Hv					38.9	36.7	33.0	31.6
	吸收率					0.28	0.44	0.72	0.68
	腐蝕率 (Rmdd)					0.158	0.316	0.421	0.369
15	膜厚(μ)					2.0		3.5	5.8
	硬度 Hv					36.9	35.1	31.6	31.5
	吸收率					0.54	0.64	0.75	0.71
	腐蝕率 (Rmdd)					0.421	0.474	0.632	0.737
20	膜厚(μ)					2.5		4.1	8.3
	硬度 Hv					33.9	34.9	28.3	30.8
	吸收率					0.60	0.75	0.78	0.68
	腐蝕率 (Rmdd)					0.474	0.948	0.685	0.685
25	膜厚(μ)					3.3		5.8	9.1
	硬度 Hv					31.9	31.7	26.8	30.0
	吸收率					0.67	0.74	0.80	0.58
	腐蝕率 (Rmdd)					0.632	0.737	0.948	1.054

表4 陽極處理條件3.5% HCl, 20°C, AC 9 V
所得膜層之各項性質

電流 密度 (A/dm ²) 時間 (分) 膜層 性質		1.5		3.0		4.5		6.0	
		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後
5	膜厚(μ)					1.7		2.3	3.3
	硬度 Hv					38.5	39.7	36.6	37.8
	吸收率					0.40	0.30	0.76	0.36
	腐蝕率 (Rmdd)					0.105	0	0.158	0.053
10	膜厚(μ)					2.0		3.8	5.0
	硬度 Hv					37.3	38.8	35.7	37.3
	吸收率					0.75	0.49	0.80	0.59
	腐蝕率 (Rmdd)					0.105	0.053	0.158	0
15	膜厚(μ)					2.3		4.1	6.6
	硬度 Hv					36.4	38.1	34.9	36.9
	吸收率					0.80	0.56	0.81	0.61
	腐蝕率 (Rmdd)					0.105	0.053	0.105	0
20	膜厚(μ)					3.3		5.8	8.3
	硬度 Hv					36.0	37.3	32.5	35.4
	吸收率					0.80	0.58	0.82	0.60
	腐蝕率 (Rmdd)					0.211	0	0.263	0.053

表6 陽極處理條件2% HCl, 20°C, AC 9 V
所得膜層之各項性質

電流 密度 (A/dm ²) 膜層 性質 時間 (分)		1.5		3.0		4.5		6.0	
5	膜厚 (μ)	1.7		3.3		5.0		5.8	
	硬度 Hv	36.9	38.0	36.2	36.8	34.9	35.8	33.3	34.9
	吸收率	0.76	0.31	0.78	0.34	0.78	0.38	0.80	0.44
	腐蝕率 (Rmdd)	0	0	0.105	0.053	0.158	0.105	0.263	0.105
10	膜厚 (μ)	2.3		4.3		6.6		7.4	
	硬度 Hv	35.8	36.9	34.4	35.7	33.0	34.5	32.1	33.8
	吸收率	0.78	0.45	0.80	0.50	0.80	0.53	0.80	0.56
	腐蝕率 (Rmdd)	0	0.158	0.053	0.105	0.105	0.053	0.369	0.158
15	膜厚 (μ)	2.5		5.8		8.3		11.5	
	硬度 Hv	33.0	36.5	30.8	34.6	25.5	33.4	22.1	31.3
	吸收率	0.80	0.43	0.81	0.49	0.82	0.50	0.82	0.50
	腐蝕率 (Rmdd)	0.105	0.158	0.211	0.263	0.316	0.316	0.316	0.316
20	膜厚 (μ)	3.3		8.3		13.2			
	硬度 Hv	29.6	34.8	25.3	30.5	23.7	26.4		
	吸收率	0.81	0.38	0.31	0.27	0.20	0.19		
	腐蝕率 (Rmdd)	0.158	0.211	0.369	0.158	0.369	0		
註		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後

表7 陽極處理條件5% HCl, 20°C, AC 9 V
所得膜層之各項性質

電流 密度 (A/dm ²) 膜層 性質 時間 (分)		1.5		3.0		4.5		6.0	
5	膜厚 (μ)			—		—		—	
	硬度 Hv			36.6	38.4	34.2	38.4	30.5	38.4
	吸收率			0.11	0.19	0.12	0.20	0.22	0.28
	腐蝕率 (Rmdd)			0.211	0.105	0.369	0.316	0.737	0.632
10	膜厚 (μ)	1.7		3.3		4.3		5.0	
	硬度 Hv	36.5	37.8	34.8	36.6	33.1	35.6	30.1	33.4
	吸收率	0.72	0.28	0.81	0.38	0.82	0.45	0.82	0.47
	腐蝕率 (Rmdd)	0.158	0.158	0.158	0	0.263	0	0.579	0.158
15	膜厚 (μ)	1.7		4.1		5.3		8.3	
	硬度 Hv	35.7	37.1	33.3	34.8	30.2	34.2	26.5	31.9
	吸收率	0.80	0.37	0.81	0.54	0.82	0.54	0.82	0.54
	腐蝕率 (Rmdd)	0.053	0.105	0.105	0.105	0.579	0	0.843	0.158
20	膜厚 (μ)	2.3		4.3		6.6		10.7	
	硬度 Hv	33.3	35.6	31.2	33.9	27.9	30.5	23.6	26.3
	吸收率	0.80	0.42	0.81	0.51	0.82	0.52	0.82	0.50
	腐蝕率 (Rmdd)	0.105	0.053	0.474	0.053	0.632	0.158	0.825	0.263
註		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後

表8 陽極處理條件3.5% HCl, 20°C, 5A/dm² × 6 Min.
電壓不同時之各種膜層性質

交流電壓 (V) 膜層性質		1.8	2.8	4.5	6.0	7.5	11	14	17	21
膜厚 (μ)	封孔前	4.3	4.3	5.0	4.1	4.3	4.3	4.1	5.0	4.3
硬度 Hv	封孔前	32.8	33.1	33.9	34.7	35.0	36.4	36.3	36.1	36.3
	封孔後	37.0	38.0	38.3	38.4	38.8	39.2	39.3	39.2	39.3
吸收率	封孔前	0.80	0.80	0.79	0.78	0.81	0.82	0.81	0.79	0.81
	封孔後	0.46	0.48	0.47	0.47	0.50	0.50	0.47	0.46	0.45
腐蝕率 (Rmdd)	封孔前	0.053	0.053	0.158	0.263	0.158	0.105	0.158	0.211	0.105
	封孔後	0.053	0.053	0.105	0.105	0.053	0.053	0	0.105	0.211

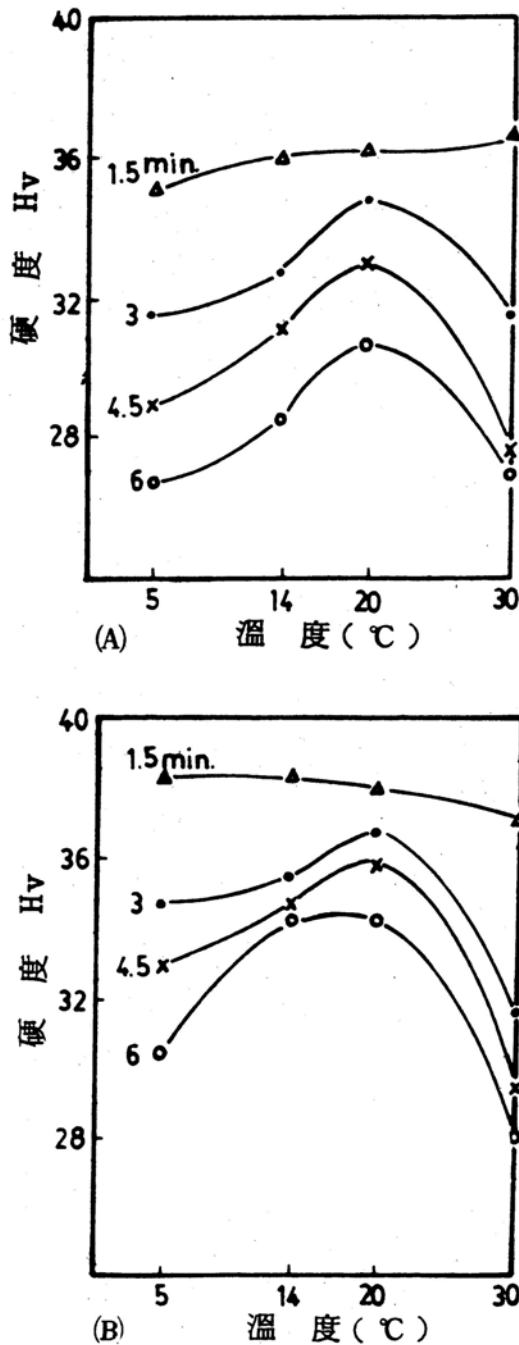


圖17 在 3.5% HCl 中以 AC9V, 15A/dm² 做陽極處理時，鹽酸溫度與膜層硬度的關係。(A) 封孔前，(B) 封孔後。

濃度因素對硬度的影響可由表 4、6、7 中看出，舉一範例示於圖18，圖中可以很明顯地看出，在3.5%時形成的膜層硬度最高。

圖19B為電壓因素的影響，在9伏特以下時，硬度隨電壓的增高而增大，在9伏特以上

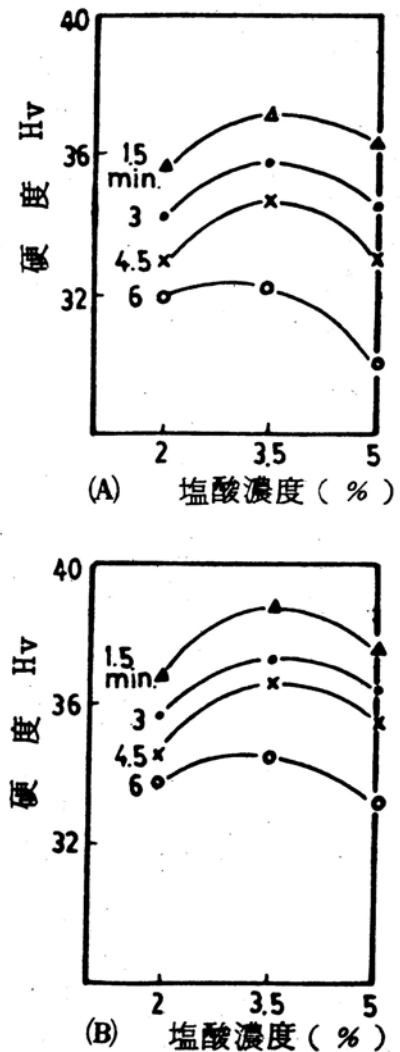


圖18 在 20°C, 以 AC9V, 10A/dm² 做陽極處理時，鹽酸濃度與膜層硬度的關係。(A) 封孔前，(B) 封孔後。

時，硬度不再增大，而維持定值。

未經處理的1100鋁片，其硬度約 Hv39，處理後硬度降低，故此膜層對鋁片表面之刮痕抵抗沒有保護作用，但封孔後硬度增大，有的甚至高於 Hv39，則可保護鋁片。

Alumilite 硫酸陽極處理所得無色氧化膜組織緻密、均勻，故硬度甚高，在 Hv50 以上，保護功用極佳。

3 膜厚 (Thickness, T)

膜層厚度的測量，是將試片嵌裝 (Mounting)、研磨後，以金相顯微鏡觀察試片截

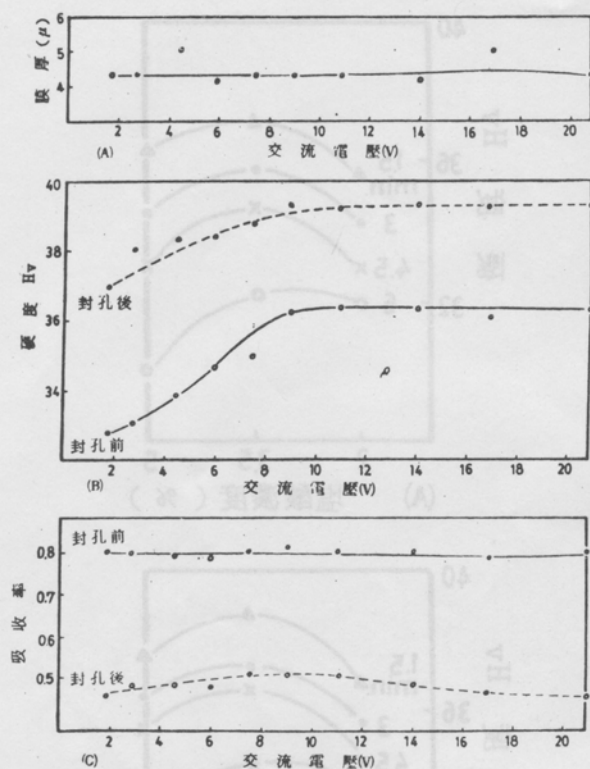


圖19 陽極處理條件 3.5% HCl, 20°C, 5A/dm² × 6Min., 電壓與膜層性質的關係。(A) 膜厚, (B) 硬度, (C) 吸收率。

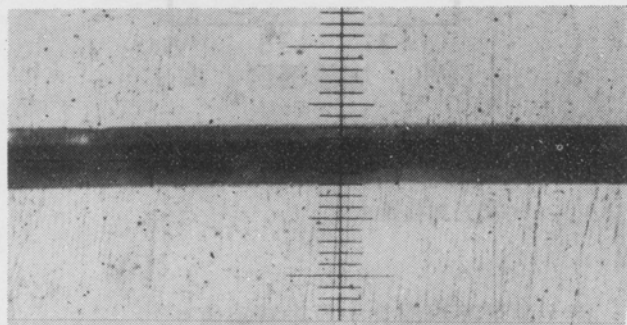


圖20 陽極處理條件 10% H₂SO₄, 30°C, AC 12V, 1A/dm² × 30Min. 所生成的氧化膜 (400X) 單層膜厚約佔1.2格, 即 4.0μ。

面, 利用有刻度的目鏡測量而得。如圖21, 是 30°C, 3.5% HCl, 9V 的處理條件下所得的結果, 因嵌裝時係將試片對折加壓, 故所見黑膜厚度實為二層膜的厚度, 取其一半為單層膜厚, 從圖中可看出, 鹽酸法生成的膜層厚度較不均勻, 測量誤差較大, 尤以膜層較薄時為甚, 實驗值是量取三至四處厚度的平均值。圖

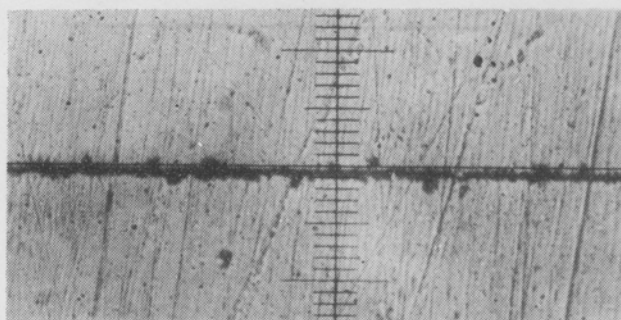


圖21A 陽極處理條件 3.5% HCl, 30°C, AC9V, 10A/dm² × 1½Min. 所生成的膜層(400X) 二層膜佔一小格, 單層膜厚度為 0.5 格每格為 3.3μ, 即 1.7μ。

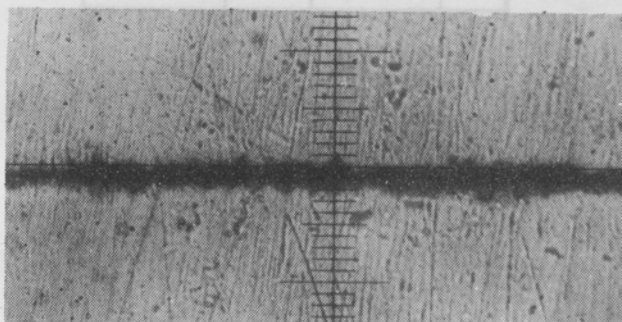


圖21B 陽極處理條件 3.5% HCl, 30°C, AC9V, 10 A/dm² × 3 Min. 所生成的膜層 (400X) 單層膜厚約佔1格, 即 3.3μ。

20是 Alumilite 法所得的氧化層, 顯得極為均勻, 膜厚也容易測量。

圖22A~22F為各種溫度及濃度下, 電流密度及時間因素的影響, 顯示膜厚大致隨時間成正比增加, 亦隨電流密度之增高而遞增。電流密度小者, 時間延長時, 膜厚的增加趨勢漸減緩, 電流密度大者在圖中無此現象, 係因時間不夠長, 尚未達到極限厚度。實驗中當時間甚長時, 可看見膜層片片剝落, 因此膜厚必有上限, 本實驗之最大膜厚為 13.2μ。

圖23A~23C為膜厚與電解液溫度的關係, 顯示溫度愈低者膜層愈厚, 但在 5°C時膜厚反而減小, 而在 14°C 可得最大厚度。此因溫度低時, 膜層溶解較慢, 故厚度較大。同理, 形成膜層的電流密度下限, 亦隨溫度升高而增大。

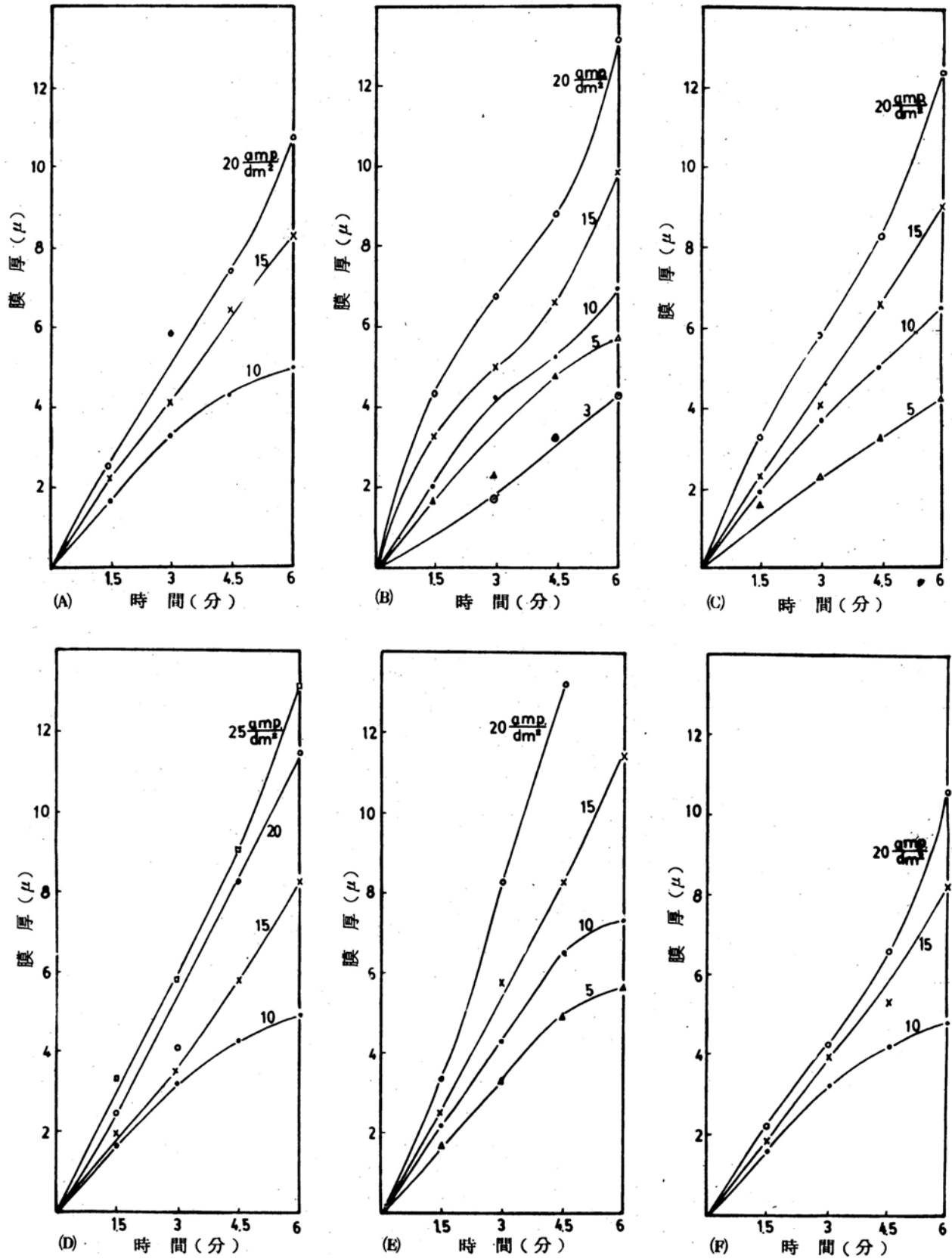


圖22 在各種溫度與濃度的稀鹽酸中陽極處理時（電壓固定為 AC 9V），處理時間與膜層厚度的關係。
 (A) 5°C, 3.5%; (B) 14°C, 3.5%; (C) 20°C, 3.5%; (D) 30°C, 3.5%; (E) 20°C, 2%;
 (F) 20°C, 5%。

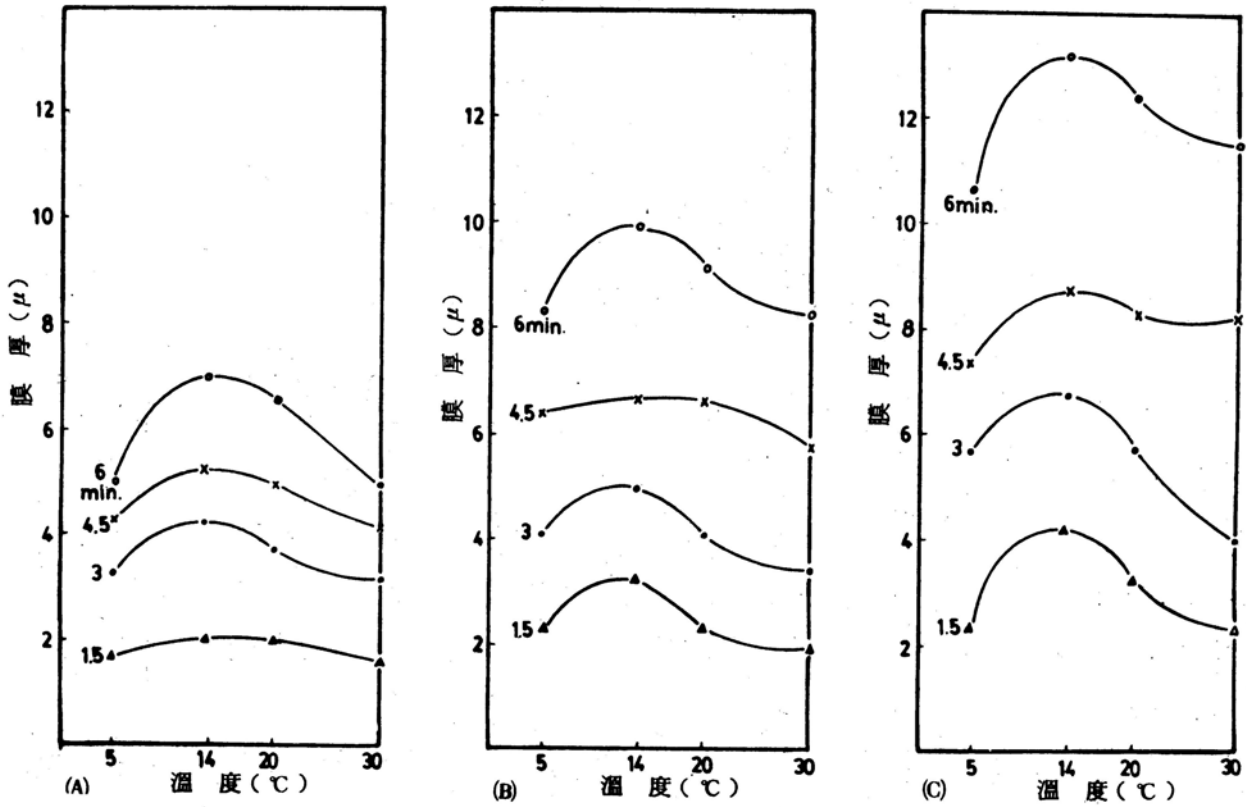


圖23 在 3.5% HCl 中，以各種電流密度做陽極處理時（電壓固定為 AC 9V），鹽酸溫度與膜厚的關係。(A) 10A/dm², (B) 15A/dm², (C) 20A/dm²。

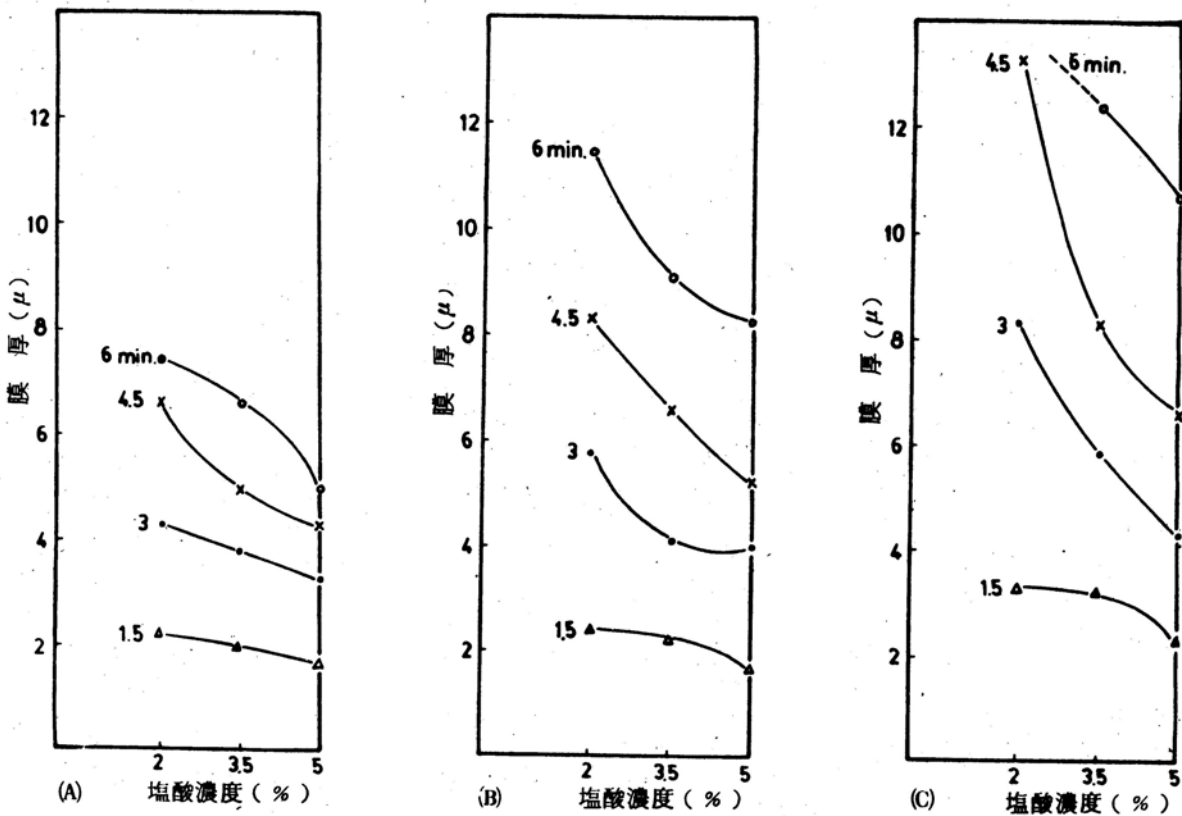


圖24 在 20°C 溫度下，以各種電流密度做陽極處理時（電壓固定為 AC 9V），鹽酸濃度與膜厚的關係。(A) 10A/dm², (B) 15A/dm², (C) 20A/dm²。

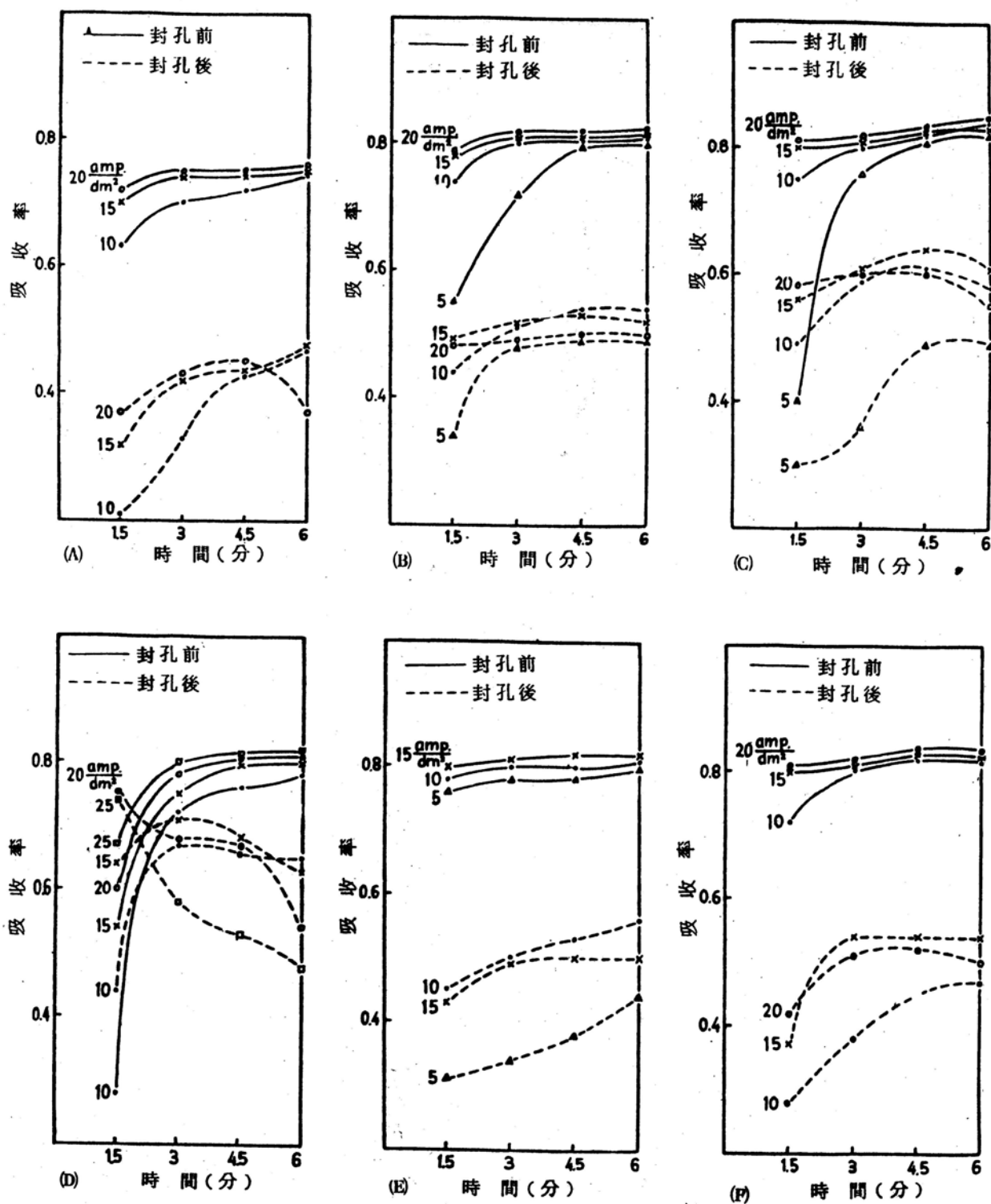


圖25 在各種溫度與濃度的稀鹽酸中陽極處理時(電壓固定為 AC 9V)，處理時間與膜層吸收率的關係。
 (A) 5°C, 3.5%; (B) 14°C, 3.5%; (C) 20°C, 3.5%; (D) 30°C, 3.5%; (E) 20°C, 2%; (F) 20°C, 5%

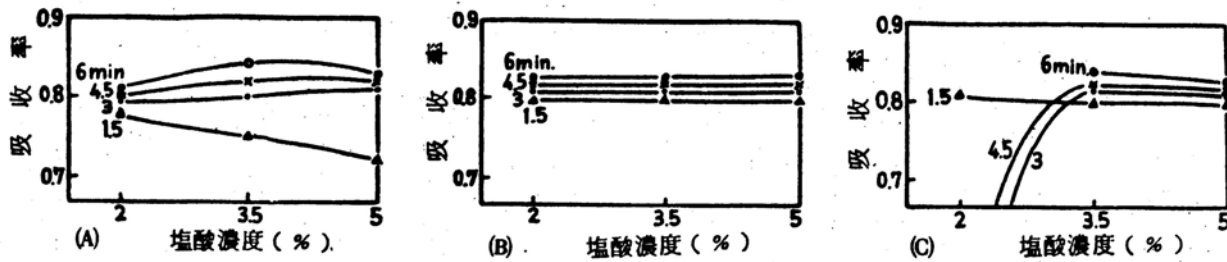


圖26 在 20°C 溫度下，以各種電流密度做陽極處理時（電壓固定為 AC 9V），鹽酸濃度與膜層吸收率的關係。(A) 10A/dm², (B) 15A/dm², (C) 20A/dm²。

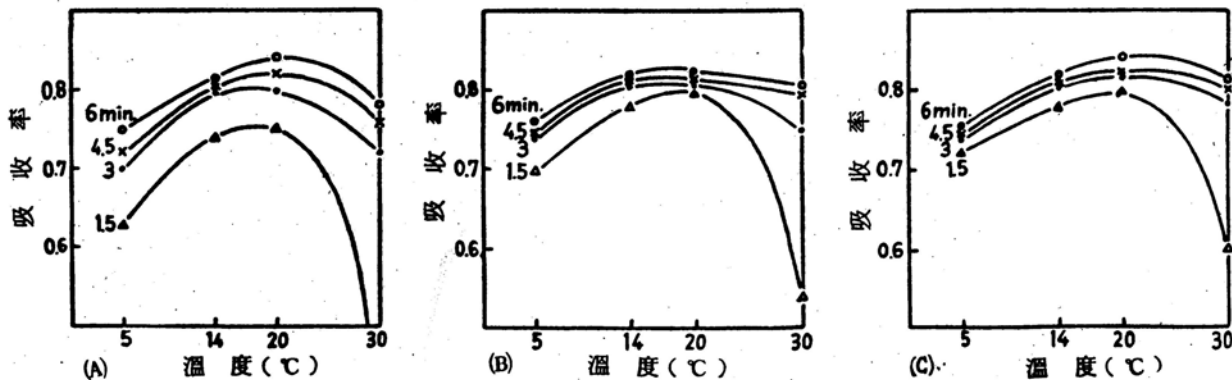


圖27 在 3.5% HCl 中，以各種電流密度做陽極處理時（電壓固定為 AC 9V），鹽酸溫度與膜層吸收率的關係。(A) 10A/dm², (B) 15A/dm², (C) 20A/dm²。

圖24A~24C為膜厚與電解液濃度的關係，顯示濃度愈高者，膜厚愈小，此亦受膜層溶解速率之影響。

圖19A顯示膜厚不受電壓之影響。

4 吸收率

由硬度的結果可以看出，這膜層的硬度較低，保護作用較差，但由於它是黑色，故可嚐試用於太陽能吸收板。一般而言，表面愈黑愈粗糙者，吸收率愈高。以吸收儀測得各試片的吸收率，分析如下：

圖25A~25F為電流密度、時間及封孔等因素的影響，顯示時間愈長，電流密度愈大者，其吸收率愈高。封孔以後因黑色消褪，成為灰白色，故吸收率大減，自未封孔之0.8降至0.5左右。

濃度因素的影響不太顯著，如圖26A~26C所示，大致以 3.5% 者稍高，且封孔後亦能

維持在0.4以上。

溫度因素的影響，如圖27A~27C所示，以 20°C 為最佳，吸收率多在0.75以上，14°C 者為0.7~0.8，30°C 者為0.75左右，5°C 者最差，在0.65~0.75。

電壓對吸收率幾乎沒有影響。(圖19C)

各試片中吸收率最高者為0.84，處理條件為 3.5% 稀鹽酸，20°C，AC 9V，10A/dm²，6分鐘。

吸收率既與顏色深淺及表面粗度有關，為提高吸收率則當採用較高電流密度，可得深黑色的粗糙表面。

5 腐蝕率 (Rmdd)

以 5% 鹽水作30天的交互浸露試驗，計算試片的重量損失，除以天數及試片面積，即為試片的腐蝕率，單位是 Rmdd(mg/dm²/day)。

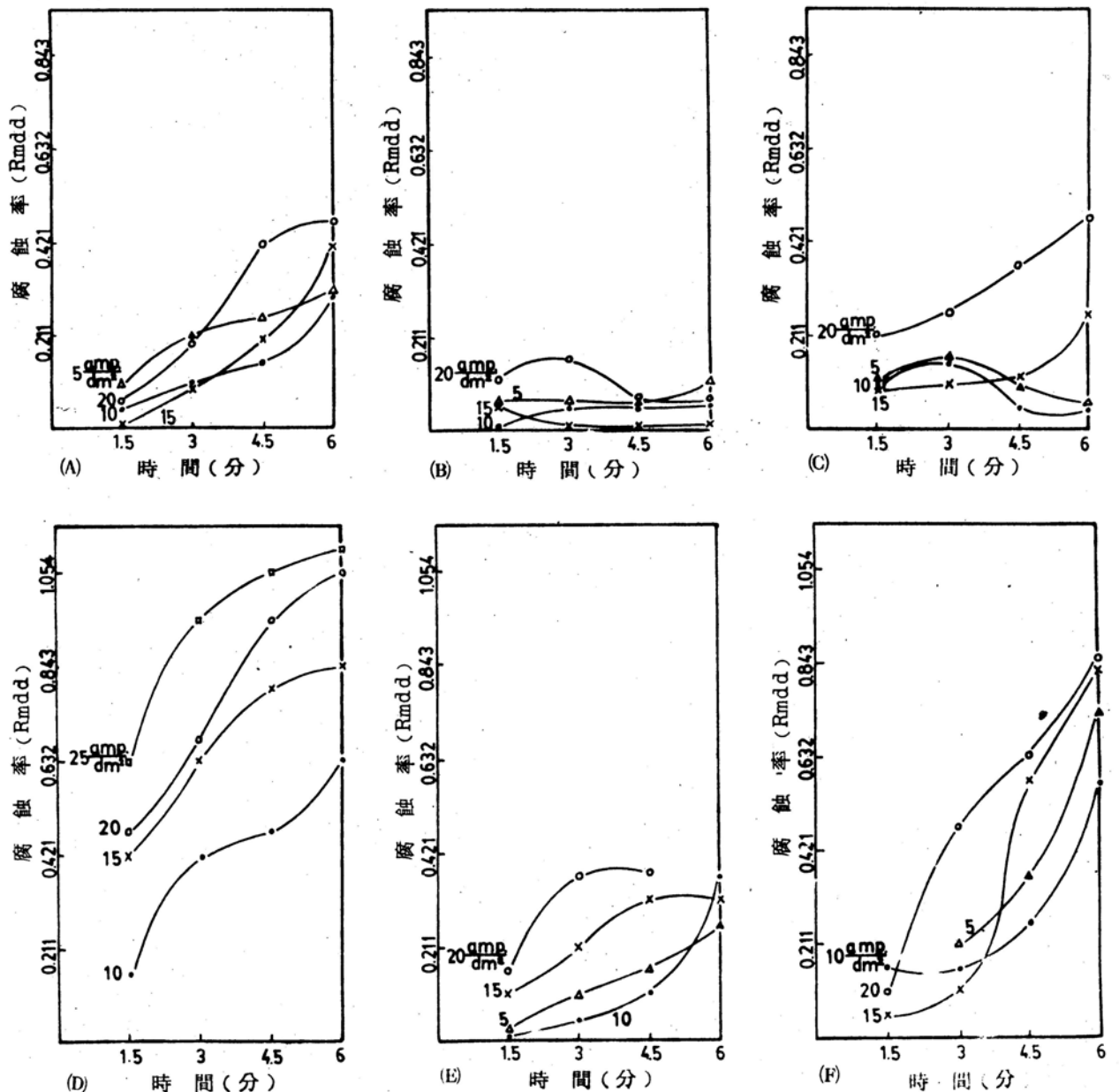


圖28 在各種溫度與濃度的稀鹽酸中陽極處理時 (電壓固定為 AC 9V) 處理時間與腐蝕率的關係。
(A) 5°C, 3.5%; (B) 14°C, 3.5%; (C) 20°C, 3.5%; (D) 30°C, 3.5%; (E) 20°C, 2%;
(F) 20°C, 5%。

圖28~30為各種因素對腐蝕率的影響，時間愈長，電流密度愈大者腐蝕率愈大，而在3.5%電解液濃度及14°C電解液溫度時，腐蝕率最低，亦即耐蝕性最好。而以5%及30°C之耐蝕性最差。圖中所標示之值均為封孔以前的試片的腐蝕率。試片經封孔處理後，耐蝕性都大為改進，除了30°C腐蝕率稍高之外，其餘的腐蝕率都很低，無從比較優劣。此外電壓對腐蝕率也無甚影響。

試片經過腐蝕以後，表面會生成白色的蝕點，由蝕點的大小、個數、分佈情況，大抵可以比較其耐蝕性，封孔後的試片，表面極少有白色蝕點，重量也沒有減輕，表示耐蝕性極佳。未封孔的試片則以14°C (圖31) 者蝕點最少，20°C (圖32) 者次之，30°C 者蝕點最多 (圖33)，與比較腐蝕率所得的結果完全相符。

吸收率隨電流密度之增大及時間之增長而

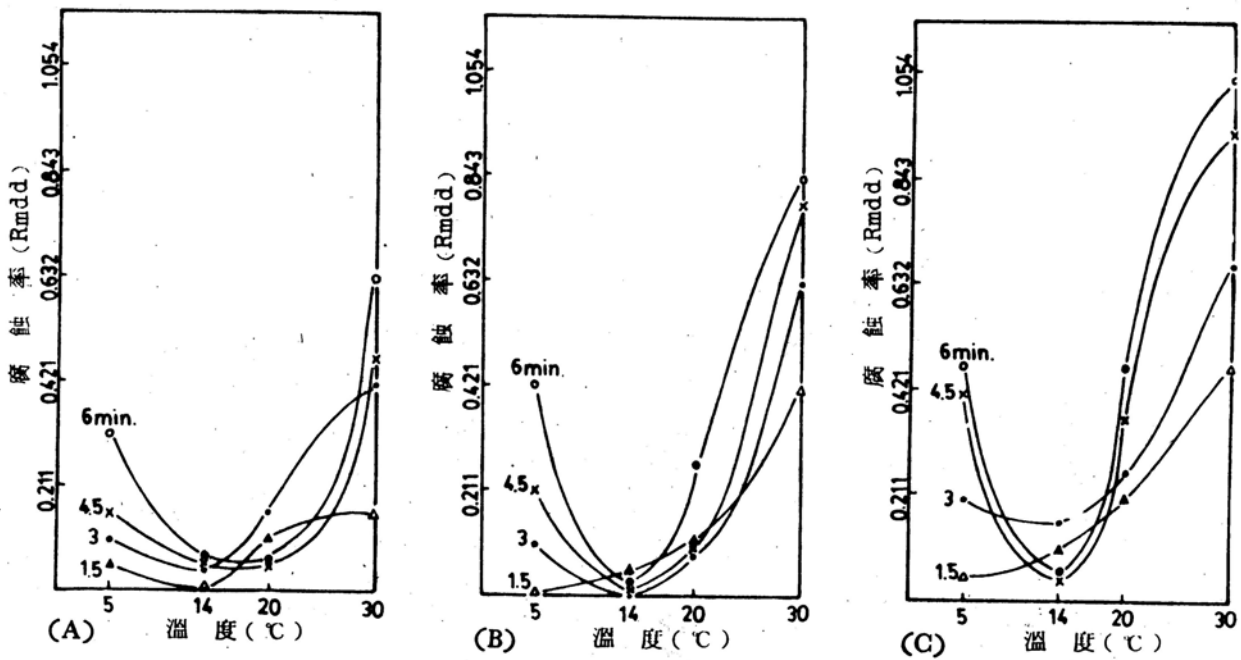


圖29 在 3.5% HCl 中，以各種電流密度做陽極處理時（電壓固定為 AC 9V），鹽酸溫度與腐蝕率的關係。(A) 10A/dm², (B) 15A/dm², (C) 20A/dm²。

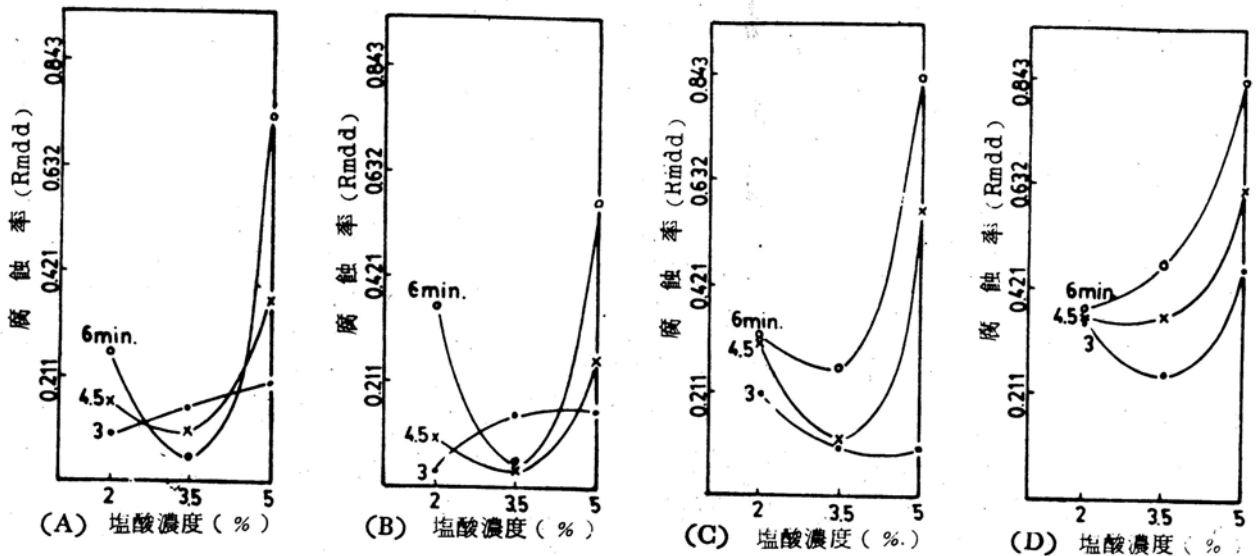


圖30 在 20°C 溫度下，以各種電流密度做陽極處理時（電壓固定為 AC 9V），鹽酸濃度與腐蝕率的關係。(A) 5A/dm², (B) 10A/dm², (C) 15A/dm², (D) 20A/dm²。

增加（圖25）；然而硬度及耐蝕性却相反，隨電流密度之增大及時間之增長而減小（圖16及圖28）。為改善硬度及耐蝕性，可改用其他鋁合金材料或用其他封孔方法使膜層硬度增高，耐蝕性增強而仍維持高值之吸收率，但此已超

出本文之研究範圍。

五、結 論

鋁合金在鹽酸中的陽極處理，至今尚在嚐試階段，本文僅就其所生之氧化膜性質與各種影響

電流 密度 (A/dm ²)	時 間 (分)	1 2		3		4 2		6	
		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後
3									
5									
10									
15									
20									

圖31 在 14°C, 3.5% HCl 中陽極處理 (電壓固定為 AC9V) 後, 以 5% 鹽水做交互浸露腐蝕實驗, 30 天後試片表面受腐蝕之情形。

電流 密度 (A/dm ²)	時 間 (分)	1 2		3		4 2		6	
		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後
5									
10									
15									
20									

圖32' 在 20°C, 3.5% HCl 中陽極處理 (電壓固定為 AC9V) 後, 以 5% 鹽水做交互浸露腐蝕實驗, 30 天後試片表面受腐蝕之情形。

電流 密度 (A/dm ²)	時 間 (分)	1 2		3		4 2		6	
		封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後	封孔前	封孔後
10									
15									
20									
25									

圖33 在 30°C, 3.5% HCl 中陽極處理 (電壓固定為 AC9V) 後, 以 5% 鹽水做交互浸露腐蝕實驗, 30 天後試片表面受腐蝕之情形。

因素之關係加以探討, 藉此可求得改良的方法。

此法所產生的黑色表面, 吾人寄望其可用於太陽能吸收板, 主要由於處理過程簡便、迅速、廉價, 尤其廉價更是太陽能使用上最重要的條件。

鹽酸法所生成膜層之性質與各因素的關係如下。

(一) 膜厚隨電流密度及時間成正變, 而隨電解液的溫度 (在 14°C 以上) 及濃度成反變。與電壓無關。

(二) 硬度隨電流密度及時間成反變, 電解液濃度在 3.5%, 溫度在 14°C 或 20°C 時硬度最高。電壓在 9 伏特以下時, 硬度隨之成正變; 9 伏特以上時, 硬度不受電壓影響。

(三) 吸收率隨電流密度及時間成正變, 濃度 3.5%, 溫度 20°C 的電解液, 可得較高的吸收率。電壓對吸收率沒有影響。

(四) 腐蝕率隨電流密度及時間成正變, 濃度 3.5%, 溫度 14°C 時, 腐蝕率最小, 耐蝕性最好。電壓對腐蝕率沒有影響。

(五) 本文所得最佳太陽能吸收板的稀鹽酸陽極處理條件是: 3.5% 稀鹽酸, 20°C, 交流電壓 9 伏特, 電流密度 10 A/dm², 時間 6 分鐘。

此外沸水封孔處理可以提高氧化膜的硬度及耐蝕性, 但使黑色減褪, 吸收率降低。

誌 謝

本文承蒙臺灣大學機械工程學系材料試驗室諸位同仁之幫忙, 得以完成, 謹此誌謝。

實驗中試片膜層之表面觀察承工業技術學院機械系陳衍隆主任允借掃描式電子顯微鏡, 膜層之成份分析曾得中山科學研究院及清華大學馬哲申教授之協助。另外, 實驗期間得化工系林瑞佳、劉有鴻、張文華、農化系馬凌雲等同學協助研究工作, 併此誌謝。

參考文獻

- (1) 黃奇松: 鋁及其合金表面處理。五洲出版社, (1976), P. 82~121。
- (2) Kent R. Van Horn: Aluminum.

Vol. 3, (1971). P. 641.

(3) 王文雄：鋁合金及鍍鋁鋼之陽極處理研究。
材料科學，第3卷，第2期，(1971)，
P. 99~117。

(4) 陽極酸化，日本金屬表面技術講座8。(昭和44年)

(5) Macdonald & Evans: Practical Anodizing of Aluminum. (1960)

(6) Standard Recommended Practice for
Preparing, Cleaning and Evaluating
Corrosion Test Specimens, 1972 ASTM
Standard Part 31. P. 1020, G1-67

Manuscript Received: April 11, 1980
Revised: May 23, 1980