

# 微机监控系统在不锈钢化学着色中的应用研究

## Research on Computer Monitoring System Applying to Stainless Steel Chemical Coloring

王海人<sup>1</sup>, 郑恩秀<sup>1</sup>, 郭兴蓬<sup>2</sup>, 石兴阳<sup>1</sup>, 李文维<sup>1</sup>

(1 湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062;

2 华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074)

WANG Hai ren<sup>1</sup>, ZHENG En xiu<sup>1</sup>, GUO Xing peng<sup>2</sup>,

SHI Xing yang<sup>1</sup>, LI Wen wei<sup>1</sup>

(1 Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan

430062, China; 2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong

University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**摘要:** 根据控制电位差的原理和实际经验开发出具有自身特色的不锈钢表面着色微机监控系统。详细介绍该系统控制原理、传感器的确定, 以及其软件设计特点与创新。结果表明: 本系统可以有效地控制彩色不锈钢的颜色, 克服不锈钢着色重现性差的问题, 同时为研究温度、添加剂和不锈钢预处理等因素对不锈钢化学着色的影响提供了更加方便和可靠的研究手段。

**关键词:** 不锈钢; 化学着色; 微机监控系统

中图分类号: TG 142. 71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)12-0077-05

**Abstract:** Based on the potential control theory and the practical experience stainless steel surface coloring computer monitoring system was developed. The control theory, the determining of the sensor, its software design features and the innovations of the system were introduced in detail. The results show that the system can effectively control the coloring of stainless steel. Not only does it overcome the problems of poor reproducibility, but also it makes the research of coloring influences such as temperature, additives and the pretreatment more convenient and reliable.

**Key words:** stainless steel; chemical coloring; computer monitored control system

彩色不锈钢具有不锈钢的各种良好性能, 且其耐腐蚀性能、耐风化性能、耐紫外线照射性能和外观装饰效果优于普通不锈钢, 具有很大的市场前景, 是未来不锈钢行业发展的一个方向。

目前不锈钢的化学着色主要采用酸性氧化法——INCO 法 (International Nickel Corporation Method)<sup>[1-3]</sup>。不锈钢颜色的变化与浸渍时间, 着色溶液温度和着色溶液中各离子的浓度等有关。因此, 要想得到重现性好的颜色, 即使是同一牌号不锈钢, 其浸渍时间, 着色温度和溶液中各种离子浓度也都应严格控制。而对这些因素进行严格控制具有一定难度。为了解决这一困难, INCO<sup>[4,5]</sup> 公司和 T. E. Evans<sup>[4-6]</sup> 等人利用控制电位差的方法, 研究着色过程中的不锈钢板电位变化规律。陈元鼎<sup>[7]</sup> 等人确定了电位差所对应的颜

色。目前通过微机控制不锈钢颜色已经成为不锈钢化学着色的关键<sup>[8]</sup>。

本工作根据控制电位差的原理和实际经验开发了具有自身特色的不锈钢表面着色微机监控系统, 并利用此系统研究了不锈钢化学着色的颜色控制工艺。结果表明, 该系统不仅很好地实现了不锈钢着色的颜色控制, 而且对不锈钢着色的理论研究提供了更加方便、可靠和具有指导意义的研究手段, 同时为国内彩色不锈钢大规模工业化生产得以实现提供技术支持。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与仪器

采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 490g/L, CrO<sub>3</sub> 250g/L 和 8% (质量分

数) HR-8 添加剂作为着色溶液<sup>[9]</sup> (WHR 配方), 着色材料为 430 不锈钢板, 尺寸规格为 150mm × 50mm × 0.5mm。把 430 不锈钢板浸渍于 WHR 配方着色液中进行不锈钢着色, 并用微机监控系统监控不锈钢板的电位-时间曲线。

## 1.2 工艺流程

不锈钢板 → 清洗 → 除油 → 清洗 → 活化 → 清洗 → 化学着色 → 清洗 → 干燥 → 检验。

## 1.3 微机监控系统介绍

依据电位差控制理论和实际经验, 开发不锈钢表面着色微机监控系统, 装置图如图 1 所示。不锈钢表面着色微机监控系统包括工控机、模数转换器、信号放大器、抗干扰设备、参比电极、可控硅稳压电源和不锈钢着色监控软件等。其工作原理: 把不锈钢板(工作电极)、铂电极(参比电极)放入一定温度的着色液中, 测量不锈钢板的电极电位变化情况, 经过模数转换器和信号放大器, 将电位信号放大 20 倍后转化为数字信号, 最后在不锈钢表面着色微机监控系统软件上进行一系列的运算操作, 同时以电位-时间曲线来表示, 不锈钢表面着色微机监控系统软件界面如图 2 所示。

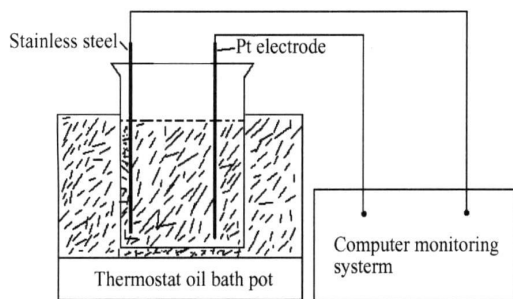


图 1 微机监控系统装置图

Fig. 1 Setting drawing of computer monitoring system

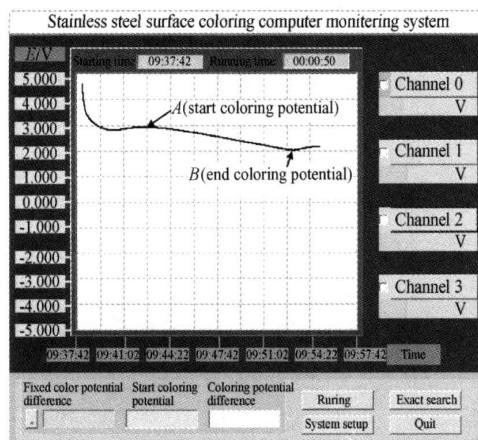


图 2 不锈钢表面着色微机监控系统软件界面

Fig. 2 The software interface of stainless steel surface coloring computer monitoring system

## 2 微机监控系统设计

### 2.1 控制原理

该系统的设计原理是基于不锈钢在着色液中同着色液发生化学反应所产生的电极电位随时间的变化规律, 通过找出其与彩色不锈钢色彩变化之间的关系, 然后进行系统分析, 最后确定控制方法。

本系统参考 INCO<sup>[4,5]</sup> 公司和 T. E. Evans<sup>[4-6]</sup> 提出的着色控制原理: 一定的着色电位差(起色电位与实时电位之差)对应一定厚度的氧化膜, 而一定厚度的氧化膜则对应一定的颜色(光干涉色)<sup>[10]</sup>。

### 2.2 传感器(参比电极)的选择

多数学者在实验室测量不锈钢着色电极电位时习惯采用甘汞电极(SCE)作为参比电极<sup>[6,11]</sup>, 也有人采用 Pt 电极作为参比电极<sup>[7]</sup>, 但没有学者说明其理由, 甚至有人反对用 Pt 作为参比电极。

然而本工作经过长期实验发现甘汞电极(SCE)盐桥中的 Cl<sup>-</sup> 离子容易迁移出来污染着色液, 不利于测量, 同时高氧化性的着色液容易把上述电极的盐桥琼脂或隔膜氧化, 里面的盐甚至漏出; 另外, 即使不被氧化(如微孔玻璃), 但高浓度着色液离子也容易迁移进盐桥, 污染盐桥电解质, 而使电极电位稳定的参比电极实际变的很不稳定。

由于甘汞电极的各种缺点, 本工作特别设计了以下实验: 以铂金电极作为工作电极, 甘汞电极(SCE)作为参比电极, 在着色液中, 测试了铂金电极相对于甘汞电极的电极电位稳定性, 如图 3 所示。发现铂金电极在前 300s 内电位出现较大变化, 400s 后其电位趋于稳定(偏差基本小于 3mV), 几小时后仍是如此。经过多次测试, 其电极电位变化值都相当小(偏差基本小于 3mV)。这相对于不锈钢着色的电极电位(100~250mV)来说, 可以忽略不计。一般情况下铂金电极由于浓差极化, 电化学极化等因素, 其电极电位是不太稳定的, 但通过上述实验证明, 在这种高浓度的着色液中铂金电极电位相对稳定, 因此最终本工作采用其作为所有不锈钢着色实验的参比电极, 也把它作为实际生产中微机监控系统的有效传感器。优点如下: 电极电位相对稳定, 完全能满足测量要求; 由于是惰性金属电极, 既不污染着色液, 着色液离子也不污染它, 可以长期使用; 使用方便, 不易破碎。

### 2.3 软件特点

本软件设计思路: ①对实测电位数据动态回归, 并对曲线进行一次微分, 二次微分; ②对电位-时间曲线进行数学建模; ③画出实测曲线, 一次微分曲线; ④能自动指示出着色起始点(极值点或拐点, 如图2中A

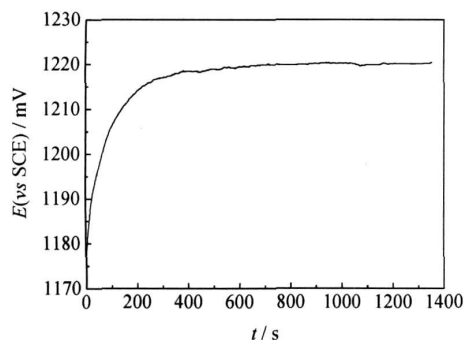


图3 Pt 电极电位稳定性测试

Fig. 3 Pt electrode potential stability test

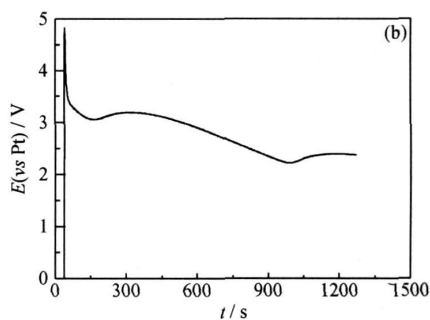
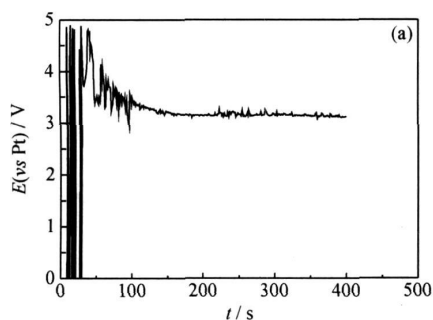


图4 不锈钢着色监控系统电位-时间曲线

(a) 原监控系统; (b) 目前监控系统

Fig. 4 Monitoring system of stainless steel coloration electric potential-time curves

(a) primary monitoring system; (b) presently monitoring system

章的数据生成了可建模的有用数据,图4(b)是本监控系统采集和处理的数据绘成的电位-时间曲线。

(2) 本控制系统在计算机无法判断着色起始电位时,可根据技术员手控经验选择5~10个起色电位值,软件对比相同材料的曾经记录数值和本次采集到的数据,对其学习,最后快速确定其准确值。这一特点解决了一系列的因突发干扰或材质异动出现的误差。

## 2.5 控制界面及操作说明

本系统控制界面如图2所示,当不锈钢板放入着色液,运行按钮显示“运行中(Running)”,相应时间框也开始显示。选择相应的通道(图2中有4个“通道(Channel)”)选项,可以同时监控四组不锈钢着色,电位监测开始,同时软件中记录下相应的电位-时间曲线。根据电位-时间曲线软件会自动按照作者提供的算法对所采集到的数据进行多次计算,判断不锈钢着色的起色电位(见图2中A点),并在起色电位文本框中显示起色电位值。对于某些材料,如果实时电位曲线中起色电位点不明显,软件自动判断并确定的起色电位点可能有误差,这时技术人员可以根据生产实际经验通过“精确查值(Exact search)”选项确定几个具

点),指示出反应终点(如图2中B点);⑤必要时手控经验选择5~10个起色电位值,软件对比相同材料曾经记录数值,对其学习,最后确定准确值;⑥自动运算,确定着色电位差达到预设值时进入报警或PLC(Programmable Logic Controller)控制系统。

## 2.4 软件创新

(1) 图4(a)是实验室开发出来的控制系统在生产车间用于实际控制时采集到的电位-时间曲线。这些曲线杂乱无章,无法判断反应的起始值和终点值,无法进行计算,很难在实际生产上得到应用。本系统通过软件的特殊设计和硬件上抗干扰能力设计,使杂乱无

体电位值,计算机同时通过学习人工判断,最后确定起色电位值,纠正软件的错误,确保起色电位的正确。起色电位之后,起色电位与着色曲线上每一点的电位差值会实时显示在“着色电位差( Coloring potential difference)”的文本框中。当曲线再次出现“拐点”(见图2中的B点)时,达到着色终点,对应的电位为终点电位,时间为着色终点时间。着色终点时间的一个重要作用是判断着色速度的快慢。在软件的基础上,结合实际经验,把各种颜色对应的着色电位差值输入并保存,确定定色电位差。

着色开始时,选择某预定颜色,并在“定色电位差(Fixed color potential difference)”文本框中输入该颜色对应的定色电位差值。开始着色后,软件首先根据电位变化的微分曲线判断出起色电位,并在“起色电位(Start coloring potential)”文本框中显示起色电位值,然后自动计算着色(实时)电位差,同时把“着色电位差”和“定色电位差”进行比较,当着色电位差等于“定色电位差”时,仪器就开始报警提示(或对PLC控制系统发出指令,启动不锈钢板吊挂驱动系统)把不锈钢板取出着色槽,清洗,烘干。

3 结果与讨论

3.1 颜色控制

图 5 是两张相同材质的 430 不锈钢板在 80℃ WHR 着色液中由不锈钢表面着色微机监控系统测得的电位-时间曲线。由图 5 可知,曲线 a 和曲线 b 的起色电位,起色的时间和终点电位完全相同,即相应的终点着色电位差相同。两张不锈钢板取出清洗干燥后,颜色一致,色泽均匀,鲜艳,光亮平整。这说明该系统的运用确实可以得到重现性良好的彩色不锈钢。从图 5 还可以看到,从 700s 后曲线 a, b 并不完全重合,而且终点时间分别为 894s 和 928s,它们的时间差为 34s。这说明:即使是相同温度和浓度下得到相同颜色,也并不需要相同的着色时间。这证明在恒定温度和浓度下,单纯用时间来控制颜色是非常有局限性的。主要原因是:不锈钢着色的颜色不仅与着色液的温度,浓度和反应时间有关,而且还与不锈钢材质和表面前处理状况有很大关系。通过本系统监测不锈钢着色反应的电极电位变化规律可以解决这些问题,很好地实现彩色不锈钢颜色的控制。

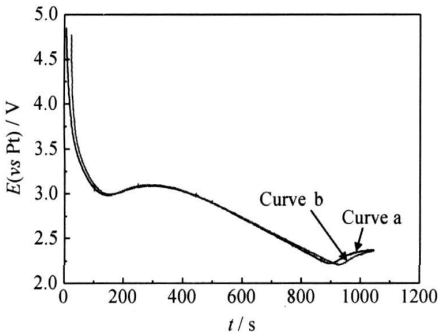


图 5 80℃时 430 不锈钢板在 WHR 法着色的电位-时间曲线

Fig. 5 Electric potential-time curves of 430 stainless steel plate colored with the WHR method at 80℃

经过实验和实际生产应用证明,此系统可实现对茶色、蓝色、金黄色、紫金色、紫色和绿色等彩色不锈钢的颜色控制,并且各种颜色的重现性良好,具有可控性。各种颜色对应的电位差值如表 1 所示。不锈钢表面着色微机监控系统的开发应用,使彩色不锈钢制备的操作工艺简单、方便,实现了微机控制颜色。

表 1 各种颜色对应的电位差值

Table 1 Various colors corresponding to the electric potential difference

Color	Brown	Blue	Golden	Gold purple	Purple	Green
$\Delta E/V$	0.152	0.315	0.591	0.647	0.851	0.886

3.2 温度对着色的影响

图 6 为 430 不锈钢在浸渍于 WHR 配方不同温度 (80, 92, 120℃) 下的电位-时间曲线。达到起色电位时间顺序为  $t_{S120^{\circ}\text{C}} < t_{S92^{\circ}\text{C}} < t_{S80^{\circ}\text{C}}$ , 着色终点时间顺序为  $t_{E120^{\circ}\text{C}} < t_{E92^{\circ}\text{C}} < t_{E80^{\circ}\text{C}}$ 。可见 120℃时起色时间和着色终点时间都最短,分别为 72s 和 160s; 80℃时起色时间和着色终点时间最长,分别为 305s 和 894s。起色时间越短着色越容易,着色终点时间越短着色速度越快。可以看出,随着温度的升高,着色越来越容易,而且着色速度也加快。所以可以用不锈钢表面着色微机监控系统来研究温度对不锈钢着色的影响。

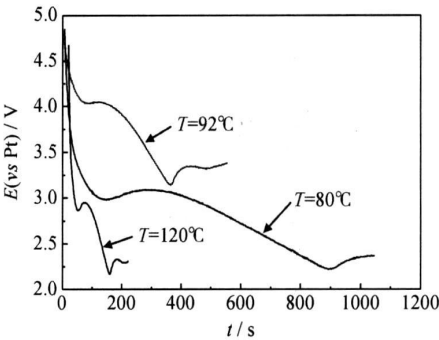


图 6 430 不锈钢板浸渍于 WHR 配方不同温度下的电位-时间曲线

Fig. 6 Electric potential-time curves of 430 stainless steel plates at different coloring temperatures with the WHR method

3.3 活化对着色的影响

图 7 为经过活化和未经过活化的 430 不锈钢浸渍于 80℃的 WHR 配方下得到的电位-时间曲线,其中活化是在 60mL/L 硫酸、35℃溶液中活化 4min。可以看出,经过活化,样品的起色时间和着色终点时间分别为 98s 和 402s,未活化样品的起色时间和着色终点时间分别为 115s 和 514s,可知经过活化的样品着色速度明显大于未活化的样品。另外,起色电位和终点电位的差值分别为 1.1482V (活化) 和 1.0599V (未活化),差值大则各种颜色的变化较容易控制,各种颜色也容易分开。这与程作慧等<sup>[12]</sup>的研究结果一致。这说明此监控系统可以用来研究不锈钢预处理对不锈钢着色速度的影响。

3.4 添加剂对着色的影响

图 8 是 80℃时 430 不锈钢板分别浸渍于 INCO 法和 WHR 法着色液中得到的电位-时间曲线。图 8 中 INCO 法的起色电位为 4.0487V,起色时间为 205s,终点电位为 3.1639V,终点时间为 699s。其着色起始点与终点的时间和电位差值分别为:  $\Delta t_1 = 494s$ ,  $\Delta E_1 = 0.8848V$ 。WHR 法的起色电位为

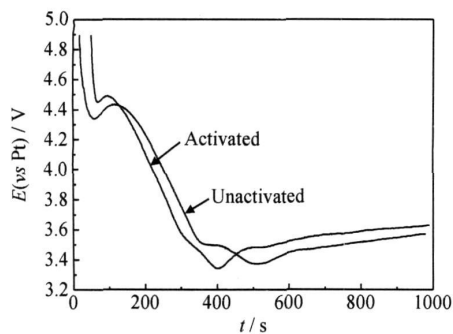


图7 活化和未经过活化的430不锈钢板在80℃  
WHR 配方着色的电位-时间曲线

Fig. 7 Electric potential-time curves of with and without  
activation of 430 stainless steel plates colored  
with the WHR method at 80℃

3.0997V, 起色时间为299s, 终点电位为2.2052V, 终点时间为930s。其着色起始点与终点的差值分别为:  
 $\Delta t_w = 631s$ ,  $\Delta E_w = 0.8945V$ 。可以看出, WHR 法扩大了着色过程的时间和电位差, 因此各种颜色对应的电位差范围扩大了, 各种颜色也容易分开。WHR 法相对于 INCO 法来说, 使不锈钢着色过程更加容易控制。

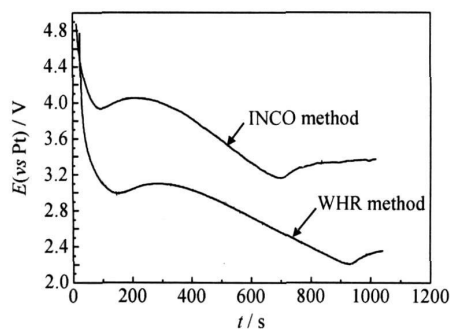


图8 80℃时430不锈钢板分别在 INCO 法和  
WHR 法着色得到的电位-时间曲线

Fig. 8 Electric potential-time curves of 430 stainless  
steel plate respectively colored with the INCO  
and WHR method at 80℃

## 4 结论

### (1) 运用不锈钢表面着色微机监控系统控制手段

得到的彩色不锈钢颜色重现性良好, 实现了不锈钢化学着色反应进程的跟踪与颜色控制。

(2) 不锈钢表面着色微机监控系统使温度、添加剂和不锈钢预处理等因数对不锈钢化学着色影响的研究更加方便、可靠。它提供了对不锈钢化学着色技术具有指导意义的研究手段。

(3) 从实际应用角度来看, 不锈钢表面着色微机监控系统的成功开发为国内彩色不锈钢大规模工业化生产得以实现提供技术支持。

## 参考文献

- [1] 王鹏程, 韩文生. 添加剂在不锈钢着色中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(10): 26-28.
- [2] 刘忠宝, 梁燕萍. 不锈钢化学着色的低温工艺研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 58-60.
- [3] CHENG Zuohui, XUE Yongqiang, TANG Zhiping, et al. A one step process for chemical coloring on stainless steel[J]. Surf Coat Technol, 2008, 202: 4102-4106.
- [4] TAKESHI T, HISAO T, KIYOSHI J, et al. Colouring stainless steel[P]. UK Patent: 2046791A, 1980-05-20.
- [5] 过敬之助, 中川洋一. ステンレス鋼を素材とする表面処理技術現状[J]. 鉄と鋼, 1980, 66(7): 1017-1027.
- [6] EVANS T E, HART A C, TAMES H, et al. A new process for colouring stainless steel[J]. Trans Inst Metal Finishing, 1972, 50: 77-99.
- [7] 陈元鼎, 李嘉第, 彭滨, 等. 化学着色过程中彩色不锈钢电位的测定[J]. 五邑大学学报, 1996, 10(1): 13-15.
- [8] 孙大宇, 罗永赞. 不锈钢化学着色的研究进展及发展前景[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2006, 27(1): 9-17.
- [9] 郭稚弧, 王海人, 贾法龙. 不锈钢着色新技术的研究[J]. 材料保护, 2000, 33(5): 32-34.
- [10] 曹国庆. 不锈钢着色的光干涉效应[J]. 表面技术, 1994, 23(2): 77-78.
- [11] 李广武, 张忠诚, 郑淑娟. 不锈钢表面着色工艺研究[J]. 表面技术, 2004, 33(5): 57-59.
- [12] 程作慧, 薛永强, 段燕芳, 等. 活化对不锈钢着色的影响[J]. 材料保护, 2008, 41(3): 28-30.

收稿日期: 2010-01-14; 修订日期: 2010-08-29

作者简介: 王海人(1966—), 男, 副研究员, 从事彩色不锈钢方面的研究和生产工作, 联系地址: 武汉市武昌区学院路11号湖北大学材料科学与工程学院(430062), E-mail: whr9999whr@163.com