

Study on Color Control Technology for Stainless Steel by Chemical Coloring

Xiaoyu Chen, Yiming Wang, Hairen Wang*, Jun'e Qu, Zhiyong Cao

Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan
Email: *371737402@qq.com

Received: Jul. 3rd, 2013; revised: Aug. 15th, 2013; accepted: Sep. 2nd, 2013

Copyright © 2013 Xiaoyu Chen et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In this article, the potential vs time curves during the coloring process of the 430 stainless steel were tested by CS350 electrochemical workstation. The color reproduction of the colored stainless steel was controlled by same coloring time, same coloring potential, same potential difference and being colored to stable end potential. The results show that, when controlled by same coloring time, same coloring potential and same potential difference, it is difficult to guarantee good color reproducibility of the colored stainless steel. However the color reproducibility of colored stainless steel controlled by reaching the stable end potential is excellent. This stable end coloring potential method for controlling the coloring of stainless steel is a promising method which can be used in continuous coloring of stainless steel belt.

Keywords: Same Time; Same Potential; Same Potential Difference; Stable End Potential; Reproducibility

不锈钢化学着色颜色控制技术研究

陈晓宇, 王宜民, 王海人*, 屈钧娥, 曹志勇

湖北大学材料科学与工程学院, 武汉
Email: *371737402@qq.com

收稿日期: 2013年7月3日; 修回日期: 2013年8月15日; 录用日期: 2013年9月2日

摘要: 本文通过 CS350 电化学工作站测试了不锈钢着色的电位 - 时间曲线, 分别比较了控制 430 不锈钢片着色的: 时间一致、电位一致、电位差一致和达到终点电位后至电位稳定等四种情况下的彩色不锈钢颜色的重现性。结果表明: 控制时间一致、电位一致、电位差一致, 均难保证彩色不锈钢颜色的良好重现性, 而当着色电位达到稳定的终点电位时, 彩色不锈钢颜色的重现性很好。这种控制不锈钢着色达稳定的终点电位法, 可望成为不锈钢连续卷带着色颜色控制的较好方法。

关键词: 时间一致; 电位一致; 电位差一致; 稳定的终点电位; 重现性

1. 引言

彩色不锈钢因具有光亮华丽的外表、优良的耐蚀和耐磨性能, 作为高档装饰材料和日常用品备受欢迎。由于装饰材料对颜色的一致性要求很高, 因此彩

色不锈钢颜色的重现性的控制技术对不锈钢着色的生产具有重要价值。其中对彩色不锈钢颜色的重现性影响最显著的因素是: 不锈钢原材料性能的差异, 不锈钢表面前处理状况的一致性、着色温度、着色液成分、浓度和着色时间的变化等。目前最常见的颜色控制的方法有两种:

*通讯作者。

1) 温度时间控制法^[1,2]

该方法是在保持着色温度和着色液浓度不变的条件下, 根据着色时间与颜色的对应关系, 来获得不同颜色的彩色不锈钢。该方法操作简便, 在实际生产中应用很广。但随着着色生产的不断进行, 着色液的成分也在不断变化中, 而目前对于在线控制不锈钢着色液成分变化的技术尚不成熟, 因此, 温度时间控制法在实际应用时较难得到颜色重现性很好的不锈钢产品。

2) 控制电位差法

该方法是国外工业生产中用的最多的方法, 该法的依据是不锈钢着色时着色的电位差与时间有一定的对应关系。将饱和甘汞电极或铂电极作为参比电极, 在着色反应进行的同时测量不锈钢的自然腐蚀电位-时间变化曲线(如图 1 所示), 从起始电位 A 点起, 随着着色时间的延长, 不锈钢的自然腐蚀电位逐渐上升, 直至到达着色终点电位 C 点。当某一电位和起始电位 A 点之间的电位差一定时, 此时不锈钢表面生成的颜色是固定不变的, 这个电位差与颜色的对应关系是不随着着色液的温度和组成的变化而变化的^[3-6]。在实际生产中, 由于控制电位差法直接反映了不锈钢着色的化学反应进程, 该方法比控制温度时间法更准确。

由于不锈钢着色影响因素较多, 当不锈钢试样表面凹凸不平时, 着色过程中所测得的不锈钢着色自腐蚀电位-时间曲线不一定有如图 1 那样明显的极值点 A, 此时则不能采用上述方法进行监控。日新制钢公司^[4]为此提出了一种新的监测方法, 该方法是根据着色液中不锈钢试样表面与参比电极之间的电位差随时间变化的微分曲线的对应关系来控制不锈钢表面着色反应过程, 即以微分曲线的拐点规定为着色起始点, 并按照所要求的颜色, 人为规定一定时间内电位的变化(电位差: 某时刻电位与上述拐点电位之差)作为着色处理终点, 由此来控制不锈钢试样表面的颜色。但由于活化前处理对不锈钢的着色效果有很大影响, 当活化前处理效果不一致时, 不锈钢着色起始点与着色得到的颜色也会不一致^[7]。因此, 彩色不锈钢着色的监测技术有待进一步研究。

针对上述两种方法的缺点, 本文提出了靠终点电位控制不锈钢着色的方法。

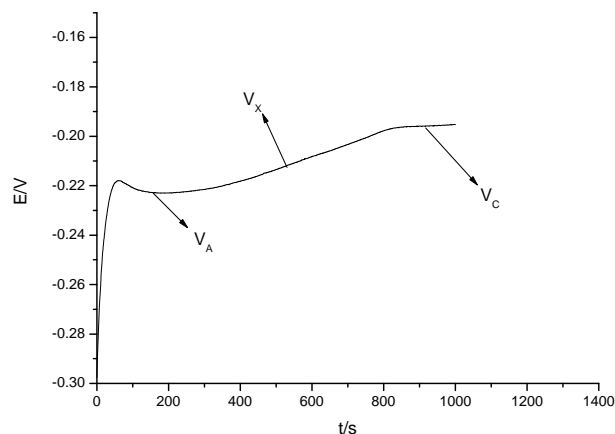


Figure 1. The natural corrosion potential of stainless steel-time curve in the process of coloring

图 1. 着色过程中不锈钢的自然腐蚀电位-时间变化曲线

2. 实验部分

2.1. 工艺流程

本实验的工艺流程为: 不锈钢片化学除油-清洗-活化-清洗-着色-清洗-热风干燥-成品

2.2. 预处理

1) 化学除油: NaOH 70-90g/L, Na₂CO₃ 10-20g/L, Na₃PO₄·12H₂O 60-80g/L, C₁₂H₂₅OSO₃Na 0.8-1.2g/L; 温度 60~70℃; 时间 8~10 min。所用试剂均为分析纯, 用蒸馏水配置。

2) 活化处理: 试样在着色前需经 10%(体积比)的 H₂SO₄ 活化, 温度 25~35℃; 时间 5~10 min。

2.3. 着色处理

本实验所用着色液为 CrO₃ 和 H₂SO₄, 其中 CrO₃ 用量为 250g/L、H₂SO₄ 用量为 490g/L, 着色温度为 70~85℃。所用试剂均为分析纯, 用蒸馏水配置。

实验材料为 430 不锈钢片, 其规格为 100 mm × 13 mm × 0.5 mm。

3. 实验结果及讨论

3.1. 着色时间一致

在着色液浓度与温度不变条件下, 着色过程中控制着色时间为 40 min, 得到的不锈钢自腐蚀电位-时间曲线和颜色如图 2、3 所示。

从下图中可以看出, 控制着色时间一致时, 得到

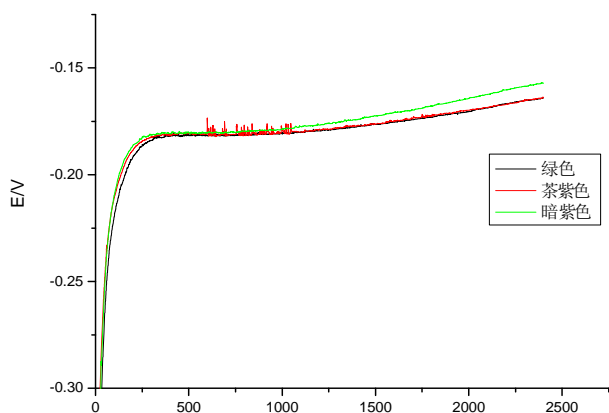


Figure 2. The natural corrosion potential of stainless steel-time curve after 40 min
图 2. 着色时间为 40 min 时不锈钢自腐蚀电位 - 时间曲线

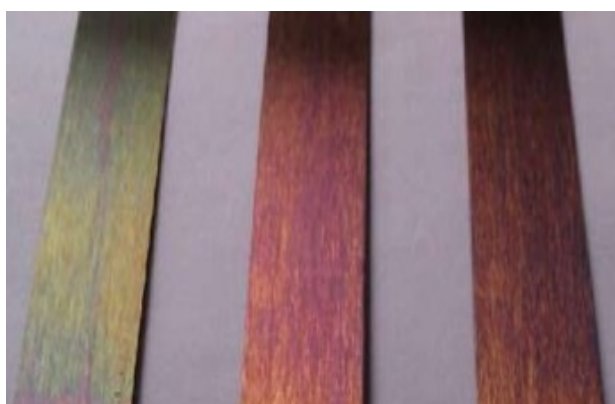


Figure 3. The color of the colored stainless steel after 40 min
图 3. 着色时间为 40 min 时, 得到的彩色不锈钢颜色

的彩色不锈钢从左到右依次为绿色、茶紫色和暗紫色。这说明控制着色时间一致, 不能保证彩色不锈钢颜色的重现性。

3.2. 着色电位一致

在着色液浓度与温度不变条件下, 着色过程中, 控制着色终止点电位 V_X 为 -163 mv (规定着色反应到达某时刻电位值 V_X 时, 即把试样从着色液中取出, 使着色反应终止, 该时刻的电位即为本文的着色终止点电位), 得到的不锈钢自腐蚀电位 - 时间曲线及颜色如图 4、5 所示。

从下图中可以看出, 控制着色终止点电位为 -163 mv 时, 彩色不锈钢从左到右依次为绿色带金黄色、紫红色和绿色, 彩色不锈钢颜色重现性差, 这说明控制着色终止点电位一致, 不能保证彩色不锈钢颜色的良好重现性。

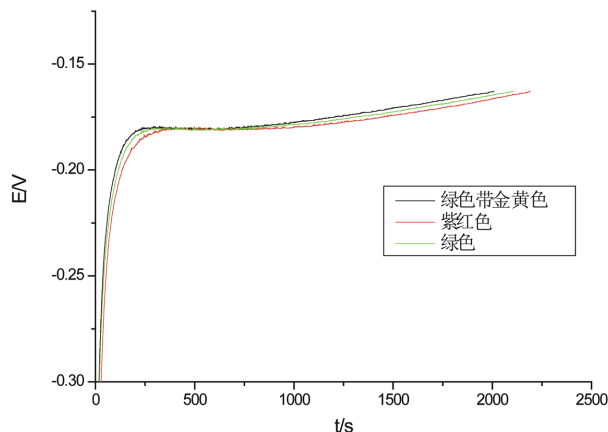


Figure 4. The natural corrosion potential of stainless steel-time curve when the potential is -163 mv
图 4. 着色终止电位为 -163 mv 时, 不锈钢自腐蚀电位 - 时间曲线



Figure 5. The color of the colored stainless steel when the potential is -163 mv
图 5. 着色终止电位为 -163 mv 时, 获得的彩色不锈钢的颜色

3.3. 着色电位差一致

在着色液浓度与温度不变条件下, 着色过程中, 控制着色电位差 ΔV 为 24 mv 时 ($\Delta V =$ 某时刻电位值 $V_X -$ 着色起始电位值 V_A), 得到的不锈钢自腐蚀电位 - 时间曲线和颜色如图 6、7 所示。

从下图中可以看出, 控制着色电位差 (ΔV) 为 24 mv 时, 彩色不锈钢从左到右依次为金黄色带紫色、紫茶色和暗茶色, 彩色不锈钢颜色重现性差, 说明控制电位差一致也很难保证彩色不锈钢颜色的良好重现性。

3.4. 达到终点电位后至电位稳定

当着色电位达到终点电位后 (V_C), 延续一定时间 (按照本文实验温度, 约延续 $60 \sim 120$ s), 使着色电位稳定时, 得到的不锈钢自腐蚀电位 - 时间曲线和颜色

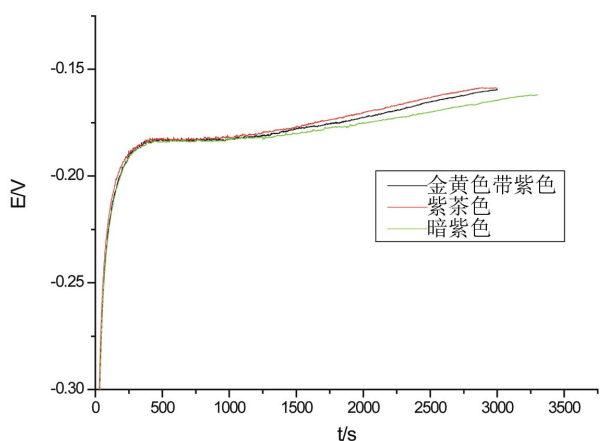


Figure 6. The natural corrosion potential of stainless steel-time curve when the potential difference is 24 mv
图 6. 控制着色电位差为 24 mv 时, 不锈钢自腐蚀电位 - 时间曲线



Figure 7. The color of the colored stainless steel when the potential difference is 24 mv
图 7. 电位差为 24 mv 时, 获得的彩色不锈钢的颜色

如图 8、9 所示。

从图中可以得出, 当着色电位达到终点电位并持续一定时间后, 可以得到颜色基本相同的绿色氧化膜, 说明按这种方法来控制不锈钢的着色得到的彩色不锈钢颜色重现性好。

产生上述结果的原因, 可能是当着色电位达到终点电位并持续一定时间待着色电位趋于稳定后, 其着色反应得到的彩色不锈钢氧化膜的厚度基本一致, 按照光干涉原理, 光干涉膜厚度一致则其光干涉色颜色相同, 因此可以得到基本相同的颜色(绿色)。

上述试验结果与目前国际公认的 1973 年英国科学家 T. E. Evans 等提出的电位差控制原理^[5]有较大出入, 也就是说: 本实验证明了单纯电位差一致还很难保证着色反应生成的彩色不锈钢氧化膜的厚度一致, 而只有当着色反应到达终点并趋稳定后, 才能保

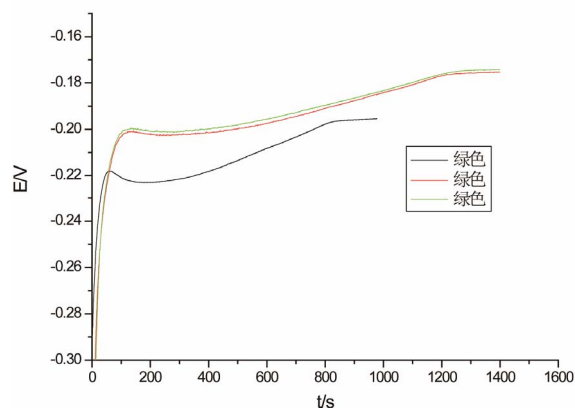


Figure 8. The natural corrosion potential of stainless steel-time curve after the termination of the potential
图 8. 终点电位后不锈钢自腐蚀电位 - 时间曲线

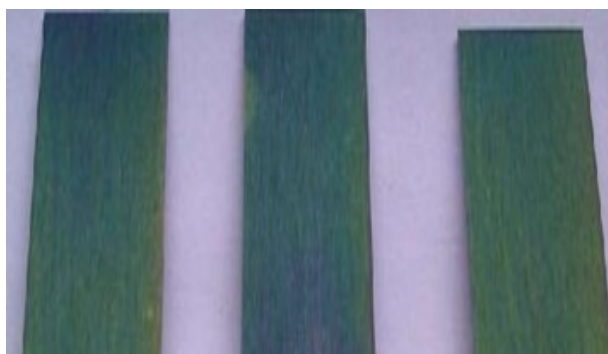


Figure 9. The color of the colored stainless steel after the termination of the potential
图 9. 终点电位后, 得到的彩色不锈钢颜色

证其氧化膜的厚度一致, 才能保证得到颜色一致性好的彩色不锈钢产品。其原理有待学者们进一步探索。

实际生产中, 若不锈钢着色采用连续卷带着色方法进行大规模化生产, 由于不锈钢带是连续不断地进入反应槽的, 也就是说其着色反应每时每刻都为新的不锈钢点与着色了一段时间的不锈钢点同时在与着色液反应, 不锈钢着色的时刻电位值是新旧不锈钢材质(刚进入着色槽的不锈钢+已经反应但还没有出槽的彩色不锈钢)同时与着色液反应的混合电位值, 这样谁的电位值大, 就显示谁的, 于是检测到的不锈钢连续卷带着色的时刻电位值基本处于一个小波动的定值, 这样就无法通过电位差法来对不锈钢着色进行控制, 这时, 上述不锈钢终点电位法就不失为一种好的监控方法。

4. 结论

- 1) 本实验得出, 通过控制温度时间一致、电位一

致、电位差一致，均难保证彩色不锈钢颜色的良好重现性。

2) 不锈钢着色时，控制着色到达稳定的终点电位，其彩色不锈钢颜色的重现性有很大的提高。

3) 控制不锈钢着色达稳定的终点电位法，可望成为不锈钢连续卷带着色颜色控制的较好方法。

参考文献 (References)

[1] 周元康, 王满力, 罗述洁, 等 (1997) 不锈钢着色的色泽控制.

- 材料保护*, **30**, 20-21.
- [2] 李国彬, 姜延飞 (1996) 不锈钢化学着色工艺的研究. *表面技术*, **25**, 26-28.
- [3] 李广武, 张忠诚, 郑淑娟 (2004) 不锈钢表面着色工艺研究. *表面技术*, **33**, 57-59.
- [4] 竹内武 (1981) 在 SUS304HL 材料着色上微型电子计算机的应用. *日新制钢技报*, **45**, 47-55.
- [5] Evans, T.E. (1973) The colored film on stainless steel. *Metal Finish*, **51**, 108-112.
- [6] 李青 (1994) 不锈钢着色工艺及彩色不锈钢的应用. *材料保护*, **27**, 1-6.
- [7] 王海人, 郑恩秀, 郭兴蓬, 等 (2010) 微机监控系统在不锈钢化学着色中的应用研究. *材料工程*, **12**, 74-76.