

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.12.003

铝型材电解着色工艺向环保型工艺转换的研究

黄允芳^{1*}, 蔡锡昌²

(1.江苏商贸职业学院, 江苏 南通 226011; 2.精细化学品集团有限公司, 浙江 台州 318020)

摘要: 铝型材阳极氧化表面处理对环保影响很大, 实现表面处理工艺向环保型工艺转换是必然趋势。针对国内众多铝型材企业在 Sn-Ni 混合盐常用电解着色工艺向环保型 Sn 盐工艺转换过程中, 遇到与原色调存在差异、颜色分布能力较差和条带型分色缺陷明显等问题, 根据实验室试验与生产实践经验, 分析了问题的根源, 并提出了相应的解决办法。

关键词: 铝型材; 阳极氧化; 电解着色

中图分类号: TQ151.5

文献标识码: A

Studies on Environmentally Friendly Technology Transformation of Electrolytic Coloring for Al Profile

HUANG Yunfang^{1*}, CAI Xichang²(1.Jiangsu Vocational College of Business, Nantong 226011, China;
2.Fine Chemicals Group Ltd., Taizhou 318020, China)

Abstract: The anodizing surface treatment of the Al profile has a great influence on the environment. Transformation to environmentally friendly technology is an inevitable trend. Several problems of the color difference, poor dispersion ability and obvious color separation defect are encountered during Al profile in the course of transformation from Sn-Ni mixed salt to Sn salt in the electrolytic coloring. According to the study results and practical experience, problems are analyzed and corresponding solutions are proposed.

Keywords: aluminum profile; anodizing; electrolytic coloring

铝型材阳极氧化表面处理类的主要颜色是古铜色系列, 该色系由仿钢色、香槟色、古铜色、深古铜色和黑色等组成。采用 Sn-Ni 混合盐电解着色工艺生产该色系颜色具有如下优点: 着色液抗杂质干扰性能好, 对生产线上水质和着色液所用药品的品质要求相对较低; 着色液分布能力强, 生产的颜色均匀, 很少出现花斑和花纹缺陷; 所配备着色电源简单, 投资相对较低^[1]。鉴于有上述诸多优点,

在过去 30 多年国内铝型材的发展进程中, 众多铝型材企业一直把 Sn-Ni 混合盐电解着色工艺作为首选工艺。然而, 随着我国政策与法规对环境保护越来越重视, 对含镍废水排放的控制与要求越来越严格, 铝型材阳极氧化处理作为一个庞大的行业, 会产生大量的废水与废渣, 特别是在 Sn-Ni 混合盐电解着色工艺使用较高的 Ni²⁺ 含量, 因受到几种有机络合剂的强力络合作用, 使得废水处理流程复

收稿日期: 2019-09-29

修回日期: 2019-10-19

通信作者: 黄允芳, email: hyfcqr2008@126.com

杂、处理成本较高和难以除净 Ni^{2+} 。因此,对环保有较大负面影响的 Sn-Ni 混合盐电解着色进行工艺转换,成为铝型材行业一个不可回避的研究课题。

考虑到 Sn-Ni 混合盐电解着色工艺与环保型 Sn 盐电解着色工艺生产的颜色同属于古铜色系列,在许多方面两种工艺又有相似性,如对着色电源功能要求与着色槽配置完全相同、生产用工艺条件与稳定槽液用添加剂大同小异、所获得的系列颜色又比较接近等,使得铝型材企业顺应原产品客户群对颜色的市场需求,采用“在原工艺槽液基础上过渡”法逐渐进行工艺转换,或采取“更换掉原有工艺槽液”法进行一次性工艺转换。但是,即便是相似两种工艺间的转换,与原工艺生产的产品质量相比,铝型材企业还是会遇到许多的棘手问题。

本文根据实验室试验与生产实践经验,在研究分析两种工艺间转换所出现的三大问题的原因基础上,提出了解决实际生产问题的一些具体措施。

1 与原色调存在差异

Sn-Ni 混合盐和 Sn 盐电解着色两种工艺具有大致相同的槽液成分和工艺条件,具体参数见表 1。

表 1 Sn 盐和 Sn-Ni 混合盐典型的槽液成分和交流电解着色的工艺条件^[2]

槽液成分与操作参数	Sn 盐	Sn-Ni 混合盐
$\text{SnSO}_4/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	20	8
$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	10	10
$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	/	20
酒石酸 $/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	/	10
酚磺酸 $/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	20	/
抗氧化添加剂(市售)	按说明书	按说明书
pH 值	~1	~1
温度/ $^{\circ}\text{C}$	20	20~25
电压/V	15	14~16
电流密度 $/(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$	0.8	0.6~0.8
时间/min	1~10	1~10

由表 1 可以看出,对 Sn-Ni 混合盐和 Sn 盐两种电解着色工艺,在槽液成分上的差别主要是 Sn-Ni 混合盐工艺比 Sn 盐工艺多了一种 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 组分,另外在槽液中 SnSO_4 组分的含量相对较低。两种工艺都需要使用添加剂,各自的添加剂也存在兼

容性、通用性。加入添加剂的主要目的是保护或减缓 SnSO_4 中的 Sn^{2+} 被氧化,或使部分 Sn^{2+} 已被氧化成的 Sn^{4+} 形成稳定的络合物,防止产生氢氧化物沉淀,避免槽液出现浑浊,使电解着色速度与颜色的均匀性基本保持一致。

若采用“在原工艺槽液基础上过渡”法逐渐进行工艺转换,实验室试验与生产实践均表明:在槽液中还残留 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度 $\geq 5 \text{ g/L}$ 情况下,与原正常的 Sn-Ni 混合盐工艺生产的色调无明显差异。

若采取“更换掉原工艺槽液”法进行一次性工艺转换,沿用原 Sn-Ni 混合盐工艺同样的添加剂与工艺参数,那么存在色调上的差异则是必然的。因为在 Sn-Ni 混合盐工艺中由于含有 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的原因,在电解着色过程中,有 $\text{Sn}^{2+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Sn}$ 电极反应发生,也有 $\text{Ni}^{2+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Ni}$ 电极反应发生,即在阳极氧化膜孔中共同析出 Sn 和 $\text{Ni}^{[3]}$,析出物为 Sn-Ni 合金,只是两者析出的比例比较悬殊而已,约 97%Sn 和 3%Ni^[4]。而在 Sn 盐工艺中,则只有 Sn 析出。

实验室试验与生产实践也表明:在电解着色后,由 Sn-Ni 混合盐工艺生产的颜色偏黄,由 Sn 盐工艺生产的颜色偏绿;而在经过电泳涂漆烘烤后,Sn-Ni 混合盐工艺的颜色由偏黄向偏青黄稍转变,Sn 盐工艺的颜色则由偏绿向偏黄转变,且颜色变化程度相对较大。这是由于单纯的 Sn 析出物,在电泳过程中易发生阳极溶解,使 Sn 析出物向阳极氧化膜表层移动,在电泳膜高温烘烤过程中,Sn 析出物表面容易被氧化成浅黄色的 SnO_2 。而 Sn-Ni 合金析出物发生阳极溶解相对缓慢,也不易被氧化。

电解着色的色调主要取决于在阳极氧化膜孔内析出物的性质与数量,也与析出物的形态有关。通过实验室试验,将适量的硫脲与磺基水杨酸以恰当组合引入添加剂,能使 Sn 盐工艺的色调更接近于 Sn-Ni 混合盐工艺的色调。因为两者的引入提高了 Sn 盐电解着色的速度,使 Sn 易沉积于阳极氧化膜孔的底部,也使 Sn 析出物变得致密。不过,当电解着色槽组的换热器所配用的 316L 型不锈钢片与不锈钢电极的材质低劣时,即使是很少量硫脲的加入,也会促进电解着色槽液对低劣不锈钢的腐蚀;若排放废水中有残留 Fe^{3+} ,与磺基水杨酸共存,也易引发废水“发红”现象。

改变 Sn 盐工艺色调在电泳膜高温烘烤后不如

Sn-Ni 混合盐工艺那么呈青底、易呈现偏黄问题,特别是对于更难控制的浅色系颜色生产,也可采取如下两种特别补救措施:

(1)进行二次着色将一次性颜色到位着色一分为二段着色操作,第一段操作为约一半时间的初着色,再用第二段操作使补色到位,第一段与第二段之间让着色铝型材在不通电的情况下停留在着色槽液内,这过程等于有一个退色过程,停留时间可取 1~2 min。因为在着色操作时,进行退色与补色调整颜色,通常易使获得的色调呈现青底。

(2)增加一道短时封闭 在着色后在含镍封闭槽液内进行一道几秒钟的短时封闭,这样会有少量浅绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉积于着色膜孔内 Sn 析出物表面,起到保护 Sn 析出物的作用,促使色调向青底转变。由于是很轻度的封闭,不会影响随后进行的电泳操作,只是封闭后需要清洗干净。

2 分布能力相对较差

铝型材的断面结构有许多种规格,许多断面形状常常很复杂。对刚经过阳极氧化处理过的铝型材,再进行电解着色工艺处理,是为了得到色调与均匀性都符合要求的颜色。颜色均匀性的好与差基本上源自于电解着色所用工艺的分布能力的好与差。本研究电解着色槽液的分布能力试验按图 1 进行,在电解着色处理后,用色差仪或目视法检查铝板上颜色的纵向均匀性。铝片经化学预处理后,用常规硫酸阳极氧化使膜厚为 20 μm ,Sn 盐电解着色溶液为 14 g/L SnO_4 、20 g/L 添加剂、18 g/L H_2SO_4 ,Sn-Ni 混合盐电解着色溶液为 14 g/L SnSO_4 、20 g/L 添加剂、18 g/L H_2SO_4 与 20 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,在预处理与阳极氧化条件相同的情况下,比较两种电解着色溶液在分布能力方面的差异。实验室试验与批量化生产实践均表明:Sn 盐与 Sn-Ni 混合盐两种电解着色工艺相比,在分布能力方面,Sn 盐工艺相对较差。不过,问题原因并非是 Sn-Ni 混合盐中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的存在提高了电解着色槽液的导电能力。在 Sn 盐基础上如再引入 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 着色槽液成分,随 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量提高,反而使电解着色槽液的导电能力呈现逐渐下降趋势(见表 2)。

进一步试验表明:在 Sn-Ni 混合盐中由于有 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的存在,在加快着色速度的同时,也弱

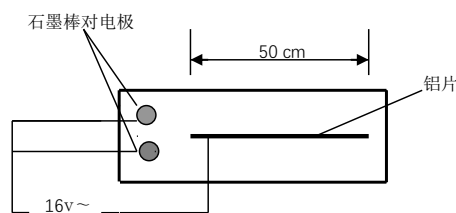


图1 电解着色溶液分布能力试验示意^[5]

表2 Sn 盐和 Sn-Ni 混合盐几种槽液的导电能力比较

工艺种类	槽液成分				电导率/ ($\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$)
	$\text{SnSO}_4 /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{H}_2\text{SO}_4 /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	添加剂/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
Sn 盐	14	18	20	0	95.1
Sn-Ni 混合盐	14	18	20	5	94.2
	14	18	20	10	93.2
	14	18	20	15	92.6
	14	18	20	20	92.1

化了极间距(着色铝材与电极间的距离)对着色速度的影响。改善 Sn 盐工艺的分布能力,可采取如下几项措施:

(1)选用 DC-AC 电解着色电源 在交流电解着色前,先通短时直流电,特别是选择较高的直流电压(如 16 V~17 V),会更有利于膜孔尽快“吐酸”和有效整平膜孔下面的阻挡层,从而增强 Sn 盐工艺的分布能力;

(2)控制好 Sn 盐工艺槽液中游离硫酸的浓度 Sn-Ni 混合盐老槽液中的游离硫酸浓度控制范围较大,而 Sn 盐槽液中的游离硫酸的浓度以高于 17 g/L 而又低于 22 g/L 为宜,较低的游离硫酸浓度,Sn 盐工艺获得的颜色分布能力更差,而较高的游离硫酸浓度,由于 Sn 析出物倾向于沉积在阳极氧化膜膜孔的表层,使得 Sn 盐工艺获得的颜色在水洗后退色现象更容易发生;

(3)采用石墨作电极 相对于 316L 不锈钢材料作电解着色槽的对应电极,采用石墨电极的好处:一方面利于环保,不会像不锈钢电极那样,在槽液化学腐蚀与电化学腐蚀双重作用下,容易向槽液中溶入 Ni^{2+} ;另一方面也明显使 Sn 盐工艺的分布能力得到提高。只是如果着色槽较深,石墨电极的安装会存在一些问题,在使用时间较长后石墨电极也容易出现断裂现象,需要及时更换。

3 条带型分色缺陷明显

条带型分色缺陷类似于下图2所示,是铝型材市场客户比较忌讳的一种颜色缺陷,特别是在较大的铝型材平面上,出现一条或几条显眼的条带型分色缺陷,会严重影响美观。通常条带型分色缺陷的颜色比正常电解着色获得的颜色或浅或深,以较浅为常见,出现无色条带是分色缺陷的一种极端现象。引发出条带型分色缺陷的根源,主要是由着色铝型材的坯料挤压基材存在条带型金相组织缺陷所造成的。假如挤压基材的内在金相组织基本一致,在经过常规的阳极氧化与电解着色后,获得的外表颜色应该基本一致。不过,实验室试验与工业化生产实践表明:相对于原来Sn-Ni混合盐电解着色工艺,采用有同样缺陷的挤压基材,用Sn盐工艺进行电解着色,则更容易出现条带型分色缺陷,或出现的条带型分色缺陷更为明显。

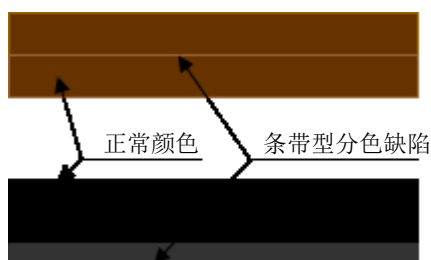


图2 铝型材电解着色条带型分色缺陷示意

分析挤压基材导致出现条带型分色缺陷的原因,可归纳于如下两点:

(1) 挤压模具在设计上存在问题 较好的模具设计,应该在挤压过程中,能使断面上各点的金属流动速度基本一致。当模具设计存在有问题时,金属流动速度变得差异较大,流动速度慢的部位会受到拉应力作用,流动速度快的部位会受到拉应力作用,两种应力相互作用界面的金相组织会引发晶粒与晶格等变异,从而导致界面会有不同的金相组织,经阳极氧化后得到的膜孔结构也就不同,继而影响着电解着色时在膜孔内Sn析出物的数量与析出深度等,使获得的颜色与正常部位存在差异。

(2) 在挤压过程中,挤压铝棒的表皮物流入挤压基材 建筑铝型材最常用的6000系列铝合金挤压铝棒的表皮物含有更多的强化相(Mg_2Si)和金属间化合物($AlFeSi$)^[6],当挤压铝棒表面油污物较多时,铝棒与挤压筒内壁的摩擦力大大降低,或挤压筒出

现“胀肚子”时,挤压筒内残留的铝棒表皮物增多,或挤压对中出現较大偏心时,或挤压压余留存太少时等不正常情况时,铝棒的表皮物就会以条带型流入挤压基材的表面。该条带区在金相组织上,与一般的正常区域存在较大差别。以致于在经过阳极氧化后,氧化膜的孔内会残留较多的 Mg_2Si 和 $AlFeSi$,使得在随后的电解着色过程中, Sn^{2+} 难进入阳极限氧化膜孔底部沉积。假如是生产黑色料,表现为易起黑灰,而把黑灰擦去,又显得黑度不够;假如是生产浅色至古铜色系,则因容易退色而变得色浅。

Sn-Ni混合盐电解着色工艺在抑制条带型分色缺陷上,相对于Sn盐工艺有明显的优势,这归于Sn-Ni混合盐有 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 的存在,加快了着色速度。因此,一些促进Sn盐电解着色速度的措施,在一定程度上能弥补Sn盐工艺在抑制条带型分色缺陷上不足,如在Sn盐电解着色槽内适当提高 Sn^{2+} 浓度、加入适量“着色促进剂”与“着色调整剂”等。不过,只有改善挤压基材的内在质量,才能真正从源头上解决条带型分色缺陷明显的问题。

4 结论

在铝型材电解着色过程中所出现的一些颜色缺陷与所选的电解着色工艺种类有关,采用Sn-Ni混合盐电解着色工艺,在抑制几种颜色缺陷上有明显优势,但该工艺对环保有较大的负面影响,向环保型Sn盐电解着色工艺转换是必然趋势。通过在着色电源功能配置、着色添加剂组分调整、生产工艺及操作补救上等等多方面采取一些相应的对策措施,能较好弥补Sn盐电解着色工艺的不足,较好克服Sn盐工艺易产生的几种颜色缺陷。

参考文献

- [1] 黄允芳,蔡锡昌. 铝型材锡盐电解着色液的常见问题及维护[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(9): 32-34.
- [2] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化工艺技术应用手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2007.
- [3] 史宏伟,余泉和,赵正平,等. 铝阳极氧化理论[M]. 北京:化学工业出版社, 2018.
- [4] 朱祖芳,周连在,纪红. 铝阳极氧化作业指南和技术管理[M]. 北京:化学工业出版社, 2015.
- [5] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- [6] Tom H, Karhausen K F. Extrusion parameters influencing the anodizing quality [J]. Aluminium Extrusion, 1998, 1: 35.