

不锈钢化学着色的低温工艺研究

刘忠宝, 梁燕萍

(西安电子科技大学理学院, 陕西 西安 710071)

[摘要] 为了降低不锈钢化学着色的高温条件, 在 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 着色体系中加入过渡金属无机盐添加剂, 对不锈钢进行化学着色, 使用正交设计方法优化工艺条件为铬酐浓度 250g/L, 着色温度 60℃, 添加剂用量 5g/L, 得到不同颜色的不锈钢, 并对不锈钢的性能进行测定, 结果表明: 添加剂的使用可明显降低着色温度, 减少铬酸挥发带来的环境污染, 同时彩色钝化膜保持良好的性能。

[关键词] 不锈钢; 化学着色; 正交试验; 添加剂

[中图分类号] TG177

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0058-03

Low Temperature Technics Study on Chemical Coloring on Stainless Steel

LIU Zhong-bao, LIANG Yan-ping

(College of Science, Xidian University, Xi'an 710071, China)

[Abstract] In order to reduce high temperature condition of chemical coloring on stainless steel, additive of inorganic transition metal salt had been added into the $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ system to chemical coloring on stainless steel. With orthogonal test the best technics condition: 250g/L CrO_3 60℃, 5g/L additive was got. The stainless steel presented different colors and the performance of the film were tested. The results show that the use of additive can lower coloring temperature markedly, reduce the volatilization of chrome acid and the environmental pollution, while the performances of the colored passive film are well.

[key words] Stainless steel; Chemical coloring; Orthogonal test; Additive

0 引言

不锈钢以其优良的物理、化学性能在各个行业得到广泛的应用。在不锈钢的应用中, 为了得到更好的装饰效果^[1]或是使不锈钢具有某种特殊功能, 需要对不锈钢表面进行着色处理。现阶段, 不锈钢的着色主要有化学着色和电化学着色两大方法, 较为成熟且广泛使用的方法仍是化学氧化着色, 不锈钢的着色研究始于 20 世纪 70 年代, 英考欧洲有限公司基于 Evans^[2]的不锈钢着色的电化学模型, 发明了酸性氧化钝化体系, 对不锈钢进行化学着色的方法, 即 INCO 法, 使不锈钢着色在工业上得到应用, 这也是目前应用最为广泛的不锈钢着色方法。

INCO 法采用 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系, 且在氧化着色时温度高达 80~90℃, 其中的铬酸成分易于挥发, 造成环境污染, 同时由于温度过高, 水分挥发过快使钝化体系组成变化较大, 造成彩色膜的重现性和均匀性较差。

张俊喜等人^[3]研究得出, 在载波钝化条件下加入适量的过渡金属盐添加剂可改良成膜过程, 提高膜层性能, 本文研究了在 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系中加入过渡金属无机盐, 在得到性能良好着色膜的前提下降低化学着色温度。

1 试验方法

1.1 试验材料及设备

AISI304 不锈钢(1Cr18Ni9Ti)试片尺寸为: 50mm × 30mm × 0.5mm; 恒温水浴锅; DT-830 型数字万用表; 铂电极。

药品: 铬酐、98% H_2SO_4 、添加剂 LJ-1(过渡金属无机盐)。

1.2 着色工艺流程

不锈钢→除油→水洗→化学抛光→水洗→酸活化→化学着色→阴极硬化→水洗→封闭→干燥。

1.2.1 前处理工艺

1) 除油 先用汽油除去不锈钢表面的有机物等污染物; 再用碱洗除油, 将不锈钢片表面清洗干净, 直至不锈钢表面的水能完全铺展开来。

2) 化学抛光^[4] 227mL 浓硫酸, 67mL 浓盐酸, 40mL 浓硝酸, 约 5g/L 明胶, 温度约 80℃, 时间约 10s。

3) 酸活化 8% 的硫酸活化, 时间约 5min。

1.2.2 化学着色工艺条件

化学着色工艺采用 220~280g/L CrO_3 , 500g/L H_2SO_4 , 添加剂硫酸锰少量, 温度 50~70℃, 着色装置见图 1。

1.2.3 后处理^[5]

1) 硬化工艺 250g/L 铬酐, 1.4mL/L(98%)浓硫酸, 电流密度为 0.5~1A/dm², 温度为室温, 时间为 10~15min。

2) 封闭工艺 沸水或 2% Na_2SiO_3 水溶液煮沸 10~15min。

[收稿日期] 2008-06-24

[作者简介] 刘忠宝(1985-), 男, 四川广元人, 硕士, 从事表面改性研究。

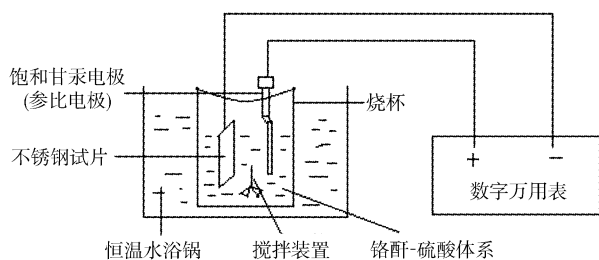


图 1 彩色不锈钢着色装置图

Figure 1 The system for stainless steel coloring

1.3 彩色膜颜色控制

化学着色过程中钝化膜颜色随电位、时间而变化^[6],彩色膜的厚度与膜的颜色、膜电位存在着对应的关系^[7],一般而言,彩色膜的厚度增加,膜电位也增加,钝化膜颜色则按照蓝、黄、红、绿的顺序变化。试验中采用控制电位差法控制钝化膜的颜色。

1.4 彩色膜性能评定

1.4.1 钝化膜外观

通过比较色彩均匀程度,色彩饱和及光亮程度,钝化膜平整程度予以评分。

1.4.2 着色速度

通过记录电位/时间曲线来衡量着色速度,从起始电位及膜电位随时间变化情况来讨论。成膜速度太快,则颜色不易控制;成膜速度太慢,则不适合生产要求,因此,要求膜电位随时间的变化要适中。

1.4.3 着色膜的耐蚀性能

通过酸、碱以及 Cl^- 腐蚀来衡量膜的耐腐蚀能力^[8]。试验中,通过记录膜的腐蚀电位以及耐酸、碱腐蚀的时间来评定膜耐蚀性能的好坏。

1.5 正交试验设计

$\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系中加入过渡金属无机盐,可改变成膜过程^[9-10],肖鑫^[11]、金光^[12]等人对添加剂及用量作了研究,本试验主要针对 CrO_3 用量,着色温度及添加剂 LJ-1 用量进行优化选择,确定最佳工艺。

在前人工作的基础上,选用 $L_9(3^4)$ 正交试验表因素水平表如表 1。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 The different factor level of orthogonal design

水平	CrO_3 浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	着色温度 / $^{\circ}\text{C}$	添加剂用量 / $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	220	50	0
2	250	60	5
3	270	70	8

2 结果及分析

2.1 正交试验

2.1.1 正交试验结果

将正交试验中各个因素的权值定为:a 膜外观 0.3;b 成膜

速度 0.3;c 膜耐蚀性能 0.4;总得分即为: $a \times 0.3 + b \times 0.3 + c \times 0.4$,表 2 为正交试验结果。

表 2 正交试验结果

Table 2 The result of the orthogonal design

试验号	A CrO_3 浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	B 着色温度 / $^{\circ}\text{C}$	C 添加剂用量 / $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	得分
1	220	50	0	2.5
2	220	60	5	3.3
3	220	70	8	2.2
4	250	50	5	3.2
5	250	60	8	2.9
6	250	70	0	2.2
7	270	50	6	2.8
8	270	60	0	3.6
9	270	70	5	4
K_1 (1 水平总和)	8	8.5	8.3	
K_2 (2 水平总和)	8.3	9.1	9.5	
K_3 (3 水平总和)	6.8	8.4	7.9	
k_1 ($K_1/3$)	2.7	2.8	2.8	
k_2 ($K_2/3$)	2.8	3.0	3.2	
k_3 ($K_3/3$)	2.3	2.8	2.6	
极差 R	0.5	0.2	0.6	

表 2 中数据表明:对于温度因素而言,极差为 0.2,表明在温度范围较低的情况下,温度对着色效果的影响不是很大,正如我们试验中得到的在 50°C 时基本无法制备出满意的彩色膜;温度升高,能够加快钝化液中离子的扩散,氧化能力提升,膜沉积速度加快,因此,在温度较高的范围时,温度对成膜质量的影响将会很大。

CrO_3 浓度,添加剂用量对应的极差分别为:0.5、0.6,这表明钝化液中 CrO_3 的浓度以及添加剂 ZnSO_4 的用量对成膜质量有较大的影响,且二者的影响相近,可以通过增加 1 种因素的水平而减小另一因素的水平。

正交试验结果表明:最佳不锈钢着色工艺为: $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$,即:铬酐浓度 250g/L ;着色温度 60°C ;添加剂用量 5g/L 。

2.1.2 彩色膜影响因素分析

影响彩色不锈钢钝化膜性能的因素^[13]很多,主要为:着色液中铬酐浓度,着色液温度,添加剂用量。各因素对彩色钝化膜的影响见图 2~图 4。

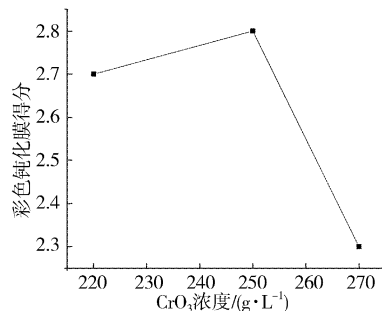


图 2 铬酐浓度与彩色钝化膜性能关系

Figure 2 Relationship between the performance of the colored film and the concentration of chromic anhydride

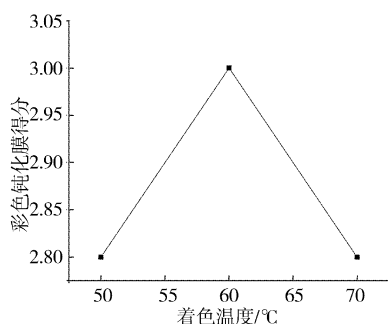


图3 着色温度与彩色钝化膜性能关系

Figure 3 Relationship between the performance of the colored film and the coloring temperature

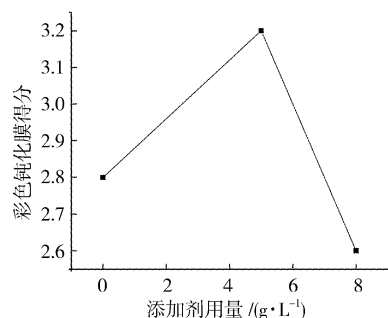


图4 添加剂用量与彩色钝化膜性能关系

Figure 4 Relationship between the performance of the colored film and the dosage of the additive

由图2、图3、图4可知:彩色钝化膜的性能随着铬酐浓度的增加而降低,由于其浓度较大的时候,成膜速度较快,导致膜层的结构松散,其色泽、耐磨、耐蚀性能下降,着色温度上升,钝化液的氧化能力增强,不锈钢基体溶解较快,成膜速度加快,也导致膜层结构松散,膜孔较大;添加剂使用,膜层组成中出现过渡金属元素^[14],但其含量过高时会加速合金活性溶解,钝化电流升高,甚至去钝化,另外,其金属元素锰会充当催化剂而加速膜层的破坏^[9]。

2.2 彩色膜颜色控制

采用控制电位差法制备不同色泽的钝化膜,不同色泽钝化膜与电位差的对应关系如表3。

表3 正交试验彩色膜色泽改变与电位差对应关系

Table 3 The relationship between the different color film and the potential difference

试验号	起始电位 $E(\text{vs.SCE})/\text{V}$	$\Delta E/\text{mV}$					
		茶色	蓝紫色	蓝色	黄色	玫瑰红	绿色
1	—	—	—	—	—	—	—
2	1.097	0~7	8~9	10~13	14~17	18~20	21~24
3	1.100	0~7	8~9	10~12	13~19	20~25	25~28
4	1.104	0~6	7~8	9~12	13~20	21~22	23~28
5	1.105	0~6	7~8	9~12	13~19	20~22	23~25
6	1.108	0~7	8~10	10~13	14~18	19~21	22~24
7	1.110	0~5	6~7	8~12	13~20	21~22	23~24
8	1.094	0~5	6~7	8~11	12~17	18~19	20~23
9	1.095	0~6	7~8	9~13	14~18	19~22	23~25

着色过程存在水分蒸发,铬酸浓度改变,氧化体系浓度随时间改变,而且溶液的內部状态也随着着色过程的进行而发生变化,无法保证稳定、一致的状态。

使用控制时间法控制钝化膜的色泽,重现性较差,而钝化膜的色泽与之对应的电位差基本呈稳定的对应关系,控制电位差法控制钝化膜的颜色重现性较好。

3 结论

1) 在 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系中加入过渡金属无机盐添加剂,着色温度相比传统化学氧化方法明显降低,且得到的彩色钝化膜性能良好。

2) 化学着色温度降低,铬酸挥发降低,减少环境污染。

3) 氧化体系因为温度降低而稳定,易于控制,制备过程中,颜色重现性好。

4) 不同颜色钝化膜与电位差存在稳定对应关系,使用控制电位差法可准确控制彩色不锈钢颜色;其颜色按茶色→蓝→黄→红→绿规律变化。

[参考文献]

- [1] 丁建刚,陶建刚. 彩色不锈钢性能及工艺发展[J]. 国外金属热处理,2001,22(6):1-3
- [2] Evans T E, Chart A, Skednell A N. The colored film on stainless steel[J]. Trans Inst of Metal Finish, 1973, 51(3):102-112
- [3] 张俊喜,乔亦田,曹楚南. 不锈钢载波钝化条件下添加剂的作用机理研究[J]. 腐蚀与防护,2002,23(8):335-339
- [4] 林百春. 不锈钢表面处理:酸洗、钝化与抛光[J]. 材料开发与应用,2006,21(3):36-39
- [5] 郭稚弧,贾法龙,邱于兵. 三角波电流扫描法制备彩色不锈钢的研究[J]. 电镀与环保,2000,20(4):21-23
- [6] 周元康,王满力,罗述洁. 不锈钢着色的色泽控制[J]. 材料保护,1997,30(11):20-21
- [7] 陈元鼎,李嘉第,彭滨. 化学着色过程中彩色不锈钢电位的测定[J]. 五邑大学学报,1996,10(1):13-15
- [8] 康显澄. 关于不锈钢钝化膜的性状和测试方法研究的进展[J]. 四川冶金,1994,(4):43-51
- [9] 张俊喜,陈健,程胜松. 不锈钢载波钝化着色膜的形成机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,1999,19(3):167-172
- [10] 张俊喜,魏增福,乔亦男. 不锈钢着色的“绿色”工艺研究[J]. 腐蚀与防护,2004,25(1):13-16
- [11] 肖鑫,郭贤烙,钟萍. 不锈钢低温化学着色工艺[J]. 材料保护,2001,34(11):25-27
- [12] 金光,张学萍,毕监智. 不锈钢着色工艺研究[J]. 电镀与精饰,2004,26(6):23-26
- [13] 张扣山,邵红红,纪嘉明. 不锈钢化学着色研究[J]. 电镀与精饰,2005,27(2):33-36
- [14] 王文静,李国彬,王军皓. 不锈钢电化学着色工艺及着色膜的 XPS 研究[J]. 表面技术,2006,35(2):18-50