

工艺研究

## 碱性介质中 304 不锈钢交流调制电位着色工艺研究

魏军胜<sup>1</sup>, 唐子龙<sup>1</sup>, 宋诗哲<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学材料学院, 天津 300072; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

**[摘要]** 为了改善不锈钢着色过程中高温和重离子的环保和耗能问题, 室温下, 在无 Cr 的 NaOH 溶液中 304 不锈钢交流调制电位法着色处理工艺, 该工艺具有经济环保的特点。获得了稳定的金黄色、黄紫色、紫色、蓝紫色和蓝色膜, 着色膜具有良好的耐蚀性, 耐磨性、机械加工性和抗污性。探讨了工艺参数对着色膜耐蚀性和稳定性的影响。结果表明: 着色电压幅值为 7.0 ~ 8.0V、着色时间为 4 ~ 7min 时, 着色膜稳定性和耐蚀性能最好。

**[关键词]** 电化学着色; 不锈钢; 电位扫描; 化学稳定性

**[中图分类号]** TG177

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)05-0043-03

## Coloring of 304 Stainless Steel in NaOH by Modularized Potential

WEI Jun-sheng<sup>1</sup>, TANG Zi-long<sup>1</sup>, SONG Shi-zhe<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016, China)

**[Abstract]** An environmentally friendly approach was proposed to color 304 stainless steel in NaOH solution without  $\text{Cr}^{3+}$  or  $\text{Cr}^{6+}$  using alternative potentials with the modularized amplitudes and period at room temperature. The coloring technique produces a profile of golden, purple yellow, purple, purple blue and blue. Corrosion resistance of color film was evaluated by multi electrochemical techniques. The result shows that the color film obtained with a potential amplitude of 7.0 ~ 8.0V and an electrolysis time of 4 ~ 7 minutes has best stability and corrosion resistance in 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

**[Keywords]** Electrochemical coloring; Stainless steel; Potential scans; Chemical stability

## 0 引言

不锈钢作为绿色环保材料已越来越多地应用于建筑、景观工程、车辆面板、城市雕塑、路灯用具等装饰领域。人们对其表面色彩的要求也不断提高, 并向高级化和多样化的装饰性和艺术性方向发展, 以满足人们对材料的高档次及多样化装饰性要求<sup>[1]</sup>。因此, 对不锈钢着色工艺及着色膜耐蚀性能的研究具有重要的实际意义。

目前, 不锈钢着色主要采用基于 INCO 法<sup>[2]</sup>的化学着色法, 该方法在较高温度下采用的以  $\text{CrO}_3$  为主要成分的着色液对设备、环境和人本身都有不同程度的损害。电化学着色法近年来研究颇多<sup>[3]</sup>, 颜色可控性较好, 时间范围宽并缩短; 受不锈钢表面状况影响小; 处理温度较低, 改善了工作环境, 溶液成分波动较小; 溶液使用寿命长, 成分含量低, 因而污染程度较轻。也有研究者<sup>[4,5]</sup>尝试了不锈钢无 Cr 电化学着色工艺, 取得了一定成果。

本工作尝试一种简单易行, 节水和节能, 不含污染离子的不锈钢着色“绿色”工艺, 并研究着色膜的耐蚀性能和钝化膜稳定性。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料和介质

试样为 304 不锈钢, 供货状态。不锈钢试样面积约  $2.4\text{cm}^2$ , 经水砂纸逐级打磨抛光, 蒸馏水冲洗, 无水乙醇脱水, 再蒸馏水冲洗, 冷风吹干后, 置于干燥器中备用。着色完毕, 涂封非工作表面, 留出工作面积约  $1\text{cm}^2$  进行腐蚀测试。

着色液为 0.5mol/L NaOH, 腐蚀介质为 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。实验中使用的所有化学药品均为分析纯, 溶液均由蒸馏水配置。

### 1.2 电化学着色条件及方法

采用调制电压的交流信号着色, 幅值为 4.0 ~ 10.0V, 周期  $T$  为 0.02s。具体着色参数为: 着色液为 0.5mol/L NaOH, 着色温度为室温, 着色时间约为 2 ~ 10min。着色完毕高温水进行封闭处理。

### 1.3 着色膜耐蚀性能检测

采用动电位阳极极化曲线和线性极化阻力技术研究着色膜

**[收稿日期]** 2007-07-03

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目资助(50671072)

**[作者简介]** 魏军胜(1981-), 男, 甘肃陇西人, 硕士, 主要从事表面改性的研究。

在 0.5mol/L  $H_2SO_4$  中的钝化性能。阳极极化曲线测试按照 ASTM G59-97(2003), 测试溶液为 0.5mol/L  $H_2SO_4$ 。比较测试体系的维钝电流密度  $I_p$ 、过钝化电位  $E_t$  等电化学参数研究着色膜的钝化稳定性。

恒电位阶跃采用腐蚀电位  $E_{corr} + 10mV$  进行微极化, 极化时间 180s, 采样频率  $1s^{-1}$ 。计算得到极化电阻  $R_p$  比较着色膜的耐蚀性。极化电阻  $R_p$  和界面电容  $C_d$  的计算方法见文献<sup>[6-7]</sup>。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 着色结果

表 1 列出了 304 不锈钢着色处理结果。着色电压和时间共同影响着色膜的颜色, 随着电压幅值和时间的变化, 颜色依次为金黄色、黄紫色、紫色、蓝紫色、蓝色, 共可以出现 5 种稳定的特征颜色。当电压较低、时间较短时, 主要是黄色着色膜; 而随电压升高或时间延长, 着色膜都逐渐转化为紫色或蓝色。

表 1 304 不锈钢交流调制电位法的着色结果  
Table 1 Color profile of 304SS in NaOH

$t/\text{min}$	电压 $E/\text{V}$						
	4	5	6	7	8	9	10
2	金黄色	—	—	—	紫色	—	—
4	金黄色	—	—	—	蓝紫色	—	—
7	黄紫色	—	—	—	蓝紫色	—	—
10	黄紫色	紫色	紫色	蓝紫色	蓝色	蓝色	蓝色

### 2.2 着色工艺对着色膜表面形貌的影响

电压 8.0V 下着色膜的表面形貌随着着色时间的变化见图 1。从形貌看, 随着着色时间延长, 着色膜逐渐增厚。形成过程为: 2min 时, 表面形成连续但是不均匀的膜层(图 1a); 继续氧化, 已形成膜层逐渐变均匀, 同时又有新膜层生成; 新膜层也随氧化时间延长逐渐均匀连续(图 1b、图 1c); 着色 10min 时, 形成比较厚且连续均匀的着色膜(图 1d)。进一步延长着色时间, 由于膜层局部溶解速度大于其生成速度, 使得膜厚反而减小, 且不均匀。7~10min 内制备的着色膜在不同腐蚀介质中耐蚀性有一定的选择性。

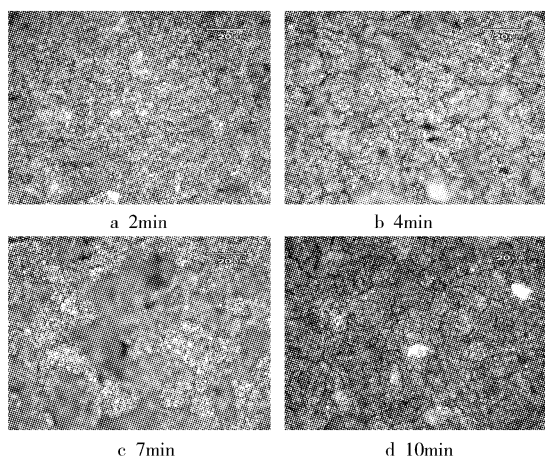


图 1 着色电压 8.0V 不同着色时间下着色膜的表面形貌  
Figure 1 Morphology of the colored stainless steel with 8.0 V potential amplitude and with various coloring period

着色处理过程中, 开始时电压升高、电流降低; 延长着色时间, 电压和电流都趋于稳定; 一定时间后, 电压开始降低, 电流升高。这是因为, 刚开始着色时, 不锈钢表面形成了着色膜, 使得体系的反应电阻增高; 当着色时间较长时, 不锈钢表面着色膜比较完整且不再增厚, 因此反应电阻也趋于稳定; 延长着色时间, 在电场作用下, 晶界变得粗大, 表面膜溶解速度加快, 致使表面着色膜厚度减小, 有可能在局部区域发生着色膜的完全溶解, 因而体系的反应电阻反而降低, 所以着色处理一定时间后, 就出现电压降低、电流升高的现象。

结果表明, 当着色电压低于 8.0V 时, 着色时间为 7min 时, 不锈钢表面即可形成完整的着色膜; 当着色电压高于 8.0V 时, 着色时间为 4min 时, 就已经形成了完整的着色膜。

### 2.3 着色膜机械和抗污性能

不锈钢着色膜的性能检测结果见表 2。着色膜具有良好的耐磨和抗弯曲性能; 抗污性也较好, 基本能够满足应用要求。

表 2 着色膜性能检测结果

Table 2 Performance validation of colored film on 304SS

检测项目	检测结果
耐磨性	橡皮轮加压 500g, 摩擦 300 次不变色
抗弯曲性	往返弯曲 180°, 膜层无任何裂纹和损伤
耐污性	油污浸渍后清洗, 色泽不变

### 2.4 着色工艺对着色膜稳定性的影响

#### 2.4.1 着色电压的影响

因为着色膜在碱性介质中制备, 为更客观地评价着色膜的钝化稳定性, 选用硫酸作为测试介质。着色时间为 10min 时, 不同着色电压下着色膜在 0.5mol/L  $H_2SO_4$  中的阳极极化曲线如图 2 所示。图中“0V”表示未着色不锈钢。测试体系的电化学参数腐蚀电位  $E_{corr}$ 、维钝电流密度  $I_p$  和过钝化电位  $E_t$  等的数值列于表 3。

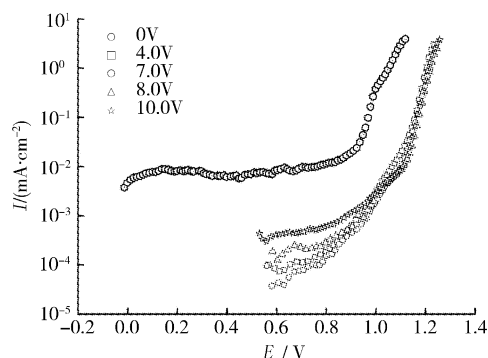


图 2 不同电压下着色 10min 时着色膜在 0.5mol/L  $H_2SO_4$  中的阳极极化曲线

Figure 2 Anodic polarization curves of color films in 0.5mol/L  $H_2SO_4$  at various color potential

不锈钢着色后  $E_{corr}$  和  $E_t$  明显提高, 而  $I_p$  又降低近两个数量级(表 3)。说明着色处理提高了不锈钢的稳定性。同时, 着色电压对着色膜稳定性能有一定影响, 可以看出, 电压 7.0V 时, 经着色处理的不锈钢在  $H_2SO_4$  中的  $I_p$  最小; 而当着色电压降低或者升高时,  $I_p$  都有一定程度的升高。着色电压为 7.0V 时制备的着色膜稳定性和耐蚀性能最好。

表3 不同电压下着色10min着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的 $E_{corr}$ 、 $I_p$ 和 $E_t$

Table 3 Potential amplitude dependence of passivity parameters of colored films in 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with 10 min. coloring.

电压/V	$E_{corr}/\text{mV}$	$I_p/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_t/\text{mV}$
0	-13.4	7.20	736.6
4	568.7	0.10	1066.7
7	560.3	0.08	1104.3
8	584.4	0.13	1108.5
10	530.8	0.41	1107.8

根据着色时间为10min时,不同着色电压下着色膜的恒电位阶跃响应曲线,计算得到了着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的极化电阻 $R_p$ 与 $C_d$ ,见图3。结果表明,着色后304不锈钢在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的 $R_p$ 随着着色电压变化呈规律性变化:先随电压的升高而增大,到7.0V以后又开始减小。

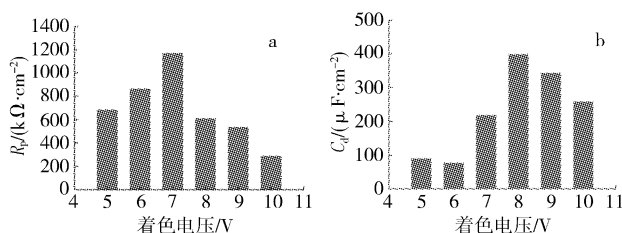


图3 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中着色膜极化电阻 $R_p$ 和界面电容 $C_d$ 随着着色电压的变化

Figure 3 Coloring amplitude potential dependence of  $R_p$  and  $C_d$  of colored films in 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

表面膜/溶液界面双电层电容可等效地用平行板电容器表示<sup>[6]</sup>,  $C_d = \epsilon S / (4\pi d)$ ,  $C_d$ 主要由膜层厚度 $d$ 和相对介电常数 $\epsilon$ 决定,而 $\epsilon$ 值与膜层组成和结构等因素有关。由图3b可知,着色膜在溶液中的 $C_d$ 值开始随电压升高而增加,当电压为8.0V时达到最大值,随后随电压升高而减小。 $C_d$ 随着着色电压的变化表明了着色电压对着色膜层厚度、组成和结构的影响。

## 2.4.2 着色时间的影响

时间对着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的阳极极化曲线的影响见图4、图5。着色电压为4.0V时(见图4),2min时着色膜的阳极极化曲线非常接近未着色处理的不锈钢,说明该电压下较短时间不足以在不锈钢表面形成完整的着色膜;4min时,着色

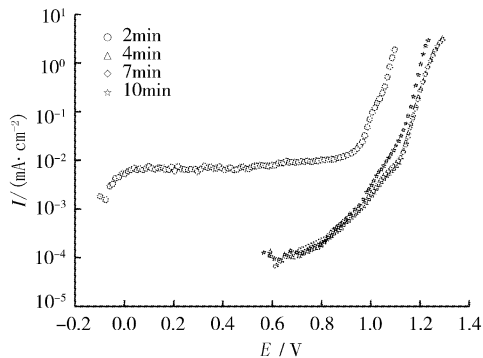


图4 着色电压4V不同着色时间下着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的阳极极化曲线

Figure 4 Polarization curves of films colored at 4V in 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different time

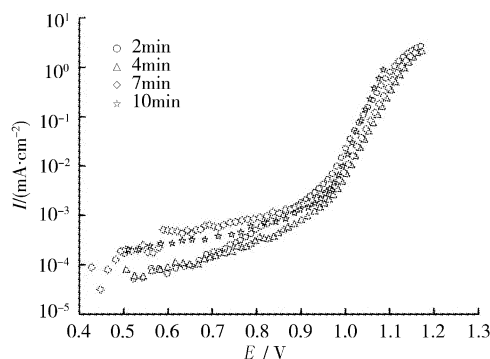


图5 着色电压8V和不同着色时间下着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的阳极极化曲线

Figure 5 Polarization curves of films colored at 8V in 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different time

膜 $E_{corr}$ 、 $E_t$ 明显升高,而 $I_p$ 降低近2个数量级,着色膜稳定性大幅度提高;7min时,着色膜稳定性进一步提高;着色时间超过10min时,稳定性反而有降低趋势。着色电压为8.0V时(图5),2min可形成完整的着色膜,4min时稳定性进一步提高;继续延长着色时间,膜层稳定性会降低。

不同着色时间的着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的 $R_p$ 如图6所示,结果显示,着色电压较低时,着色时间为7min时,着色膜耐蚀性能较好;着色电压较高时,着色4min即可获得性能良好的着色膜,与阳极极化曲线结果一致。

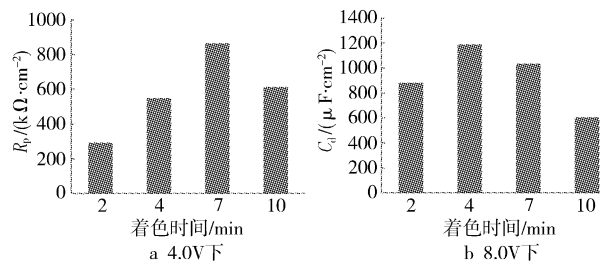


图6 不同时间着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的极化电阻 $R_p$

Figure 6  $R_p$  of colored films in 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> colored at different time

## 3 结论

室温条件下,在无 $\text{Cr}^{6+}$ 的NaOH中用交变调制电位法对304不锈钢进行着色处理,制备了金黄色、黄紫色、紫色和蓝色着色膜。该工艺简单,成本低,着色膜性能稳定,具有较高的推广价值。

1) 着色膜颜色可由着色电压和时间精确控制,着色膜具有好的耐磨性和抗污性能。

2) 最佳着色工艺为着色电压为7.0~8.0V,着色时间为4~7min,此条件下膜显蓝紫色。

3) 蓝紫色着色膜在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中具有良好的钝化稳定性和耐蚀性。

## [参考文献]

- [1] 王先友,蒋汉诚.彩色不锈钢研究现状及发展前景[J].材料保护,1996,29(5):1-3

(下转第87页)

- (B74): 187-195
- [17] Bernardi F, Michaeli S, Stevenj B, et al. Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in a titanium reactor[J]. Environ Sci Technol, 1996, (30): 2790-2799
- [18] 林春绵, 方建平, 袁细宁. 超临界水氧化法降解氧乐果的研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(4): 305-308
- [19] 杨民, 孙承林, 陈拥军, 等. 催化湿式氧化处理高含硫废水的研究[J]. 环境污染治理技术及设备, 2003, 4(5): 74-76
- [20] 贾金平, 何翊. 超临界流体的应用现状[J]. 化学世界, 1998, 39(1): 3-6
- [21] 王晓东, 杨秋华, 刘宇. 超临界水氧化法处理有机废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 1-3
- [22] 王雅娟. 超临界水氧化技术[J]. 舰船防化, 2006, (1): 9-12
- [23] 李学锋. 铬含量对镍基合金涂层高温氧化行为的影响机理[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 37-39
- [24] 卢金斌. 真空熔结镍基合金涂层性能的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 25-26
- [25] 咎元峰, 王树众, 段百齐, 等. 超临界水氧化技术的研究进展[J]. 石油化工, 2004, 33(2): 184-189
- [26] 王保峰, 卢建树, 张九渊, 等. 不锈钢及镍基合金在高温水中的腐蚀研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(5): 187-190
- [27] 马承恩, 姜安玺, 彭英利, 等. 钛合金在超临界水氧化含氯废水介质中腐蚀的研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2006, 28(S1): 274-276
- [28] 马承恩, 姜安玺, 彭英利, 等. 含氯介质超临界水氧化过程中几种镍基合金腐蚀的实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 124-127
- [29] 朱小梅, 葛红光. 超临界水氧化中设备腐蚀及催化剂稳定性研究[J]. 化学世界, 2004, (12): 627-628
- [30] 张丽, 王俭秋, 关辉, 等. 超临界水氧化技术及其环境中材料的腐蚀研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5): 270-274
- [31] 张志杰, 葛红光, 陈开勋. 超临界水氧化处理废水研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(2): 41-43
- [32] Kritzer P, Boukis N, Dinjus E. The corrosion of alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2. 4856) in high-temperature, high-pressure aqueous solutions of phosphoric acid and oxygen[J]. Materials and Corrosion, 1998, (49): 831-839
- [33] 张丽, 韩恩厚, 张召恩, 等. 不锈钢及镍基合金在亚临界水环境中的腐蚀[J]. 金属学报, 2003, 39(6): 649-654

(上接第45页)

- [2] Evans T E, Hart A C, Skedgell A N. The nature of the film on colored stainless steel[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1973, 51: 108
- [3] 贾法龙, 郭稚弧. 不锈钢着色法研究的新进展[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(6): 249-253
- [4] Karina V, Nerilso B, Romeu C et al. An environmentally friendly and practical method for obtaining color on stainless steel by interference [J]. The Electrochemical Society, 2005, 152(11): B491-B494
- [5] 张俊喜, 魏增福, 乔亦男, 等. 不锈钢着色的“绿色”工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(1): 13-16
- [6] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 84-90
- [7] Allen J Bard, Larry R Faulkner. Electrochemical methods Fundamentals and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons, INC., 1980. 226-255

(上接第63页)

- [36] Hamid, Abdel Z, Ghayad I M, et al. Electrodeposition and characterization of chromium-tungsten carbide composite coatings from a trivalent chromium bath[J]. Surface and Interface Analysis, 2005, 37(6): 573-579
- [37] Donald L, Snyder. Decorative chromium plating[J]. Metal Finishing, 1999, 97(1): 219-226
- [38] Bayati M R, Shariat M H, Janghorban K. Design of chemical composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors[J]. Renew Energ, 2005, 30(14): 2163-2178
- [39] Kwon S C, Kim M, Park S U, et al. Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths[J]. Mater Sci Forum, 2005, 475-479 (Part 1-5): 3823-3826
- [40] Wang Feng, Watanabe Tohru. Preparation and characterization of the electrodeposited Fe-Cr alloy film[J]. Materials Science & Engineering, 2003, A349: 183-190
- [41] Pye Maurice. Alternatives to decorative hexavalent chrome electrodeposits[J]. Trans. IMF, 2001, 79(5): B83-84

专利名称: 齿轮气体碳氮共渗热处理中的内氧化组织消除方法

专利申请号: 200310110831.6

公开号: CN1540029

申请日: 2003-10-28

公开日: 2004-10-27

申请人: 昆明理工大学

本发明涉及齿轮气体碳氮共渗热处理中的内氧化组织消除方法, 属金属材料表面化学热处理技术领域。本方法采用在气体渗碳剂煤油中, 加入6%~8%的 $\text{CCl}_4$ , 使共渗炉内的 $\text{CCl}_4$ 分解出新生的 $\text{Cl}_2$ , 使已形成的合金元素内氧化物还原; 在渗碳剂氮气入共渗炉前, 先经过硅胶瓶或桶及粒状氯化钙瓶或桶过滤, 吸附掉氮气中的残留水蒸汽, 再经过5A分子筛瓶或桶吸附掉氮气中的残留氧; 在靠近炉顶位置的点火管周围缠绕带瓷环的电阻丝, 靠电阻丝的副带加热, 使排气中的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 不凝结结块等措施实现内氧化组织的消除。本发明与现有技术相比, 具有在不增加共渗成本的前提下, 不仅能消出气体CN共渗过程中的内氧化组织, 而且操作方便, 共渗速度有所提高等优点。