

不锈钢的彩色化学转化膜处理

刘仁志

一、前言

过去不锈钢的装饰性处理,主要是利用它独特的抗蚀性——“不生锈”而进行机械抛光处理。如手表带、不锈钢餐具、笔套等等。也有进行化学和电化学抛光处理的。这些处理所得到的是近似于镀铬的光亮表面。显然,仅仅只拥有这种装饰手段已经不能满足实际生产与生活的需要。

对不锈钢进行着色处理在国外已经比较普遍。为了获得各种色彩的不锈钢而出现了不少专利,国内介绍过的不锈钢的染色法实际上是热处理显色法^[1]。本文介绍的将是一种化学的转化膜显色法。根据有关资料^[2]和笔者的实验结果来看,它是切实可行的。

本文没有沿用“染色”或“着色”一词,是因为化学转化液中并未加入染料,不锈钢显示颜色的原因正如后边要介绍的是金属离子的干涉色。所以,使用“化学转化膜显色处理”较为恰当。

二、不锈钢化学转化膜显色处理工艺

在对不锈钢进行显色处理之前,要对其表面作一定的预处理。如果其装饰性要求比较高,则还要作抛光处理。笔者根据资料^[1]作了抛光处理的试验,证明其化学抛光作用是明显的,主要适用于1Cr18Ni9Ti的化学抛光处理。

不锈钢化学转化膜显色处理的工艺流程如下:

有机溶剂去油→碱性去油→热水清洗→流动水清洗→化学抛光处理→流动水清洗→化学转化膜显色处理→流动水清洗→流动水清洗→自然干燥或风干→(浸油)。

有机溶剂:汽油

碱性去油:	NaOH	30—50g/l
	Na ₃ PO ₄	10—20g/l
	Na ₂ CO ₃	20—40g/l
	温度	90℃

如果不进行化学抛光而直接化学成膜处理,则需进行电解去油处理:

	NaOH	75g/l
	Na ₃ PO ₄	10g/l
	Na ₂ CO ₃	15g/l
	温度	80—90℃
	电压	6伏
	电流密度	7—10A/dm ²

化学抛光处理:	H_3PO_4	180ml/l
	HNO_3	50ml/l
	HCl	50ml/l
	聚乙二醇	50g/l
	磺基水杨酸	5g/l
	异烟酸	5g/l
	温 度	80—90℃
	时 间	3—5 分钟
化学转化膜处理:	CrO_3	250g/l
	H_2SO_4	500g/l
	温 度	70—80℃
	时 间	15—25分

浸油:

对于有些显色处理,如果既要色调一致,又要有较高的抗蚀性,则可以在浸油过程中使表面浸润油膜而呈现一致的颜色。但对一般场合而言,这种处理是多余的。所用的油可以是任何一种机械防护油。

三、问题讨论

1. 色调变化的因素

1 Cr18Ni9 Ti不锈钢在化学转化膜显色处理过程中,其色调随时间不同而发生有趣的变化。

在浓度和温度一定的条件下,如在80—90℃之间,处理15—17分钟,可以获得很均匀的深兰色;如果处理时间延至20—25分钟,即变化为紫红色为主的彩虹干涉色,类似于锌层的彩色钝化膜经烘箱老化后的色调。再延长处理时间,可以获得比较均匀的鲜绿色膜层。在实际生产过程中,由于加热溶液的浓度会发生变化(即浓缩化),这时处理显色过程不易控制时间,使零件表面组织的比例严重破坏而得不到预期的效果。通常可以用加水至原来的液面来解决。当然对较长时间使用的溶液则需要补加化工原料或更换。

另外,温度也影响色调。一般,温度增高,出现色彩的时间相应缩短。但是,低于70℃就不能获得有效的有色膜,而太高的温度使蒸发加剧。因此,工艺规范上应为80—90℃。

2. 挂具的选用

在进行不锈钢着色处理时,所使用的挂具也必须是不锈钢之类的材料。否则,不锈钢的着色过程无法进行。如果挂具的材料选用不当,在零件表面发生的将不是氧化过程为主的成膜反应,而是还原过程为主的析氢反应。这一现象是在实验过程中偶然使用铁丝作挂具而发现的。当用铁丝穿挂的不锈钢零件浸入到化学转化处理液中之后,发现铁丝迅速溶解,大量气泡析出,而不锈钢零件却毫无反应,也就不可能显示出什么颜色。在这种场合,无论是加热或着是延长时间都无济于事。但是,只要改用不锈钢丝或镍铬丝做挂具,可以迅速反应,最终着上所需要的颜色。这是由于两种不同电位的金属在同一电解质中形成电偶并构成回路时,在电位较正的金属上将构成原电池的阴极而发生还原反应,在电位较负的金属上则构成阳极发生氧化反应,由于不锈钢是含有铬的铁基合金,电位相应变正达+0.20伏,如果用铁

丝来悬挂,铁丝的电位是 -0.44 伏。当然会使铁丝加速溶解了。

3.显色处理后的不锈钢的抗蚀性

不锈钢本身有优良的抗蚀性能,在经过化学处理后,其耐蚀性能将进一步提高。因为铬是决定不锈钢抗蚀性能的主要因素。含有铬的钢在氧化介质中产生钝化现象,使表面形成很薄的膜(约 100\AA)。钢中的含铬量越高,抗腐蚀性能也越好。这是因为铬的加入使铁基合金的标准电位向正的方向移动。当然,铬的含量要以一定的摩尔比加入才会有明显的效果。如,当含铬量达到 12.5% 原子时,铁合金的电位将由原来的 -0.56 伏跃变为 $+0.20$ 伏^[3]。当含量高达 25% 原子时,电位还会有新的跃变。因此,不锈钢中的含铬量最少是 13% ,如 13 铬不锈钢($\text{Cr}13$)。

当我们进行化学处理时,在一定工艺范围内进行处理,合金中铁的氧化速度大大地高于铬,使表面铬的含量出现富集现象,这样就等于提高了铬在合金中的含量,其抗腐蚀性能理应有所提高。

不锈钢经过前述的化学处理后,确实提高了其抗蚀性能,无论是自然暴露实验,还是加速腐蚀实验,经过处理的不锈钢都优于未经处理的不锈钢。

但是在化学处理中,过份地抛光会产生过腐蚀现象,出现表面粗糙,麻点等。这时不锈钢的抗蚀性反而会大大降低。以自然暴露实验为例:

- ①不锈钢原件经一个月自然暴露,出现少量锈斑。
- ②过腐蚀的零件三天内出现锈蚀斑,七天后锈斑扩大,一个月后严重生锈。
- ③化学转化膜处理件一个月后仍无任何生锈现象。

这里使用的不锈钢材料是 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$,暴露的环境是电镀车间的酸洗间的窗口处。

四、结论

为了满足整机设计的需要或为了增加不锈钢的装饰色彩,对不锈钢进行化学着色处理是可以办到的。经过实验和参考有关资料表明:

- 1.作为装饰性的着色处理,首先对不锈钢进行化学抛光是必要的。
- 2.化学转化膜的着色处理受时间的影响,是很明显的。随着处理时间的延长,将分别出现由兰色 \rightarrow 彩虹色 \rightarrow 绿色的变化。
- 3.着色操作中所使用的挂具,必须是电位与不锈钢接近或正于不锈钢的材料。且应具有抗化学腐蚀的性质。
- 4.一般经化学处理的不锈钢,其抗蚀性能提高。但要注意防止处理中发生过腐蚀。

〔参考文献〕

- 〔1〕《 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 不锈钢带环的化学抛光与氧化着色》。《材料保护》2,P31(1983)
- 〔2〕柳田贤:ステンレスの表面处理,《实务表面技术》11,12,(1975)
- 〔8〕《金属学与热处理》、科学出版社,(1977)。