

我国钢铁发黑技术的应用和发展

王树成¹, 王英兰²

(1. 黑龙江科技学院 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150027;

2. 浙江工贸职业技术学院, 温州 325000)

[摘要] 简要介绍了钢铁发黑的几种方法,包括碱性高温发黑、常温发黑、余热成膜发黑。碱性高温发黑的工艺成熟,膜层为磁性氧化铁,装饰性和耐磨性好;常温发黑的设备简单,适用于单件或小批量生产;余热发黑是利用工件自身余热成膜,具有节电、节水、无污染、无排放、操作简便的优点,而且形成的保护膜是高分子材料,耐腐蚀性高。因此,余热发黑技术在处理需回火的零部件上优势明显。

[关键词] 钢铁;发黑膜;发黑原理;发黑工艺

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0112-03

The Application and Development of Blackening Technology of Steel and Iron in China

WANG Shu-cheng¹, WANG Ying-lan²

(1. College of Materials Science and Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China; 2. Zhejiang Polytechnic Institute of Industry and Trade, Wenzhou 325000, China)

[Abstract] Alkaline high temperature blackening, normal atmospheric temperature blackening, residual thermal making black film are introduced in brief. The technology of alkaline high temperature blackening is ripe, the chemical substance of the film is magnetic Fe_3O_4 . The decorating and wearresisting properties of alkaline high temperature blackening film are good. The equipments of normal atmospheric temperature blackening are simple and the technology is used to small quantities production. Owing to workpiece selves residual thermal used to make black film, energy and water are saved, and there are not pollution and drainage, the operation is simple and convenient. The material of residual thermal making black film is high polymer, therefore the film is corrosion resisting. The advantages of residual thermal blackening tempering workpiece are obvious.

[Key words] steel and iron; blackening film; blackening principle; blackening technology

钢铁发黑是机械零件生产中不可缺少的防护技术之一,其目的是抑制金属表面腐蚀,使外观色泽美观,已广泛应用于五金工具、模具刀具、标准件、零配件、机械等领域。钢铁工件的发黑,最早是采用化学氧化处理方法,使钢铁表面生成非常稳定的磁性氧化铁 Fe_3O_4 膜层^[1],不同含碳量的钢铁材料,会得到不同色彩的膜,因此该技术也俗称“发蓝”。但该工艺耗能大,生产效率低,槽液中含有致癌物亚硝酸钠,危害操作人员的身体健康,对环境的污染也很严重。由于上述缺陷,20世纪80年代以后,我国对钢铁常温发黑技术的研究高度重视^[2-4],国内相继推出一些常温发黑产品,

且获得了应用^[5-6]。钢铁常温发黑同样存在许多不足,如发黑膜结合力不牢,耐蚀性差,发黑液不稳定,对环境有污染等。

针对以上两种工艺的不足,一种新型钢铁发黑技术——钢铁余热发黑得到了发展和应用^[7]。该技术属于清洁生产技术,且膜层耐腐蚀性能高,质量稳定,具有广阔的市场空间。

1 钢铁碱性高温发黑

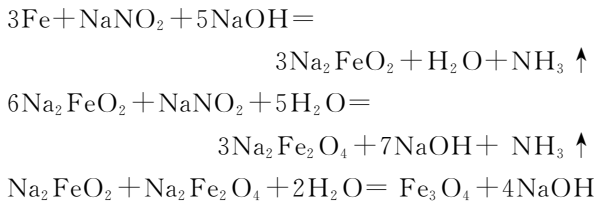
钢铁碱性发黑是将钢铁工件置于添加氧化剂(如

[收稿日期] 2012-01-26; **[修回日期]** 2012-02-06

[基金项目] 黑龙江科技学院引进人才科研启动基金(04-68)

[作者简介] 王树成(1961—),男,山东烟台人,硕士,高级工程师,主要研究方向为新材料及金属材料的强化与防护。

硝酸钠或亚硝酸钠)的热强碱溶液中进行处理,在高温(135~145 ℃)下,金属铁与氧化剂和碱作用,经过一系列化学反应,最终形成黑色的磁性氧化铁(Fe_3O_4)。具体反应如下:



磁性氧化铁 Fe_3O_4 膜层能牢固地与基体金属表面相结合,厚度一般为 0.6~0.8 μm 。该膜层非常致密,硬度较高,在干燥的空气中稳定,而在水或潮湿大气中保护作用较差,因此钢铁制件在氧化处理之后需进行浸油等后处理。

该工艺具有以下优点:由于发黑液是强碱性溶液,且操作温度高,所以对发黑件的前处理,尤其是除油要求不高;发黑膜层光亮美观、较耐磨,设备简单,价格低廉,且工件经发黑处理后不会改变表面精度和内外径尺寸。但也存在的一些问题:1)处理液中存在对人体有害的亚硝酸盐等;2)作业温度高,耗能大;3)作业时产生大量酸性、碱性废水等,污染环境。

2 钢铁常温发黑

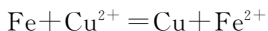
2.1 钢铁常温发黑的种类和机理

从常温发黑剂中所含主要参与成膜的化学元素来分,有铜-硒系、铜-硒-磷系、铜-硫系、铜-锰-硫系等。常温发黑剂组成不同,发黑机理也不同^[8-9]。由于发黑膜很薄($\leq 2 \mu\text{m}$),因此发黑膜组成和结构用分析仪器难以作出准确的判断,对同一系的发黑膜成膜机理也有不同论述。

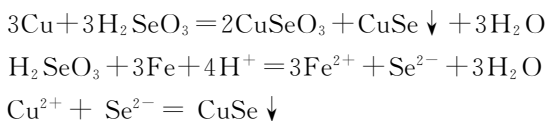
2.1.1 铜-硒系发黑成膜机理

发黑剂中含有铜和硒,铜-硒系常温发黑膜的成膜机理认为包含以下几种反应:

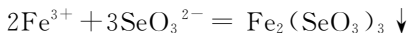
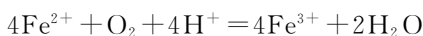
1) 基体中的铁与铜离子发生置换反应,析出的铜吸附在基体表面。



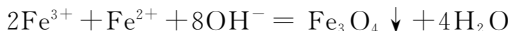
2) 基体表面的铜与硒化物反应,形成黑色的硒化铜。



3) 生成的 Fe^{2+} 被空气中的 O_2 氧化成 Fe^{3+} , 转化为 $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ 参与成膜。



4) 铁及铁离子还可能发生反应形成 Fe_3O_4 。



2.1.2 非硒化物系成膜机理

与硒化物系成膜机理相似,非硒化物常温发黑也是在基体表面形成一层黑色的覆盖物,这些覆盖物含有 Cu_2O , CuS 等。

钢铁件浸入发黑液中,在含氧黑化剂作用下形成黑色 Cu_2O ,而在含硫黑化剂作用下形成黑色 CuS 。这里的黑化剂,从氧化-还原反应的角度来看,实质上是反应中的氧化剂。

2.2 钢铁常温发黑工艺过程

常温发黑工艺流程为:前处理(包括除油→水洗→除锈→水洗)→发黑→水洗→后处理(包括脱水封闭或钝化等)。

常温发黑剂一般没有除油能力,而钢铁表面与发黑剂相接触是发黑的关键,只有彻底除油,才能彻底除锈。发黑处理前,工件必须清洗干净,避免含酸、碱的残液被带入发黑液中,影响发黑液的 pH 值。pH 值的变化将影响发黑反应和发黑质量。

发黑过程中,应定时将工件进行适当的抖动,使工件表面充分接触发黑液。发黑液的浓度不同,发黑处理的时间也不同。常温发黑反应速度一般较快,前处理好的工件浸入发黑液中很快就形成黑膜,膜呈均匀黑色即可出槽。

发黑膜层多孔、疏松,需要进行后处理才能提高其防锈能力和装饰效果,后处理对发黑膜质量的影响非常大。出槽后的发黑件易残留酸性发黑液和水分,因此发黑后的工件应及时水洗,避免不良反应的发生。工件常温发黑后处理常用以下三种方法:1)水洗→停留片刻→浸脱水防锈油;2)水洗→停留片刻→钝化→浸脱水防锈油;3)水洗→停留片刻→钝化→水性封闭剂。

2.3 常温发黑技术存在的问题和发展方向

常温发黑具有节能、高效、设备简单、操作方便等特点,且从小件到大件,从单件到批量,从碳钢到合金钢都能应用。常温发黑剂种类繁多,但普遍存在以下问题:1)对发黑件前处理要求苛刻;2)发黑膜无光泽,与基体的结合不好,且耐腐蚀性差;3)发黑液不稳定,易自发失效;4)发黑液往往存在对人体有害的物质,如亚硒酸、重铬酸盐等,残液对环境有污染。

常温发黑技术要获得广泛应用,应向以下几个方向发展:1)提高发黑膜的质量;2)提高膜层与基体的结合力;3)提高溶液的稳定性;4)不用对人体和环境有害的物质。

3 钢铁余热发黑

新型钢铁发黑技术——“钢铁余热发黑”克服了碱性发黑和常温发黑技术中的缺点,获得了发展和应用。

3.1 钢铁余热发黑工艺及原理

钢铁余热发黑的前提条件是工件必须有一定的温度(一般为160~600℃),即存在余热。发黑液的组成一般含有可溶性的树脂或乳液树脂、着色剂、溶剂及助剂等。其工艺流程为:工件加热(回火)→发黑(浸入发黑液10~30 s取出)→干燥(余热干燥、自然干燥、加热烘干均可)。

余热发黑的机理与碱性发黑、常温发黑有本质上的不同。余热发黑技术的发黑机理是存在余热的钢铁工件在与发黑液接触的瞬间,发黑液中的有机成膜物质依据热反应原理凝聚并沉积在金属工件表面,从而形成一层含有着色物质和其它功能作用物质的有机高分子复合材料保护膜^[10],通过有机包覆膜的附着和封闭作用,起到对工件的防腐蚀和装饰效果。

3.2 钢铁余热发黑技术的优缺点和发展方向

钢铁余热发黑具有以下优点:1)利用工件自身的回火余热发黑,节能;2)形成的发黑膜是一种有机复合材料,防锈性能优良;3)余热发黑可以在自动化生产线上实现发黑处理,操作简便,质量稳定;4)发黑过程中一般不需要清洗,节水,无排放,对环境无污染;5)所形成的保护膜不受钢铁零件中合金元素的影响,可处理铸铁、碳钢、合金钢等;6)渗碳、碳氮共渗、高频淬火等热处理后需回火的工件,均可应用余热发黑工艺。

缺点为:1)钢铁余热发黑的工件自身必须具有一定的温度,因而有些不能加热的工件就不能利用该工艺发黑;2)若工件尺寸小,温度低,热量不足,发黑效果将受到影响;3)余热发黑形成的膜层是包覆膜,对工件的尺寸有影响;4)膜层材料由于是高分子材料,因而硬度低,耐磨性差。目前,余热发黑液的品种较少,工件尺寸小、温度低时,余热发黑形成的膜非常薄,且结合力差,防锈能力不足。

钢铁余热发黑技术在实际应用中显示出了其独特的优越性,应该在以下方面进一步发展:1)深入研究钢铁余热发黑膜的形成机理;2)余热发黑液及发黑膜质量标准的制定;3)增加发黑液品种,满足不同的防腐蚀要求。

4 结语

钢铁碱性高温氧化发黑,工艺成熟,膜层为磁性 Fe_3O_4 ,装饰性和耐磨性好,主要应用于工具、模具、量具、兵器等的防护和装饰。常温发黑的设备简单,适用于单件或小批量生产。钢铁余热发黑,质量稳定,与热处理工艺配合使用,使回火-发黑一次完成,满足大量自动化生产的需求。不同的发黑技术,满足不同零部件的发黑需求。发明新的发黑技术,提高发黑膜质量,注重发黑处理过程中的节能、环保,是材料表面处理工作者的奋斗目标。

[参 考 文 献]

- [1] 姚寿山,李戈扬,胡文彬. 表面科学与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2004.
- [2] 扬勤俭,凌啸. 我国常温发黑技术的现状和发展[J]. 电镀与精饰,1996,18(3):30—31.
- [3] 张文辉,彭长明. SX-891 钢铁常温发黑剂的应用与工艺探讨[J]. 表面技术,1993,22(2):85—88.
- [4] 张广遇,田恒水,王翎. 钢铁常温发黑[J]. 材料保护,1996,29(3):1—2.
- [5] 奚兵. 常温发黑工艺及影响质量因素[J]. 表面技术,1994,23(3):136—138.
- [6] 谢长利. 钢铁常温发黑机理及工艺初探[J]. 电镀与环保,1995,15(2):35.
- [7] 王树成. 一种新型钢铁防锈(高分子)发黑剂的研制[J]. 表面技术,2006,35(3):70—71.
- [8] 李国彬,郭全梅,李桂云. 钢铁常温发黑处理的热力学分析[J]. 表面技术,1995,24(2):14—17.
- [9] 苏红军,朱殿瑞,万德利. 钢铁免钝化常温发黑工艺[J]. 大庆石油学院学报,1997,2(2):76—79.
- [10] 王树成,王英兰. 余热法制备高性能钢铁复合发黑膜的研究[J]. 表面技术,2011,40(4):101—103.