

JINSHU
BIAOMIAN ZHUOSE
JISHU 杜安 李士杰 何生龙 等编著

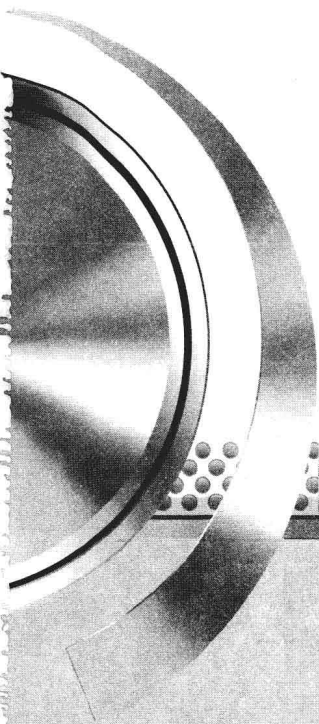
金属 表面着色 技术



化学工业出版社

JINSHU
BIAOMIAN ZHUOSE
JISHU 杜安 李士杰 何生龙 等编著

金属 表面着色 技术



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细介绍了不锈钢、镀锌钢材、铁合金、铝及铝合金、铜及铜合金以及其他金属材料的着色工艺与着色配方,同时详细介绍了应用广泛的金属仿金工艺和着色废水处理。

本书适宜从事金属材料装饰和保护的技术人员使用,也可供相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属表面着色技术/杜安,李士杰,何生龙等编著.

北京:化学工业出版社,2012.2

ISBN 978-7-122-13006-8

I. 金… II. ①杜…②李…③何… III. 金属表面处理-表面着色 IV. TG177

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第260240号

责任编辑:邢涛

文字编辑:冯国庆

责任校对:宋夏

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)

印装:北京云浩印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张17½ 字数477千字

2012年3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:48.00元

版权所有 违者必究

前言

金属材料表面彩色化是近年来表面科学技术研究与应用最活跃的领域之一。近年来我国在化学染色和电解着色等方面开展了工作，虽然与工业发达国家还有差距，但经过科技工作者的努力，在表面着色方面已积累了大量经验，并已形成规模生产。装饰行业的不断发展，对彩色金属的需求量越来越大，金属的表面着色技术也将得到越来越多的应用。金属着色后一般都增加了耐蚀能力，而且着色后的金属改变了其单一的、冰冷的金属色泽，代之以五颜六色。

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。

本书共9章，分别介绍了镀锌钢材着色技术、不锈钢着色技术、铁合金着色技术、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、其他金属着色技术以及相关工业废水的处理技术等。本书对不同的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，还可作为相关工程技术人员了解着色技术的参考书。

参加本书编写工作的有杜安、李士杰、曹晓明、温鸣、武建军、郭强、马瑞娜、何生龙、郑红霞、朱琳、孙海燕、孙忠波等，全书由杜安、李士杰、何生龙统稿。

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

目录

第1章 概述

1

1.1 金属表面着色技术	1
1.2 钢铁材料表面着色技术	2
1.3 有色金属着色技术	4
1.3.1 有色金属着色技术概述	4
1.3.2 有色金属着色技术分类	5

第2章 不锈钢着色

8

2.1 不锈钢着色的预处理	9
2.1.1 概述	9
2.1.2 不锈钢制件预处理的方法	11
2.2 不锈钢着黑色	14
2.2.1 不锈钢着黑色的方法分类	14
2.2.2 对发黑零件的要求	16
2.2.3 化学着黑色膜层的物理与化学性能	16
2.2.4 不锈钢化学着黑色	17
2.2.5 不锈钢电解着黑色	23
2.3 不锈钢着彩色	31
2.3.1 概述	31
2.3.2 彩色不锈钢显色原理	33
2.3.3 彩色不锈钢的性能	34
2.3.4 化学处理法着彩色	35
2.3.5 不锈钢电化学着彩色	40
2.3.6 固膜处理和封闭处理	44
2.4 不锈钢化学着色的研究进展及发展前景	46

2.4.1	国外化学着色法的研究及应用	46
2.4.2	国内化学着色法的研究与应用	47
2.4.3	彩色不锈钢的应用	49

第3章 镀锌层着色技术

52

3.1	概述	52
3.2	预处理工艺	53
3.3	镀锌层铬酸盐法着色	56
3.3.1	概述	56
3.3.2	原理	58
3.3.3	低铬一次性蓝白色钝化	69
3.3.4	超低铬蓝白色钝化	86
3.3.5	低铬银白色钝化	92
3.3.6	金黄色钝化	95
3.3.7	低铬金黄色钝化	98
3.3.8	高铬彩色钝化	100
3.3.9	低铬彩色钝化	103
3.3.10	超低铬彩色钝化	137
3.3.11	军绿色钝化	146
3.3.12	黑色钝化	158
3.3.13	增强镀锌层铬酸盐钝化膜耐蚀性的措施	194
3.3.14	镀锌钝化膜的保护层	198
3.4	镀锌层的无铬钝化	200
3.4.1	概述	200
3.4.2	有机化合物对镀锌层的钝化处理	200
3.4.3	锌层表面的磷化处理	201
3.4.4	钛盐钝化	202
3.4.5	钼酸盐和钨酸盐钝化	209
3.4.6	稀土钝化处理	210
3.4.7	镀锌层硅酸盐处理	210
3.5	镀锌层其他着色方法	213
3.5.1	铬酸盐着色	213

3.5.2	硫化物着色法	214
3.5.3	置换着色法	214
3.6	低铬钝化液的维护与再生	216
3.6.1	钝化液维护的必要性	216
3.6.2	钝化液维护的规律	217
3.6.3	离子交换法	218
3.7	镀锌层染色	222
3.7.1	概述	222
3.7.2	染色机理	223
3.7.3	镀锌层染色工艺流程及其工艺规范	225
3.7.4	镀液的选择	225
3.7.5	镀层的化学处理	226
3.7.6	染色	227
3.8	镀锌层钝化膜的检验和选择	231
3.8.1	镀锌钝化膜层的检验	231
3.8.2	镀锌层钝化膜的选择	238

第4章 铁、铬着色技术

240

4.1	铁的着色处理	240
4.1.1	铁的性质与用途	240
4.1.2	钢铁的着色处理	240
4.2	铬的着色处理	245
4.2.1	铬的性质与用途	245
4.2.2	铬的着色处理	246

第5章 铝及铝合金着色技术

249

5.1	概述	249
5.1.1	铝及铝合金的性质及应用	249
5.1.2	铝及铝合金着色技术	251
5.2	预处理	255

5.2.1	机械法预处理	255
5.2.2	化学、电化学预处理	255
5.2.3	预处理的工序和控制	271
5.3	阳极氧化处理	271
5.3.1	阳极氧化膜的性质	271
5.3.2	阳极氧化的基本机理	285
5.3.3	铝的阳极氧化工艺	296
5.4	铝的着色处理	321
5.4.1	自然发色法	321
5.4.2	电解着色法	329
5.4.3	染色法	371
5.4.4	三种着色法的比较	381
5.4.5	其他几种铝的着色处理方法	383
5.5	封孔处理	402
5.5.1	水合封孔	403
5.5.2	有机涂层封孔	407
5.5.3	电泳涂装	408
5.5.4	水溶性浸渍涂装	413
5.5.5	静电涂装	414
5.5.6	TFS 涂装	416
5.5.7	铝合金阳极氧化膜热封孔起粉现象的消除	420
5.6	铝及铝合金着色技术展望	422

第 6 章 铜及铜合金着色

424

6.1	铜和铜合金的性质和应用	424
6.1.1	铜的性质	424
6.1.2	铜合金的分类	425
6.1.3	铜和铜合金的应用	425
6.2	铜和铜合金的着色工艺	426
6.2.1	研究背景	426
6.2.2	铜和铜合金着色技术的发展现状	427
6.2.3	铜和铜合金着色工艺	435

7.1 概述	449
7.2 电镀仿金工艺	450
7.2.1 氰化物电镀仿金镀层	450
7.2.2 焦磷酸盐电镀仿金镀层	455
7.2.3 HEDP 电镀仿金镀层	458
7.2.4 电镀仿金镀层工艺注意事项	460
7.2.5 后处理	460
7.3 铝氧化仿金工艺	461
7.4 仿金涂料	463
7.4.1 自制仿金涂料	463
7.4.2 仿金镀工艺	464
7.5 干法电镀工艺	465
7.5.1 真空蒸镀	466
7.5.2 阴极溅射	467
7.5.3 离子镀	468

8.1 钛的着色处理	470
8.1.1 钛的性质与用途	470
8.1.2 钛的着色处理	470
8.2 锆的着色处理	471
8.2.1 锆的性质与用途	471
8.2.2 锆的着色处理	472
8.2.3 镀锆染色	473
8.3 锡的着色处理	475
8.3.1 锡的性质与用途	475
8.3.2 锡的着色处理	475
8.4 银的着色处理	476
8.4.1 银的性质与用途	476

8.4.2 银的着色处理	477
8.5 镍的着色处理	477
8.5.1 镍的性质与用途	477
8.5.2 镍与镍合金的着色	478
8.5.3 荧光镀镍	481
8.6 金的着色处理	483
8.6.1 金的性质与用途	483
8.6.2 金的着色处理	484
8.7 钴的着色处理	485
8.7.1 钴的性质与用途	485
8.7.2 钴的着色处理	485
8.8 铍的着色处理	486
8.8.1 铍的性质与用途	486
8.8.2 铍的着色处理	486
8.9 镁合金的着色处理	487
8.9.1 镁合金的阳极氧化	487
8.9.2 镁合金的着色技术	492

第9章 废水处理

494

9.1 预处理污水的处理和利用	494
9.1.1 含油废水的处理和利用	494
9.1.2 酸碱污水的处理和利用	496
9.2 锌层钝化含铬废水的处理	499
9.2.1 概述	499
9.2.2 离子交换法处理含铬废水	505
9.2.3 电解法处理含铬废水	508
9.2.4 铸铁屑·活性炭法处理含铬废水	511
9.2.5 间歇式逆流漂洗与化学还原组合法	512
9.2.6 气浮法治理技术	514
9.2.7 活性炭处理含铬废水	519
9.2.8 利用含 Fe^{2+} 的酸性废水治理含铬废水	523
9.2.9 铁屑法处理含铬废水	525

9.2.10	焦炭·铁屑法处理含铬废水	529
9.2.11	钛涂钉-铜网电解处理含铬废水	531
9.2.12	其他方法	535
9.2.13	国内外含铬废水处理的研究进展	537
9.3	含铬废水处理展望	543
9.3.1	从“终端治理”向源头削减及全过程控制转变	544
9.3.2	发展闭路循环	544
9.3.3	从浓度控制向污染物排放总量控制转变	544
9.3.4	从单元处理技术向多元组合处理技术转变	545
9.3.5	加强管理	545
9.3.6	从手工操作向自动化控制转变	545

第 1 章

概 述

1.1 金属表面着色技术

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，并且具有一定耐蚀能力的膜层。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了广泛应用，成为表面科学技术中一个研究非常活跃的领域。广义而言，所有的表面覆盖层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、建筑装潢产品等的防护装饰性处理。

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产品以及美化要求和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便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。

1.2 钢铁材料表面着色技术

钢铁是应用最广泛的金属之一，随着国民经济的发展，得到了越来越广泛的应用。随着科学技术的进步和人们生活水平的提高，人们已经厌倦了长期以来制品外观单一的颜色，渴望制品外观呈现色泽鲜艳的各种颜色，同时，为了提高制品的耐蚀、耐磨性能，需对钢铁表面进行彩色化处理。目前已有的着色工艺多为不锈钢着色或普通钢铁的发黑、发蓝处理。

钢铁表面着色处理是提高产品装饰性、改善性能、延长使用寿命的工艺手段。一般采用仿金电镀、化学镀铜后着色真空镀、加热着色法、碱性黑色氧化着色法、阳极氧化法、常温着色法、达克罗技术等。其中应用最广泛的是碱性黑色氧化着色法。

另外，为了减轻环境对钢铁的腐蚀，常在钢铁表面镀上一层锌或锌铝合金，而对镀锌层的着色处理也成为着色研究的一个热点。

钢铁材料的着色主要包括以下几种。

(1) 不锈钢着色 在近 30 年间，不锈钢的出现和大量使用，推动了不锈钢工业的发展进程。不锈钢由于具有优良的性能和银光闪闪的外表，而备受人们的青睐。不锈钢具有优越的耐蚀性、耐磨性、强韧性和良好的可加工性，在生产和生活的诸多领域得到广泛的应用。随着对不锈钢应用范围的扩大，人们对其表面色彩的要求也在不断提高。彩色不锈钢的生产和应用，近 20 年来已进入高潮，并不断向高级化和多样化发展。

不锈钢着色膜的显色机理不同于铝合金着色膜。不锈钢不是用染料着色形成有色的表面层，而是在不锈钢表面形成无色透明的氧化膜，通过其对光干涉的结果，其色泽历久如新。不锈钢表面所着色泽主要取决于表面膜的化学成分、组织结构、表面粗糙度、膜的厚度和入射光线等因素。通常薄的氧化膜显示蓝色或棕色，中等厚度膜显示金黄色或红色，厚膜则呈绿色，最厚的膜则呈黑色。目前不锈钢着色主要采用的方法有化学着色法和电化学着色法。彩色不锈钢主要应用于建筑行业中。长期以来，对于彩色建材的应用，主要都是采用阳极氧化的铝型材，铝材着色膜与彩色不锈钢膜相比，金属光泽差，耐蚀性、耐磨性都不如彩色不锈钢。除建筑装饰外，彩色不锈钢的需求还将继续扩大，发展前景极为可观。

(2) 镀锌层的着色 镀锌染色工艺，是首先在镀层上染色的工艺，出现于1952年。日本的川崎元雄关于钝化膜染色问题发表过研究文章。同年，日本的吕戊辰首先取得有关镀锌染色法专利。1955年沃尔特和E·泼考克对钝化膜进行了研究，指出金黄色钝化膜能用有机染料染红、蓝、绿、橙、紫和其他中间色，其表面粗糙度与色泽深浅取决于厚度及镀层的均匀性。1958年发表的镀锌层用染料染色的文章，指出未干的钝化膜是多孔的，能稳定地吸附染料，改变表面色泽。但色泽一般偏暗，带褐色，装饰上使用价值不大。只适用于区分不同产品，能染出红、绿、蓝及黑色。1959年出现了粉末状钝化材料，配制时只需加少量硝酸和水，生成的钝化膜能染出各种色彩。染色液一般含 $0.1\sim 2.5\text{g/L}$ 染料。对于镀锌层，经钝化后，在pH值 $1\sim 3.5$ 、温度 $24\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的染色液中处理 $5\sim 6\text{s}$ 即可，色调的深浅及均匀性受钝化膜的影响，深褐色的膜只能染出深色或暗色调；黄色的膜才能染出红、蓝、绿等浅色调。

镀锌层染色在我国起步较晚，但进步很快。1981年上海首先试验成功镀锌层染色工艺。该工艺比上述工艺更进一步，经化学处理后的膜是无色的，吸附力强，能染几十种颜色。并提出了新的染色机理，为其他金属发展染色工艺找到了理论依据。随后又在镉镀层上染上各种色彩。

“荧光电镀”是金属染色一个新领域，1981年由日本的林忠夫试验成功，但至今未能投入批量生产。

锌层钝化膜是非常薄的，彩色钝化膜层的厚度一般在 $0.5\mu\text{m}$ 以下，白色和蓝白色钝化膜更薄，用一般方法无法检测出其真实厚度。镀锌层经彩色钝化处理后，其耐腐蚀能力要比未经钝化处理的提高 6~8 倍。经钝化处理后，镀锌层外观变得丰富多彩，有的呈彩虹色，有的呈白色或蓝白色，有的呈军绿色，有的呈金黄色，有的呈黑色，还有的呈咖啡色。这样，除了镀锌层是阳极性镀层，本身有较好的耐腐蚀性能外，还提高了其装饰效果，从而大大地提高了镀锌层的附加值，使价格较低廉的镀锌产品扩展了使用面。

镀锌层的着色有铬酸盐法、硫化物法和置换法三种。铬酸盐法实际上是镀锌层的钝化处理，在锌层上形成一层铬酸盐或铬酸盐与磷酸盐的转化膜，起到保护锌层的作用。硫化物法和置换法一般情况下不是形成保护膜层，主要是改观锌镀层的表面。

(3) 铁的着色 铁的着色从 1929 年开始研究，史洛戴斯、泼洛赛斯有过专述。远藤彦造完成磷化法，对钢坯耐蚀性能有很大提高。此外，布劳宁、谭泼和卡勒等研究成功光学仪器中铁零件着黑色，主要使用氢氧化钠、氰化钠、亚硝酸钠混合液。

1.3 有色金属着色技术

1.3.1 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 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，如铜、铅、锌等。

② 轻金属 密度小 ($0.53\sim 4.5\text{g}/\text{cm}^3$)，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、铪、镧、铈等。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。

1.3.2 有色金属着色技术分类

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。这层膜虽然有一定保护作用，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在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，会成网状裂纹而裂开，因此氧化过的工件不应再承受较大变形加工，否则会降低氧化膜的防护能力。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。到了 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 3~5 μm ,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,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 0.7~1.3A/dm²,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。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的工艺,其产品耐磨性、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、镧、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