



不锈钢螺钉 着色及表徵技术

文 / 冯琴

不锈钢螺钉具有优异的耐腐蚀性、耐磨性能及很好的装饰效果，被广泛用于高层建筑或车辆的内外装饰、家用件、办公用品等，黑色、蓝色的不锈钢螺钉因具有良好的吸热性、耐腐蚀性、加工性及焊接性能，而用于连接家用电器、家庭用品。近年来，对不锈钢螺钉的着色技术作了大量研究，并取得一定成效。下文将针对不锈钢螺钉着色及表徵技术作一交流。

◆ 不锈钢螺钉着色方法

◎ 物理气相沉积

采用物理气相沉积技术可在不锈钢螺钉表面得到一定颜色的氧化膜或合金膜。物理气相沉积有溅射镀膜、真空镀膜、离子镀、离子注入等。常用的靶材有TiO₂、Al₂O₃、SnO₂、Cr、Ti、Ni及合金。真空蒸镀、电阻加热蒸镀、感应加热蒸镀等。溅射镀膜包括离子束溅射膜、磁控溅射沉积等。这些技术不使用有害化学试剂及药品，不排放任何有毒有害气体和废液，对自然环境没有污染。膜层光泽华丽，耐腐蚀和氧化性能好，不褪色，不易划伤，弯曲90°以上不易断裂、脱皮及表面擦伤，且不受紫外线影响，可用作独特的装饰材料。

◎ 化学处理着色

不锈钢螺钉表面经过化学处理后，在干涉光作用下显示出各种色彩，其色泽主要取决于表面氧化膜的化学成分、组织结构、表面光洁度以及膜的厚度等因素。化学着色法的优点是着色不锈钢螺钉可以很多元，且得到的颜色均匀，但操作温度较高，颜色的重现性较难保证。主要方法包括：

①**硫化法**。将活化后的不锈钢螺钉浸入以氢氧化钠与无机硫化物为主的着色溶液中进行硫化反应，在不锈钢螺钉表面生成了装饰效果很好的黑色硫化物薄膜层。但这种复盖层耐腐蚀性差，需再涂复罩光涂料。

②**硷性化学发黑法**。在含有氧化剂和还原剂的强硷性水溶液中对不锈钢螺钉着色，优点是免去了着色前去除不锈钢螺钉表面氧化膜的前处理工艺，着色中不使用铬盐；缺点是着色温度偏高。

③**溶盐法**。将不锈钢螺钉浸入熔融的重铬酸钠和重铬酸钾各一份的混合物中，不锈钢螺钉表面被新生的氧化原子氧化成黑色无光但牢固的膜层。温度450~500℃，时间10~20min。由于熔融盐黏度高，扩散慢，用此方法制造不锈钢螺钉色彩不易获得均匀的颜色。

④**重铬酸盐着色法**。将不锈钢螺钉在Na₂Cr₂O₇H₂SO₄水溶液中实行浸渍着色处理，根据浸渍时间的长短可控制产品表面的色泽，工艺操作简便，工艺稳定，产品合格率高，生产成本低，这种氧化膜的主要成分是Cr₂O₃、Cr和Fe，其厚度比INCO法氧化膜厚，具有较好的导电性，所以焊接性较好。

⑤**INCO法**。将抛光、活化后的不锈钢螺钉浸入铬酐/硫酸混合溶液中，随着时间的变化，不锈钢螺钉表面被氧化生成不同厚度的氧化膜，这层透明薄膜由于光的干涉而产生不同的颜色。目前，该方法已采用微机控制、多品种、自动化生产，是应用最早、最广泛的方法之一。

⑥**着色坚膜一步法**。在INCO法基础上进行了改进，在化学着色的同时对不锈钢螺钉电极施加小的阴极电流，用电位差法来控制不锈钢螺钉的颜色，从而将化学着色与电化学硬化合为一个步骤。传统着色方法在后期坚膜处理时会因氧化膜厚度的增加，或多或少地改变不锈钢螺钉原来的色彩，采用一步法，不仅简化着色工艺，提高颜色的可控性与重现性，而且增强不锈钢螺钉色彩的耐磨性与耐腐蚀性能。

⑦**脉冲镭射照射法**。利用脉冲镭射和电脑辅助设计开发出了制造不锈钢螺钉色彩的新技术：先将不锈钢螺钉浸渍于5%的硝酸溶液中，然后用0.8J/m²能量密度的脉冲镭射照射，控制照射时间的长短，不锈钢螺钉便会呈现蓝、绿、金黄等7种颜色，该方法所需的费用较其他着色工艺少。

⑧**沉积金属：化学着色法**。在不锈钢螺钉表面沉积铜、锌、钛、镍或其他合金层后，利用沉积层容易着色的特点，再在沉积金属上进行化学着色。着色种类多，色泽鲜明美观、易控制，操作方便，还能制作复杂的图案或套色。



◎ 电化学着色

电化学着色的优点是颜色的可控性和重现性都很好，着色处理温度较低，有些工艺可在室温下进行，对环境的污染程度较小。但是，电解着色时需要特殊的挂具，且处理的不锈钢螺钉不易复杂，否则电力线分布不均匀就会导致颜色的不均匀。

①**电流法**。在不锈钢螺钉试样上施加可控的电流信号，使不锈钢螺钉在着色液中发生氧化还原反应，从而获得所需要的色彩。使用较多的电流法有脉冲电流法和恒定电流法2种。采用前者对SUS304着色，通过控制输入的总电量可以获得特定厚度的着色膜，从而达到控制色彩的目的，颜色的重现性较化学着色方法的好。用恒定电流法对不锈钢螺钉阳极氧化着金黄色，得到的色膜光亮美观、呈金黄色，具有优异的耐腐蚀性和良好的附着力。

②**电压法**。在不锈钢螺钉自然电位的基础上，施加一个正电位或负电位，促使试样在着色液中进行氧化还原反应而着色，方法也分为脉冲电位法和恒定电流法。奥氏体不锈钢螺钉在室温、方波电压脉冲条件下着色速度快，由于不同不锈钢螺钉的自然电位不可能完全一致，操作比较困难。用恒定电位阳极极化着色时，施加极化的电位不同，得到的颜色也不同。

◎ 有机物涂覆着色

有机物涂复着色法是将不锈钢螺钉经过表面脱脂、磷化、铬酸盐处理后，涂上有机涂料，然后再进行烘烤。涂复常用的涂料有醇酸树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚氨酯树脂、聚矽氧烷树脂、环氧树脂等。不锈钢螺钉制备的色彩涂层既具有有机物的良好着色性、成型性、耐候性，又具有不锈钢螺钉的力学性能和易加工性能，可以进行冲裁、弯曲、深冲、铆接、焊接等加工，被广泛用于车辆、家具、电器等各行业。

◆ 表徵方法

◎ 色膜成分及膜表面形貌

用XPS分析了SUS304不锈钢螺钉在0.1mol/L的H₂SO₄溶液中电化学沉积聚砷咯时形成的钝化膜的元素组成。结果表明，生成的钝化膜Cr的含量大约是通过阳极极化形成的钝化膜的2倍，而且Cr₂O₃/Cr(OH)₃的比值比后者大很多。用方波电流脉冲法对不锈钢螺钉着色，并用AES深度分析研究色膜内的元素的含量比不锈钢螺钉基体中的低，而且随着着色时间延长而减少，但Cr和Ni元素含量的变化较小，可以忽略不计。

在不锈钢螺钉化学着色过程中同时引入小阴极电流，将化学着色和电解硬化合为一步。用SEM观察了色膜表面形貌；施加阴极电流前，色膜表面许多大而深的微孔，孔径大约为10~20nm，膜疏松、柔软、耐磨性差，而且容易受到污染，当阴极电流逐渐增大至6.3mA/dm²时，色膜表面因微孔消失而变得光滑，耐磨性也增强。原子力显微镜(AFM)可直接观测沉积在不锈钢螺钉表面膜的微观结构，表征膜的表面形貌及存在的缺陷。

◎ 厚度与折射率

当不锈钢螺钉色彩表面氧化膜的折射率一定时，干涉色取决于氧化膜的厚度和自然光入射角度，当入射光角度一定时，色膜的色彩取决于其厚度。俄歇电子能谱深剖析、紫外可见分光光度法等是常用的测量薄膜厚度的方法。

椭圆偏振法是一种测量薄膜纳米级厚度和折射率等光学参数的先进技术，具有测量精度高($d < 10\text{nm}$)无破坏性、快速等优点。根据偏振光在反射前后偏振状态的变化，可以测定不锈钢螺钉样品表面薄膜的厚度及折射率。用O18示踪及核反应技术研究了SUS304不锈钢螺钉在H₂SO₄-CrO₃折射率溶液中形成色彩膜时，氧和金属离子的迁移机制及成膜区域，并用椭圆偏振法测量了不同颜色氧化膜的厚度。结果表明，棕色、蓝色、金黄色、红色和绿色膜的厚度分别约为130、156、229、325、780 nm，这与试验中AES的测量结果相符。

◎ 色膜的耐磨性能

不锈钢螺钉经着色处理后，表面复盖一层多孔面松软的氧化膜，膜中有多个10~20nm的弯曲连通的微孔，约占总面积的20%。这种着色膜结构不紧密，采用坚膜处理可填充色膜表面的微孔，使不锈钢螺钉色膜的耐磨性和耐腐蚀性大大提高。

不锈钢螺钉用于装饰时，要求镜面光亮，因而在生产中还需考虑色膜的光泽度和表面粗糙度，光泽度可以用光泽度仪来测量原子力显微镜(AFM)常用来测量薄膜的粗糙度。

◎ 色膜的耐腐蚀性

不锈钢螺钉性能优良，经过着色处理后，具有较好的装饰效果，其应用领域更加广泛。电化学阻抗技术是分析电极过程动力学、双电层和扩散等，研究电极材料、固体电解质、导电高分子及腐蚀防护等机理的重要方法。用传统化学法、INCO法及方波电流脉冲法对SUS304不锈钢螺钉进行着色处理，并用电化学阻抗谱技术分别测试了其在HCl溶液中的耐点蚀性能。结果表明，INCO法制取的色彩膜耐点蚀性能最好，方波电流脉冲法次之，而传统化学法制取的色彩膜耐蚀性能最差。

◆ 展望

不锈钢螺钉着色不仅有光亮华丽的外观和优异的耐蚀性能。近年来，不锈钢螺钉着色技术取得了不少研究成果和实际应用。但不锈钢螺钉色彩的再现性、表面硬度及耐蚀性能等方面有待进一步提升。随着着色技术的不断完善，不锈钢螺钉着色将会有更广泛的应用前景。

