

锡盐着色膜颜色与氧化膜中 Sn 含量的关系

刘文亮* 朱祖芳*

摘 要

对锡盐电解着色膜的颜色深浅与氧化膜中 Sn 含量两者之间的关系进行了研究。此外还探讨了锡盐电解着色液中镍离子和亚铁离子在电解着色过程中所起的作用。

关键词 铝及铝合金 混合盐 电解着色

Relation Between the Color of Sn-Salt Coloring Oxide Film and the Sn-Content in the Oxide Film

Liu Wenliang Zhu Zufang

(Beijin General Research Institute for Non-Ferrous Metal 100088)

Abstract

The variation of color of Sn-salt electrolytic coloring oxide film with the Sn-content in the oxide film is studied. The role of Ni^{2+} and Fe^{2+} in the mixed salt electrolytic coloring process is discussed. In the experiment the color of the oxide film was determined by using Coloring Difference Meter. The Sn-content in the oxide film was determined by using chemical analysis method. The Ni-content and Fe-content in the oxide film were determined by using TN-5500 X-ray Energy Spectrum Meter. The Results show that the color of the oxide film darkens gradually with the Sn-content in the oxide film increasing, but their relation isn't a simple linear rule. In the Mixed Salts electrolytic coloring process, codeposition of Ni^{2+} , Fe^{2+} with Sn^{2+} can occur, but H_2SO_4 concentration and SnSO_4 concentration in the electrolyte have a great effect on the Ni-content and Fe-content in the oxide film.

Keywords: aluminum and aluminum alloy, mixed salts, electrolytic coloring

1 前 言

铝及铝合金阳极氧化膜常用的电解着色液有镍、锡和钴盐三种,其中镍盐和锡盐两种电解液工业

上较多采用。我国大量采用的是锡盐电解液,这是由于其工艺操作简单,杂质允许度大。锡盐电解液中除纯锡盐外,其它的锡盐电解液中加入别的金属离子,如镍离子和亚铁离子,因此就有必要对这些有意加

* 北京有色金属研究总院(邮编 100088)

入的金属离子在电解着色过程所起的作用进行研究,以此帮助解决实践工业生产时电解着色过程中出现的问题。

微观分析^[1,2]已经证实锡盐电解着色膜是由于氧化膜中沉积的金属 Sn 微粒对入射光发生散射而呈现颜色的。但目前还没有文献发表关于着色膜颜色深浅与氧化膜中沉积的 Sn 含量之间的关系。本文采用化学分析比色法测定了氧化膜中的 Sn 含量,由此得到了着色膜颜色深浅与氧化膜中 Sn 含量之间的关系。

2 实验

2.1 试样制备

(1) 阳极氧化工艺参数

浓度	150 g/L H ₂ SO ₄
电压	15 V
电流密度	1.5 A/dm ²
时间	30 min
温度	20 C

(2) 电解着色工艺参数

槽液组成	SnSO ₄	15 g/L
	H ₂ SO ₄	15 g/L
	BY-C11	50 g/L
电压		15 V
温度		20 C

2.2 氧化膜厚度测定

本实验中采用德国 Fischer 涡流测厚仪测定氧化膜厚度。

2.3 氧化膜颜色测定

本实验中采用 TC-P11G 型全自动测色色差计测量,颜色深浅用 ΔE 表示,其中规定纯黑色为零,纯白色为 100,故 ΔE 越小,表示氧化膜颜色越深,越接近于黑色。

2.4 氧化膜中 Sn 含量的测定

将精确面积为 0.2 dm² 的试样完全溶于盐酸(1:1)中,再稀释至 500 mL 容量瓶中;用邻苯二酚紫作显色剂,波长 590 nm 下比色,测其吸光度,对照标准曲线,可以得到 500 mL 容量瓶中 Sn²⁺ 的浓度,再换算为试样单位面积的 Sn 含量。

2.5 氧化膜中 Ni、Fe 含量的测定

将试样制备成横截面金相试样,采用 TN-5500X 射线能谱仪对氧化膜的横截面进行元素定量分析,由此得到氧化膜中的 Ni、Fe 含量。

3 结果和讨论

3.1 氧化膜中 Sn 含量与着色时间的关系

Bajza^[3]曾对 Cu 盐电解着色膜进行研究,发现氧化膜中的 Cu 含量与着色时间成正比。本文对 Sn 盐电解着色膜进行研究,并得到了氧化膜中 Sn 含量与着色时间的关系曲线,如图 1 所示,图中可以看出氧化膜中 Sn 含量与着色时间两者之间存在线性规律。由图 1 中所得直线的斜率和截距可以得到氧化膜中的 Sn 含量(W)与着色时间(t)之间的关系:

$$W = 4.4 + 2.5 t \quad (1 \leq t \leq 5)$$

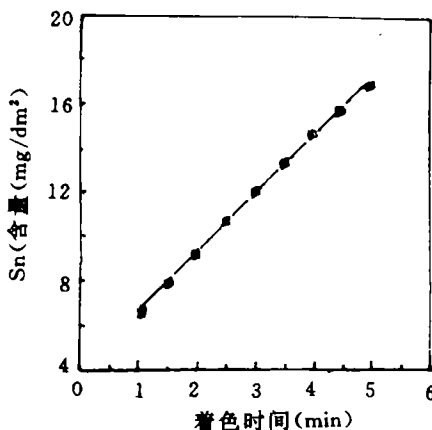


图 1 Sn 含量与着色时间的关系

必须指出的是本文中所得的公式仅在一定的着色时间范围内适用。交流电解着色过程中,各种反应繁多复杂,在着色过程的初始阶段,先要发生析氢反应,然后才能进行 Sn²⁺ 的还原沉积反应,故初始阶段,也即着色过程 1 min 之前此公式并不适用。随氧化膜孔底沉积出金属 Sn 后,由于金属 Sn 表面氢的过电位较高,故析氢反应此时不再发生,着色过程的 1~5 min 之间,交流电解着色的负半周仅发生 Sn²⁺ 还原沉积反应,且反应速度维持恒定,因此氧化膜中 Sn 含量随着着色时间延长而线性增加。当着色时间 ≥ 5 min 后,氧化膜界面阻抗增大,Sn²⁺ 还原沉积反应速度也随之下落,故氧化膜中沉积的 Sn 含量(W)与着色时间(t)之间不再具有线性规律。

3.2 着色膜颜色深浅与着色时间的关系

众所周知,工业生产实践中,随电解着色时间延长,铝型材表面的颜色逐渐加深,由浅香槟色向古铜色变化,直至黑色,本文的实验结果也证实了这一点。图 2 所示,随着着色时间延长, ΔE 逐渐减小,氧化膜的颜色逐渐加深,但两者之间并不存在线性关系。

对图2中的曲线进行研究还可发现,随着着色时间延长,氧化膜颜色的加深速度逐渐减小,即氧化膜的颜色越深,单位时间内氧化膜颜色的加深速度越慢。

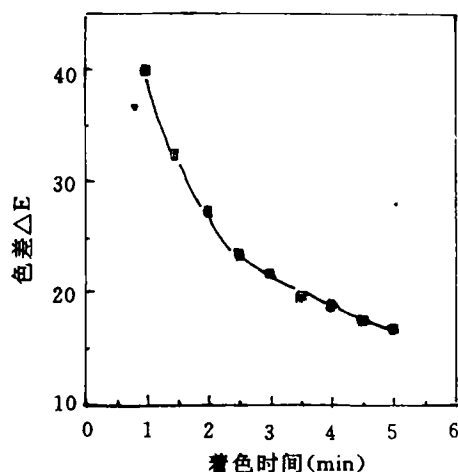


图2 颜色深浅与着色时间的关系

3.3 氧化膜颜色深浅与氧化膜中 Sn 含量的关系

图3是氧化膜颜色深浅与氧化膜中 Sn 含量的关系曲线图,随氧化膜中 Sn 含量增多, ΔE 逐渐减小,即氧化膜颜色逐渐加深,但 ΔE 与 Sn 含量之间不存在线性规律。此外,随氧化膜中 Sn 含量增多, ΔE 的减小幅度逐渐减小,即氧化膜颜色的加深速度逐渐减小。Bazja^[3]曾对 Cu 盐电解着色膜进行研究

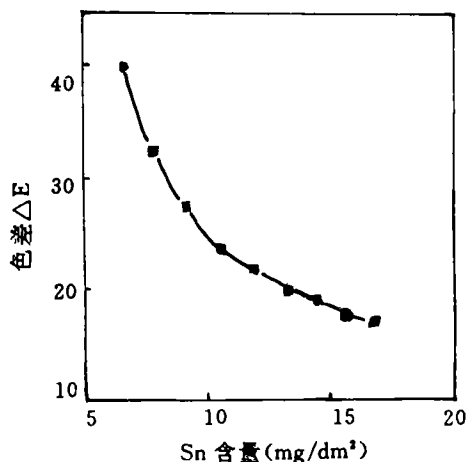


图3 颜色深浅与 Sn 含量的关系

究,用明度值 L 表示氧化膜颜色深浅,用极谱法测定了氧化膜中的 Cu 含量,得到的实验结果与本文类似,随氧化膜中的 Cu 含量增多,明度值 L 逐渐减小,但明度值 L 与 Cu 含量之间不存在线性规律。

Sheasby^[4]证实电解着色过程中金属 Sn 颗粒沉积在氧化膜中微孔的底部。正是由于氧化膜微孔底部沉积的金属 Sn 颗粒对入射光发生散射而造成氧化膜呈现颜色。由于典型的硫酸阳极氧化膜的微孔孔径仅 $10 \sim 25 \text{ nm}$ ^[5],沉积在微孔中的金属 Sn 颗粒的线度相对于可见光波长 ($470 \sim 750 \text{ nm}$) 来说较小,因此氧化膜中沉积的金属 Sn 颗粒对入射光发生的散射属于 Rayleigh 散射,其特点是散射光强度与入射光波长的四次方 (λ^4) 成反比,即氧化膜中的金属 Sn 微粒对波长较短的光发生的散射光强度要大于对波长较长的光发生的散射,加之氧化膜本身又部分吸收散射光,因此通过 Sn 盐电解着色后,氧化膜呈现出青铜色。

图4A所示,当氧化膜中沉积的金属 Sn 颗粒较少时,颗粒间的多重散射造成的光的损失量少,氧化膜的颜色就较浅。如图4B所示,当氧化膜中沉积的金属 Sn 颗粒较多时,颗粒间的多重散射增多,造成光损失量增多,氧化膜的颜色就变深。由于氧化膜微孔孔径较小,当沉积的金属 Sn 微粒较多后,微孔中沉积的金属 Sn 微粒的高度就较高,处于下部的微粒对光发生的多重散射就要弱于处于上部的微粒,因此随着氧化膜中沉积的金属 Sn 微粒量的增多,再增加单位重量的沉积微粒所造成的 ΔE 减小幅度逐渐变小,即氧化膜颜色的加深速度逐渐减小。

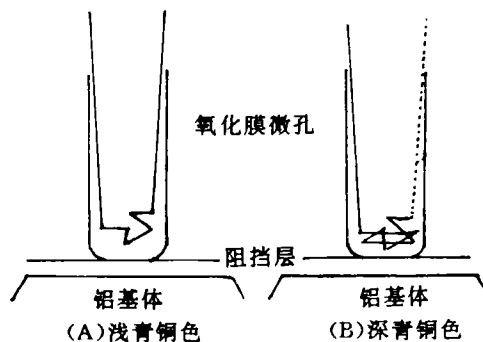


图4 电解颜色膜显色模型

3.4 Sn-Ni 混合盐电解液中 Ni^{2+} 的作用

本文对 S-Ni 混合盐电解液进行了研究,采用了各种不同成分及浓度的电解液,用电子探针测定了氧化膜中沉积的 Sn、Ni 含量。

实验结果发现电解液 $\text{pH} \leq 1.8$ 时,若电解液中不含 SnSO_4 时,即使 NiSO_4 浓度达到 40 g/L ,氧化膜也无法着色,当然氧化膜中也就无 Ni^{2+} 还原沉积。当电解液中加入少量 SnSO_4 时,氧化膜就可以

进行电解着色,能谱实验结果证实此条件下,氧化膜中 Ni、Sn 两种沉积物都存在,也就是说 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 两种离子都可以发生还原沉积,其中以 Sn^{2+} 的还原沉积为主。

从标准电极电位来看, $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ 为 -0.136 V , 而 $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$ 为 -0.25 V , Sn^{2+} 先于 Ni^{2+} 被还原沉积。电解液 pH 值为 5.5 左右时,在发生析氢反应的同时, Ni^{2+} 可以发生还原反应,并沉积于氧化膜中微孔的孔底,当电解液 pH 值 < 2.0 时,只发生析氢反应,而 Ni^{2+} 不再发生还原沉积反应。当电解液中加入 SnSO_4 后,析氢反应发生的同时, Sn^{2+} 可以发生还原沉积反应,并沉积于氧化膜中微孔的孔底。而当氧化膜中沉积出金属 Sn 微粒后,由于金属 Sn 微粒表面的氢过电位较高,析氢反应不再进行,这样就为 Ni^{2+} 在金属 Sn 微粒表面发生还原沉积反应创造了条件,即 Ni^{2+} 和 Sn^{2+} 在一定的条件下可以发生共沉积反应。

图 5 表明了电解液中 H_2SO_4 浓度对 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 共沉积的影响,纵坐标表示氧化膜中沉积的金属 Ni 相对于金属 Sn 的百分含量。图 5 中可以看出,即使 NiSO_4 浓度为 SnSO_4 浓度的 20 倍,此时电解液中仅加入添加剂 BY-C11,未加入 H_2SO_4 ,电解液 pH 值为 1.8,氧化膜中的沉积物仍以金属 Sn 为主,金属 Ni 含量最高时也仅占 12%。当 H_2SO_4 浓度 $< 10\text{ g/L}$ 时,随槽液中 H_2SO_4 浓度增大, Ni/Sn 相对比值逐渐减小,但变化较慢,即此时 H_2SO_4 浓度对 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 共沉积影响不大。当 H_2SO_4 浓度 $> 10\text{ g/L}$ 后,随槽液中 H_2SO_4 浓度增大, Ni/Sn 相对比值迅速减小,即电解液中 H^+ 浓度越大,就越不利于 Ni^{2+} 的沉积,故氧化膜中沉积的金属 Ni 量也就越少。

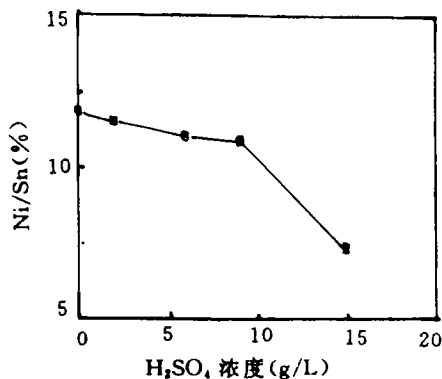


图 5 Ni/Sn 相对比值与 H_2SO_4 浓度的关系

图 6 表明了电解液中 SnSO_4 浓度对 Ni^{2+} 、 Sn^{2+}

共沉积的影响,由图中可以看出,随 SnSO_4 浓度增大, Ni/Sn 相对比值迅速减小。电解液中 Sn^{2+} 增大后, Sn^{2+} 沉积反应速度迅速加快,这样就越不利于 Ni^{2+} 的还原沉积,故氧化膜中沉积的金属 Ni 量就越小,最后直至 Ni^{2+} 无法沉积,氧化膜中只有 Sn^{2+} 的沉积。

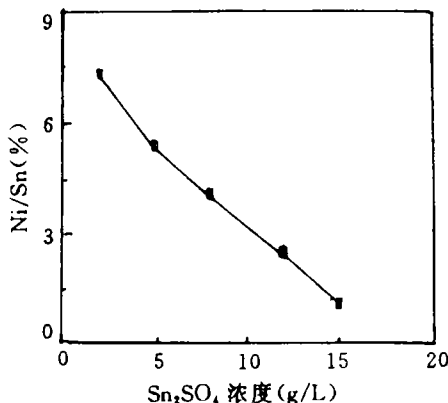


图 6 Ni/Sn 相对比值与 SnSO_4 浓度的关系

3.5 Sn-Fe 混合盐电解液中 Fe^{2+} 的作用

图 7 表明了电解液中 FeSO_4 浓度对 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 共沉积的影响,纵坐标表示氧化膜中沉积的金属 Fe 相对于金属 Sn 的百分含量。图 7 中可以看到,随电解液中 FeSO_4 加入量的增加,氧化膜中 Fe/Sn 相对比值略有增加,但变化幅度小,由此说明,在此条件下, Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 可以发生共沉积,其中以 Sn^{2+} 还原沉积为主。

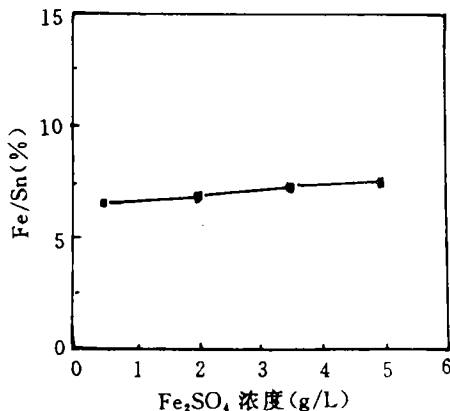


图 7 Fe/Sn 相对比值与 FeSO_4 浓度的关系

电解液中 Fe^{2+} 含量的增加,不仅加快 Fe^{2+} 的还原沉积反应速度,而且同时也加快 Sn^{2+} 的还原沉积

反应速度,故虽然 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 总的还原沉积反应速度有所增加,但 Fe/Sn 相对比值变化减小。

4 结 论

(1)氧化膜中 Sn 含量(W)随着着色时间(t)延长呈线性增加,两者符合如下规律:

$$W = 4.4 + 2.5t \quad (1 \leq t \leq 5)$$

(2)随着着色时间延长,氧化膜颜色逐渐加深,但两者之间并不存在线性关系。

(3)氧化膜颜色随氧化膜中 Sn 含量增加而加深,但两者之间不存在线性关系。

(4) $\text{Sn}-\text{Ni}$ 混合盐电解液中,在一定条件下, Sn^{2+} 和 Ni^{2+} 可以发生共沉积,但氧化膜中沉积物的 Ni/Sn 相对比值受电解液中 SnSO_4 浓度、 H_2SO_4 浓度影响很大。

(5) $\text{Sn}-\text{Fe}$ 混合盐电解液中, Sn^{2+} 和 Fe^{2+} 可以发

生共沉积,其中以 Sn^{2+} 还原沉积为主,随 Fe^{2+} 浓度增加,不仅加快 Fe^{2+} 的还原沉积反应速度,同时也加快了 Sn^{2+} 的还原沉积反应速度。

参考文献

- 1 Sandera L et al. Aluminium, 1973, 49(8): 533~539
- 2 Goad D G W et al. J. Appl. Phys., 1978, 49(5): 2929~2934
- 3 Bajza E L et al. Metal Finishing, 1973, 71(9): 50
- 4 Sheasby P G et al. Trans. Inst. Met. Finishing, 1974, 52: 103~106
- 5 Brace AW et al. The Tech. of Anodizing Alu. England: Techicopy Ltd., 1979. 197~208

(修回日期 1997 04-10)

湖北老河口市鄱阳化学试剂厂

HTC-Ⅱ多功能宽温载体及光亮剂

我厂研制生产的 HTC-Ⅱ多功能宽温载体及光亮剂,性能优异、质量稳定、价格适中,对电镀质量有极大改善。

△ 载体:1. 它是光亮剂的优秀载体,用它生产的光亮剂能使镀锌件光亮、平整,且深镀能力增强。

2. 性能:本品无毒、不燃、不爆,属非危险品, $\text{pH} \geq 5$, 浊点 $\geq 60^\circ\text{C}$ 。

△ 多功能宽温载体光亮剂氯化物镀锌光亮剂(氯锌 Z 号、氯锌 Y 号)分散和深镀能力佳,能满足复杂零件镀覆,且无黄膜、发雾或变色现象,能保证镀件平滑、白亮度高,使镀液周期增长且稳定性好。

△ 宽温全光亮硫酸盐镀锌光亮剂(HTC-Ⅲ镀锌光亮剂),抗铅和铁杂质,镀层细致光亮,抑雾效果卓著。

省级重合同守信用企业

厂址:老河口市汉口路南端开发区北 100 米 邮编:441800

电话:(0710)8221505 8225583

厂长:高敬秀 联系人:辛明显