

# 金属转化膜工艺

## 第一章 钢铁的氧化处理

钢铁的氧化处理俗称发蓝(发黑),因为氧化处理后的零件表面生成的氧化膜呈黑色而得名。现代工业上钢铁发蓝采用高温型和常温型两种工艺。无论高温氧化还是常温发黑,膜层厚度均只有  $0.6\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ ,故不影响零件的精度。钢铁经发蓝处理后虽可提高耐蚀性,但效果均不及金属镀层,也不如磷化层。氧化后的工件经适当的后处理,可明显提高其耐蚀性和润滑性。

钢铁氧化成本较低、工效高、保持精度,又无氢脆危险,常用作机械、精密仪器、兵器和日常用品的一般防护、装饰。一些对氢脆很敏感的弹簧钢、细铁丝和薄钢片也常用发蓝膜作防护层。

### 第一节 钢铁高温氧化法

#### 一、基本原理

高温发蓝是将钢铁浸入浓氢氧化钠溶液中,在大于  $100^{\circ}\text{C}$  的高温下氧化处理,氧化膜的主要成分是磁性氧化铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。其实膜层颜色并非都是蓝黑色,它取决于钢铁材料的成分、表面状态和氧化工艺规范。一般钢铁呈黑色和蓝黑色;铸铁和含硅较高的钢呈黑褐色。

高温发蓝的机理相当复杂,目前尚无定论,有化学反应和电化学反应两种假说。

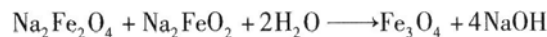
(1) 化学成膜假说。钢铁表面在热碱溶液和氧化剂作用下生成亚铁酸钠:



亚铁酸钠进一步与溶液中的氧化剂反应生成铁酸钠:

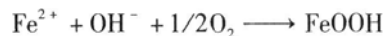


$\text{Na}_2\text{FeO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  在浓碱中有较大的溶解度,但当两者混合在一起时会互相作用生成四氧化三铁:

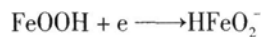


四氧化三铁在溶液中溶解度小,当浓度达到饱和时结晶出来,先形成晶核,再长大成晶体,最终连成一片完整的膜。当钢铁表面被氧化膜完全覆盖后,溶液与基体被隔开,铁的溶解和氧化膜的形成都随之降低。在形成四氧化三铁的同时,铁酸钠容易发生水解变成氢氧化铁,称为红色挂灰,部分存在于溶液中,部分粘附于零件上不易洗脱,影响外观质量。

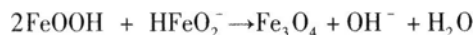
(2) 电化学学说。钢铁氧化是一个电化学过程,即在微阳极区发生铁的溶解反应  $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,在有氧化剂存在下的强碱溶液中生成铁酸:



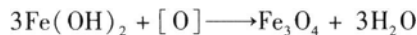
而另一方面,在微阴极上  $\text{FeOOH}$  被还原:



$\text{FeOOH}$  和  $\text{HFeO}_2^-$  发生中和及脱水反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



但并不排除部分  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  在微阴极上氧化的可能性:



钢铁的氧化速度与化学成分和金相组织有关,通常含碳量高的氧化速度快,氧化温度可低一点,时间可缩短,低碳钢则相反。为获得较高的耐蚀性和无红色挂灰的氧化膜可采用两槽法,第一槽主要形成晶种,进而形成致密氧化膜,在第二槽中加厚。

#### 二、高温氧化处理工艺

(1) 高温氧化工艺规范。见表 9—1—1。

表 9—1—1 高温氧化工艺规范

含量 /g · L <sup>-1</sup> 工艺规范	配方		1	2	3	4	5		6	
							第一槽	第二槽	第一槽	第二槽
氢氧化钠 (NaOH)	550 ~ 650	600 ~ 700	600 ~ 700	650 ~ 700	550 ~ 650	700 ~ 840	550 ~ 650	770 ~ 850		
亚硝酸钠 (NaNO <sub>2</sub> )	150 ~ 200		180 ~ 220	200 ~ 220	100 ~ 150					
硝酸钠 (NaNO <sub>3</sub> )		200 ~ 250	50 ~ 70	50 ~ 70		150 ~ 200	70 ~ 100	100 ~ 150		
重铬酸钾 (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )		25 ~ 35								
二氧化锰 (MnO <sub>2</sub> )				20 ~ 25						
温度/℃	135 ~ 145	130 ~ 135	138 ~ 155	135 ~ 155	130 ~ 135	140 ~ 150	130 ~ 135	140 ~ 152		
时间/min	40 ~ 120	135	30 ~ 60	20 ~ 60	15	45 ~ 60	15 ~ 20	45 ~ 60		
工艺特点	单槽氧化只能获得较薄和保护性较低的膜,易形成红色挂灰			双槽氧化可获得较厚且防护性较高的膜,可避免挂灰的形成。第一槽到第二槽中间不必清洗						

(2) 溶液的配制。在氧化槽内先加入 2 / 3 总体积的水, 将计算量的氢氧化钠在搅拌下慢慢加入槽内, 反应剧烈放出大量的热, 要防止溅出。待其溶解后, 在搅拌下加入亚硝酸钠或硝酸钠。全部溶解后稀至总体积搅匀。新配溶液要进行“铁屑处理”, 或加入 20% 以下的旧溶液, 使溶液中含有一定量的铁, 否则对氧化膜的附着力和均匀产生不良影响。

(3) 高温氧化工艺流程。碱性化学除油→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗两次→氧化处理→回收→温水洗→冷水洗\_浸肥皂水或重铬酸钠溶液填充→干燥→浸油。氧化处理完经水洗干净后, 在常温下浸脱水防锈油。

(4) 各成分和工艺参数的影响。

①氢氧化钠。氢氧化钠含量影响钢铁的氧化速度, 高碳钢氧化速度快, 可采用较低的浓度 (550g / L~650g / L); 而低碳钢或合金氧化速度慢, 故采用较高浓度 (600g / L~700g / L)。当氢氧化钠浓度较高时氧化膜较厚, 但膜层疏松多孔易出现红色挂灰, 如果氢氧化钠超过 1100g / L, 则磁性氧化铁被溶解而不能成膜; 氢氧化钠浓度太低则氧化膜薄且表面发花, 保护性能差。

②氧化剂。提高氧化剂的浓度可加快氧化速度, 获得的膜层致密牢固; 当氧化剂不足时氧化膜厚而疏松。通常采用亚硝酸钠作氧化剂, 所获得的膜呈蓝黑色, 光泽较好。

③铁离子。氧化液中需要一定量的铁离子以获得致密而结合力好的膜层, 一般控制在 0. 5g / L~2g / L 之间。当铁含量过高时会影响氧化速度且易出现红色挂灰。

④氧化温度、时间与钢铁含碳量的关系 (见表 9—1—2) 钢铁含碳量不同氧化速度也不同, 含碳高者易氧化, 故所需温度较低、时间较短, 反之亦然。

表 9—1—2 氧化温度、时间与含碳量的关系

钢铁含碳量/%	氧化液温度/℃	氧化时间/min	钢铁含碳量/%	氧化液温度/℃	氧化时间/min
0. 7 以上	135 ~ 138	15 ~ 20	合金钢	140 ~ 145	50 ~ 60
0. 4 ~ 0. 7	138 ~ 142	20 ~ 24	高速钢	135 ~ 138	30 ~ 40
0. 1 ~ 0. 4	140 ~ 145	35 ~ 60			

(5) 高温氧化常见故障及纠正方法。见表 9—1—3。

表 9—1—3 高温氧化常见故障及纠正方法

故障现象	可能产生的主要原因及纠正方法
氧化膜上附红色挂灰	(1) 氢氧化钠含量太高,应适当稀释; (2) 温度过高; (3) 溶液中含铁太高,稀释溶液使其沸点降至 120℃ 左右,部分铁盐水解成氢氧化铁沉淀,倾泻法除去沉淀然后加热浓缩,使沸点上升至工艺条件,亦可加入甘油捞去浮渣
氧化膜发花,色泽不均	(1) 氧化时间短; (2) 氢氧化钠不足,补充碱使溶液沸点升高; (3) 除油不净,加强前处理
氧化膜附着力差	亚硝酸盐等氧化剂不足
膜很薄甚至不成膜	(1) 氧化温度低或时间短; (2) 溶液浓度低,补充各组分或蒸发水分,提高沸点温度
局部无膜或局部氧化膜脱落	(1) 零件互相重叠,氧化时要经常抖动; (2) 氧化前除油不净
零件上有黄绿色挂霜	(1) 氧化温度过高,补充水降低沸点温度; (2) 亚硝酸钠含量高,稀释溶液
氧化膜上有白斑	(1) 填充用的肥皂液水质硬; (2) 氧化后清洗不净,有碱附着
零件存放时期出现白色挂霜	氧化后清洗不彻底,有碱液残留

(6)氧化处理。为提高氧化膜的耐蚀性,钢铁氧化后要进行肥皂或重铬酸盐填充处理(见表 9—1—4),然后清洗干燥,最后在 105℃~110℃ 机油、锭子油或变压器油中浸泡 5min~10min,也可不经填充处理直接浸入脱水防锈油中。

表 9—1—4 填充处理工艺规范

填充剂	浓度/%	温度/℃	时间/min
肥皂液	3~5	80~90	3~5
重铬酸钾液	3~5	90~95	10~15

## 第二节钢铁常温氧化法

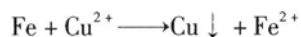
传统的高温氧化法存在着碱浓度高、温度高、能耗大、时间长、生产效率低等缺点,容易出现红色挂灰,对于含 Si、Mn、Ni、Cr 量高的合金钢及铸钢很难获得理想的外观。为节省能源,克服高温法存在的问题,国内在 20 世纪 80 年代中期开发和应用常温发蓝(黑)的技术。

20 世纪 90 年代,在铜盐和硒盐液中加入了磷酸盐,以其氧化与磷化相结合来提高膜层结合力,已取得了可喜进步。现在市售的有名发黑剂大都加有磷酸盐成分,其稳定性和黑度也有提高,质量可与高温法媲美。近年来为消除硒酸盐对环境的有害影响,又开发了无硒盐常温发黑技术,但尚不成熟。常温发黑以其具有节能、效率高、成本低等优点得到了广泛的应用。

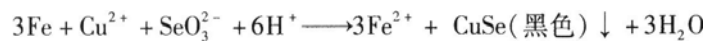
### 一、常温发黑基本原理

常温发黑剂是以亚硒酸盐和硫酸铜为基本成分,再辅以其他化学药品以改善成膜环境和提高成膜质量,其成膜机理如下。

在酸性条件下,钢铁与铜离子发生转换反应,析出的铜形成 Fe—Cu 电偶加速成膜:



溶液中的  $\text{SeO}_3^{2-}$  与  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  反应形成黑膜：



反应生成的  $\text{Fe}^{2+}$  进一步氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ，与  $\text{SeO}_2^{3-}$  反应生成黑色  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \downarrow$  参与成膜。

在有磷酸盐和氧化剂存在下，还可能有  $\text{FeHPO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  参与成膜，磷化膜的参与进一步提高了膜层结合力和综合性能。

## 二、常温发黑工艺

### (一) 常温发黑工艺规范(见表 9—1—5)

#### (二) 配制方法(以配方 1 为例)

在槽中注入总体积 1 / 4 的水，加入计算量的硝酸、磷酸和添加剂，注意搅拌均匀，然后分别加入亚硒酸、硫酸铜和磷酸二氢钾等，搅拌至全部溶解后，稀至总体积，搅匀，调整 pH 值后即可使用。市售的钢铁发黑浓缩液如 SX-891、HH902、HH101、H-845 等商品，按说明书进行稀释，通常按 1：4~7(体积比)，同时稀释比要根据钢材成分有所不同，铸铁和合金钢用上限(稀释比小)；中、低碳钢用中限；高碳钢用下限(稀释比大)。

#### (三) 常温发黑工艺流程

化学除油→热水洗→冷水洗→除锈酸蚀→冷水洗→中和(视需要)  
 ↗水洗→浸脱水油封闭  
 →冷水洗→常温发黑→水洗→热水烫干或肥皂水处理→干燥浸热机油  
 ↘水洗→热水烫干→浸清漆封闭

#### (四) 各成分和工艺参数的影响(以配方 1 为例)

(1) 硫酸铜和亚硒酸。发黑主剂，硫酸铜含量低黑度不好，含量大于 5g / L 则铜置换速度过快，引起结合力不牢，以 2g / L~4g / L 为宜。亚硒酸是氧化剂，小于 1.5g / L 仍呈红色，含量过高黑度虽好，带出损失太大，以 3g / L~5g / L 为宜。

表 9—1—5 常温发黑工艺规范

配方 组成及条件	1	2	3	4	5
硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	2~4	4~8	1~3	10	WX-93
亚硒酸( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ )	3~5	4~8	2~4	10	250mL/L
磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	3~5		2~4		
磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	5~10				
硝酸( $\text{HNO}_3$ )	3~5			2mL/L~4 mL/L	
添加剂	2mL/L~4 mL/L				
辅助成膜剂		2~5			
络合剂		10~15	1~1.5		
缓冲剂		3~5	0.1~0.15		
SB-1 添加剂		10mL/L	10~15		
有机酸					
十二烷基硅酸钠				20	
复合添加剂				5~10	
二氧化硒( $\text{SeO}_2$ )				10~30	
硝酸铵( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )				1	
氨基磺酸酐					
聚氧乙烯醇醚					
pH 值	1.5~2.5	2~3	2~3	2~3	1~3
温度/℃	室温	室温	室温	室温	室温
时间/min	3~10	4~8	4~10	3~5	3~6
注:配方 2 为商品快速发黑剂 SZ-891 的主成分,重庆东方化工表面技术开发公司,配方 4 为国外公开配方,配方 5 WX-93 武汉风帆电镀技术有限公司研制					

(2) 磷酸和磷酸二氢钾, 其作用一是起缓冲 pH 值的作用, 因使用中 pH 值呈上升趋势, 它们可保持 pH 值相对稳定; 二是  $\text{PO}_4^{3-}$  的存在和  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$  的去极化作用及氧化作用, 有可能形成  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  等磷酸盐参与成膜, 使氧化和磷化协同, 增强了膜的结合力和抗蚀能力。

(3) 硝酸。调节酸度和起氧化作用。

(4) 添加剂。它是由络合剂和稳定剂复配的, 选择一种或复配对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  起络合作用的物质, 如柠檬酸盐、酒石酸盐、葡萄糖酸盐、磺基水杨酸、氨基磺酸等, 少量邻菲罗林起稳定作用, 并能防止大量淤渣的产生, 淤渣是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$  等。

(5) SB-1 添加剂(配方 2 中)。它是 SX-891 发黑剂中的专利添加剂, 由有机酸和无机盐复配而成的。其作用有(1)稳定作用, 因为使用中 pH 值升高, 铁盐水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \downarrow$  导致淤渣多, SB-1 可抑制  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化, 减少了淤渣的生成量, 延长了溶液的使用寿命。(2)促进作用, 加速  $\text{SeO}_3^{2-}$  还原成  $\text{Se}^{2-}$ , 同时控制  $\text{Cu}^{2+}$  置换速度及成膜时间, 即使延长至 20min 仍能保障结合力。(3)固化作用, SB-1 显著作用是使膜层结合牢固, 不脱浮色, 当成膜之后, SB-1 中的有机物在膜表面产生固化层, 在发黑的同时进行了固化。

(6) 复合添加剂(配方 3 中)是  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的络合剂复配的主成分是羟基羧酸盐, 主要作用是控制铜的置换速度, 增强结合力, 同时减少淤渣的生成。

(7) pH 值。控制发黑氧化还原条件和反应速度。pH 值过低氧化力强, 反应速度过快, 膜层疏松, 附着力不牢(铜置换过快)和抗蚀性能下降。同时酸度高铁溶解多, 淤渣也多。反应中 pH 值有上升趋势, 当 pH 值>3 时, 反应速度慢, 膜层不连续, 外观不理想。当 pH 值>3 时标志着溶液老化, 需补加浓缩液调节 pH 值。pH 值以 2~2.5 为宜。

(8) 温度。原则上可在  $5^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$  下使用, 但温度低于  $10^\circ\text{C}$  时反应速度慢, 黑度和均匀

性差,此时溶液浓度可以高一些,温度高于 40℃ 反应速度过快,膜结合力不好。最好在 15℃~35℃ 下使用。

(9)时间。依溶液种类和使用温度而定,一般为 4min~8min,时间太短,膜不连续,黑度不足;时间过长,膜厚而疏松,结合力不好。

(五)操作和维护管理要点

(1)前处理一定要彻底。油锈务净。这是获得均匀发黑膜的关键。油除不净引起发黑膜发花,附着力不牢;锈不净亦难发黑均匀,膜黑度和耐蚀性差。除锈采用硫酸和盐酸混合酸,并加缓蚀剂为好。但铸铁不宜用浓盐酸腐蚀,可用 100g / L~150g / L 的稀盐酸除锈。

(2)发黑操作。发黑时抖动不能太勤,根据零件材料成分,发黑液新旧及使用温度控制发黑时间。一般新配槽液发黑时间为 3min~5min,随槽液成分消耗和 pH 值升高,发黑时间要相对延长。对于薄零件或板材发黑时不能重叠,必要时可采用刷涂。

(3)漂洗。发黑后零件要经清水反复漂洗干净,否则发黑膜耐蚀性下降。

(4)脱水封闭。发黑零件充分清洗后立即浸入脱水防锈油中,它能排挤掉零件表面及渗入孔隙中的水分,使油浸润零件表面,达到封闭和防锈作用。浸脱水防锈油时零件一定要抖动几次,浸泡时间不小于 2min,零件不能放在槽底,因底部是从零件上脱下来的水而不是油。不用脱水油,可在 3g / L~5g / L 的肥皂液中浸泡干燥后,浸热机油。对于要求高的装饰件发黑后用热水烫干后浸丙稀酸等清漆保护。

(5)溶液调整。当药效降低,溶液蓝绿色逐渐褪去,pH 值上升至 3 左右,并有白色沉淀产生时说明溶液老化。将溶液滤去沉渣,往清液中加入其总体积 15% 的浓缩液,使 pH 值降至 2~2.5 时即可恢复效能。

(六)常温发黑常见故障及纠正方法(见表 9—1—6)

表 9—1—6 常温发黑常见故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因及纠正方法	故障现象	可能产生的原因及纠正方法
表面发花	(1) 油脂污物、锈及氧化皮未除净; (2) 发黑后残留液未洗净; (3) 零件抖动太快或互相重叠或没有翻动	膜层疏松	(1) 发黑时间太长; (2) 发黑溶液浓度高,适当稀释; (3) 溶液酸度高,可用稀释的碳酸钠溶液中和; (4) 铜置换快,添加剂不足
表面不上黑或局部不黑	(1) 表面油污严重; (2) 溶液成分失调,需补充调整; (3) 零件重叠,要适时翻动;	黑度差,色浅	(1) 发黑时间短; (2) 发黑液酸度低,补加浓缩液; (3) 溶液成分失调,补充调整

(七)非硒酸盐常温发黑剂

以亚硒盐和铜盐为主的发黑液虽可获得可与高温发蓝相媲美的发黑膜,但硒盐贵且有较大毒性,对环保不利。所以人们正在开发不含亚硒盐的发黑剂。这种发黑液在钢铁表面上生成以 Cu<sub>2</sub>O 为主 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO 复合黑膜,参考配方如下:

硫酸铜(CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O)	10g / L	聚胺类表面活性剂 B	0.01g / L~0.1g / L
葡萄糖酸钠	5g / L	pH 值	2~2.5
冰醋酸(HAC)	3mg / L	温度	室温
催化剂 A	0.01g / L~0.03g / L	时间	1min~3min