

钢铁常温发黑工艺的研究

刘志荣 韩建民

(北京交通大学机械与电子控制工程学院 北京 100044)

【摘要】对发黑成膜机理作了分析,选用了新的结合方式,合理控制成膜速度,有效提高了发黑质量。

【关键词】钢铁 发黑 成膜

【中图分类号】TG174.451 【文献标识码】B 【文章编号】1003-773X(2004)02-0024-02

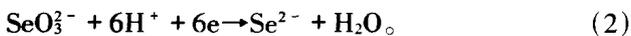
引言

发黑作为一种表面精饰技术,在过去数十年里已广泛用于光学仪器、军用物资、标准件以及一些不适于刷油漆、电镀的精密器件等物品的表面加工。发黑方法有热法、化学法和电化学法。传统的发黑俗称“煮黑”,由于这种工艺耗能大,加热温度达130℃左右,劳动条件差、效率低、成本高、污染重,促使人们去寻找一种新工艺取而代之。

常温发黑是在常温下工作的,不消耗电能,发黑时间短,只需几分钟,大大提高了劳动生产率,废水也不需特殊处理,同时也改善了工人的劳动条件,因此,倍受青睐。在众多的常温发黑体系中,较为成功的便是硒-铜体系,通过选用新的络合方式,合理控制了发黑速度,使此工艺更加完善了。

1 成膜机理论述

硒-铜体系的常温发黑液,其反应过程是自发的,也就是说是一种化学法发黑。常温发黑实质上就是在钢铁表面进行的氧化-还原反应。四价硒的化合物溶于水作为氧化剂存在于溶液中,与铜离子(Cu^{2+})共存于体系中,这种体系一般比较稳定。当钢铁件浸入此体系溶液中,在钢铁的稳定电位下,产生如下反应:



反应(1)发生在钢铁表面,使铜覆盖其上;反应(2)使 SeO_3^{2-} 还原为 Se^{2-} ,此体系的反应历程比较复杂,只有正确地调整这些电化学反应速度才能获得良好的膜层。

那么,如果生成的铜层非常致密,遮盖了钢铁表面,钢铁的负电位就会正移,这时 SeO_3^{2-} 的还原产物就可能不再是 Se^{2-} ,而是其他形式的硒化物,甚至为单质。 Se^{2-} 是成膜的重要成分,若 Se^{2-} 不足,膜的生成将不会良好,若铜层非常疏松多孔,此时,尽管钢铁表面

仍然能提供负电位,但疏松的铜层和钢铁表面的结合不会牢固,生成的黑色膜容易脱落。

CuSe 、 FeSe 的溶度积分别是 10^{-49} 和 10^{-28} ,因此,溶液中游离的 Cu^{2+} 均可与 Se^{2-} 立即生成硒化物。硒化物的生成方式将直接影响其结合力,如果是在钢铁表面直接生成,其结合力将十分理想,但如果是在距钢铁表面一定距离生成,然后再沉淀在钢铁表面,其结合力将比较差。

实践证明,络合剂、辅加剂的合理使用,可合理调整各反应速度,能有效提高成膜质量。

2 发黑的工艺规范及流程

2.1 工艺规范

- (1) 氧化硒/g. L⁻¹——2.5~3.0;
- (2) 硫酸铜/g. L⁻¹——2.5~3.0;
- (3) 硝酸/g. L⁻¹——2.0~2.5;
- (4) 络合剂/g. L⁻¹——2.0~2.5;
- (5) 辅加剂——适量;
- (6) 温度——室温;
- (7) PH——1~2;
- (8) 时间/min——8~10。

2.2 工艺流程

除油→水洗→酸洗→水洗→发黑→空气钝化→钝化→中和→流动水洗→脱水封闭

- (1) 除油:采用一般碱性除油液。
- (2) 酸洗:工业级盐酸:水=1:1(体积比)。
- (3) 空气钝化:发黑后的工件暴露在空气中2~3 min,发黑膜层表面的微孔残留液与基本金属继续作用,成膜完全。

(4) 钝化:将工件浸入钝化液中(铬酐20~30 g/L,时间5~8 s),在室温下抖动,可以清除掉发黑膜表面的挂灰,同时形成碱式铬酸盐填充于发黑膜的微孔中,从而提高发黑膜的抗蚀能力及硬度。

(5)中和:氢氧化钠 20~30g/L,室温,时间 10s。

中和的设置一方面可作为钝化液的回收槽,另一方面方便下一道水洗。

(6)脱水封闭:在室温下浸脱水防锈油 3~5min,不断抖动或在 105~110℃的机油或变压器油中浸 5~10min,使发黑膜层微孔被油封闭,提高工件光泽度和耐蚀性。

3 溶液的配制与维护

(1)先将硝酸缓慢加入装有三分之一容积水的槽中,然后将氧化硒缓缓加入,不断搅拌直至完全溶解。

(2)将硫酸铜和铬合剂、辅加剂分别加入槽中,补充水至规定体积,搅拌均匀,测 PH 值在 1~2 之间即可。

(3)新配制的发黑液,如不使用不会发生分解反应,一旦处理过工件,或者溶液中含有 Fe^{2+} ,即便很少,槽液也要不断发生自催化反应,一般根据工作量大小,随配随用,以免造成浪费。

(4)发黑处理时,发黑液要求有一定的酸度,PH 值为 1~2 之间,若 PH 值升高将会影响发黑处理质量,因此一定要控制 PH 值在 1~2 之间,若 PH 值升高,可增加硝酸来调整。

(5)发黑液浓度随零件材质变化而变化,铸铁件的发黑液要求稀一些,中、低碳钢及合金钢要求浓一些。

(6)使用一段时间后,发黑液必然会产生少量白色沉淀物,过滤排除沉淀物,并补充原有发黑液即可生产。

4 发黑膜质量参数

4.1 外观

参照《电镀手册》、《黑色金属化学保护层的外观》。外观检验是在光线充足的条件下,用目力观察,呈均匀的黑色或微带蓝的黑色,但合金钢依化学成分不同允许从棕色到黑褐色。所有表面不允许有未氧化的部位、未洗净的盐迹和红色附着物,不允许零件表面上出现腐蚀。

常温发黑氧化膜呈均匀的黑色,无花斑、锈斑及附着的沉淀物,完全符合氧化膜的外观规定。

4.2 耐蚀性能

符合 GB5936-86 的规定,即氧化过的试件使用脱脂棉花蘸乙醇或汽油揩去表面油脂,然后将零件浸入预先用 CuO 中和过的 3% 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液中,温度为 $25^\circ C \pm 1^\circ C$ 。以能耐零件表面不变化的时间来考核其耐蚀程度,一般质量的氧化膜不少于 20s。

4.3 性能对比测试

对不同发黑时间的工件进行了性能对比测试,见表 1。

表 1 性能对比测试表

发黑时间/min	膜层厚度/ μm	耐蚀性	结合力
4	0.8	10s 明显变色	用软布擦拭不掉黑
6	1.2	20s 不变色	用软布擦拭不掉黑,浸 3% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液 30s 不变色
10	2.0	30s 不变色	用软布擦拭不掉黑,浸 3% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液 30s 不变色
12	2.4	1min 不变色	用软布擦拭不掉黑,浸 3% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液 30s 不变色
15	2.8	2min 不变色	有少许浮黑

注:①本表厚度用磁性测厚仪测定;

②结合力按照 Q/TYS1-003*-95 标准测定,即用软布在一定手指压力下来回十次擦拭工件表面,不露出基体为合格。

由此可见,发黑时间只能在 6~12 min 之间,最好控制在 8~10 min 之间。发黑时间太短抗蚀能力差,时间太长,有浮黑出现,结合力下降。

参考文献

- [1] 桂鹤. 常温发黑工艺的应用. 电镀与精饰, 1991, (3): 40.
[2] 张占诚, 等. 电镀手册. (2). 北京: 国防工业出版社, 1997.

(收稿日期: 2003-10-27)

Study on Blacking Process Under Normal Temperature for Steel and Iron

Liu Zhirong Han Jianmin

[Abstract] This paper analyzes blacking filming mechanism, selects a new combination method, which can control filming speed reasonably and raise blacking quality effectively.

[Key words] Steel and iron Blacking Filming

[CLC number] TG174.451 [Document code] B [Article ID] 1003-773X(2004)02-0024-02