

有色金属 表面着色技术

温 鸣 武建军 范永哲 编著



化学工业出版社

有色金属 表面着色技术

温 鸣 武建军 范永哲 编著



化学工业出版社

北 京

元 30.00 份 3

本书对各种常用有色金属的着色原理、工艺、处理等内容作了详细的介绍。书中不但介绍了传统的着色工艺,而且介绍了许多最新的着色技术与工艺、预处理和后处理方法等。通过大量的工艺实例,读者可以全面而深入了解有色金属着色技术。

本书适合金属表面处理尤其是金属表面着色领域的工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有色金属表面着色技术/温鸣,武建军,范永哲编著.

北京:化学工业出版社,2007.5

ISBN 978-7-122-00087-3

I. 有… II. ①温…②武…③范… III. 有色金属-
金属表面处理 IV. TG175.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第031200号

责任编辑:邢 涛

文字编辑:李锦侠

责任校对:李 林

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张8 字数220千字

2007年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:22.00元

版权所有 违者必究

金属表面着色是金属通过化学浸渍、电化学法和热处理法等金属表面形成一层带有某种颜色，并且具有一定抗蚀能力的化合物。生成的化合物通常为具有相当化学稳定性的氧化物、硫化物、氢氧化物或金属盐类。这些化合物往往具有一定的颜色，同时由于生成化合物厚度不同及结晶大小不同等原因，对光线有反射、折射、干涉等效应而使金属呈现不同的颜色。

本书基于对有色金属传统着色技术进行全面系统的介绍，将表面着色技术的最新发展和最新成果融入其中，并介绍了有色金属着色前处理和后处理工序。

本书共5章，分别介绍了铝及铝合金着色技术、铜及铜合金着色技术、表面处理仿金工艺和其他金属着色技术等。如无特指，本书中所指的金属均指有色金属。

本书由河北工业大学温鸣、武建军、范永哲编写。同时，作者在此感谢郑红霞、朱琳、孙海燕、孙忠波在本书编写过程中所做的工作。

本书对不同的有色金属基体选择合理的着色工艺及其如何在工厂中实践生产具有一定的指导意义。本书亦可作为材料学科学生的课外参考书，还可作为工程技术人员了解着色技术的参考书。

本书的编写难免存在不足，请读者给予批评指正，谢谢！

编著者
2007年1月

第 1 章 概论	1
1.1 表面技术	1
1.1.1 表面技术概述	1
1.1.2 表面技术的分类	2
1.1.3 表面技术的发展和应 用	2
1.2 有色金属着色技术	3
1.2.1 有色金属着色技术概述	3
1.2.2 有色金属着色技术分类	4
1.3 有色金属着色技术的发展	6
1.4 有色金属染色技术的发展	8
 第 2 章 铝及铝合金着色技术	9
2.1 概述	9
2.1.1 铝及铝合金的性质及应用	9
2.1.2 铝及铝合金着色技术	11
2.2 预处理	15
2.2.1 机械法预处理	15
2.2.2 化学、电化学预处理	16
2.2.3 预处理的工序和控制	31
2.3 阳极氧化处理	32
2.3.1 阳极氧化膜的性质	32
2.3.2 阳极氧化的基本机理	45
2.3.3 铝的阳极氧化工艺	56
2.4 铝的着色处理	80
2.4.1 自然发色法	80
2.4.2 电解着色法	88

2.4.3	染色法	128
2.4.4	三种着色法的比较	138
2.4.5	其他几种铝的着色处理方法	140
2.5	封孔处理	159
2.5.1	水合封孔	159
2.5.2	有机涂层封孔	164
2.5.3	电泳涂装	165
2.5.4	水溶性浸渍涂装	169
2.5.5	静电涂装	170
2.5.6	TFS 涂装	173
2.5.7	铝合金阳极氧化膜热封孔起粉现象的消除	176
2.6	铝及铝合金着色技术展望	178
第3章	铜及铜合金着色	180
3.1	铜和铜合金的性质和应用	180
3.1.1	铜的性质	180
3.1.2	铜合金的分类	181
3.1.3	铜和铜合金的应用	181
3.2	铜和铜合金的着色工艺	182
3.2.1	研究背景	182
3.2.2	铜和铜合金着色技术的发展现状	182
3.2.3	铜和铜合金着色工艺	190
第4章	表面仿金工艺	201
4.1	概述	201
4.2	电镀仿金工艺	202
4.2.1	氰化物电镀仿金镀层	203
4.2.2	焦磷酸盐电镀仿金镀层	206
4.2.3	HEDP 电镀仿金镀层	208
4.2.4	电镀仿金镀层工艺注意事项	210
4.2.5	后处理	211

4.3	铝氧化仿金工艺	212
4.4	仿金涂料	213
4.4.1	自制仿金涂料	214
4.4.2	仿金镀工艺	214
4.5	干法电镀工艺	215
4.5.1	真空蒸镀	216
4.5.2	阴极溅射	217
4.5.3	离子镀	218
第5章	其他有色金属的着色技术.....	220
5.1	钛的着色处理	220
5.1.1	钛的性质与用途	220
5.1.2	钛的着色处理	220
5.2	锆的着色处理	221
5.2.1	锆的性质与用途	221
5.2.2	锆的着色处理	222
5.2.3	镀锆染色	223
5.3	锡的着色处理	225
5.3.1	锡的性质与用途	225
5.3.2	锡的着色处理	225
5.4	银的着色处理	226
5.4.1	银的性质与用途	226
5.4.2	银的着色处理	228
5.5	镍的着色处理	228
5.5.1	镍的性质与用途	228
5.5.2	镍与镍合金的着色	228
5.5.3	荧光镀镍	231
5.6	金的着色处理	233
5.6.1	金的性质与用途	233
5.6.2	金的着色处理	234
5.7	钴的着色处理	235

5.7.1 钴的性质与用途	235
5.7.2 钴的着色处理	236
5.8 铍的着色处理	236
5.8.1 铍的性质与用途	236
5.8.2 铍的着色处理	236
5.9 镁合金的着色处理	237
5.9.1 镁合金的阳极氧化	237
5.9.2 镁合金的着色技术	242
参考文献	244

第1章 概论

1.1 表面技术

1.1.1 表面技术概述

表面技术主要是通过各种方法或途径来改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分或组织结构,提高材料抵御环境作用的能力和赋予材料表面某种功能特性,以满足人类各种需要的一项技术。

表面技术不仅是一门广博精深且具有极高实用价值的基础技术,还是一门新兴的边缘性学科,在学术上丰富了材料科学、冶金学、机械学、电子学、物理学、化学等学科,开辟了一系列新的研究领域。表面技术是产品加工工序中的重要工序之一,先进的表面技术对于各类产品,能起到改善产品质量、增加花色品种、提高产品附加值的作用,对拓宽国内外市场有着重要的意义。

社会主义市场经济条件下的产品竞争,关键在于技术竞争。而工业现代化的发展,对各种设备零部件表面性能的要求越来越高,特别是在高速度、高温、高压、重载、腐蚀介质条件下工作的零件,其材料的破坏往往自表面开始,诸如磨损、腐蚀、高温氧化等,表面的局部损坏又往往造成整个零件的失效,最终导致设备停产。因此改善材料的表面性能,会有效延长其使用寿命,节约资源,提高生产力,减少环境污染。表面技术的最大优势就是能够以

多种方法制备出优于本体材料性能的表面功能薄层,使零件具有比本体材料更高的耐磨性、耐蚀性和耐高温性等,采用表面技术的平均效益高达5~20倍以上。表面技术能直接针对许多贵重零部件的失效原因,实行局部表面强化、修复、预保护,以达到延长使用寿命或重新恢复使用价值的目的。若再考虑在能源、原材料和停机等方面节约的费用,其经济效益和社会效益更是显而易见。表面技术具备了先进制造技术最基本的特征,即优质、高效、低耗。因此它本身不仅属于先进的制造技术,而且其研究、推广和应用将为先进制造技术的发展提供必要的工艺支持。

表面技术的分类

表面技术有着广泛的含义,综合来看大致可以分为以下几部分。

- (1) 表面技术的基础和应用理论;
- (2) 表面处理技术,它包括表面覆盖技术、表面改性技术和复合表面处理技术三部分;
- (3) 表面加工技术;
- (4) 表面分析和测试技术;
- (5) 表面工程技术设计。

表面覆盖技术涉及的范围很广,包括电镀、电刷镀、真空镀、化学镀、热喷涂、涂装化学转化膜等方面。它在装饰性方面能赋予产品丰富的色彩,提高产品的外观质量;它在防护性方面能提高产品的耐蚀性而延长使用寿命;它在功能性方面能提高产品的耐磨性、导电性、反射率、耐热性、润滑性、焊接性等特殊性能。

表面技术的发展和应

表面技术的使用,自古至今已经经历了几千年或更漫长的岁月。每项表面技术的形成都有着许多的试验和失败。随着近几十年来的经济和科技的迅速发展,表面技术也有了很大程度上的改进,其应用也越来越广泛了。

当前表面处理技术已经发展成为利用有关现代物理化学、金属

学等方面新技术的边缘性综合技术,正在形成一个重要的现代化科学体系,先进国家的表面处理都向着低能耗、低污染、高质量、低成本、多花色、功能性电镀方面发展,并在电镀设备、电镀添加剂等方面均已形成系列。近年来,我国在低温去油、提高防护装饰性镀层的防锈性能、开发新的镀种、扩大功能性镀层的应用、电镀与涂装组合、贵金属电镀、干法镀、涂装新工艺方面也做了不少工作,表面处理工艺技术日益蓬勃发展。

有色金属着色技术

有色金属着色技术概述

有色金属通常指除去铁(有时也除去锰和铬)和铁基合金以外的所有金属。有色金属可分为以下四类:

(1) 重金属 一般密度在 4.5g/cm^3 以上,如铜、铅、锌等。

(2) 轻金属 密度小 ($0.53\sim 4.5\text{g/cm}^3$),化学性质活泼,如铝、镁等。

(3) 贵金属 地壳中含量少,提取困难,价格较高,密度大,化学性质稳定,如金、银、铂等。

(4) 稀有金属 如钨、钼、锆、锂、镧、铀等。由于稀有金属在现代工业中具有重要意义,有时也将它们从有色金属中划分出来,单独成为一类,而与黑色金属、有色金属并列,成为金属的第三大类别,但是本书中沿用传统分类方法,将稀有金属归入有色金属一类。本书主要是讲述部分有色金属的着色技术,如没有特指,下文中提到的金属都指有色金属(不包括黑色金属)。

所谓金属表面着色是金属通过化学浸渍、电化学法和热处理法等金属表面形成一层带有某种颜色,并且具有一定抗蚀能力的化合物。生成的化合物通常为具有相当化学稳定性的氧化物、硫化物、氢氧化物和金属盐类。这些化合物往往具有一定的颜色,同时由于生成化合物厚度不同及结晶大小不同等原因,对光线有反射、折射、干涉等效应而呈现不同的颜色。

作为表面处理技术的一个分支,金属表面着色技术已经得到广泛应用,成为表面科学技术一个非常活跃的领域。广义而言,所有的表面覆盖都可以赋予金属表面以不同的色彩。金属着色不仅改善了制件的外观,而且也提高了制件的耐蚀性,因此可以作为服装配件、建筑装潢等的防护装饰性处理。



1.2.2 有色金属着色技术分类

常用的金属表面着色技术包括化学着色技术和电解着色技术两大类。

化学着色主要利用氧化膜表面的吸附作用,将染料或有色粒子吸附在膜层的空隙内,或利用金属表面与溶液进行反应,生成有色粒子而沉积在金属表面,使金属呈现出所要求的色彩。这类技术对设备要求不高、操作简便、不耗电、成本低,适用于一般的室内装饰装潢、美化要求以及耐磨性要求不高的仪器、仪表的生产。

电解着色技术是将被着色的金属制件置于适当的电解液中,被着色制件作为一个电极,当电流通过时,金属微粒、金属氧化物或金属微粒与氧化物的混合体电解沉积于金属的表面,从而达到金属表面着色的目的,其实质是将金属或其合金的制品放在热碱液中进行处理。电解着色方法很多,有直流阴极电流法、交直流叠加法、脉冲氧化法、直流周期换向法等。优点是颜色的可控性好,受制品表面状况的影响较小,而且处理温度低,有些工艺可以在室温下进行,污染程度较低。

目前主要的有色金属着色技术包括以下几种。

(1) 铝的着色 铝是一种轻金属,在汽车、飞机和造船等工业上为减轻结构质量而广泛应用。由于铝的着色方法较为简便,表面易于美化,在钟表、制笔、化妆品包装、打火机外壳及工艺美术品等方面都被广泛采用。

铝在空气中很快就形成一层氧化膜。这层膜虽有一定保护作用,但很薄,不能有效阻挡大气的腐蚀作用,也不能染色。因此工业上一般都要把铝表面进行化学或电解氧化,使之产生一层厚而质量好的氧化膜。由于氧化膜是在基体铝上直接生成的,与基体结合

很牢固，但氧化膜硬而脆，经受较大负荷冲击或变形时，会成网状裂纹裂开，因此氧化过的工件不应再承受较大变形加工，否则降低了氧化膜的防护能力。经过氧化的工件，氧化膜上的大量微孔可以吸附各种染料，作表面装饰用。

将铝及其合金置于适当的电解液中作为阳极进行通电处理，此处理过程称为阳极氧化。经过阳极氧化，铝表面能生成厚度为几个至几百微米的氧化膜。这层氧化膜的表面是多孔蜂窝状的，比起铝合金的天然氧化膜，其耐蚀性、耐磨性和装饰性都有明显的改善和提高。采用不同的电解液和工艺条件，就能得到不同性质的阳极氧化膜。

早在 1896 年，Pollak 就提出了在硼酸或磷酸溶液中直流电解，可得到“堡垒”型氧化膜的专利。到 20 世纪 20 年代，这个工艺在工业上用于制造电解电容。

阳极氧化最初的商业应用是铬酸阳极氧化。G. D. Bengough 和 J. M. Stuart 在研究铝上镀铬时，因接错线发现了铝表面生成了阳极氧化膜。当时的电解液的组成是 250g/L 铬酸，2.5g/L 硫酸。后来人们进一步研究发现，这种氧化膜可以被墨水或染料染色，氧化膜厚度为 $3\sim 5\mu\text{m}$ ，工作电压约 50V。这种工艺首先用于飞机制造业，用于涂层的底层，防止裂纹和提高耐蚀性。

1927 年，日本的 Kujirai 和 Ueki 首先采用草酸电解液阳极氧化，可以得到 15mm 以上的氧化膜，但工作电压比硫酸阳极氧化高。这种工艺先在日本普及，后来传到德国，逐步被欧洲人采用，用于店面和建筑物的装饰。

1927 年，Gower、Stafford O'Brien 和 Partners 发表了硫酸阳极氧化的专利，氧化的电流密度为 $0.7\sim 1.3\text{A}/\text{dm}^2$ ，这种电流密度一直延用到现在。硫酸阳极氧化与草酸和铬酸阳极氧化相比，工作电压更低，电解液成本更低，操作更简单，氧化膜装饰性更强，所以这种工艺很快得到完善和普及。目前 95% 以上的阳极氧化是在硫酸中进行的，阳极氧化如果没有特别指明，通常是指硫酸阳极氧化。

铝的着色方法主要包括自然发色法、电解着色法、染色法以及

其他一些着色方法。随着铝的广泛应用，作为铝表面防护与装饰的铝氧化工艺也得到不断发展和更广泛的应用。

(2) 铜的着色 铜及其合金着色多半利用化学或电化学过程且以浸渍水溶液法使其与一些无机物反应，在表面形成一层致密的着色层，兼有装饰和防腐的双重作用。而本工艺是利用无机物在高温工件表面发生化学分解、氧化还原反应而形成致密的着色层，其耐磨性、耐蚀性佳，封闭后具有优雅的古朴风格，广泛流行于欧美室内装潢市场。

(3) 其他有色金属着色 铝、铜在有色金属中是最常用的，除此之外有色着色技术还包括在金、银、铍、镉、钴、镍、锡、镁等表面着色。

(4) 表面仿金处理 金色自古以来就受到人们的喜爱，通过表面镀金可以达到人们对金色的需求。但由于成本较高，资源有限，而受到极大的限制。因此，成本低廉又有金色效果的仿金着色工艺在产品的装饰上得到了广泛的重视。

目前国内外镀仿金色一般采用镀铜合金：铜-锌、铜-锡或铜的三元合金，铝制品采用阳极氧化染金色；非金属表面可化学镀上银层或真空蒸镀铝，再涂一层黄色透明仿金漆；不锈钢可采用化学或电化学法着上金色。近来发展了干法电镀，如阴极溅射、离子镀等，镀出的氮化钛色泽很似18K金，耐磨性又好，工艺过程中基本没有三废，已在一定范围得到应用。

有色金属着色技术的发展

着色技术的起源是在人类使用金属之后，为了在金属工具和器皿上改变表面色调、美化制品和防锈而得到发展的。

我国是世界上应用着色技术最早的国家。在三千多年前的商朝，我国进入青铜器时代。我们的祖先就懂得把青铜器铸造以后，先经磨光修饰，再用树枝木柴焚烧表面，使表面氧化，着上一层庄重幽雅的绿褐色氧化膜。它既美化了表面，又保护青铜不至于被腐蚀生成有毒的铜锈。幸亏有这个工艺，珍贵的青铜器才能保存到今

天。我国出土的最大青铜器——司母戊大方鼎（重 875kg，现存中国历史博物馆），以及汉代的编钟和铜镜等都经过了着色。战国时代就有镀金的工艺，当时的镀金称为“鍍金”，大多应用在非导体的佛像上，并已发展为一门十分精巧的着色技术。铁件上化学镀铜在东晋已有明确的记载。著名的炼丹术士葛洪在《抱朴子》上叙述：“以曾青涂铁，铁赤色如钢……外变而内不化也”，曾青又名石青，即碱式碳酸铜。

由此可见，着色自古就有，着色方法也较多，历几千年而流传至今。

近代着色技术的开发，更取得了迅猛的发展。

黄铜的着色产生在 1938 年，赫伯特、赛蒙、约思等研究了镀铜的二元合金的各种配方和色泽。黄铜着黑色则由斯大莱克、塔夫特在 1936 年完成。

银着黑色，由格莱泽莫伊、德洛舒首先试验成功。

至于金，研究了在铜和其他金属上镀紫金。高温扩散法首先在日本试验成功并应用。

镁的着色在 1941 年由科纳特、海伦完成，主要生成重铬酸系列耐蚀性好的膜，也有硫酸锰着色的专利。以及亚硒酸法和氟化物的专利。

锌的铬酸钝化着色处理，是从 1941 年开始应用的。因简单易行，对质量和外观都有很大改善，所以至今在镀锌上仍继续采用。

镍的着色由克劳斯和厄斯坎分别进行了硫酸铜系列的研究和试验。

锡的着色由凯尔试验成功，在含磷酸和亚铁氰根离子溶液中，采用阳极氧化生成黑色。

关于铬的着色，1936 年分别由泼拉克、阿赖特、韦斯完成，主要是电解着黑色，它也是今天镀黑铬的基础。

镍的着色技术之一镀黑镍，在光学仪器上一直使用。

铝的着色在 1934 年由 J. 修雷思首先试验成功电解钝化着色。1947 年 J. E. 斯特莱赖克与 W. S. 西哈斯克斯发表了电解着色的方法：用铬酸 75~300g/L，硫酸 10g/L，电流密度 5~6A/dm²。

1959 年发表的电解方法，是用重铬酸钠 150~200g/L，硫酸 5.5~10mL/L，温度 21℃，时间 5~10s，能电解出黑、蓝、绿等色。

当前，随着工业的发展，着色在铜、铁、不锈钢和铝等各种金属上都有广泛的应用和发展。

有色金属染色技术的发展

远古时代的人类，在刚会纺纱织布时，就设法使用天然染料在织物上染色，增加服饰的美观。到现代，随着印染设备的改进和发展，合成染料的出现，印染技术的突飞猛进，服饰的染色更为绚丽多彩。并且，从对纤维织物的染色发展到对金属的染色。

最早的金属染色是铝阳极氧化染色工艺，它出现在 1937 年，史密特研究了铝与铝合金的阳极氧化技术，取得了最早的专利。接着开发了铝的染色和电解着色。我国在解放前虽有阳极氧化染色工艺，但技术水平较低。到 20 世纪 50 年代末，在打火机壳、口琴壳等轻工产品上，发展应用了“染双色工艺”。与此同时，高纯铝阳极氧化染金色工艺，因外观精致华丽，在高级化妆品的容器装饰件及制笔业（纯铝笔套）上得到广泛应用。由于市场竞争的需要，促使铝氧化工艺技术也得到发展和提高。

20 世纪 70 年代中期，铝氧化染色的新工艺——消色法异军突起，在灯具和打火机壳等方面有较多采用。消色法以花纹别致、隽永，无规则的浪漫色彩深受大众喜爱。打火机外壳应用此法后，成为变滞销为畅销的大宗出口商品。接着又开发了转移印花工艺，适用于铝茶盘、器皿一类轻工业品。既美化了商品，丰富了市场，又减少了三废危害。印相法工艺因能复制各种复杂图案，在表牌、电风扇等家用电器上已广为采用。总体看来，我国铝氧化染色工艺的花色和质量已接近国外先进水平。

把金属染色与金属着色相比，金属染色品种显然很少，只局限于几种金属，有待于研究发展。

第2章

铝及铝合金着色技术

2.1 概述

2.1.1 铝及铝合金的性质及应用

在地壳内,铝的含量仅次于硅,它约占地壳质量的8.2%,是铁蕴藏量的两倍多,它比其他有色金属蕴藏量的总和还要多。在我国,铝的资源十分丰富。

自1886年美国的C. M. Hall和法国的P. Heroult发明融盐电解铝的生产方法(Heroult Hall法)以来,铝的发展十分迅速。1980年全世界有色金属产量为3500万吨,而铝产量为1600万吨,占全部有色金属产量的46%,为有色金属之冠,在各种金属产量中仅次于钢铁。据统计,全世界铝及铝合金制品已有50万种以上,而且还在不断增长。

2.1.1.1 铝及其合金的性质

铝在大气中虽有良好的耐蚀性,但大气温度、盐分及共处杂质种类的多少,对其影响较大。例如,腐蚀速率在田园地区为0.0011mm/年,海上为0.11mm/年,工业地区为0.08mm/年。在碳酸盐、铬酸盐、乙酸盐和硫化物等中性水溶液中,耐蚀性良好,但在氯化物的水溶液中则变坏。在酸性水溶液中,随氢离子浓度的增加,腐蚀加快。在硫酸、稀硝酸和磷酸中,耐蚀性较差,尤其是在盐酸中,腐蚀更快。在浓硝酸(80%以上)中,由于形成致密而