

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：李广武 日期：2005.5.31

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：李广武 导师签名：张忠斌 日期：2005.5.31

摘要

本文概述了彩色不锈钢的应用前景和不锈钢着色原理,着色工艺方法及色膜的性能。阐述了着色颜色与着色时间,着色电位的关系,以及色膜封闭处理方法。采用化学着色工艺,在 $250\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 铬酐, $490\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸和少量添加剂的混合液中,在 70°C 左右测定了不锈钢样品在着色过程中电位随时间的变化,从而找到了不锈钢起色电位和颜色的对应规律。即使溶液组成,温度稍有变化,色彩也能较好地重现。这将有助于解决不锈钢表面着色的重现性问题。本文还研究了不锈钢预处理,各种添加剂和温度对不锈钢着色的影响。

因为不锈钢电解抛光是着色前处理关键一环,采用电化学方法对不锈钢电解抛光工艺进行了研究。提出抛光溶液采用无铬酸盐的磷酸—硫酸体系,添加高分子聚乙二醇。抛光溶液组成为磷酸(85%)500g,硫酸(98%)130g,聚乙二醇(18%水溶液)130g。最佳工艺条件为:温度 $75\sim 90^\circ\text{C}$,阳极电流密度 $8\sim 15\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。

同时采用交流方波电解着色法,在 $250\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 铬酐, $490\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸和少量添加剂的混合液中, 50°C 左右,制备出茶色,蓝色,金黄,玫瑰红,墨绿等颜色的不锈钢表面。通过调节电流密度,方波周期和通电次数等可获得预期色调的着色膜。

研究结果表明:经过稀硫酸活化和电解抛光的不锈钢着色均匀,色泽艳丽;不同的添加剂对着色速度有明显的影响;温度升高明显加快着色速度。聚乙二醇能有效地形成粘膜,明显提高不锈钢电解抛光的效果。该工艺减少了环境污染,降低了溶液成本,可以使不锈钢表面达到镜面光亮的效果。采用电解着色法,可降低着色液温度,缩短着色时间,颜色控制较容易,重现性良好;不锈钢电解抛光是着色前处理的关键,直接影响不锈钢着色后的效果;不锈钢化学着色有很好的均匀性和一致性。添加剂硫酸锰能加速着色过程,钼酸铵能提高颜色的光泽性,其最佳含量为:硫酸锰 $5\sim 6\text{g/l}$,钼酸铵 $6\sim 8\text{g/l}$ 。依据电位配色原理,选择促使具有明显起色电位的添加剂,可使不锈钢色调的重现性得到有效的控制,电位控制法使彩色不锈钢产业化成为可能,具有较大的实用价值。

关键词: 不锈钢; 着色; 化学氧化; 电解氧化; 电解抛光;

ABSTRACT

The application prospect of colored stainless steel, principle and the method of its surface—coloring are discussed. The relationships between the color, time and potential as well as the method of sealing method of holes are stated in detail. Chemical coloring of stainless steel has been studied in the solution of $250 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ chromium trioxide, $490 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulphuric acid and some additives at around 70°C . Both the changes of potential and color with time and the relationship between electrode potentials and coloring of stainless steel sample have been found out. This would be helpful with the coloring of stainless steel in reproducibility even if some changes were taken place in temperature or solution composition. The influences of pretreatment, additives and temperatures on the coloring have also been studied.

The electrolytic polishing of stainless steel is a key of the pretreatment of coloring stainless steel, thus it has been studied in a solution of 500 g $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4$, 130 g $98\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, 130 g 18% aqueous solution of polyethylene glycol. The optimum operation temperatures are $75\sim 90^\circ\text{C}$ and the anodic current densities are $8\sim 15 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Colored stainless steel may be prepared in brown, blue, yellow, red, or green by square—wave AC electrolytic coloring in the solution of $250 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ chromium trioxide, $490 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulphuric acid and some additives at around 50°C . Oxide film in the expected tone of such color can be obtained by controlling current density, square—wave cycle period and number of the repetition cycles.

The experiment results show that the samples activated in dilute sulphuric acid and polished by electrolysis have a uniform and bright color, different additives and higher temperature could increase the coloring rate. Polyethylene glycol forms effectively a sticky layer on the surface of stainless steel and improves the brightness obviously. By using a solution free from chromates, this new technology reduced both environment pollution and production cost. The results of a mirror-like appearance have been obtained on the surface of stainless steel. Electrolytic coloring can

lower the operation temperature of the solution , reduce the coloring time and make the coloring control easier and reproducibility better. The electrolytic polishing of stainless steel is a key of the pretreatment of coloring stainless steel and directly affects the quality of colored stainless steel. Chemical coloring of stainless steel have satisfactory color uniformity. The coloring speed will increase with addition of manganese sulphate. The results show that the addition of ammonium molybdate can improve coloring brightness, The optimum content is respectively 5~6g/l manganese sulphate and 6~8g/l ammonium molybdate. The reproduction of color film needs additives which have obvious potential of coloring according to color matching method. The potential control is useful in industrial application.

Keywords: Stainless steel; Coloring; Chemical Oxidation;
Electrolytic Oxidation; Electrolytic polishing;

第一章 前言

1.1 引言

不锈钢本身具有优良的耐蚀性, 耐磨性, 韧性等特性。根据金相组织结构分为: 奥氏体不锈钢, 铁素体不锈钢, 马氏体不锈钢。广泛应用于日用厨具, 汽车工业, 宇航, 家用电器, 建筑材料等方面^[1]。不锈钢是一种华丽的工程材料, 随着其需求领域的不断扩大, 彩色不锈钢悄然问世。进入二十一世纪, 不锈钢着色技术得到更广泛的应用。五彩缤纷的色彩不仅增加了不锈钢的装饰性和艺术性而且提高了不锈钢的耐蚀性和耐磨性。目前, 彩色不锈钢的生产工艺已经成熟, 使用不锈钢表面着色的方法也较多。应用得最多的方法是在铬酐和硫酸溶液中进行的化学着色。这种方法曾是英国因科 (INCO) 公司专利^[2]。后来, 日本人在技术方面不断创新, 在商业和技术两方面处于领先地位。但是直到现在只能说, 谁的产品在设计和流行色上更适应时代潮流, 谁的技术就是最好的。彩色不锈钢的应用领域日益扩大, 彩色不锈钢板一个更专门的用途是用作太阳能吸收板, 通过调节色度增加吸光能力。虽然当温度超过 200℃ 时, 彩色膜可能氧化或脱水, 会带来一些问题。但是, 通过在太阳能吸收板表面涂上保护层, 这个问题也可以得到妥善解决。彩色不锈钢给人们生活增色添彩, 受到越来越广泛的重视, 而且延长不锈钢使用寿命, 并可以回收利用, 所带来的成本效益明显, 使它在工程材料领域的重要性永远经久不衰。彩色不锈钢应用前景十分诱人, 在消费市场上广泛使用不锈钢已经成为一种趋势。材料的初始费用稍高一点已逐渐为人们所接受, 因为它的外观性能比涂层低碳钢保持的时间长得多, 而且长期使用后具有好的回收利用价值, 寿命周期长, 成本低, 效益十分明显。采用 INCO 法着色或其派生方法着色, 所生成的彩色表面的寿命几乎与基体不锈钢寿命一样长, 既充分发挥了不锈钢的优势, 又以色彩漂亮的外观给人们的生活增添了情趣, 彩色不锈钢已成为不锈钢系列中靓丽的一簇^[3]。

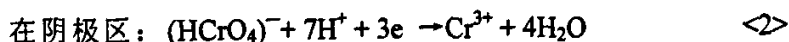
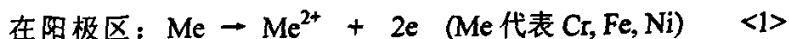
大家都知道不锈钢具有它的独特的强度及耐磨性高和优越的防腐性能, 不易生锈等优良的特性, 目前大量进入家庭装潢精饰行业, 给予人们以华丽高贵的感觉。不锈钢的应用发展前景可以说会越来越广, 但不锈钢的应用发展很大程度上受制于它的表面处理技术发展程度, 因此研究不锈钢表面着色具有较大的实用价值和实际意义。本课题研究的目

的是找到一条最佳的着色工艺路线，同时探讨着色过程的电化学生物学过程和成膜机理，以及各种影响因素对着色速度和效果的作用；确立着色电位与颜色对应关系，因而具有较强的学术性和实用性。

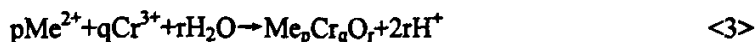
1.2 不锈钢表面着色文献综述

1.2.1 不锈钢着色的历史进展

不锈钢着色的研究，最早可追溯到 1927 年 Hatfield W.H. 和 Green H. 提出的第一个专利，但真正应用于生产的工艺是 1972 年因科欧洲有限公司 (Inco.Europe.Ltd) 提出“Inco”法^[4]，该工艺是将抛光后的不锈钢浸入 80—90℃ 铬酐—硫酸混合液中，在不锈钢表面形成不同厚度氧化膜，由于光的干涉作用产生不同颜色。但是温度，组成稍有改变，得到的表面颜色便有差别，颜色的重现性较差，为了解决这个问题，“Inco”公司对此进行了深入的研究，进一步提出了“控制电位差法”：不锈钢在着色过程中，随着时间的延长，试样表面的电位也随之发生变化，经过起色电位后，电位继续上升，依次出现蓝色→金黄色→紫色→黄绿色，每种颜色都对应着一定的电位。虽然在实际操作中，由于温度和着色液成分的变化，起色电位和各种颜色对应的电位值会有所变化，但对于某种特定的不锈钢材料来说，着色电位差，即起色电位和某种颜色对应的电位差值是恒定的，故可用控制着色电位差的方法来获得特定的颜色。根据电位差值的大小，在相同时间内取出不锈钢试样，其颜色基本上是同一种颜色。Evans T.E. 用饱和的甘汞电极作参比电极测量了着色过程的电位变化，并对着色工艺和成膜机理进行了详细研究。アンソニー等用饱和的甘汞电极和 Pt 电极作参比电极，测量了着色过程中电位的变化，并确定了起色电位和某一电位之间的电位差与颜色的对应关系，无论用何种参比电极，这种对应关系仍然存在。Evans 在 1977 年提出了不锈钢着色过程的电化学生物学模型，当不锈钢浸入着色溶液后，在其表面发生氧化反应和还原反应^[5]。



在金属/溶液界面上金属离子水解形成氧化膜：



$$2p + 3q = 2r \quad <4>$$

阳极反应在氧化膜的孔底部进行，阴极反应在膜的表面进行，阳极反应产物通过孔向外扩散，在孔口和孔底之间建立扩散电位。着色后的不锈钢并非覆盖了一层有颜色的物质，而是无色的氧化膜对光的干涉所致。入射光的角度不同和氧化膜的厚度不同会显示不同的颜色。这也是我们对同一着色试样从不同角度，看到不同颜色的原因。Furneaux R.C. 等用超显微镜和透射电镜研究了彩色膜的结构，发现膜的组织是由大小 6--14nm 的晶体组成，1986 年竹内武对彩色不锈钢连续生产工艺和氧化膜的耐磨，耐蚀，抗污染性能进行了研究，发现着色后的不锈钢更有优良的耐蚀，耐磨性能。1989 年印度的 Venkatachalam R. 等在铬酸和硫酸的溶液中制得了蓝色的不锈钢，发现用于太阳能吸收器取得了良好的效果。80 年代以来许多研究者对不锈钢着色进行了深入的研究，对 INCO 法作了进一步的完善，1995 年美国公告了一种生产彩色不锈钢板的专利，这种方法是首先去除不锈钢表面存在的氧化物，采用热浸工艺在干净表面上镀锡，以形成金属间化合物层，然后，除掉过厚的锡层，就展现出彩色的金属间化合物层。John 和 Shenoi 先生总结了几种着色方法，其中包括热氧化法，着色转让镀层和最基本的 INCO 法。日本主要用的有四种方法，其中包括彩色金属喷镀法和着色玻璃釉彩的应用。其它如高温着色工艺、阴极氧化镀层等工艺方法，适用于特定的场合。综合一下，不锈钢着色方法有如下几种^[6]：（1）离子沉积氧化物；（2）高温氧化法；（3）化学氧化法，电化学氧化法；（4）气相裂解法。

简述各种方法概况如下：

- （1）离子沉积氧化物或氧化物法，就是将不锈钢工件放在真空镀膜机中进行真空蒸发镀层。例如：在手表壳和手表带上镀钛金，一般是金黄色。这种方法适用于大批量产品加工，因为投资大，成本高，小批量产品不合算。
- （2）高温氧化法是在特定的熔盐中，浸入工件保持在一定的工艺范围使工件形成一定厚度的氧化膜，而呈现出各种不同色泽。
- （3）化学氧化法就是在特定溶液中，通过化学氧化形成膜的颜色，一般“因科法”使用较多，不过要能保证一批产品色泽一致的话，

必须使用参比电极，采用微机监控，精确测定电位来控制。

(4) 电化学氧化法，是在特定溶液中，通过电化学氧化形成膜的颜色，这个商业中得到应用。

(5) 气相裂解法，较为复杂，在工业中应用较少。

新日铁着色法^[5]：新日铁公司将不锈钢表面作黑色处理后用于制作太阳能集热板。该着色方法是在重铬酸盐---硫酸着色液中进行浸渍着色处理。在 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{---H}_2\text{SO}_4$ 水溶液着色液中进行着色处理时，为获优良产品性能，需将溶液中的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 含量控制在100克/升以下，其最佳浓度范围是： $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 70~90克/升，浓 H_2SO_4 600克/升左右。在这种着色液中着色处理时，利用浸渍时间的长短可控制产品表面的色泽。该法操作简便，工艺稳定，产品合格率很高，生产成本低。利用本工艺形成的表面氧化膜，主要成分是 Cr_2O_3 ，金属Cr和Fe。膜的厚度比“因科法”氧化膜厚，且具有较好的导电性，所以焊接性较好。

不锈钢浸入铬酐和硫酸溶液中着色的工艺从 50 年代以来一直沿用至今。第一个重要的发展是确立了氧化膜厚度、颜色和不锈钢的着色过程中电位相对于参比基准电极之间存在一种简单的关系。从而揭示了简单的工艺控制，在工业上，分批或连续带钢表面处理都适用。

尽管电势测定法提供了简单而可靠的颜色控制方法，但是，这样形成的彩色薄膜相对较软，对许多用途都不适合。第二个重要突破是 INCO 公司的研究人员发现，这些彩色氧化膜可以通过化学或电化学方法使其硬化，这就大大拓宽了彩色不锈钢的使用范围。当然，在阴极硬化处理过程中，会出现金属铬的电沉积作用，特别是在电流密度高的情况下，更是如此。通过选用合适的电解液和适当的电流密度就能克服这种现象，但是容易改变原有的色彩。

化学着色法很难控制颜色的重现性，现在国外为了解决这一问题，都在研究开发着色新技术，其中相当多的是采用电化学方法，这些方法对传统的化学着色方法来说，其优点主要是着色具有较好的重现性，而且着色膜的耐磨性能也较好。用三角波，交流方波扫描电流对不锈钢进行着色^[7]，通过 XY 函数记录仪记录下不锈钢试片相对于饱和甘汞电极的电位随着施加扫描电流的变化情况，分析周期结束电位与颜色之间的对应关系，同时建立了对着色液这一特定体系中三种杂质离子进行分析的

方法, 给出在规定的工艺参数范围内, 颜色重现性得到保证的前提下, 杂质离子浓度的许可范围, 并对着色液的寿命进行估算。

不锈钢经过化学着色或电解着色, 表面可以形成绚丽的色彩, 但无论是何种方法获得的彩色不锈钢, 其都存在耐磨性和耐污性差的缺点。为了克服上述缺点, 保持不锈钢着色膜的色彩鲜艳, 必须进行封闭处理, 即将不锈钢着色膜层的微孔堵塞, 从而提高耐磨性和耐污性, 防擦伤效果。通常不锈钢着色膜的封闭方法有电解封闭和热水封闭两种。电解封闭的机理是利用电解过程将不锈钢着色膜层中铬离子还原并在阴极不锈钢表面沉积, 使微孔堵塞, 并使着色膜加固; 从而达到封闭的效果。封闭液为 $250\text{g/L CrO}_3 + 25\text{g/L H}_3\text{PO}_4 + \text{添加剂} + \text{水}$ 。着色后的不锈钢置于阴极, 阳极为铅板, 电流密度为 3mA/cm^2 , 经过 6 分钟处理后, 不锈钢着色膜的耐磨性有明显提高。与电解封闭之前相比, 着色膜的抗耐污性能亦有明显提高, 色彩保持较好。影响电解封闭的因素主要是电流密度和电解时间。一般在电流密度为 $3-4\text{mA/cm}^2$ 封闭效果较好, 电流密度过大会引起着色膜产生色斑; 电流密度过小, 着色膜的耐磨性又不佳。在控制电流密度的情况下, 封闭时间为 5—6 分钟, 时间过长或过短, 均不利于电解封闭的效果。除了上述的两个因素之外, 适量的添加剂, 例如镍离子, 稀土离子等有利于进一步改善电解封闭的效果。因为镍离子, 稀土离子在电解封闭时, 容易形成新的络合物, 增强其堵塞微孔的能力。热水封闭是不锈钢着色膜置于 2% 硅酸钠加适量的添加剂的水溶液中煮沸, 主要影响因素有煮沸时间, pH 值, 添加剂。经过实验, 煮沸时间并不是愈长, 封闭效果愈好, 相反, 时间过长也容易使不锈钢着色膜产生色斑, 并且颜色的鲜艳程度有所下降, 而时间过短封闭后的耐磨性又不佳, 故需封闭时间适当, 一般为 15—20 分钟。pH 值应控制在 5~6 之间。适当加入少量的钼酸铵和稀土化合物, 会加速着色膜的微孔的充填效果, 提高耐磨性。这两种封闭方法可以同时使用, 所谓的双重封闭法^[8]。

经研究发现, 不锈钢着色后, 对不锈钢本身的耐腐蚀性能没有带来损害。但是, 有研究报告指出, 经 24 小时的盐雾腐蚀实验, 着色并经硬化的 304 不锈钢薄板比未经着色处理的不锈钢原板锈蚀要轻。在某种意义上讲, 这正是人们采用彩色不锈钢所期望的结果。根据美国材料实验标准 ASTM B368-68 对不同颜色的彩色不锈钢进行加速酸性, 盐雾腐蚀实验。结果表明: 腐蚀实验经历 560 小时, 彩色不锈钢的许多试样都遭到非常轻微的腐蚀, 只着色而未经硬化处理的彩色不锈钢遭受的腐蚀较硬化处理的要严重^[9]。

304 不锈钢 BA 板在含量为 $(5\pm 1)\%$ 氯化钠盐水溶液中、 $\text{pH} < 6.5$ 、温度为 $(35\pm 2)^\circ\text{C}$ 、喷射压力为 $0.0686\sim 0.1765\text{MPa}$ 作用下进行盐雾实验，其实验结果：经着色和硬化处理的 304 不锈钢 BA 板，其腐蚀试验后的外观特征与实验前未发生任何变化。

彩色不锈钢表面在干、湿二氧化硫气氛中的腐蚀实验，实验条件为：二氧化硫含量 500ppm，温度 $24\sim 48^\circ\text{C}$ （60 分钟一个周期），湿度 $80\%\sim 100\%$ 。结果显示 304 彩色不锈钢表面只出现了轻微的腐蚀。

在大多数环境条件下，彩色不锈钢的颜色具有人们所期望的稳定性。只有暴露于酸雨的情况下，表面将发生氧化，从而使表面颜色逐渐变暗。在室温下，5%氯化铁溶剂对彩色不锈钢表面的点蚀实验结果：不锈钢在溶液中浸泡 1 小时，304 不锈钢产生中等程度的点蚀，而同钢种彩色不锈钢表面点蚀却非常轻微。氯化铁浓度加大到 10%，实验结果相同。

彩色不锈钢在 $10\%\sim 15\%$ 的磷酸溶液中通过阳极氧化可以脱色。不锈钢一般作为阳极，既可以采用浸入法，也可以在浅槽中使用刷镀电极来进行脱色处理。前提是铬被氧化形成可溶解的铬酸盐以取代铬氧化物形成的干涉膜。

一些研究人员通过使用氯化铁水溶液（520 克 g/L ）+ 盐酸（3 g/L ）实验了彩色不锈钢的光蚀刻现象，研究发现彩色不锈钢表面的彩色氧化物薄膜本身具有非常好的光致抗蚀性和一定的抗点蚀性。

304 彩色不锈钢耐酸、碱腐蚀实验结果：盐酸溶液具有明显的脱色作用。大量的实验证明，彩色不锈钢可以在高温下使用。据报导，将着色并经硬化处理的彩色不锈钢在沸水中搁置 28 天，颜色不发生变化。在干燥空气的条件下，在 200°C 连续加热三周后，颜色变暗，这可能是因为脱水的缘故，但彩色膜的力学性能却没有变化。有研究指出，短时间超过 300°C 也是允许的。另有报导指出，着色并经硬化处理的 304 彩色不锈钢在沸水中搁置 500 小时，或者在 200°C 空气中搁置 100 小时，颜色不发生任何变化。如果在 250°C 空气中搁置 100 小时，颜色会出现中度的变化。

在不同介质、不同温度下搁置一定时间，几种颜色的彩色不锈钢颜色变化情况：在大多数不同浓度的介质中，颜色都没有发生变化。耐磨

实验最普通的形式是用铅笔的橡皮擦在彩色不锈钢表面横向划直线，数一下共划了多少次，一直到产生可见的变化为止。擦划时施力 5N。在这种施力条件下，要破坏阴极还原硬化膜，至少要划 400 次。

1980 年英国的一份专利提出擦划时的施力应大于 29.4N。这是一个非常严格的要求，但只是家用器具和汽车内装饰用彩色不锈钢表面必须达到的要求。如果用塑料片擦划，即使在 10N 力作用下，表面就产生了破坏性划痕。铜 (HB93) 在同样的力作用下，对表面只产生轻微的划痕，而钢在 2.5N 力的作用下，对表面产生轻的损伤，在 5N 力的作用下，对表面产生严重损伤。着色并硬化的 304 彩色不锈钢表面用塑料片在 1N 力作用下，要擦划 (800~2000 次)，彩色膜就完全擦掉了。深棕色和黑色划痕阻力最大，其次是紫红色或绿色，然后是金色、蓝色最容易划伤 (800~1300 次)。

影响彩色不锈钢表面美观的一个主要问题是手印。因为产生颜色的氧化膜非常薄，即使很薄很薄的一层油脂粘在氧化薄膜上，都会引起光透层 (氧化薄膜+油膜) 厚度极不均匀的变化，从而引发颜色的改变。人们提出了许多解决这个问题的办法，但收效甚微。Messrs Pdigrat 提供了一种专利产品，CSG 不锈钢清洁剂，可以减轻这个特殊问题。

着色前的准备工作对着色效果影响巨大，实际上任何不锈钢，不管是奥氏体不锈钢或是马氏体不锈钢都可以着色。合金元素镍不是着色所必需的一种成分。铬钢也同样适合于着色。但是，AISI304 奥氏体不锈钢最适合生产彩色不锈钢。AISI430 和 434 铁素体不锈钢虽然可以生产出与 AISI304 相类似的彩色不锈钢，但是，由于它们的耐腐蚀性稍差，会使得色彩逐渐暗淡。含碳量大于 0.1% 的马氏体不锈钢，除了生产黑色表面外，要生产其它彩色表面则很困难。因为彩色不锈钢表面的颜色是由于光的干涉效应，氧化膜厚度或成分的任何局部变化，都将产生不同的颜色。因此，用作彩色不锈钢板的原板表面必须高度均匀一致。首先是化学成分要求没有富铬或贫铬区存在，其次是表面粗糙度要小而且均匀一致。为此，原板表面加工方法首推电解抛光，这是使原板表面加工均匀一致的最好保证。在所有的表面精加工过程中，最基本的要求是把表面通过脱脂等手段弄干净。随着表面氧化膜变厚，依次出现的颜色为古铜色→蓝色→金色→红色→紫色→绿色。其表面特征 (亮或暗) 决定于原板的表面加工级别是否干净。目前对不锈钢表面进行处理方法^[10]：

(1) 表面本色白化处理。(2) 表面镜面光亮处理。(3) 表面着色处理。

不锈钢在加工过程中，经过卷板、轧边、焊接或者经办人方热加工处理，产生黑色氧化皮。这种坚硬的灰黑色氧化皮主要是 NiCr_2O_4 和 NiF 两种成分，以前一般采用氢氟酸和硝酸进行强腐蚀方法去除。但这种方法成本大，污染环境，对人体有害，腐蚀较大，逐渐被淘汰。目前对这种氧化皮处理方法有二种：（1）采用喷（丸）砂方法。（2）采用化学法。

使用一种无污染酸洗钝化膏和常温无毒害的带无机添加剂的清洗液进行浸泡冲洗。从而达到不锈钢本色的白化处理之目的。基本上看上去是光亮的色泽。这种方法对大型、复杂产品较适用，值得推广应用。

不锈钢表面镜面光亮处理方法：根据不锈钢产品的复杂程度和用户要求情况不同可分别采用机械抛光、化学抛光、电化学抛光等方法来达到镜面光泽。目前，国内外不锈钢化学抛光液的基本类型可分为以下 4 种^[11]：

- （1）王水型溶液---王水型系由 3 体积浓 HCl ，1 体积浓 HNO_3 混合而成，具有比浓 HCl 或浓 HNO_3 更强的腐蚀作用。
- （2）硫酸型溶液---硫酸型化学抛光液的基本组分： H_2SO_4 ， HCl 和 HNO_3 。
- （3）磷酸型溶液---磷酸是多数化学抛光液的成分。
- （4）醋酸型和过氧化氢型溶液---由于醋酸对不锈钢腐蚀很微弱，过氧化氢对不锈钢也没有腐蚀能力，经常和王水、 HF 或 HCl 混合作才能产生抛光效果。

以上抛光液存在的主要问题是：多数抛光液中含有 HNO_3 和采用“三酸”抛光液，作业时会产生大量的 NO_2 ， NO ， N_2O_5 等有害气体，从而污染环境和危害人体健康；双氧水不稳定，需经常调整。

• 不锈钢电解抛光是把被抛光工件作阳极，不溶性金属作阴极，浸入电解液中通以直流电而产生选择性阳极溶解过程。由于金属表面凸起部分比凹的部分电流密度大，溶解也就快些，最后达到表面光滑平整的目的。电解抛光液必须要满足被抛试样在低电压和高电流密度的环境下得到高质量的抛光效果，而且要使通过阳极的电流密度和温度获得较宽的工作范围；同时，要使它在反应或储藏时有较好的稳定性。抛光液中通过的是高电流，即便当电流密度不适宜时，也要保证该溶液不腐蚀被抛

金属。表 1-1 中列举了所证实的适合各种抛光液的阴极材料。

表 1-1 适合各种抛光液的阴极材料

抛光液	阴极材料
磷酸盐	抗酸性的不锈钢、紫铜、黄铜、石墨
硫酸盐	抗酸性的钢、碳棒、导线
硫酸盐—磷酸盐	抗酸性的钢、导线、石墨
硫酸盐—磷酸盐—铬酸	抗酸性的钢、导线

工业上，不锈钢的电解抛光是在硫酸—磷酸的混合液中进行，也可以在此混合物中添加一些添加剂。对于实验设备通常我们所采用的是顶端与钛相连，里面裹有树脂的铜制螺栓状搁物架。他比较适用于大的试样，而在最近十年中有制造出一种能够连续自动抛光的机械，它可以用于小试样在溶液中的抛光，这种抛光机械不用搁物架，他所用的原理就是“在不必移动的阶梯或八边形的筐中进行抛光”。麦·蒂塔及其合作伙伴提出一种适于不锈钢高速抛光的特殊模型，该模型可以从不锈钢间的主要成分中离出大量的不纯元素，因此它不能采用传统的水浴外形及其工具。通常建议使用的水浴组成为：磷酸 2 份，硫酸 1 份，甘油 1 份。

这是对抛光做出的一种选择。他能同时加工不同的不锈钢片，并能得到可以高度再生的表面处理。

机械抛光是用 800、1000、1800 号砂纸逐级打磨至准镜面，最后用棉布蘸市售抛光膏抛光。目前电解抛光还不能完全取代机械抛光。一方面，就其作用过程而言，电解抛光只是金属表面上的微观整平，其最终的表面质量在很大程度上取决于抛光前机械处理的状况。另一方面电解抛光对材料化学成分的不均匀性和显微组织偏析特别敏感，在金属基体与非金属夹杂物处常被剧烈侵蚀。有时不良的冶金状态、金属晶粒尺寸结构的不均匀性、轧制痕迹、盐类或氧化污染、酸洗过度以及淬火过度等，均会对抛光产生不良的影响。所以电解抛光并不是适用所有情况。对于偏析显著的金属材料（铸铁偏析、轧制偏析）无能为力。

下面我分别介绍这三种方法优缺点供参考选用：^[10]

表 1-2 不锈钢抛光方法对比

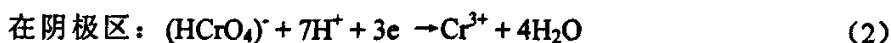
项目 方法	优点	缺点	适用产品	备注
机械抛 光	整平性能 好, 光亮。	劳动强度大, 污 染严重, 复杂工 件难加工, 光泽 下降, 投资及成 本较高。	简单工件, 中, 小产品, 复杂工 件无法加工。	整个产品 光泽达不 到一致, 光 泽保持时 间不长
化学抛 光	投资少, 能 抛较复杂 工件, 效率 高, 速度 快。	光亮度不足, 抛 光液要加湿, 有 气体溢出, 需要 适当通风设备。	复杂产品, 光亮 度要求不高的 产品可选用。	小批量加 工较合 算。
电化学 抛光	达到镜面 光泽, 长期 保持, 工艺 稳定, 污染 少, 成本 低, 防污染 性好。	一次性投资大, 复杂工件要装 工装, 辅助电 极, 大量生产要 降温。	高档产品, 要求 长时间保持镜 面光亮产品。	工艺稳定, 易操作, 可 广泛推广 使用。

英国是彩色不锈钢主要生产国, 在 Enfield 厂拥有年产 50000m² 的彩色不锈钢板的能力。日本彩色不锈钢的生产在两个应用领域占有优势: 浴缸和屋顶。彩色不锈钢薄板在日本广泛用作屋顶, 它首先冲压成仿真的瓦屋顶形状, 然后进行着色处理。这种情况推动了建筑风格更趋时尚。欧洲是讲究建筑风格的地区之一, 在日本和美国建筑时尚的影响下, 欧洲肯定在建筑上不甘落后, 彩色不锈钢在欧洲建筑上的应用必然会增加。

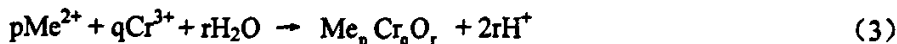
1.2.2 不锈钢着色机理探讨

Evans 在 1977 年提出了不锈钢着色过程的电化学模型。当不锈钢浸入着色溶液后, 在其表面发生氧化反应和还原反应。





在金属/溶液界面上金属离子水解形成氧化膜:



$$2p + 3q = 2r$$

根据钝化现象的成相膜理论,生成成相钝化膜的先决条件是在电极反应中有可能生成固态反应物,在不锈钢表面形成晶核,随着晶核的生长和外延而形成氧化膜^[12]。氧化膜的组成可表示为 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}, \text{Ni}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

通常把阳极区反应(1)和阴极区反应(2)这一对互相依存的氧化-还原反应称作共轭反应。在着色过程中,存在于不锈钢表面毗邻的微小阳极区与阴极区间距离极近,两极间着色溶液电阻很小,加上在阴极区所沉积的氧化物膜层很薄,有良好的导电能力。因此,毗邻的阳极区和阴极区构成的微电池整个电流回路的欧姆电阻可以忽略不计。结果共轭反应相互极化,以至阳极极化曲线与阴极极化曲线相交于一点^[13](见图1-1)。

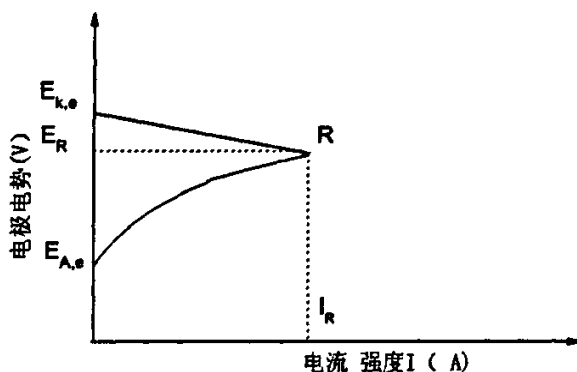


图1-1 不锈钢着色过程极化曲线示意图

交点 R 电势称作混合电极电势或混合电势(Mixed Electrode Potential or Mixed Potential)。不锈钢表面存在着许许多多微电池。各处微电池混合电势的相互叠加,构成了不锈钢的综合混合电势。此电势也就是测得

的不锈钢电势。按照电化学原理,可以利用混合电势 E_R 及阳极反应平衡电极电势 E_{A_e} 、阴极反应平衡电极电势 E_{k_e} 来查明不锈钢着色过程的控制因素。

$$C_A \approx [(E_R - E_{A_e}) / (E_{k_e} - E_{A_e})] \times 100\% \quad (4)$$

$$C_K \approx [(E_{k_e} - E_R) / (E_{k_e} - E_{A_e})] \times 100\% \quad (5)$$

式中 C_A 及 C_K 分别表示阳极及阴极极化控制程度。其中控制程度大的因素就是着色过程的主要控制因素,它对着色过程有着决定性的影响。

应该指出:按 Evans 模型,氧化物沉积在阴极区。覆盖有氧化物膜层的阴极反应(2)的还原平衡电极电势,经我们的实验测定 E_{k_e} 为 1.54V;阳极区反应(1)在 25℃、100kPa 及离子活度为 1 时的标准电极电势 $E^\circ_{Cr^{2+}/Cr}$ 、 $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}$ 及 $E^\circ_{Ni^{2+}/Ni}$ 分别为 -0.86V、-0.409V 及 -0.23V。两价离子浓度变化 10 倍。用 Nernst 方程 $E = E^\circ + (RT/2F) \times \ln a_{Me^{2+}}$ 可算出电势变化 ΔE 为 0.059/2V;温度从 25℃变化至 80℃,电势仅仅增大为 $353/298 = 1.18$ 倍。可见,用标准电极电势 $E^\circ_{Me^{2+}/Me}$ 代替着色条件下的平衡电势 E_{A_e} ,可以粗略地用来估算不锈钢着色过程的控制因素;通过测定 80℃ 时不锈钢着色溶液中的混合电势 E_R ,其值在 1.350~1.374V 范围变化。为了粗略地估算不锈钢着色过程控制因素,不妨选用 1.36V。将 $E_R = 1.36V$ 、 $E_{k_e} = 1.54V$ 及 $E_{A_e} = -0.23 \sim -0.86V$ 代入(4), (5)两式,可以计算出: $C_A = 89.8\% \sim 91.4\%$; $C_K = 10.2\% \sim 8.6\%$ 。计算结果说明不锈钢着色过程主要由阳极反应所控制。

a. 不锈钢着色的电极过程动力学分析

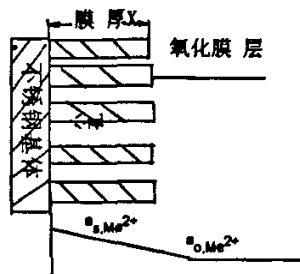


图1-2 不锈钢着色过程氧化物膜、膜孔及 Me^{2+} 离子浓度分布示意图

依据 Evans 的模型：不锈钢浸入着色溶液以后，在其表面阳极区和阴极区发生反应(1)、(2)及(3)。生成的氧化物沉积于阴极区的表面，形成多孔的阴极区氧化物沉积膜层(见图 1-2)。阳极反应在小孔内底部金属和着色液界面进行，阴极反应则发生在氧化物膜和着色溶液界面上；在氧化物膜小孔处，由靠近金属表面的阳极区的着色溶液中金属离子(Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ni^{2+})通过小孔，由里向外的扩散是阳极极化的限制性环节，即浓差极化是阳极极化的主要原因。它也是不锈钢着色过程的主要控制性因素；作为次要控制因素的阴极区阴极极化则是由电化学极化造成的。假定小孔中靠近金属着色溶液内的金属离子浓度为 $a_{s, Me^{2+}}$ ，而在溶液内部金属离子的浓度为 $a_{o, Me^{2+}}$ ，着色膜厚度为 X ，着色溶液中 Me^{2+} 的扩散系数为 $D_{Me^{2+}}$ ，则小孔内 Me^{2+} 扩散电流密度为：

$$i_A = (2FD_{Me^{2+}}/X)(a_{s, Me^{2+}} - a_{o, Me^{2+}}) \quad (6)$$

若各小孔底部阳极总面积为 S_A 及扩散电流强度为 I_A ，由于 $I_A = i_A \cdot S_A$ ，则 $a_{s, Me^{2+}} = a_{o, Me^{2+}} + XI_A / 2FD_{Me^{2+}}S_A$ (7)

$$\text{阳极区的电极电势为 } E_A^\circ = E_{A,0} + 9RT/2F \ln a_{s, Me^{2+}} \quad (8)$$

(7)式代入(8)式得

$$\begin{aligned}
 E_A &= E_{A_0} + (RT/2F) \ln[a_{o,Me^{2+}} + (I_A/2FD_{Me^{2+}} S_A) X] \\
 &= E_{A_0} + (RT/2F) \ln a_{o,Me^{2+}} + (RT/2F) \ln[1 + (I_A/2FD_{Me^{2+}} S_A a_{o,Me^{2+}}) X] \\
 &= E_{A_0} + (RT/2F) \ln[1 + (I_A/2FD_{Me^{2+}} S_A a_{o,Me^{2+}}) X] \quad (9)
 \end{aligned}$$

阴极极化过程通常可用 Tafel 公式来描述。阴极区的电极电势

$$E_k = E_{k,e} - \beta_k \ln(I_k/I_0) \quad (10)$$

式中： β_k 为由阴极反应类型所决定的传递系数； I_0 为阴极反应交换电流。溶液组成一定时，其数值一定； I_k 为阴极区反应电流强度。阴极极化曲线与阳极极化曲线的交点电势 E_R 就是不锈钢的混合电势。此时，

$$E_A = E_k = E_R \text{ 及 } I_A \approx I_k = I_R \quad (11)$$

这就是说， E_R 及 I_R 值由下面(12)式及(13)式构成的联立方程求解：

$$E_R = E_{A,e} + (RT/2F) \ln[1 + (I_R/2FD_{MW^{2+}} S_A a_{o,Me^{2+}}) X] \quad (12)$$

$$E_R = E_{k,e} - \beta_k \ln(I_R/I_0) \quad (13)$$

显然， E_R 与 X 之间服从一个极为复杂的关系式。下面我们讨论一下它的近似解：着色过程中 E_R 的变化较小，约为 $0.024 \pm 0.001V$ 。也就是说，着色过程中 I_R 变化不大。因此在一定的着色条件下， $E_{A,e}$ 、 T 、 I_R 、 $D_{Me^{2+}}$ 、 S_A 及 $a_{o,Me^{2+}}$ 均可视为常数，则(12)式可以书写成：

$$E_R = a + b \ln(1+CX) \quad (14)$$

式中： $a = E_{A,e}$ ； $b = RT/2F$ ； $C = I_R/2FD_{Me^{2+}} S_A a_{o,Me^{2+}}$ 。由于氧化物膜厚度极薄(X 很小)，(14)式可以展开成 Taylor 级数形式。略去 X 的高次项，得到：

$$E_R = a + bCX \text{ 或写成 } E_R = a + DX \quad (15)$$

式中 $D=bC$ 。

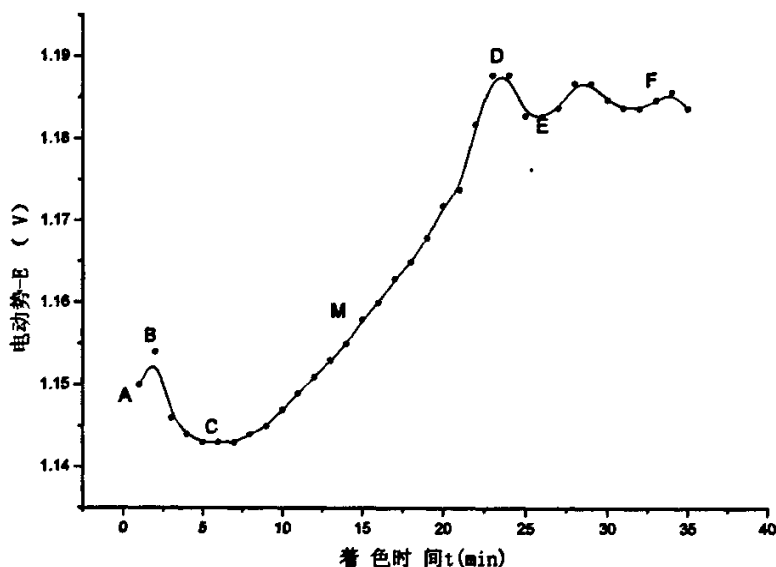


图 1-3 不锈钢着色过程电动势 E 与时间 T 关系曲线

应该指出：不锈钢着色过程插入着色液中的惰性金属 Pt 与不锈钢之间所构成的电池电动势 E 是随着着色过程的延续而变化的（图 1-3）。不锈钢为电池的负极，参比电极 Pt 电极为正极， $E=E_{Pt}-E_R$ 。不锈钢的着色电势指的是电动势 E 随时间 T 变化的曲线上，开始着色点 C 与某一定颜色不锈钢着色过程终止时刻 M 点两点对应的电势之差 $E_Z=E_C-E_M$ 。在溶液组成、温度及操作等一定的条件下，开始着色电势 E_c 及 E_{Pt} 不变。因此

$E_Z=E_C-E_M=E_C-E_{Pt}+E_R=E_R+a'$ 式中：常数 $a'=E_C-E_{Pt}$ 。将(15)式代入上式得到 $E_Z=a'+a+DX=a''+DX$ (16) 式中：常数 $a''=a'+a$ 。

文献报导了利用俄歇(Auger)能谱(AES)所测定的氧化物膜厚度与着色电势，不锈钢颜色及着色时间之间的关系(见表 1-3)。采用表 1 中的数据，按(16)式进行最小二乘法直线拟合，得到： $a''=3.78\text{mV}$ ； $D=9.35 \times 10^{-2}\text{mV/nm}$ ，即 $E_Z=3.78+9.35 \times 10^{-2}X$ (相关系数 $\gamma=0.974$) (17)

表 1-3 氧化物膜厚度与着色电势、不锈钢颜色及着色时间之间的关系

序号	着色时间	着色电势	不锈钢颜色	氧化物膜厚
	T/min	E_z/mV		X/nm
1	8.5	9	蓝	80
2	9.9	15	金黄	110
3	10.9	19	玫瑰红	140
4	11.5	22	墨绿	190
5	12.0	25	黄绿	240
6	12.9	28	玫瑰红	260

将(17)式着色电势 E_z 与氧化物膜厚 X 的关系绘制于(图 1-4)。图中“·”表示实验点。按表 1-3 的实验数据将氧化物膜厚 X 与着色时间 T 之间对应关系绘于(图 1-5)。图中“·”表示实验点。由图中实验点可见, X 与 T 大体上呈现直线关系。按直线方程拟合为

$$X = -315 + 44.3T \quad (\text{相关系数 } r = 0.963) \quad (18)$$

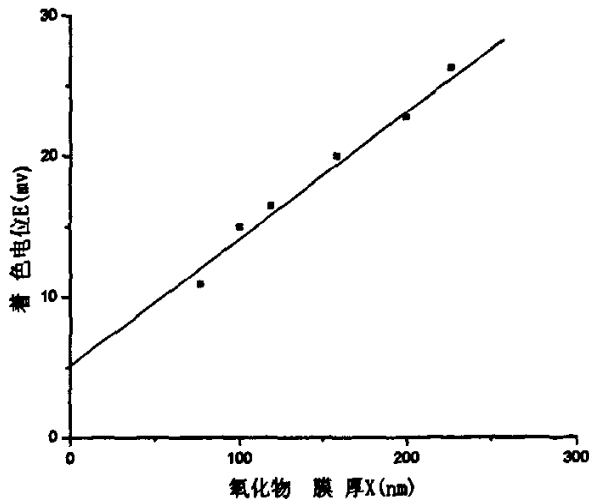


图 1-4 着色电势 E_z 与氧化物膜厚 X 的关系

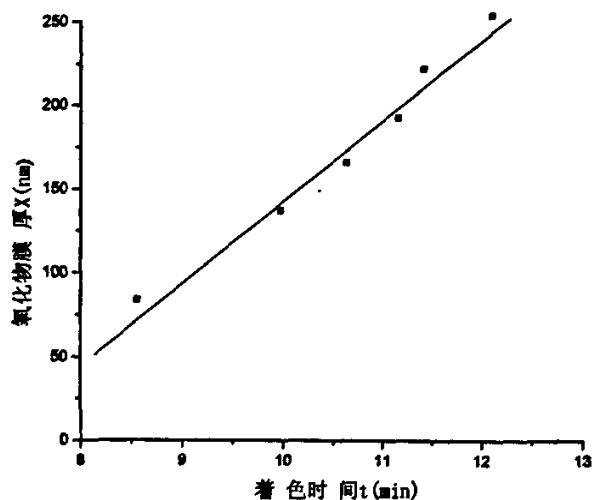


图 1-5 氧化物膜厚 X 与着色时间 T 之间对应关系

若将(18)式代入(17)式, E_z 与 T 之间必然成直线关系

$$E_z = a + \theta T \quad (19)$$

a 及 θ 值既可以由(18)式代入(17)式求得, 也可以由表 1-3 的实验数据按(19)式拟合求得。就误差来说后一方法较好。由实验数据拟合得到:

$$E_z = -28.5 + 4.40T \quad (\text{相关系数 } r = 0.998) \quad (20)$$

(20)式 E_z 与 T 的关系绘于图 1-6。图中“·”表示实验点。由(20)式可知: 在着色过程中着色电势 E_z 与着色时间 T 之间呈现直线关系。其他许多人的实验都证实了这一点。图 1-3 绘出了酸性着色过程中不锈钢电势与时间的关系曲线。在着色过程中主要着色阶段 CD 段, 经过 C 点后, 电动势 E 与着色时间 T 之间大体上成直线关系。由于着色电势 E_z 与电动势 E 之间也成线性关系, 所以着色电势 E_z 与时间 T 之间大体呈现直线关系。应当指出: 按照电化学极化原理, 在氧化膜生成的初期, 氧化膜极薄, 氧化膜中的微孔很浅, 着色过程中溶液的对流作用比较强烈, 阳极过程实际上是由电化学极化所控制, 浓差极化的作用相对说来极其微弱; 随着氧化膜膜厚的增加, 浓差极化增强。阳极过程迅速从电化学控制过渡到电化学和浓差极化混合控制, 最终以浓差极化控制为主。而

Evans 的模型只考虑了阳极浓差极化。该模型认为：在氧化膜生长的主要阶段，在氧化物膜小孔内靠近金属表面的阳极区的着色溶液中金属离子(Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ni^{2+})通过小孔，由里向外的扩散是阳极极化的限制性环节，即浓差极化是阳极极化的主要原因。这就是说，前面按照 Evans 模型只考虑阳极浓差极化所推导出的着色时间、着色电势与氧化膜厚之间的数学关系和用实验结果拟合的方程式，对于氧化膜生成的初期不适用。图 1-3 可以清楚地看到这种情况：图中曲线的 CD 段为着色阶段。C 点时刻为氧化膜开始生成即着色开始时间。大约经过 C 点 1-2min 以后，电动势 E (也反映出着色电势 E_z 及不锈钢混合电势 E_R) 与时间 T 之间才呈现线性关系。

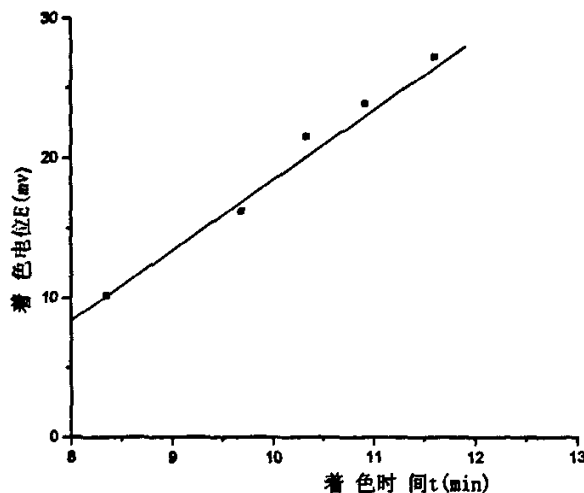


图 1-6 不锈钢着色电势 E_z 与着色时间 T 关系

结果表明着色过程中不锈钢的电势是一种与金属电化学腐蚀过程相类似的混合电势。不锈钢表面微孔内阳极区的扩散过程引起的浓度极化，是不锈钢着色过程的主要控制因素；在着色过程中主要着色阶段不锈钢的着色电势(以及混合电势)与氧化物的膜厚、氧化物膜厚与着色时间和不锈钢的着色电势(及混合电势)与着色时间大致呈现直线关系。

b. 表面氧化膜折射后的光干涉原理^[14]

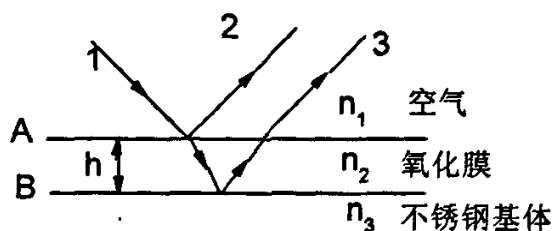


图1-7 不锈钢氧化膜的光干涉效应

如图1-7所示，由于不锈钢氧化膜表面的反射光线与通过表面氧化膜折射后的光干涉现象，而呈现出各种不同的色彩。以表面氧化膜的厚度和折射率为转移，使一定波长的光增强，即显示一定波长的色彩。也就是说氧化膜表面反射光和经过氧化膜折射后的光，与金属表面反射光通过光干涉现象而互相加强时，则对应于该波长光的色调被加强而显示出符合于该波长的色彩。根据上述光干涉原理可知，如果表面氧化膜的成分改变，就会改变其折射率。即使表面膜厚度相同，干涉光的色调也会发生变化。表面氧化膜成分相同时，即使光线的折射率一样，如果改变氧化膜厚度，也会显出不同的色彩。由图1-7还可知道，随着光线入射角不同，即使同种光也会显示不同的色彩。通常较薄的氧化膜显示蓝色或棕色，中等厚度显示金黄色或红色，厚的膜则是绿色。入射光的角度不同和氧化膜的厚度不同会显示不同的颜色。这也是我们对同一着色试样从不同角度看，得到不同颜色的原因。

阳极反应在氧化膜的孔底部进行，阴极反应在膜的表面进行，阳极反应产物通过孔向外扩散，在孔口和孔底之间建立扩散电势位。着色后的不锈钢并非覆盖了一层有颜色的物质，而是无色的氧化膜对光的干涉所致。表面色泽主要取决于表面膜的化学成分、组织结构、表面光洁度，以及膜的厚度等因素。

采用化学着色法(或电化学氧化)，在不锈钢表面形成不同厚度的氧化膜，由于光的干涉作用，产生一组色彩。由图 1-7 所示： h 为氧化膜的厚度， n_1 、 n_2 、 n_3 分别为空气，氧化膜和不锈钢基体的折射率，并且 $n_1 < n_2 < n_3$ ，反射光 2 与 3 为两相干涉光，总的光程差为 $\Delta = 2n_2h$ (1) 对于增强性的干涉，膜层中光程差为 $k\lambda$ ，即当 $k\lambda = 2n_2h$ $k=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots\dots$ (2) 时干涉加强。

表 1-4 根据资料查得不同颜色对应的波长关系如下

颜色	波长
紫色	400~450
蓝色	450~480
绿蓝	480~490
蓝绿	490~500
绿	500~560
黄绿	560~580
黄	580~600
橙	600~650
红	650~750

不锈钢氧化膜厚度可由电子能谱仪 AES 测得, 以颜色对应的波长范围代替关系式(2)中的单色光波长, 则由(3)式估算膜层折射率。

$$n_2 = k\lambda/2h \quad k=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (3)$$

表 1-5 颜色与膜厚的关系

序号	颜色	膜厚 h	k	λ	n_2
1	蓝色	80	1	450~480	2.81-3.0
2	金黄	110	1	580~600	2.46-2.73
3	玫瑰红	140	1	650~750	2.23-2.68
4	墨绿	190	1	500~560	1.32-1.47
5	柠檬黄	240	1	560~580	1.17-1.21
6	玫瑰红	260	2	650~750	2.50-2.88

由表 1-5 可见: 3 号和 6 号试样氧化膜层光程差有较好的倍数关系, 所以 k 值分别取 1 和 2。1, 2, 3 号试样表面膜层折射率较接近, 但 4, 5, 6 号变化稍大, 主要原因是膜层化学组成不同, 1, 2, 3 号不含 Ni, 而 4, 5, 6 号膜层中含有 Ni。光干涉效应所显示的颜色与氧化膜层厚度和折射率的变化有关。在氧化膜阴极还原处理中, 在着色膜较厚的情况下容易引起颜色的改变, 因为着色膜厚度, 密度和折射率的改变将引起颜色的改变。

1.2.3 不锈钢着色研究进展

1972年由英国欧洲有限公司提出的“INCO”着色法是酸性水溶液浸渍法,又称酸性氧化法。该法是将抛光后的不锈钢浸入80~90℃铬酐—硫酸混合液中,随时间的变化,表面生成不同厚度的氧化膜,由于光的干涉而产生不同的颜色^[15]。新日铁着色法将不锈钢表面用重铬酸盐—硫酸着色液进行黑色着色。文献分别对不锈钢着色机制、着色膜形态、成份和结构进行了研究,指出 Cr_2O_7^- 的浓度影响色膜的生长速度。1Cr18Ni9Ti和1Cr13Al不锈钢在以硫酸锰为盐的溶液中获得电解着色膜的基本成份为 MnO_2 , $\text{MnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,该电解着色膜出现的显微网状裂缝,经40~80℃温水处理可以消除,该阳极氧化膜为 MnO_2 次生结构。周一扬对不锈钢交流方波电解法进行了研究,该法克服了“INCO”法浸泡时间长等缺点。方景礼对新型的钼酸盐成膜和着色进行了研究,获得热稳定性良好的蓝色膜^[16]。综合一下不锈钢表面氧化着色法有:

表 1-6 不锈钢表面氧化着色法

种类	组成	温度(℃)	时间(min)	颜色
酸性氧化	CrO_3 300g/l	70	9	红
	H_2SO_4 600g/l		11	红绿
	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4g/l			
碱性氧化	NaOH 400g/l	116	30	褐色
	PbO_2 30g/l			
水溶液 浸渍法	CrO_3 250g/l	25	3	金
	H_2SO_4 25g/l		4	红
	(65A/dm ² 交流电解)			
	电解氧化		12	蓝
茵科法	CrO_3 250g/l	65~95	6~35	多种
	H_2SO_4 490g/l			
熔盐 浸渍法	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 750g	500	2~30	黑
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 250g	390		金
	NaNO_3 600g	410	5~40	红紫
	KNO_3 400g	425		暗蓝

1.2.4 不锈钢着色的发展方向

彩色不锈钢板的生产技术已经成熟,目前的研究重点是带钢的连续着色,特别是测量电势精确方法以及对颜色的准确控制^[17]。

不锈钢着色是一项特殊的表面处理技术,它不仅赋予不锈钢制品多种颜色,增加产品的花色品种和美观,而且提高了产品的耐磨、耐腐蚀性能,因而引起了人们的广泛注意。不锈钢着色方法较多,而统称为表面氧化法(如化学着色法、电化学着色法)的着色法,由于其工艺简单,成本较低而倍受重视。目前,国际上比较流行的不锈钢着色法大都在比较高的温度下进行,即使是着色效果较好的“INCO”法,也是在 70~90℃的条件下进行的,这就造成诸多不利因素(如生产不便,易造成环境污染等)。目前不锈钢着色技术普遍存在表面膜耐磨性能差的缺点,限制了彩色不锈钢的应用范围。许多研究者对不锈钢化学着色进行研究,一方面改进着色条件、降低着色温度以探讨常温、低温着色的可能性;另一方面改进不锈钢的活化处理和着色膜的硬化处理技术,以提高不锈钢着色膜的耐磨性能。

化学着色法很难控制颜色的重现性,现在国外为了解决这一问题,都在研究开发着色新技术,其中相当多的是采用电化学方法^[18],这些方法对传统的化学着色方法来说,其优点主要是着色具有较好的重现性,而且着色膜的耐磨性能也较好。

现在的不锈钢化学着色工艺通常是用浓硫酸与铬酐在 70—90℃条件下进行着色,由于反应温度高,生产过程中造成水分蒸发而引起液浓度变化较大,影响色彩的重现性和均匀性,同时造成环境酸雾污染,也使能耗增大,成本增高。提供一种反应温度较低,色彩的重现性和均匀性好的不锈钢低温化学着色工艺是我们研究的方向。向着色液中加入添加剂和催化剂^[19],如:硫酸锌,硫酸锰等。有资料报道,可在 40℃条件下进行着色。

电位差控制法是着色的不锈钢达到着色电位差时,从溶液中取出,水洗,这样做的目的是把着色液从不锈钢表面排除掉,由于受到从着色液中取出速度,外界气体温度,不锈钢板厚度,水洗时间等影响,实际上没有按照预定的停止着色反应。而采用外加电压控制法是当着色电位一旦达到所希望的设定电位差时,使着色的不锈钢成为阴极进行电解,

外加一个电压，构成回路，可使着色的不锈钢板急速停止着色反应，本方法优点是较容易得到好的再现性，可以避免着色过头，褪色，长时间不着色。

1.3 本论文主要研究内容及创新之处

本研究工作探讨不锈钢化学氧化着色的机理及影响因素，添加剂在不锈钢着色过程中的作用和影响，温度和组成对不锈钢化学氧化着色影响。通过实验得到不锈钢电解氧化的颜色随时间，温度，电位，电流密度变化规律。特别是探讨不锈钢样品的电位与颜色的关系和不锈钢前处理对表面着色的影响，而不锈钢表面前处理的重要性往往被忽视。本课题研究的目的是找到一条最佳的着色工艺路线，同时探讨着色过程的电化学反应动力学过程和成膜机理，以及各种影响因素对着色速度和效果的作用。本人认为色彩重现关键要做到着色前表面状况一致，油污的去除一定要彻底，对着色影响很大，精确控制好电位，硬化处理要适度。采用电化学方法对不锈钢电解抛光工艺进行了研究。提出抛光溶液采用无铬酸盐的磷酸—硫酸体系，添加高分子聚乙二醇。抛光溶液组成为 H_3PO_4 (85%) 500g，硫酸 (98%) 130g，聚乙二醇 (18%水溶液) 130g。最佳工艺条件为：温度 $75\sim 90^\circ\text{C}$ ，阳极电流密度 $8\sim 15\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 。研究结果表明，聚乙二醇能有效地形成粘膜，明显提高不锈钢电解抛光的效果。该工艺减少了环境污染，降低了溶液成本，可以使不锈钢表面达到 1 级镜面光亮的效果。同时采用交流方波电解着色法，在 $250\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 铬酐， $490\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸和少量添加剂的混合液中， 50°C 左右，制备出茶色，蓝色，金黄，玫瑰红，墨绿等颜色的不锈钢表面。通过调节电流密度，方波周期和通电次数等可获得预期色调的着色膜^[20]。

第二章 实验过程和工艺

2.1 药品和仪器

2.1.1 实验药品

铬酐；浓硫酸；磷酸；硫酸锌；硫酸锰；亚硫酸钠；硫代硫酸钠；硅酸钠；氯化钾；聚乙二醇；OP-10 表面活性剂；酒石酸；碳酸锰；氯化钠；二氧化硒；甘油；氢氧化钠；磷酸三钠；碳酸钠；糖精；六次甲基四胺；蒸馏水

2.1.2 实验仪器

恒电流直流电源；电位测定仪；和甘汞电极；电极；温度计；超级水浴恒温器；高阻数字电压表；1Cr18Ni9Ti 不锈钢片；铅板；烧杯；量筒；移液管；碱式滴定管；酸式滴定管；金相分析仪；JEOL 扫描电子显微镜(SEM)；X 射线能谱仪(EDS)；方波信号发生器；切割设备

2.2 不锈钢着色工艺

2.2.1 不锈钢化学着色工艺流程

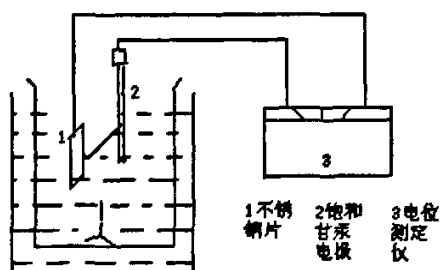


图 2-1 不锈钢着色实验装置

样品→水洗→除油→水洗→电解抛光→水洗→活化→水洗→化学着色→硬化处理氧化膜→清洗→烘干。

a. 化学除油

化学除油剂配方为： NaOH 0.75~1.25mol/L, Na_2CO_3 0.19~0.28mol/L, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.13~0.18mol/L, Na_2SiO_3 0.08~0.41mol/L。除掉油污的温度为 80~100℃，所需的时间视除掉油污效果而定^[21]。

b. 电解抛光液配方及工艺条件

工业用 85%磷酸质量百分数为 60~70%；浓硫酸质量百分数为 15~20%；聚乙二醇(分子量 6000)质量百分数为 2~5%；温度为 70~90℃；阳极电流密度为 8~15A/dm²；电压为 5~10V；时间 8~12min；阴极与阳极面积之比 3: 1。

c. 活化

试样在着色前用 8% H_2SO_4 在室温度下进行 3~5min 活化处理^[22]。

d. 硬化封闭处理

阴极还原法硬化工艺条件：电解液 CrO_3 250g/L+ H_2SO_4 1.4ml/L, 室温 20℃左右, 时间 5~10min, 阴极电流密度 0.5~1.0A/dm²。化学硬化封闭处理是将着色后的不锈钢放入 2% Na_2SiO_3 溶液中，煮沸 5 分钟^[8]。

e. 实验过程描述

① 取材料成份为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢样品数块，规格为 30×60mm，厚度为 0.5mm。先用清水冲洗，然后放入金属去污剂中除油，再用水冲洗，直到水珠平铺表面，确认无油渍无锈斑为止。

②在抛光液(配方： H_3PO_4 重量 60%，浓 H_2SO_4 重量 20%，水余量，光亮剂)中^[16]，不锈钢样品为阳极，铅板为阴极，电流密度 0.6A/cm²，抛光 8 分钟，操作温度为 74℃。

③取出表面光亮，均匀的不锈钢样品立即水洗，放入 8% H_2SO_4 溶液中活化 5 分钟，操作温度为室温。

④活化后用水冲洗样品，然后放入着色液中，着色液配方(CrO_3 250g/L; H_2SO_4 490g/L; 添加剂少量)，操作温度 74°C ，电位测量仪负极接不锈钢试样，正极接饱和甘汞电极。记录电动势相对于时间的变化值。着色装置如图 2-1。

⑤着色后的不锈钢样品洗净后先进行阴极还原法硬化，恒电流电源的负极接着色后的不锈钢试样，铅板接电源的正极，硬化处理 8 分钟，再放入 2% Na_2SiO_3 溶液中封闭处理，煮沸 5 分钟。然后冲洗烘干。

⑥改变着色操作温度，做 74°C 和 84°C 对比实验。其它条件不变，做未经稀硫酸活化和经过活化的对比实验。其它条件不变，做小样块和大样块对比实验。其它条件不变，做经过电解抛光和未经抛光的对比实验。做添加剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , MnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, ZnSO_4 对着色速度的影响实验。做着色前处理对着色效果影响对比实验。

2.2.2 不锈钢交流电解着色工艺

电解着色是将上述前处理好的试样为阳极，放到着色液中，以铅板或不锈钢板为阴极，进行电解氧化着色。电解时在阳极试样上生成不同厚度的透明氧化膜，氧化膜在光的照射下因光的干涉显示出不同的色彩，因而得到不同色泽的彩色不锈钢试样^[23]。

a. 不锈钢方波交流着色工艺流程

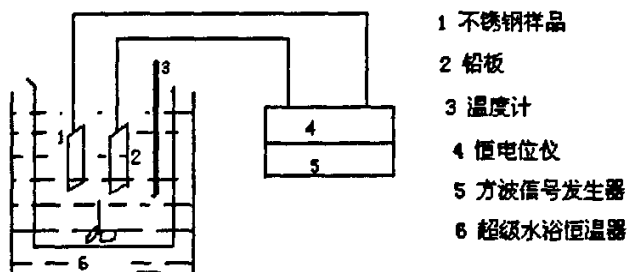


图2-2 方波电解氧化着色装置

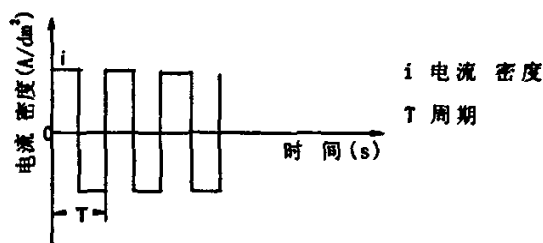


图2-3 方波电解电流波形

样品→水洗→除油→水洗→电解抛光→水洗→活化→水洗→方波电解氧化着色→硬化 处理氧化膜→清洗→烘干

b. 实验过程描述

①取材料成份为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢样品数块，规格分别为 30mm×60mm,厚度为 0.5mm 和直径为 70mm, 厚度为 0.5mm 不锈钢试样。先用清水冲洗，然后放入金属去污剂中加热除油，再用水冲洗，直到水珠平铺表面，确认无油渍无锈斑为止。

②在抛光液(配方： H_3PO_4 重量 60%，浓 H_2SO_4 重量 20%，水余量，光亮剂)中，不锈钢样品为阳极，铅块为阴极，电流密度 0.6A/cm²，抛光 8 分钟，操作温度为 74℃。

③取出表面光亮，均匀的不锈钢样品立即水洗，放入 8% H_2SO_4 溶液中活化 5 分钟，操作温度为室温。

④活化后用水冲洗样品，然后放入着色液中，着色液配方(CrO_3 250g/L; H_2SO_4 490g/L; 添加剂少量)，操作温度 50℃，方波电源一端接不锈钢试样，另一端接铅板。记录电解参数：电流密度，方波周期，通电周期数改变时，对不锈钢表面着色膜颜色的影响。方波着色装置如图 2-2。

⑤着色后的不锈钢样品洗净后，进行阴极电解硬化(溶液组成和工艺条件： CrO_3 250g/L; H_2SO_4 1.4ml/L; 阴极电流密度 0.4A/dm²; 时间

8 分钟), 取出后冲洗干净, 再放入 2% Na_2SiO_3 溶液中封闭处理, 煮沸 5 分钟, 然后冲洗烘干。

⑥ 改变铅板面积, 形状, 做比较实验。其它条件不变, 采用双铅板电极做比较实验。

2.2.3 不锈钢电解抛光工艺

电抛光液配方及工艺条件^[24]:

磷酸质量 (工业 85%)	60~70%
硫酸质量 (98%)	15~20%
聚乙二醇质量 (分子量 6000)	2~5%
温度	75~90℃
阳极电流密度	8~15A/dm ²
电压	5~10V
时间	8~12min
阴极与阳极面积之比	3 : 1

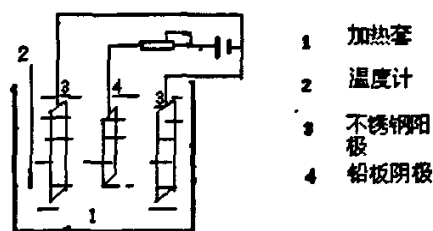


图 2-4 电解抛光装置图

实验步骤:

将不锈钢成份为 $1\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Ti}$ 试样 (总面积 80cm^2) 去油污, 并用清水冲洗干净。用天平称取含量为 85% 工业磷酸 500g, 加入 130g 含量为 98% 浓硫酸, 搅拌冷却后加入质量浓度为 18% 聚乙二醇 (分子量 6000)

的水溶液 130g, 配成电解液。加热电抛光溶液到 75℃, 然后连接好电路, 见电解抛光装置图 2-4, 把电压调到 8V, 电流 10A, 阳极电流密度达到 $8\sim 15\text{A}/\text{dm}^2$, 并关闭加热套, 抛光 8min。取出试样迅速放入含量为 8% 的硫酸溶液中, 浸泡 2min, 然后清水冲洗, 烘干。溶液组成, 温度, 电流密度, 试样形状等因素, 改变其中一个因素, 重复上述过程。

2.3 分析检测

2.3.1 膜的附着力检测

在经最佳工艺处理的试样上刻划方格后将其弯曲 180° , 观察是否有剥落现象, 测试着色膜与基体结合是否牢固^[23]。

2.3.2 耐磨性检测

对经最佳工艺处理的试样经受 500g 负载的橡皮擦 250 次摩擦是否有脱色, 测试着色膜耐磨性是否较好^[23]。

2.3.3 耐蚀性检测

a. 点蚀试验: 用 $2.46\text{mol}/\text{L}$ FeCl_3 溶液对经最佳工艺处理的试样进行点蚀试验, 证明着色试样的耐蚀性是否优于未着色的。

b. 盐雾试验: 对经最佳工艺处理的试样进行 7~8h 盐雾试验, 同时也对未着色处理的试样做平行试验以作对比^[23]。

2.3.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

日本 JEOL 公司 JSM-6700F 扫描电镜, 加速电压 300kV; 分辨率: 0.14nm; 放大倍率: $50\sim 1500000$ 倍; 在电镜主体配有电子能量损失仪和 X 射线能谱仪。采用二次电子模式, 电子加速电压 5.0kV, 工作距离 8.1mm。

2.3.5 X 射线能谱仪(EDS)分析

能量色散显微分析(EDS)是在微米或纳米尺度上对扫描电镜或透射电镜内,通过电子碰撞所产生的 X 射线的能量进行测量来确定物质化学成分的分析方法。本文采用 X 射线能谱仪(EDS)分析氧化膜层中原子相对百分浓度。

2.3.6 抛光质量评价方法

用目测法对工件的表面光泽进行评定^[25],其标准为:

- 1 级:表面光亮如镜,能清晰地看见人的五官和眉毛。
- 2 级:表面光亮,能看见人的五官和眉毛,但眉毛部分不够清晰。
- 3 级:表面光亮较好,能看见人的五官和轮廓,眉毛部分模糊。
- 4 级:表面有光泽,但看不清人的五官。
- 5 级:表面无光泽,发白。

第三章 不锈钢电解抛光工艺

3.1 不锈钢电解抛光简介

在 50 年以前就有人进行了关于不锈钢电解抛光的研究工作,而且对此课题作过报道,但是对电解抛光的认识我们要从 1930 开始,就在那时,杰奎特获得了关于电解抛光应用的一个专利,从那时开始人们就针对电解抛光的机械装置展开了大规模的研究工作;同时也广泛研究了电解抛光在工业中的应用。杰奎特说影响电解抛光的主要就是阳极层粘性的强弱,而赫尔及其他研究人员则认为影响电解抛光的主要因素是附着在阳极板上的那些紧密的固体氧化膜,而艾培恩又认为是无水层的存在影响了抛光的质量,埃默尔指出电解抛光中扩散起到了非常重要的作用。基本上我们可以说电解抛光是一个可逆过程,该过程就是在一个适宜的水浴当中将合金与阳极相连,反应的最终能够提高该合金的表面光亮度。通常该反应是在浓缩酸的介质中进行,比如:磷酸、硫酸或者是二者的混合液,再或者是硝酸、醋酸溶液。但我们也发现若采用高强度的交变电流,那么在相对较低的电流密度和流动速度的盐溶液中也能进行电解抛光。

一般来讲我们可以通过选择适宜的电流密度、温度以及合适的水浴装置,使试样获得光滑无瑕的表面,电解抛光能够增加金属表面的反射率,而且可以减少表面的摩擦力。用电解的方法进行抛光,该法要比传统的那些方法具有优势,因为该法不会因其他材料的存在而污染被抛金属的表面,而且电解抛光还可以使被抛式样的表面发生钝化,提高了耐蚀性。因此电解抛光法被广泛应用于各个领域,比如说,金属修正及比较复杂的真空技术当中的应用。通常,普通的金属和合金都可应用电解抛光,但由于结构等方面的影响,电解抛光它更适于不锈钢的抛光。

不锈钢本身具有优良的耐蚀性能,经过电解抛光后,能很好地改善金属表面质量,提高耐蚀性和光亮度^[26],因而广泛应用于化工,轻工,机械制造,航天航空,食品加工设备及装饰行业。不锈钢表面抛光可分为:机械法,化学法,电化学法。三种方法各有自己的优点和局限性,可根据实际情况配合使用^[27]。早在 1911 年,俄国人许宾塔斯基开始使用阳极光亮法。到 1936 年,法国人 Jaquet 进行了深入的研究,提出了粘膜层理论^[28]。电解抛光最早应用于制备金相样品,机械抛光制样往往

要破坏工件，而且磨擦时产生局部高温和硬化，容易改变金属表面原有的金相组织，而电解抛光克服了这些不利因素。

电解抛光是基于金属阳极的电化学溶解原理^[29]，在极化曲线的活化——钝化区域进行的。抛光时，以工件为阳极，不溶性金属为阴极，两极之间保持一定的距离并浸入抛光液中，在一定电压的直流电作用下，被抛光金属发生阳极溶解反应，在阴极则产生气体的反应。阳极溶解的金属离子在其表面的扩散层内逐渐堆积，形成一层粘液层，由于被抛光金属表面存在微观的凸凹不平，凸起处粘液层比较薄，尖端效应又使得电力线集中，电流密度较大，离子向溶液内部的扩散速度较快，电极反应迅速，金属去除量较大；低凹处电力线比较分散，电流密度较小，粘液层相对较厚，离子向溶液内部的扩散速度较慢，造成电极反应弱，金属去除量相对较少。随着抛光时间的延长，从而使得金属表面逐渐达到微观整平的目的^[30]。表面光亮就是以光的波长来衡量，表面粗糙度消除的结果。光亮度与能否溶解金属从而导致蚀刻有关。通常将抛光后阳极表面水平称为宏观光滑；而将阳极表面光亮称为微观光滑。若电流密度增大则可以导致局部溶解速度提高，从而产生宏观光滑；而微观光滑则是对表面缺陷影响力进行抑制的结果。这两种过程可分别获得，二者在反应中互不影响。但是在电解抛光中可同时产生这两种效果。在欧姆变阻器的控制下可产生宏观光滑，而在离子迁移控制下产生的就是微观光滑。阳极板上的表面膜影响着该板的光亮度，而抛光后产生的表面膜适于金属本身有关。

可采用的三种电化学抛光的机械装置。第一种是盐性机械装置，当阳极金属溶解到溶液当中形成阳离子时，该装置就能限制阳离子的扩散速度，阳极周围便能出现一层薄薄的盐膜，从而限制了电流的通过，并且使阳极表面上溶解的金属离子达到饱和，电解阴离子聚集在阳极形成扩散层，从而可以维持电离反应的进行。第二种机械装置，它可以限制阴离子的扩散速度，而该阴离子它可以在阳极形成化合物。第三种机械装置，它可以限制水从溶液到阳极的扩散速度。在阳极，水可以直接参与反应形成金属氢氧化物。后两种装置，其表面浓度都受速度限制，在接近极限电流时，其浓度将变成零。通常在整个电解过程中，不锈钢所呈现的是典型的逆钝化性。破坏其钝化膜，从而使金属得以溶解，因而导致了惰性电位区电位的迅速增加。在低温下不断搅拌溶液可对抛光起到很重要的作用，而高温下对抛光起重要作用的则是分子的剧烈运动。加热抛光液可以在以硫酸盐为主要成分的不锈钢上形成一层静态膜。汤

米和斯梅就取得了该方法的专利权。

由于不锈钢电解抛光是着色前处理关键因素，直接影响着色后不锈钢表面效果，所以本课题也对不锈钢电解抛光作了进一步的研究探讨，在磷酸——硫酸体系中，采用无铬酐加入高分子聚乙二醇新工艺^[31]，在较高温度，低电流的情况下，使不锈钢表面达到镜面光亮的效果。并进一步分析了组成，温度，电流密度，电力线分布因素的影响。探讨了抛光过程机理。

3.2 实验结果和讨论



直径 7cm，厚 2.5mm

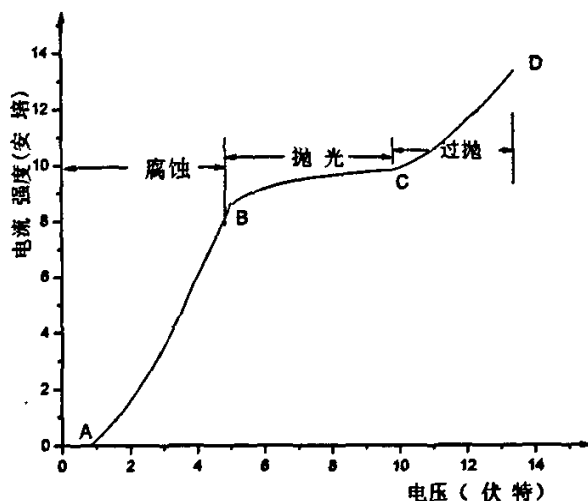
图 3-1 85℃抛光后圆形样品

3.2.1 实验现象

加上电压，首先在阴极产生 H_2 气泡，随着电流不断加大，气泡大量产生，由于来不及破裂，于是向阳极扩散，当达到一定电流时气泡充满整个液面，同时阳极也产生少量的 O_2 气泡。通电以后，溶液和两极表面产生阻抗，如果按 6V，10A 计算，将有 60W 热量产生，即使停止加热，溶液温度也逐渐升高，到达 90℃时，产生热量和散失热量平衡，于是溶液温度在 75℃~90℃。

3.2.2 实验机理探讨

在上述电解抛光液中，90℃时，以不锈钢为阳极，铅板为阴极，逐渐增大两极间电压，电流与电压的对应关系如图 3-2


 图 3-2 Jacquet 特征曲线^[32]

不锈钢表面抛光包括平滑化和光泽化两方面。平滑化和粘稠液体膜密切相关，而光泽化和固体氧化膜产生相关。在 BC 段，阳极表面溶解，金属离子不断进入附近的溶液中，由于金属离子产生的速度大于向溶液扩散的速度，于是在金属表面和电解液之间形成一层粘稠金属盐液体膜。从动力学角度看，粘膜存在着传质，传热和电迁移现象，对应着浓差极化，温差极化和电化学极化。不锈钢表面凹凸不平，凸处比凹处液体粘膜层薄，浓度差，温度差和电阻抗要小些，因而分配到的电流密度大些，凸处比凹处溶解的速度要快，正是粘膜层的存在产生选择性溶解，达到平滑化的目的。但是一个平滑的表面，如果入射光朝多个方向散射，自然光亮度不高。对于电解抛光来说，在一定的工艺条件下，被抛光工件表面产生一层极薄的固体氧化膜，使得金属表面溶解时，结晶不完整的晶粒优先溶解，去除抛光表面微观的不平，使表面达到光亮如镜的效果。

3.2.3 各种因素对抛光质量的影响

① 电力线分布对抛光质量的影响

电流密度分布和抛光液分散能力的均匀性决定工件表面抛光效果。由于工件形状各异，要想得到均匀抛光面，根据工件形状设计阴极形状，

使工件表面电力线分布尽量均匀。在同样的工艺条件下，使用圆形样品和长方形样品相比，很明显圆形样品好于长方形样品抛光效果，因为圆形样品电力线分布要均匀些（见图 3-3），光亮效果自然要好。

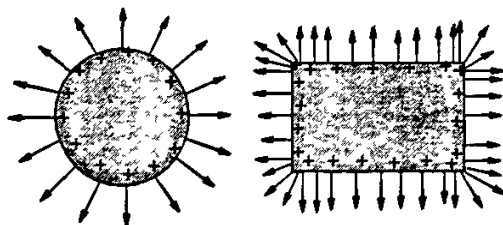


图 3-3 圆形样品和方形样品电力线分布对比

②温度对抛光质量的影响^[33]

温度对提高光亮度起决定性作用，有时抛光后的不锈钢表面虽然不平整，但抛光时只要有足够的温度，照样有好的亮度。图 3-1 所示：在 75~90℃ 溶液中抛光后，用数码摄像，抛光面光亮如镜，镜像清晰可见，根据抛光质量评价方法，达到 1 级标准（表面光亮如镜，能清晰地看见人的五官和眉毛）。但过高的温度，使粘膜层难以维持，溶液对流加快，电阻减小，甚至出现过抛或腐蚀现象；过低的温度，粘膜层粘度大，传质较困难，极化加大，固体氧化膜难以形成，抛光后表面为雾状，不光亮。而在 40~60℃ 溶液中抛光后，表面为雾状，镜像模糊不清。所以要根据溶液粘度，组成，选择适当的温度。

③电流密度对抛光质量的影响^[33]

从 Jacquet 特征曲线可知：电流密度过小，抛光面灰白，发生酸的腐蚀，起不到抛光的效果；电流密度过大时， H_2 和 O_2 气泡大量产生，溶液温度迅速上升，甚至过大的电流击穿粘膜层，产生麻坑，局部腐蚀，气带。抛光电流密度选择和温度相联系，温度高时电流要小些。温度较低时，电流要大些。研究表明在将抛光液的温度控制在一定的温度范围之内的前提下，如果电位太低，则无粘液膜形成，也无电解抛光作用发生，试样表面灰白；若电位略为升高时，虽有粘液膜的产生，但很不稳定，一旦形成也会立即溶入电解液中，也不产生抛光作用，仅有浸蚀现象产生；如果电位进一步增加，达到某一定值之后，才开始产生稳定的粘液膜，电解抛光才得以产生，并有氧气逸出，抛光效果逐步提高。随

着电位的持续升高, 粘液膜的厚度也相应增加, 薄膜层的电阻上升, 抛光电流基本保持不变, 在这种电位下, 氧气逸出较为迅速, 局部溶液升温很快, 抛光效果最佳, 光亮度显著增加, 这一区域是电解抛光的最佳区域。在这一区域中若电位很高, 由于局部温度较高, 抛光质量较好, 但操作工艺不易控制。若电位再度升高, 薄膜被击破, 电阻反而下降。此时, 便有凹坑出现, 抛光效果变差。

④聚乙二醇对抛光质量的影响

聚乙二醇由环氧乙烷聚合而成的离子分子聚合物, 有很大的分子量, 白色蜡状固体薄片, 在 40°C 时的运动粘度为 $10.5 \sim 16.5 \text{mm}^2/\text{S}$ ($25.0\text{g}/50\text{ml}$ 水), 化学性质稳定耐热, 易溶于水。聚乙二醇, 磷酸, 硫酸组成的溶液体系, 通电以后, 由于聚乙二醇分子较大, 运动阻力大, 不锈钢表面溶解下来的金属离子不断积累, 于是形成粘稠的金属盐膜, 并且少量的聚乙二醇能起到显著提高溶液粘度的作用, 表面整平效果明显。如果不加入聚乙二醇, 不锈钢表面溶解过快, 造成表面不均匀, 形成麻坑, 不锈钢表面也容易形成酸过腐蚀。笔者做过聚乙二醇和甘油配合使用, 效果也不错。

⑤硫酸和磷酸用量对抛光效果的影响

硫酸是抛光液中的主要成分, 是腐蚀剂, 硫酸用量低于 15% 时, 抛光液的化学溶解作用较小, 产生的 Fe^{2+} 少, 因而转化成 Fe^{3+} 的数量也相应较少, 不能满足抛光所需形成粘性膜的要求, 抛光效果较差, 当硫酸用量超过 20% 后, 抛光效果较好, 但超过 30% 后产生过腐蚀, 光亮度反而降低, 故确定硫酸的用量为 20%~30%。磷酸是不锈钢电解抛光液的主要成分, 是三元中强酸, 它能在表面和阳极区生成粘稠性膜, 增进抛光效果。当磷酸含量偏低时, 电解抛光溶液比重小, 粘度也小, 离子扩散速度加大, 使金属溶解加快, 不利于达到整平抛光效果; 当磷酸含量偏高时, 成本增加, 抛光速度缓慢, 所以磷酸含量必须控制在适宜的范围。

⑥凹坑形成的原因及解决办法

在不同的钝化金属上进行电解抛光, 离子的局部攻击可以产生凹坑。然而, 我们完全可以避免凹坑的产生。若采用阴离子与水的最佳配比, 可以减少凹坑上的钝化膜, 因此我们就可以得到光亮的表面。金属

电解体系认为，在钝化电位区域里，低于受限电流的阳极溶解可以导致腐蚀或凹坑。在磷酸——硫酸抛光液中，带凹坑的不锈钢若通过限定的电流密度，则会使其表面变得光滑。通常在凹坑形成期间，凹坑都已经被钝化膜所覆盖，因此其溶解速度会比较慢。然而，在可能高的速率下，凹坑的结晶速率就会足够高，在大量离子迁移控制下，小凹坑的横向兼并溶解就能导致统一的溶解速率，并形成光滑的表面。若金属中含有非金属，就会比较容易产生凹坑。而阳极气体的溢出也是产生凹坑的一个原因。实际操作中，为克服气体带来的负面影响，我们可以采用下面的方式来操作，轻轻的鼓动，以移走冒出的氧气，它可以抛去聚集在不锈钢上的组分。扭福地和斯赫提议用超声波震动来降低气体的负面影响。添加重铬酸钾（10g/l）可以减少凹坑，并能克服电流密度大范围的波动而生成一个标准的光滑表面。

⑦预处理对抛光效果的影响

电解抛光效果的好坏与被抛金属表面最初的粗糙度有关，金属表面不能有油渍、杂质。为此，我们可以将待抛不锈钢浸入除油蒸汽或碱液中，以清洁其表面。通常，我们常用的预处理方法就是用碱液来清洗。

3.3 结论

采用无铬酐加入少量的高分子聚乙二醇，在低电流，较高的温度下抛光，得到了光亮如镜的效果，根据抛光质量评价方法，达到1级标准如图3-1所示。温度对表面光亮度起决定性作用，如果温度低，表面虽平整，但未必光亮。电流密度大小，电力线分布均匀性，溶液组成，抛光时间对抛光质量有重要的影响。电解抛光过程受抛光温度、电位、时间、电流等多种因素共同的影响，在实际施工过程中要综合考虑各因素的作用，优化组合，才能获得最佳的抛光效果。

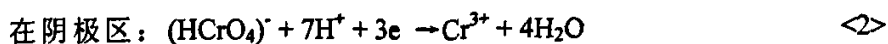
第四章 不锈钢化学着色工艺

4.1 不锈钢着色简介

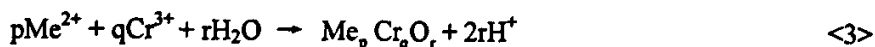
不锈钢具有优良的耐蚀性，耐磨性，韧性。广泛应用于家用电器，厨房用品，汽车工业，石油化工和建筑材料等方面^[34]。为提高不锈钢的耐蚀性和装饰性，一些应用领域要求将不锈钢进行着色，得到不同颜色的不锈钢表面。1972年英考欧洲有限公司(INCO Europe Ltd)采用不锈钢表面化学着色工艺，即“茵科”法^[35]，使不锈钢着色获得成功。该工艺是将不锈钢浸入80~90℃铬酐—硫酸混合液中，在不锈钢表面形成不同厚度氧化膜，由于光的干涉产生不同颜色。但是温度，组成稍有改变，得到的表面颜色便有差别，颜色的重现性较差。为了解决这个问题，许多研究者对此进行了深入的研究，进一步提出了“控制电位差法”^[35]。进入二十一世纪，不锈钢着色技术得到更广泛的应用。五彩缤纷的色彩不仅增加了不锈钢的装饰性和艺术性而且提高了不锈钢的耐蚀性和耐磨性^[36-37]。

目前，仅就不锈钢着色控制方法而言可以分为两种情况，一是时间控制法，不但着色的色差大，而且重现性也不好，合格率低。二是采用电位差控制法，不锈钢在着色过程中，随着时间的延长，试样表面的电位也随之发生变化。经过起色电位后，电位继续上升，依次出现蓝色→金黄色→紫色→黄绿色，每种颜色都对应着一定的电位。虽然在实际操作中，由于温度和着色液成分的变化，起色电位和各种颜色对应的电位值会有所变化，但对于某种特定的不锈钢材料来说，着色电位差，即起色电位和某种颜色对应的电位差值是恒定的，故可用控制着色电位差的方法来获得特定的颜色。根据电位差值的大小，在相同时间内取出不锈钢试样，其颜色基本上是同一种颜色。在生产线上只有使用微机控制电位差，产品色差小，重现性好，如果再外加一个电压回路装置控制着色反应，准确地终止反应，效果会更好。

Evans在1977年提出了不锈钢着色过程的电化学模型^[38]。当不锈钢浸入着色溶液后，在其表面发生氧化反应和还原反应。



在金属/溶液界面上金属离子水解形成氧化膜：



$$2p + 3q = 2r \quad <4>$$

阳极反应在氧化膜的孔底部进行，阴极反应在膜的表面进行，阳极反应产物通过孔向外扩散，在孔口和孔底之间建立扩散电势^[39]。着色后的不锈钢并非覆盖了一层有颜色的物质，而是无色的氧化膜对光的干涉所致。入射光的角度不同和氧化膜的厚度不同会显示不同的颜色。这也是我们对同一着色试样从不同角度看，得到不同颜色的原因^[40]。

探讨不锈钢化学氧化着色的机理及影响因素，特别是探讨不锈钢样品的电位与颜色的关系和不锈钢前处理对表面着色的影响有重要的现实意义，而不锈钢表面前处理的重要性往往被忽视。本章概述了不锈钢着色原理，化学着色工艺方法^[41]。阐述了着色电位与颜色对应关系。探讨了成膜机理，着重说明了不锈钢前处理对着色的影响。

4.2 实验结果和讨论

4.2.1 色谱与着色电位差的关系

在 74℃ 着色液中，不锈钢片电位随时间变化值见表 4-1，曲线见图 4-1

表 4-1 不锈钢试样在着色液中电位--时间的变化测量值

电位(V)	时间(min)
1.110	0.5
1.130	1
1.140	2
1.135	3
1.135	4
1.136	6
1.139	8
1.143	10
1.147	12
1.156	15
1.162	17
1.171	20
1.179	22
1.176	24
1.177	26
1.178	28
1.178	29

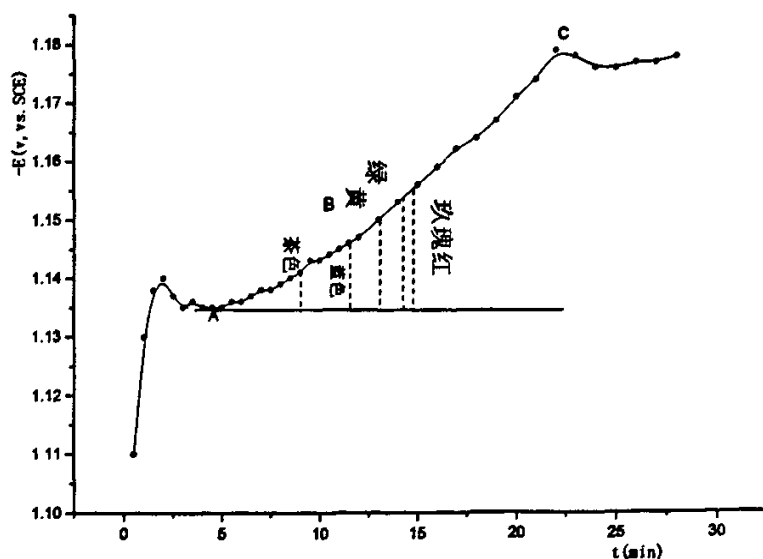


图 4-1 不锈钢着色电动势—时间曲线

由图 4-1 可知 A 点是起色电位，电动势的值是负值，随着时间的延

长,氧化膜不断增厚,电位下降,到达C点生成的速度和溶解的速度趋于平衡,电位波幅不大。温度和组成变化不大时,B点的电位和A点的电位差 ΔE 和颜色有很好对应关系,较好地解决了色彩重现这个问题。色谱和着色电位差的关系见表4-2。

表 4-2 色谱与着色电位差的关系

$\Delta E(mV)$	5-6	6-8	8-10	10-11	12-13	14	15-16	19-20	21-23
颜色	茶色	紫蓝	蓝色	蓝黑	浅黄	黄	金黄	玫瑰 红	绿

当起色电位峰值不明显,电位一时间曲线较平缓时,易出现附近色泽的混色,即各单色色泽的分界不清晰,电位一时间曲线较陡时,各单色色泽的分界明显,各单色色泽重现性容易控制。实现电位监测,控制着色工艺达到重现性的关键是把握住起色电位。所以起色电位峰值高,有利于电位监控。

4.2.2 温度对不锈钢表面着色的影响

表 4-3 不锈钢在 74℃ 和 85℃ 的着色液中分别测电位一时间变化值

74℃ 的电位 (V)	85℃ 的电位 (V)	时间 (min)
1.2783	1.3230	1
1.3579	1.3973	1.5
1.3913	1.4155	2.0
1.3579	1.3609	3.0
1.3518	1.3548	4.0
1.3518	1.3730	5.0
1.3640	1.3912	6.0
1.3791	1.4125	7.0
1.3913	1.4367	8.0
1.4337	1.5095	10.0
1.5308	1.7461	14.0
1.6703	1.7643	19.0
1.7825	1.7645	22.5
1.7645	1.7643	24.0

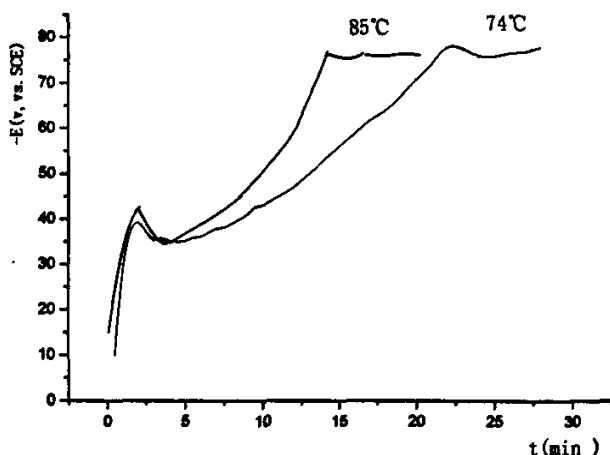


图 4-2 温度对电动势—时间曲线的影响

温度是不锈钢电解着色过程中一个十分重要的因素，经大量的实验证明，当温度低于 50°C 时，体系的氧化能力不够强，不能在不锈钢表面形成彩色膜。温度高于 50°C 而低于 70°C 时，可以在不锈钢表面着色，但着色速度缓慢且色彩光泽差。当温度高于 70°C ，随着温度升高，着色速度加快，膜的均匀性及光泽度均十分好。然而，当温度超过 85°C 时，因体系的氧化能力太强，出色的速度太快，又难以控制氧化膜的色彩。且因为温度太高，着色液蒸发加剧，浓度变化大，致使着色的重现性差和加快着色液的老化。因此，着色温度应控制在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 为宜。而从实验结果来看， 75°C 左右应是着色的最佳温度。

4.2.3 硫酸活化因素的影响

表 4-4 不锈钢经酸活化和未活化在着色液中测得电位—时间变化值

活化后的电位(V)	没活化后的电位(V)	时间(min)
1.1504	1.1448	1.0
1.1521	1.1480	2.0
1.1474	1.1491	3.0
1.1444	1.1484	4.0
1.1433	1.1452	5.0
1.1431	1.1430	6.0
1.1431	1.1409	7.0
1.1440	1.1411	8.0
1.1452	1.1413	9.0
1.1512	1.1443	12.0
1.1580	1.1478	15.0
1.1685	1.1533	19.0
1.1876	1.164	23.5
1.1841	1.1801	30.0

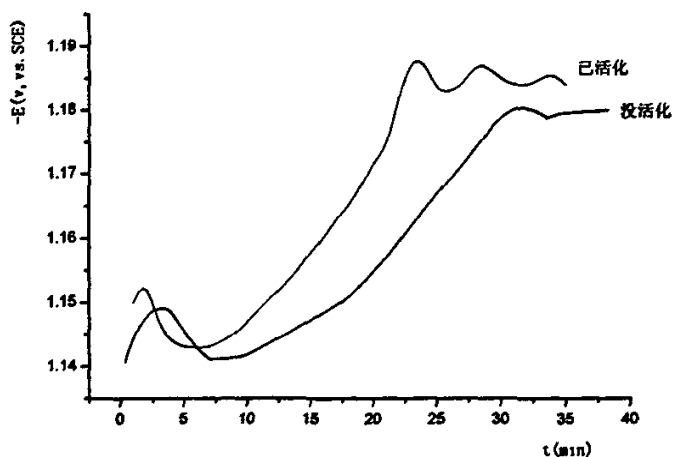


图 4-3 稀硫酸活化对电动势—时间曲线的影响

经过稀硫酸浸泡,增加了不锈钢表面活性点,加快了着色速度,而且色泽较好^[42]。浸泡不宜过长,表面发黑影响着色。以为 5-7 分钟较适宜。

4.2.4 试样大小的影响

表 4-5 在着色溶液中小块和大块不锈钢测得电位—时间变化值

小块不锈钢电位 (V)	大块不锈钢电位 (V)	时间 (min)
1.1112	1.1330	1.0
1.1269	1.1492	2.0
1.1286	1.1508	3.0
1.1263	1.1458	4.0
1.1249	1.1441	5.0
1.1232	1.1434	7.0
1.1242	1.1458	10.0
1.1269	1.1478	13.0
1.1333	1.1552	17.0
1.1390	1.1609	20.0
1.1441	1.1694	23.0
1.1539	1.1801	28.0
1.1613	1.1737	31.0
1.1744	1.1740	35.0

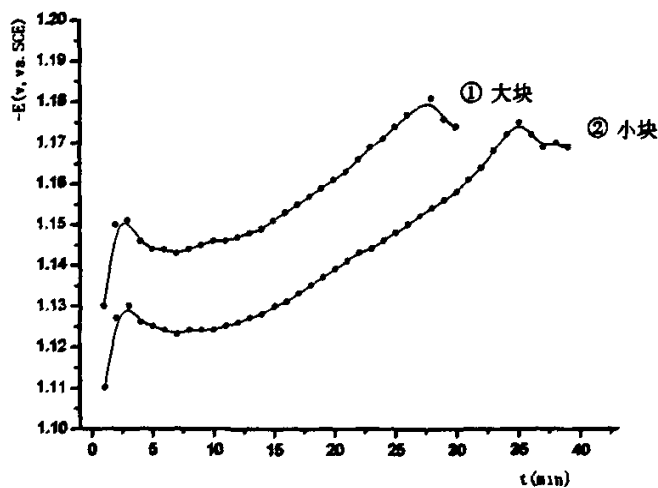


图 4-4 试样大小对电动势—时间曲线的影响

试样的大小对着色的速度影响不大,起色电位对应的时间几乎相同,只是测得的电位值不同。这说明相同条件下,出现同种颜色所用的时间,不因试样的大小而改变。

4.2.5 不锈钢前处理对着色的影响

表 4-7 前处理对不锈钢化学着色均匀性、光亮度及着色速度的影响^[22]

前处理方法	处 理 时 间 (min)	处理温度(℃)	对均匀性及光 亮度的影响	对速度的影响
未前处理	—	—	水线及试样边 缘处同其他部 分颜色不同	—
热水预热	10	70	同上	加快
8%硫酸浸泡	3	室温	同上	加快
电解抛光	10	60	颜色较光亮, 水线及边缘处 颜色较深	稍减慢
	20	60	颜色光亮, 水 线及边缘处颜 色较深	减慢
阳极活化处理	10	室温	氧化膜较粗 糙, 水线及边 缘处颜色略深	加快
	20	室温	氧化膜粗糙, 表面颜色较均 匀	大大加快
电 解 抛 光 10min 后阳极 处理	10	室温	颜色光亮, 水 线及边缘处颜 色略深	加快
	20	室温	颜色光亮, 表 面颜色均匀	加快

由表 4-7 可以看出, 除电解抛光外, 其它前处理方法和未前处理相比, 均可提高着色速度, 其中阳极处理提高得最为明显; 就着色的均匀性来看, 热水预热、酸浸泡活化和电解抛光, 水线(即试件浸入着色液部分与未浸入部分的分界线)及边缘处的颜色较深, 同其他着色表面相比, 颜色变化较明显, 颜色均匀性较差。而阳极处理, 水线及试样边缘处同其他表面相比颜色变化不大, 颜色的均匀性较好。阳极处理既可加快着

色速度，又可使着色较为均匀一致，但着色表面变得较粗糙，而且随着处理时间的延长，颜色逐渐暗淡无光。电解抛光虽然着色速度减慢，并随抛光时间的延长，影响愈甚，但电解抛光可使表面色泽鲜艳光亮。若试样先电解抛光再进行阳极处理，总体上既加快了着色速度，又可获得光亮、均匀的着色表面。研究认为，凡是能够使不锈钢基体表面活化的因素，均可加速着色过程。热水预热、酸浸泡、阳极处理均能消除钝化膜，起到活化着色表面的作用，因而均能提高着色速度。阳极处理不仅可以活化着色表面，使着色速度增加，而且活化表面是等位的，因而颜色的均匀性比其它前处理都要好。而电解抛光易于使不锈钢表面形成钝化膜，使着色速度变慢，但电解抛光形成了一个均匀平整的表面，使着色表面光亮鲜艳。

不锈钢化学着色前处理，尤其是抛光活化质量优劣，不仅影响着色膜的光亮性，均匀性，牢固性，而且影响着色时电位随时间变化关系曲线，从而影响着色膜的重现性。劣质的前处理表面状态，也就失去了电位控制的意义。

表 4-6 不锈钢经电解抛光和未经电解抛光在着色液中测得电位—时间变化值

抛光电位 (V)	没抛光电位 (V)	时间 (min)
1.0798	1.1206	1.0
1.1220	1.1361	2.0
1.1276	1.1331	3.0
1.1205	1.1302	4.0
1.1124	1.1294	7.0
1.1131	1.1309	9.0
1.1161	1.1383	13.0
1.125	1.1494	18.0
1.1305	1.1568	21.0
1.1365	1.1661	24.0
1.1398	1.1690	26.0
1.1490	1.1687	30.0
1.1661	1.1688	35.0

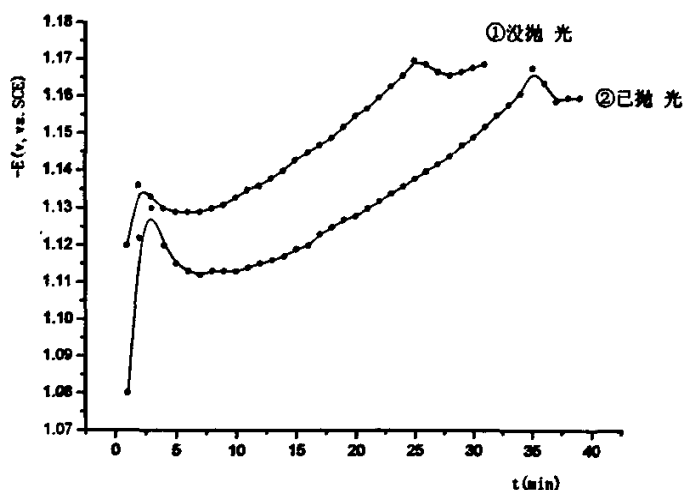


图 4-5 电解抛光对电动势—时间曲线的影响

电解抛光金属表面形成阳离子溶解，同时在表面形成氧化膜钝化，降低了着色速度。所以抛光完后最好立即在稀硫酸溶液中浸泡一下。

4.2.6 添加剂的影响

着色液中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 Na_2SO_3 ，由于其还原性，减慢了表面氧化速度，延长着色时间；着色温度为 80°C 时，分三次向铬酐—硫酸着色液中加入 MnSO_4 ，使得溶液中硫酸锰浓度为 5, 7, 9 g/L。测定 $E-t$ 关系曲线，加入 MnSO_4 着色速度加快，着色电势与不锈钢颜色的对应关系并未改变，是由于 Mn^{2+} 的催化作用，在不锈钢成膜过程中参与又不影响其始末状态，综合实验确定：硫酸锰浓度为 5—6 g/L 最佳。加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 不会改变着色过程速度，但使不锈钢表面色泽更加美观，一般控制浓度为 6--8 g/L 最佳。着色液中加入 NaCl 可明显提高着色速度，在不锈钢上着黑色配方的着色液中加入 NaCl ，可使着色时间缩短 3~5 min，但着色过程中会发出强烈的刺激性气味。碳酸锰也可使着色速度加快，在不锈钢上着巧克力色和金黄色时，可使着色时间缩短 5~8 min，且无刺激性气味。 SeO_2 和钼酸铵加入着色液，可明显提高着色层的光亮度和耐磨性。着色过程中加强搅拌，使得溶液浓度，温度均匀，有利于着色膜色泽一致，提高重现性^[43]。

4.2.7 氧化膜封闭处理的作用

阴极硬化处理是在铬酸体系中,将着色后不锈钢作阴极,进行是电解处理。随着电解过程中氢气的析出,膜表面微区 pH 值上升, Cr^{6+} 被还原成 Cr^{3+} ,生成的 Cr_2O_3 将膜表面的微孔封闭,从而增加彩色膜的耐蚀性和抗污性。经着色出来的不锈钢彩色膜为一层光学膜,该膜本身是无色的。但由于它的光的干涉作用而形成彩色。而且膜的厚度不同,膜内外表面反射光线的相互干涉也不同,所示显示出绚丽多姿的色彩。然而,着色出来的膜是一种多孔氧化膜,具有水化尖晶石结构,组成为 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, 孔的密度约为 100 亿个/ cm^2 , 孔的大小接近 $10\sim 20\text{nm}$, 孔率为 $20\sim 30\%$ 。显然这种膜的结构不够严密,留在膜中的高价态的铬也不稳定。用手摸会产生手痕,且无法消除。因此必须经封闭处理,使膜结构严密,价态稳定,消除手痕。但是,笔者在实验中发现,若只按“茵科法”处理,其封闭处理膜效果不理想,依然不能消除手痕,而且耐磨性也不好。故此,笔者将品试样在经“茵科法”封闭处理后,再放在 $10\sim 15\%$ 的 Na_2SiO_3 和其他一些无机盐的沸腾溶液中浸泡 $5\sim 10\text{min}$, 使膜的孔得到封闭。经二次坚膜处理后,氧化膜的色泽不变,而手痕可以完全消除,且其耐磨,耐蚀性也大有提高,效果甚为理想。这可由以下对氧化膜性能的测试结果证明: (1)耐蚀性试验,在 $50\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 中浸 120min , 无影响。在 $50\%\text{NaOH}$ 中浸 120min 无影响。(2)高、低温试验,高温 220°C , 放置数小时,无影响低温:零下 18°C 放置数小时,无影响。(3)耐磨性试验,用橡皮擦,在膜上摩擦 200 次以上,氧化膜无磨损。实验结果证明此封闭膜处理的效果良好。

4.2.8 着色液浓度对着色的影响

在着色的过程中,我们发现在不锈钢上着某一颜色的时间随使用新旧着色液而变化。表 4 和表 5 分别是在不锈钢上着黑色和着巧克力色时,使用新旧着色液,着色随时间的变化情况(旧溶液是仅使用过一次的着色液)。我们猜测可能是着色液的浓度或成分发生了变化而导致着色时间的变化,为此我们测试了着色液浓度对着色时间的影响^[44]。

表 4-8 在不锈钢上着黑色时颜色随时间的变化

着色时间 (min)	<15	15~20	20~25	25~30	>30
新液	本色	本色	蓝色	黑色	棕色
旧液	蓝色	黑色	棕黑	棕色	棕色

表 4-8 在不锈钢上着巧克力色时颜色随时间的变化

着色时间 (min)	<15	15~18	18~20	20~22	22~25	25~30	>30
新液	本色	蓝色	黑色	黄棕	巧克力色	紫色	黄绿色
旧液	蓝色	蓝黑	黄棕	巧克力色	紫色	黄绿	绿色

结果发现，减少或增大 H_2SO_4 和 CrO_3 的浓度都会延长或缩短着色时间，其中 CrO_3 的影响更为明显。同时还发现，减少 H_2SO_4 的浓度时，获得表面颜色的均匀性较差，水线及在不锈钢边缘处同其它表面相比颜色变化较明显。而减小 CrO_3 的浓度时，颜色的均匀性变化不大。增大 CrO_3 和 H_2SO_4 的浓度都会使着色面变得较粗糙，并且在增大 CrO_3 的浓度时，由于着色时间大大缩短，因而使获得相邻着色色彩的间隔时间很短，着色工艺变得不易控制。

4.3 着色膜测试结果

a. 耐磨性实验

取着色且硬化和着色未硬化的两组试样作对比性试验，在加载 500g 的条件下，橡皮在试样表面来回拭擦，记录下露出不锈钢本色的摩擦次数。结果是，仅着色试样擦拭次数一般为 10~20 次。而着色且硬化的试样，其擦拭次数可达 200~300 次，其耐磨性提高了 10 倍以上。

b. 加工成型性实验

在一定载荷下对着色且硬化后的试件进行弯曲、拉深和压延，观察表面着色膜的变化，结果表明，变形区域色膜不被破坏，光泽基本没有

变化，只是变形非常剧烈的部位，着色膜略有变浅。膜的附着力较好，着色膜与基体结合牢固。

c. 着色膜的组成和结构

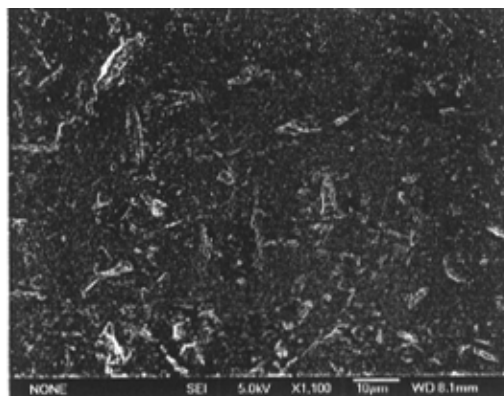


图 4-6 着色膜放大 1100 倍表面形貌的 SEM 图

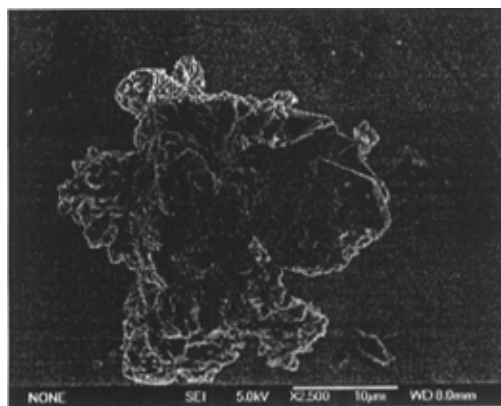


图 4-7 着色膜放大 2500 倍表面形貌的 SEM 图

通过扫描电子显微镜(SEM)测试，从着色膜的表面形貌观察到不锈钢基体的晶界和少量退火后的孪晶组织，表明不锈钢着色膜为无色透明膜。膜的晶核生长是不规则的。

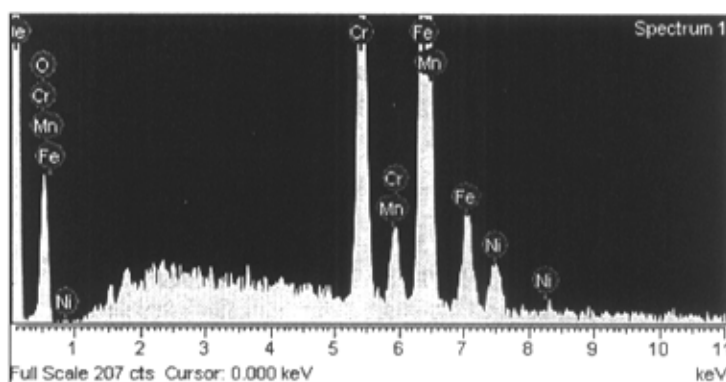


图 4-8 不锈钢表面着色膜的 EDS 图

通过 X 射线光谱仪(EDS)分析不锈钢表面着色膜,测定计数—结合能关系,可以求得蓝色不锈钢膜层的相对百分浓度:O26.25%;Cr16.69%;Fe50.84%;Mn1.795%;Ni4.44%。测试表明当加入添加剂 MnSO_4 , Mn^{2+} 参与膜的生成。

d. 着色膜腐蚀实验

不锈钢着色膜的腐蚀实验结果表明,着色膜经过硬化和封闭处理后。在 5%盐水溶液中进行 7~8h 盐雾试验,保持原来的光泽。而未经过硬化和封闭处理着色膜,在与空气接触处有锈块,锈斑出现,说明硬化和封闭处理后,抗蚀性得到提高。用 2.46mol/L FeCl_3 溶液对经最佳工艺处理的试样进行点蚀试验,结果证明着色试样的耐蚀性优于未着色的(点蚀时间:着色样大约 70min,未着色样大约 20min)。

第五章 不锈钢电解着色

与“茵科法”及其他研究报道比较,“茵科法”是将前处理好的不锈钢置于铬酐——硫酸高温(高于 90℃)溶液中浸泡,使其氧化着色,并利用精密电位监测仪器,监测其自然电位的变化,根据成膜电位与颜色的对应关系进行控制生产^[46]。但是,此法设备要求高,仪器价格昂贵、且操作严格。加上着色温度高(90℃以上),能源浪费严重。而且,此法成膜颜色的重现性差和膜的手痕不能消除,耐磨性差这两个主要缺点一直难以解决,从而使应用受到一定程度的限制。国外的许多研究也因“茵科法”这两个问题难以解决而一直停滞不前。此外,也有一些文献报道关于不锈钢在“茵科法”配方中的电解着色工艺的研究,但对以上提及“茵科法”中的两个主要问题,特别是硬化膜的问题也未能较好地解决^[47]。通过对不锈钢电解氧化着色的研究,综合近年来国内外流行方法,以“茵科法”为基础,改进其着色液配方,以电解方法对不锈钢表面着色工艺进行系统研究,这一工艺流程具有设备简单、工作条件容易控制,只要在恒温、恒电流条件下就可以由时间控制得到所需要的颜色。并且其重现性好,获得同种颜色,时间范围较宽,过渡颜色少。因而克服了“茵科法”中重现性差这一主要问题。同时,以改进的二次硬化膜方法,使着色后的氧化膜的孔基本上得到封闭,彩色膜与不锈钢基体结合牢固,手痕迹得到消除,其性能(耐磨、耐蚀)得到进一步提高,从而解决“茵科法”和其他文献所报道的着色研究中难以解决的彩色膜稳定性差这一大难题^[45]。总的来说,本次研究较好地解决了“茵科法”中两个主要缺点是一个决定性的成果。同时也弥补其他研究的某些不足之处,为不锈钢着色工业化生产打下一定的基础,使笔者对不锈钢着色的工业化应用前景充满信心。

5.1 电解着色简介

不锈钢是一种银白色的金属,更确切地说它是一种耐蚀很好的合金。它被广泛地应用于工业、农业、医学、军工等各个领域。早在 70 年代前,传统的方法在实验室里研究不锈钢的着色,长期以来仅限于武器及国防上其它一些部件的黑化使用。但是,随着不锈钢在轻工业和建筑装饰行业中的使用日益增多。人们希望赋予它各种轻快明朗的色彩或深沉优雅的色彩^[48]。自 70 年代以来,国外就出现了不锈钢着色工业化的研究,其中以 1972 年美国国际镍公司的“茵科法”著称。目前,此

法在国外被广泛采用。在日本, 80 年代初也有 NaOH 电解着色等研究, 在此不再一一罗列。在国内, 关于不锈钢着色的研究曾经受“茵科法”专利中的缺点(色彩重现性差、膜稳定性差)的影响, 一直驻足不前。而某些利用激光技术对不锈钢表面进行着色, 其技术待改进且成本很高, 得不到良好的经济效益。因此, 就国内而言, 不锈钢着色技术总体来说还不成熟。所以, 研究一种低成本和技术过硬的不锈钢着色工艺是十分必要的。本着此目的, 笔者这次对不锈钢进行电解着色的研究, 是综合了国内外目前流行的几种方法, 采用与之不同的着色工艺, 以电化学方法使不锈钢表面获得多种不同且色彩较稳定, 耐磨耐蚀性好的彩色膜。实验的结果使笔者对开发不锈钢着色的工业化生产充满信心^[45]。采用电化学手段对不锈钢在铬酸盐体系中着色这一工艺进行了研究, 从中寻找到不锈钢着色的起始电位, 改进了“茵科法”中两个不稳定因素, 并且通过实验得到不锈钢电解氧化的颜色随时间、温度、电位及电流密度变化的规律, 为不锈钢着色的工业化生产开拓了广阔的前景^[49]。

5.2 结果与讨论

5.2.1 着色温度的选择

不锈钢在 $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 体系中, 如果温度过高, 在进行方波电解着色时, 难免受到化学氧化着色的影响。经过多次实验, 当温度低于 50°C 时, 把 1Cr18Ni9Ti 不锈钢样品浸泡在着色液中 50 分钟, 也不会着上颜色; 当温度高于 60°C 时, 不锈钢表面着上浅灰色。既要提高电解着色速度, 又要控制化学氧化着色的干扰, 我们选择温度为 50°C 较合适^[20]。

5.2.2 电解参数对不锈钢表面颜色的影响

表 5-1 列出方波交流电解氧化着色实验结果

编号	i (A/dm ²)	$T \times N$ (s)	$i \times T \times N$ (C/dm ²)	颜色
1	0.2	60×4	48	浅茶色
2	0.2	60×8	96	茶色
3	0.4	60×4	96	深茶色
4	0.4	180×2	114	浅蓝色
5	0.4	80×6	192	蓝色
6	0.4	180×3	216	黄色
7	0.4	160×4	256	金黄
8	0.2	160×9	288	浅紫
9	0.4	180×4	288	紫红
10	0.4	400×2	320	红色
11	0.4	60×16	384	黄色
12	0.4	60×20	480	玫瑰红
13	0.4	180×8	576	绿色
14	0.4	180×9	648	血青色

注： i =电流密度， T =方波周期， N =通电周期数。

由表数据可看出，随通电量增加，不锈钢表面氧化膜不断加厚，颜色变化趋势与化学氧化着色颜色变化相同。即色谱变化：浅茶色—咖啡色—蓝色—蓝黑—金黄—紫红—绿色。不锈钢电解着色不但与通电量多少有关，还与通电电流密度，方波周期密切相关。

① 电流密度对着色的影响

在方波周期，通电量相同的情况下，适当增加电流密度，由于加快了反应速度，不锈钢表面膜加厚，但电流密度不宜过大，因为过大会加快不锈钢表面金属溶解，这样氧化膜难以形成，一般选择电流密度 0.2 A/dm²—0.4 A/dm²。

② 波周期，通电时间对着色的影响

在其它条件不变的情况下，延长方波周期和通电时间，均向氧化膜增厚的方向发展。一般认为在方波正半周期，不锈钢样品接正极，其表面发生阳极氧化，形成表面氧化膜，在方波负半周期，不锈钢样品接负极，其表面发生阴极还原， Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ，形成 Cr_2O_3 硬化膜，同时消除极板附近浓度差极化。

③ 板大小，形状对着色的影响

铅板要足够大，一般选择是不锈钢样品的 3 倍，或者采用双铅板电极，将不锈钢样块置于着色液中间，其目的是要在着色的不锈钢表面上形成一个均匀的电力线分布，只有这样才能在不锈钢表面形成均匀一致的色彩。笔者在做实验时，发现在不锈钢中部和边缘色彩有较大的区别，就是由于电力线分布不均匀造成的。

④ 电解着色与化学着色法比较

采用电解着色法可以降低着色液温度，减少水分蒸发，节约能源，最突出的优点是较容易控制表面颜色的变化，只要调节好电流密度，方波周期，通电时间等工作参数，就能得到想要的颜色，但最大的问题是做到电力线分布均匀有一定的难度，随着现代电气控制手段的不断发展，一定会得到很好解决。而化学着色法要借助着色电位控制来对颜色控制，电位变化是很小的，容易受到其它因素干扰，颜色重现性上有一定的难度，和电解着色法相比，容易得到均匀一致，艳丽的色彩^[50]。

⑤ 导电盐及其他添加剂的影响^[45]

导电盐及其他添加剂的作用在着色过程中，常常由于电流分布不均匀，试样边沿的颜色往往会深于中间部位的颜色，为了使电流分布均匀，着上均匀的颜色，同时也为了使所得的颜色鲜艳明亮，可在“茵科法”配方中加入少量导电盐 K_2SO_4 及其他一些添加剂如亚硒酸等。

第六章 彩色不锈钢工业化生产

6.1 彩色不锈钢带的连续生产

为了大量连续生产彩色不锈钢带材^[51]，日本金属公司建立了如图 6-1 所示的彩色不锈钢带材成卷产品的连续生产设备。这种设备具有两个独立电路单元。一个是着色处理钢带的自然电位检测单元；另一个是着色膜硬化处理时，对钢带的供电单元，不锈钢带的检测电路是与供电电路分开的。待着色处理的不锈钢钢带先进入前处理槽，水洗后，再进入含 CrO_3 (240~300 克/升) 和 H_2SO_4 (450~550 克/升) 的着色液中，在 70~90℃ 进行氧化着色处理。氧化着色膜的厚度，可根据钢带的自然电位进行控制。着色处理后的钢带则直接进入含 250 克/升的 CrO_3 和 2.5 克/升的 H_3PO_4 电解硬化液中，以钢带作阴极，铅板作阳极，在 0.2~0.3 安/分米² 电流密度下进行大约 10 分钟的电解硬化处理，最后经过水槽清洗后干燥成卷^[52]。

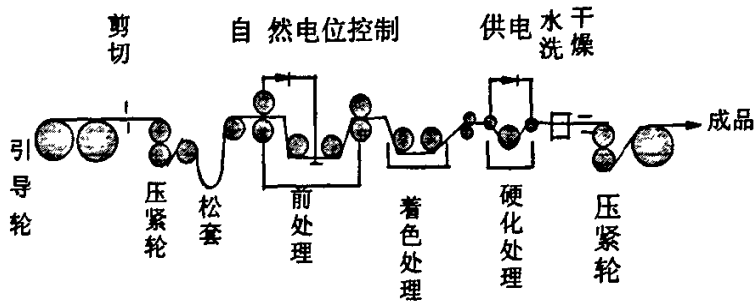


图6-1 不锈钢连续着色工程概略图

6.2 不锈钢着色处理过程的控制

在铬酸-硫酸着色液中着色处理时,随着着色溶液随使用时间的延长,六价铬离子浓度会不断减少^[53-54],而三价铬离子和三价铁离子不断增多,着色作用逐渐变弱,同时由铂金参比电极所测出的不锈钢拐点电位则相应地逐渐降低。所以,可以用拐点电位作为判断着色溶液劣化程度的指标,当拐点电位降低到某一数值时,及时调整或更换着色液,即可保证正常连续作业。

对表面光滑^[55] (例如镜面抛光、光整冷轧及光亮退火等)的不锈钢工件作着色处理时,可根据不锈钢工件表面与参比电极之间的电位差随时间变化的曲线(如图6-2),把拐点A电位规定为着色起始点A,经过一段时间的着色处理后达到预定电位差(按欲着色的色调而定),那么B点电位规定为着色终点B。这就能准确控制着色不锈钢产品的色调。不过,如果不锈钢工件的表面凹凸不平,着色处理时,就常常会不出图3所示的明显拐点,这样就无法采用上述方法。为此,日新制钢公司提出了根据着色液中不锈钢工件表面与参比电极之间的电位差随时间变化的微分曲线(如图6-2)来控制不锈钢表面着色过程的方法,即以微分曲线的转折点A(按单位时间内电位差变化趋势的转变)规定为着色起始点,并按照所要求的着色色泽规定一定时间内电位的变化作为着色处理终点,便能准确控制被处理的不锈钢工件表面的色彩,从而获得预期的色泽。图6-3示出了这种控制设备的系统图。由于不锈钢表面氧化膜厚度与色泽有着密切的关系,所以控制氧化膜厚度的均匀性也是工艺中主要的一环^[56]。

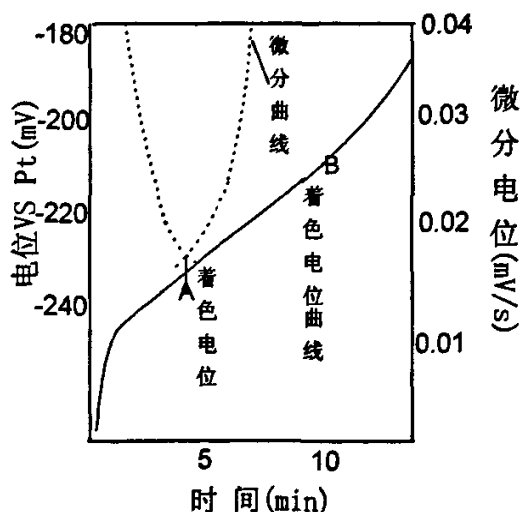


图6-2 不锈钢工件表面与参比电极间的电位随时间变化的曲线及微分曲线

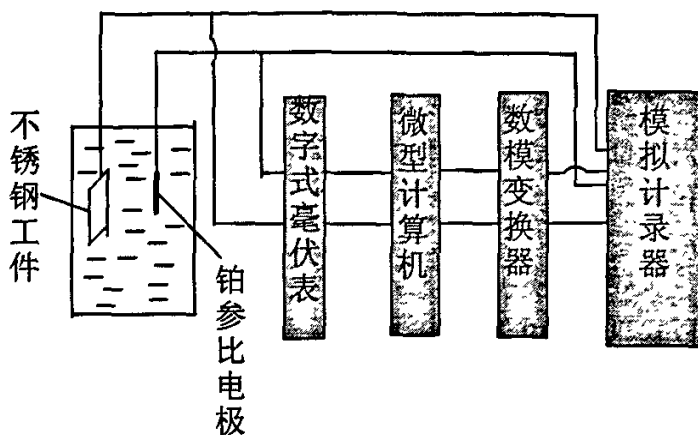


图6-3 不锈钢着色处理过程的控制设备系统

6.3 彩色不锈钢在生产中的应用

a. 建筑材料方面的应用

在美国得克萨斯州休斯敦市建设的21层彩色大楼，这座采用彩色不锈钢作外壁和窗框的高层大厦，从早晨日出到晚上日落，在阳光照射下可显示出天蓝色、绿色、金黄色等七种色彩的连续变化和交互辉映的美妙情景。该大楼出现这种色彩变换的奇观，并不是表面氧化膜成分的变化，也不是表面膜厚度的改变，而是由于阳光入射角改变时在光路上的表面膜厚度发生变化所引起的色彩变化现象。彩色不锈钢建筑物，为城市建设提供了丰富多彩的内容。此外，彩色不锈钢也适合作屋顶、楼内外装饰、升降机室内装饰、门面板及合叶等建筑材料使用^[57]。

b. 印刷图案和装饰、艺术品方面的应用

彩色不锈钢具有色彩鲜艳、长期紫外线照射不退色、耐蚀等优点，而且还具有艺术值。不锈钢经过全面着色处理后，再用印刷原理将相应花样部位涂以耐蚀涂料，再采用酸处理，使未涂耐蚀涂层部位脱色，从而保留住印刷花样，最后用适当方法清除涂层，就能在不锈钢表面上印制各种图案，可使艺术图像或花纹清晰地浮现在不锈钢制品表面上。

利用刻蚀技术处理工件表面，还能够获得富有立体感的彩色不锈钢产品。一次着色可以得到有明显阴影立体效果的双色制品：不锈钢先经过砂带(75~280目)进行发纹预处理，然后进行光刻制图得到具有保护涂层的图案，再电解抛光，电抛光处理后水洗，去掉保护层再进行着色处理^[58]。

c. 太阳能吸收装置

太阳能热水器是太阳能开发事业中的一种重要设备，特别是家用太阳能热水器采用不锈钢薄板制造具有广泛的发展前途。因为不锈钢太阳能热水器具有如下优点：①耐蚀好，经久耐用。②水路清洁，不产生有毒物质，可直接用自来水作为传热介质。③可省去一般“双壁”热交换器结构，成本低。④容易成形加工和焊接。因此，近年来在一般家庭屋顶上越多地安装了不锈钢太阳能热水器。一般不锈钢板具有金属光泽，故会将大约60%的太阳能反射掉，而黑色不锈钢板却能将太阳光的90%以上吸收，具有优越的选择吸热特性。

d. 在其它方面的应用

除上述用途外，彩色不锈钢还有很多其它用途。例如一些小型的不锈钢制件，像奖杯、笔杆、打字机零件等，可用浸渍着色法成批着色处理。一些要求具有耐蚀性，但又要求不反光的零件如黑色不反光的渔具等，可以利用不锈钢着色加工而成。其余如家用器具，厨具、浴室设备、以及一些需要一定色彩而又不能用表面涂层的不锈钢零件，均可采用不锈钢着色法加工着色。

第七章 结论

1. 在预处理对着色影响的试验中发现, 不锈钢着色膜的色彩随着膜的厚度有较大的变化, 而预处理的好坏又是决定膜厚和表面质量的关键因素。如果预处理不当, 则会引起色彩不均匀、色彩暗淡或表面不平整, 甚至不能着色。预处理工艺中电解抛光是关键。
2. 着色速度、着色的均匀性和光亮度与前处理有关, (1)电解抛光配合阳极处理可得到满意的结果。(2)着色后进行后处理可提高着色膜的耐蚀性和耐磨性, 其中硬化封闭处理最为突出, 但它会改变着色膜的颜色, 制定工艺时必须加以注意。(3)着色液的浓度变化及向着色液中加入少量添加物对着色工艺及质量有着明显的影响。
3. 采用无铬酐加入少量的高分子聚乙二醇, 在低电流, 较高的温度下抛光, 根据抛光质量评价方法达到了 1 级: 表面光亮如镜, 能清晰地看见人的五官和眉毛。聚乙二醇能有效地促成粘膜形成, 较高温度使表面光亮效果明显, 如果温度低, 表面虽平整, 但未必光亮。电流密度大小, 电场分布均匀性, 溶液组成, 抛光时间对抛光质量有重要的影响。
4. 着色后的不锈钢表面有许多微孔, 采用阴极电流还原法固化氧化膜, 易改变颜色。用 2%硅酸钠溶液封闭处理取得了较好的效果。通过电位控制, 可以较好地重现颜色。经过抛光, 活化的不锈钢着色效果好; 温度对着色影响大; 试样的大小不改变着色所用时间。表面状况一致是颜色重现性的一个重要的条件。通过加入添加剂可以调配着色效果。
5. 添加剂硫酸锰能加速着色过程, 钼酸铵能提高颜色的光泽性, 其最佳含量为: 硫酸锰 5~6g/l, 钼酸铵 6~8g/l。
6. 抛光溶液组成为磷酸(85%) 500g, 硫酸(98%) 130g, 聚乙二醇(18%水溶液) 130g。最佳工艺条件为: 温度 75~90℃, 阳极电流密度 8~15A·dm⁻²。
7. 采用交流方波电解着色法, 可以有效地降低着色温度, 在 250g·dm⁻³ 铬酐, 490g·dm⁻³ 硫酸和少量添加剂的混合液中, 50℃左右, 制备出了茶色, 蓝色, 金黄, 玫瑰红, 墨绿等颜色的不锈钢表面。通过调节电流密度, 方波周期和通电次数等可获得预期色调的着色膜。

经过耐磨性, 耐蚀性, 盐雾实验, 所得到的彩色不锈钢达到了产业化推广的要求。

参考文献

- [1] 刘福春, 石玉敏, 韩恩厚. 不锈钢表面处理方法的进展[J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23(1): 7-9
- [2] 王先友, 蒋汉瀛等. 彩色不锈钢研究现状及发展前景[J]. 材料保护, 1996, 29(5): 1-3
- [3] 孙奇. 彩色的不锈钢[J]. 表面技术, 1992, 21(1): 46-47
- [4] 周细应, 万润根等. 不锈钢化学着色工艺探讨[J]. 材料保护, 1995, 28(11): 14~15
- [5] 李青. 不锈钢着色工艺及彩色不锈钢的应用[J]. 材料保护, 1994, 27(1): 1-6
- [6] 竹内武. ステンレス钢の着色处理[J]. 实务表面技术, 1986, 33(11): 2
- [7] 郭稚弧, 贾法龙, 邱于兵. 三角波扫描电流制备彩色不锈钢的研究[J]. 电镀与保护, 2000, 20(4): 21-23
- [8] 王冰. 不锈钢表面化学着色及其硬化处理[J]. 电镀与精饰, 1987(5): 45
- [9] Evans T E, Hart A C, Kedell A N S. Nature of the Film on Colored Stainless Steel[J]. Metal Finishing, 1973, 51(3): 108-112
- [10] 陈天玉. 不锈钢表面处理应用技术简介(II) [J]. 材料保护, 2002, 35(2): 33
- [11] 耿强, 路云鹤. 不锈钢电化学抛光新工艺的研制[J]. 材料保护, 1995, 28(9): 22
- [12] 王满力, 周元康, 黄威良. 金属表面 $K_2Cr_2O_7$ 氧化色膜研究[J]. 材料保护, 2002, 35(12): 27-29
- [13] 陈元鼎, 李嘉第等. 不锈钢着色的电化学原理[J]. 五邑大学学报, 1998, 12(1): 36-40
- [14] 曹国庆. 不锈钢着色的光干涉效应[J]. 表面技术, 1994, 23(2): 77-81
- [15] 李国彬. 不锈钢化学着色工艺的研究[J]. 表面技术, 1996(5): 12
- [16] 张碧泉. 304 光亮不锈钢着色工艺研究[J]. 电镀与环保, 1997(2): 8

- [17] 周元康.不锈钢着色的色泽控制[J].材料保护, 1997(11): 20
- [18] K.Ogura,W,Lou and M.Nakayama.Coloration of Stainless Steel at Room Temperature by Triangular Current Scan Method[J]. Electrochimica Acta,1996,41(18):2849
- [19] 许贤超.SH-1,SH-2 添加剂在不锈钢着色中的应用[J].电镀与环保, 1994, 14(4):16-16
- [20] 廖小珍, 钱道荪, 朱新运.交流方波电解法制备彩色不锈钢[J].电镀与涂饰, 1995, 14(3): 19-21
- [21] 李瑜煜, 谢致薇, 黎樵, 李刚华.不锈钢氧化法着金黄色新工艺的研究[J].广东有色金属学报, 1998, 8(2): 141
- [22] 周元康.退火不锈钢着色前的活化处理[J].材料保护, 1998(10): 25
- [23] 李瑜煜, 谢致薇, 黎樵, 李刚华.不锈钢氧化法着金黄色新工艺的研究[J].广东有色金属学报, 1998, 8(2): 143-144
- [24] 陈亚.现代实用电镀技术[M].北京: 国防工业出版社, 2003, 68-69
- [25] 郭稚弧, 王海人, 贾法龙.不锈钢着色新技术的研究[J].材料保护, 2000, 33(5): 32-34.
- [26] Shuo-Jen Lee,Jian-Jang Lai.The effects of electropolishing(EP)process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel[J].Journal of Materials Process Technology,2003,140:206-210
- [27] 彭敏, 曲宁松, 朱荻.不锈钢电解抛光工艺研究[J].航空精密制造技术, 2001, 37(3): 6-10
- [28] 张居生.不锈钢电解抛光工艺的研究与工业应用[J].腐蚀与防护, 2001, 22(11): 498
- [29] 曾华梁等.电镀工艺手册[M].北京: 机械工业出版社, 1989,425
- [30] 文斯雄. 不锈钢电解抛光[J].电镀与环保,1997,17(3): 32
- [31] 李广武, 张忠诚, 郑淑娟.不锈钢表面着色工艺研究[J].表面技术, 2004, 33(5): 57-59
- [32] 彭敏, 曲宁松, 朱荻.不锈钢电解抛光工艺研究[J].航空精密制造技术, 2001, 37(3): 7
- [33] 郭贤烙, 易翔.不锈钢电化学抛光技术研究[J].电镀与涂饰, 2001,

20(5): 11-13

- [34] 王先友, 蒋汉瀛.彩色不锈钢生产工艺及其耐蚀性的研究[J].电镀与涂饰, 1994,13(3): 5
- [35] 迁敬之助, 中川洋一.ステンレス钢虽素材とする表面技术の现状[J].铁と钢,1980, 66: 1017~1025
- [36] 王鸿建.不锈钢着色的控制[J].哈尔滨工业大学学报,1983(3): 97-100
- [37] 张红, 王金玉, 戴长松, 谢文初.不锈钢着色的工艺研究[J].哈尔滨工业大学学报,1990 (4): 87-93
- [38] T .E.Evans, A .C Hart,and A. N,Skedell,Nature of the film on Colored Stainless steel[J]. Trans Inst Metal Finishing,1973,51(3): 108-112
- [39] Marcel Mulder 著.膜技术基本原理[M].李琳译. 北京: 清华大学出版社, 1999
- [40] 南红艳, 张跃敏, 尹新斌等.电化学不锈钢着色的研究[J].表面技术, 2003, 32 (5): 41
- [41] Takeuchi; Takeshi (Ichikawa, JP); Takamura; Hisao (Ichikawa, JP); Takatsu; Kiyoshi (Ichikawa, JP); Shibata; Hidehiro (Ichikawa, JP).Method for coloring stainless steel[p].United States Patent: 4,269,633. May 26, 1981
- [42] 陈亚.现代实用电镀技术[M].北京: 国防工业出版社, 2003, 62-68
- [43] 彭滨, 陈元鼎.添加剂对不锈钢着色过程的影响[J].宁波大学学报(理工版),1998,11(3):65-67
- [44] 谷春瑞, 李国彬, 姜延飞.不锈钢化学着色影响因素的研究[J].机械设计与制造工程, 1999, 28(5): 53-55
- [45] 关高明.不锈钢电氧化着色工艺的研究[J].广东教育学院学报, 1998, 18(2): 105-109
- [46] K.Ogura,M.Tsujigo,K.Sakurai and J.Yano.Electrochemical Coloration of Stainless Steel and the Scanning Tunneling Microscopic Study[J]. J.Electrochem.soc.,1993,140(5):1311
- [47] C.J.Lin and J.G.Duh.The Predominant Operation and Alternative Controllability in the Square-Wave Current Pulse Process for Coloring SUS304 Stainless Steel[J]. Surface and Coating Technology,1994,70:79-85

- [48] 贾法龙, 郭稚弧. 不锈钢电解着色的颜色控制研究[J]. 表面技术 2001, 30(3): 41-44
- [49] 郝杰芬. 不锈钢电解抛光[J]. 表面技术, 2000, 29 (3): 36
- [50] Zhang Zhenglin, Yu Kun, Wang Yihong. The Formation of Colored Film on Stainless Steel and the Study for Surface Structure[J]. Journal of Southeast University(English Edition), 1998, 14(2): 61-64
- [51] 何生龙. 彩色电镀技术[M]. 四川科学出版社, 1986, 7
- [52] Evans T E. The Mechanism of the Colored Film on Stainless Steel[J]. Corrosion, 1977, 17: 105
- [53] 机械工业部武汉材料保护研究所. 常用电镀溶液的分析[M]. 2. 北京: 机械工业出版社, 1983. 1-3, 335-336
- [54] 徐文龙. 镀铬溶液中三价铬, 铜, 铁连续分光光度测定[J]. 电镀与环保, 1992, 12(3): 29-31
- [55] R. Venkatachalam, Electropolishing of Stainless Steel from a Low Concentration Phosphoric Acid Electrolyte. Metal Finishing, 1991, 4: 47-50
- [56] 黄杜森, 毛尚良, 虞慧敏等. 微机控制镜面彩色不锈钢的制备[J]. 电镀与涂饰, 1997, 16(3): 22
- [57] 梅世云, 周元康. 不锈钢着色膜的耐磨性[J]. 材料保护, 2000, 33(11): 18
- [58] 肖鑫, 郭贤烙等. 不锈钢低温化学着色工艺[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 25-27

致谢

本论文是在导师张忠诚教授的精心指导下完成的，在攻读硕士研究生学习期间和实验过程中，张教授都给予了无微不至的关心和照顾。导师渊博的学识、严谨的治学态度、对学生随和的为人处世、坦荡的胸怀、淡泊名利的心态、对事业永无止境的追求，永远让学生铭记在心，必将激励着学生终生锐意进取、奋发向上。张教授还在论文写作和使用电脑知识上给与耐心的指导，使我获益非浅。在此，谨向张教授致以崇高的敬意和衷心的感谢！

本课题在完成过程中得到管丛胜教授，施来顺教授，刘嘉丽副教授无私的帮助，给了我很好的启发。机械学院的博士朱洪涛、山东大学化学与化工学院实验教学中心的田芳老师、师妹赵芳、师弟井涛等大力协助我完成课题。在此一并表示衷心感谢。

中国重汽集团理化测试中心、山东大学化学与化工学院实验教学中心等单位也提供了很多便利，在此表示感谢。

最后特别感谢我的父母和我的爱人在学习过程中对我的鼓励、理解和生活上的帮助。

感谢所有关心和帮助过我的老师、同学、朋友们，在今后的工作岗位上我一定努力工作，不辜负大家的期望。

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 李广武, 张忠诚.金属表面常温磷化技术的研究[J].山东机械, 2003, 156: 33-35.
- [2] 李广武, 张忠诚, 郑淑娟.不锈钢表面着色工艺研究[J].表面技术, 2004, 33(5): 57-59.
- [3] 郑淑娟, 李广武, 张忠诚.阳离子型聚丙烯酰胺高聚物 P(AM-DMDAAC)的合成及除油效果研究[J].环境污染与防治, 2004, 6.
- [4] 李广武, 赵芳, 井涛.不锈钢电抛光工艺的研究[J].电镀与环保, 2005, 25(2): 27-29.