

# 金属通用黑化处理方法

周漠银\*

## 一、通用黑化处理的特点

在确定的溶液中,各种金属都可以通过化学或电化学的方法进行发黑处理。一般来说每种金属的发黑都只能在特定的溶液中和特定的工艺进行,不能互相代替。本文所说的黑化溶液及处理方法是一种通用的,多用途溶液和方法。它的特点是:

1、在一定条件下可以用来对铝、锌直到不锈钢及镀铬层等各种金属及合金进行黑化处理,并且对金属本身无任何损坏。

2、这种黑化处理本身的反应过程与一般的黑化过程不同。它是一个电化学过程,但反应中的电能不是外加的,而是这个反应系统本身的。

3、因为所用的溶液、方法相同,所以无论对什么金属黑化、黑化膜的成份都是一样的。

4、被处理金属本身不被腐蚀。

## 二、溶液的组成及工艺

### 1、溶液组成

钼酸盐	10~25 g/l
腐蚀剂	20~30 g/l
氧化剂A	5~10 g/l
氧化剂B	5~7 g/l
添加物	5~7 g/l

### 2、发黑工艺及方法

(1) 除油: 常规方法。

(2) 除锈: 采用化学或机械方法除锈。

(3) 黑化处理。对每种金属进行黑化时,都必须使它与另一种金属接触而形成一个原电池,如以发黑工件为阴极,以比被处理工件更活泼而又易受到溶液腐蚀的金属作为阳极,它们的电位比欲发黑件更负。例如:对于锌、钢铁、不锈钢、铜及镀铬件等的发黑,用铝、镁都可以作为阳极,而以铝最好。对于铝合金,如Ly12、Lc4、含Si、Cu的铸铝等电位一般比纯铝高,因此也可用纯铝作为阳极;而对于纯铝、防锈铝等,可以镁作为辅助阳极。连接的方法很简单,以原电池的形式连接,也可用活泼金属丝或片直接扎或缠绕在被处理金属上

全浸在溶液中,但应注意触点,尽量避免不上色部分产生。黑化处理的温度为80~90°C。黑化速度以被处理金属而异。例如,不锈钢可在5~7分钟得到纯黑;钢铁3~5分钟,纯铝要10~15分钟。但不管怎样,由于 $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 本身的性质,为得到更稳定的黑化膜,一般都应处理15~20分钟左右。

## 三、黑色膜的性质

由于溶液成份、处理方法以至形成黑色膜的组成相同,所以无论对何种金属,其表面黑色膜的性质也应基本相同。其性质可归纳为以下几点:

1、颜色的变化:对任何发黑金属,其表面黑色膜的成份都是 $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 及少量 $\text{MoO}_2$ 等氧化物,所以都是乌黑发亮的颜色,如同钢铁在碱性氧化液中发黑一样,甚至更黑些。

2、耐腐蚀性:由于它是由不易受酸、碱影响的 $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 所形成,所以具有极好的耐酸、碱性能。在铝及合金上形成的黑化膜其抗 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HCl}$ 能力远超过阳极氧化膜;在钢铁及不锈钢上形成的黑色膜也比用通常方法所得到的发黑膜有更强的抗 $\text{HCl}$ 腐蚀能力。表1为某些金属用此法黑化形成的膜及铝阳极氧化膜的耐酸、碱试验结果。

$\text{NaOH}$ 为20%(重),在42~45°C情况下; $\text{HCl}$ 为20%(体积),在25°C情况下试验的。铝合金的阳极氧化膜是在15% $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;1.5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,0.3% $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ 阳极氧化槽中,15°C以2A/dm<sup>2</sup>,氧化30分钟形成的,膜厚15μm。黑化处理为82°C,5~7分钟。

应该指出,这种方法形成的黑色膜和普通黑化膜及阳极氧化膜不一样,它不溶于酸,也极少溶于碱,所以放出氢气或脱落,主要由于形成的黑色膜本身存在某种缺陷,如未除净的油迹,裂纹等造成金属本身的腐蚀所致。最明显的例子可从活化的铝及合金在这种黑化液中形成的黑化膜看出。因为经活化处理后,黑化部分是活化层,受腐蚀的是基体金属。由于 $\text{H}_2$ 是从黑化层下放出,就在膜上留下大量细孔,所以这种膜防护性很差,在碱及盐酸中

\* 中国船舶工业总公司第十一研究所

表1

HCl、NaOH对黑化膜及铝合金阳极氧化膜的腐蚀试验比较

腐蚀介质	腐蚀表现	膜种类	LY12	LF6	不锈钢	注
HCl	铝合金放氢及不锈钢黑色膜脱落时间(分)	阳极氧化膜	4	10(不明显)		
		黑化膜	20	30	7分钟边缘开始脱	黑色脱落物不溶解
NaOH	铝合金放氢时间(分)	阳极氧化膜	4秒	1		
		黑化膜	4.5	11		黑色脱落物不溶解
	脱膜情况(分)	阳极氧化膜(全脱)	0.5	3.5		
		黑化膜	长时间除不掉		120分脱半	黑色脱落物不溶解

基体很快受到腐蚀。这些问题我们将在其他文内详细讨论。在酸、碱中脱落的黑化物总是以沉淀形式存在于溶液中。一般来说,只要前处理得当,这种膜是无细孔的。如钢铁、铝合金的黑化膜用:

10%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  40ml

10%  $\text{NaCl}$  20ml

0.1N  $\text{HCl}$  1ml

滴液进行点滴试验,一小时以上无红迹出现。

(3) 对氧化剂的稳定性:由于黑化膜主要是由  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_2$  低价钼的化合物组成,因此对氧化剂是不稳定的。当遇到酸性高锰酸钾水溶液时,颜色就很快退去。另外,也容易受到大气中氧的作用。这是这种膜最大的缺点。但延长时间,可大大提高其稳定性。

4、附着力:黑化膜的附着力比直接从基体金属上形成的磷化膜和氧化膜差些,特别在光洁度很高,如光亮镀铬及其它抛光件上。此外,膜质地较脆,经常弯曲容易崩裂,故不易用于冲击或产生机械变形的地方。

#### 四、成膜的过程

为便于讨论,首先叙述一下在处理过程中发生的一些现象。

1、任何一种金属或合金,如果不与电位更低而又不易被溶液腐蚀的金属接触,不管在溶液中处理多长时间,都得不到黑色膜。例如,单纯的钢铁、铜、不锈钢等在溶液中无任何变化。铝、防锈铝只能遭到严重的腐蚀;LY12、LC4等含铜铝合金和含铜、硅等铸铝,由于材料中的少量铜和铝形成许许多多的微电池,可得到不均匀的棕色,而得不到黑色,同时也遭到严重的腐蚀。但这些金属与更活泼金属一接触,很快就得到黑色的膜。

2、在上色过程中,可以听到如同铝阳极氧化膜电解着色时发出的噼噼啪啪的起爆声,而无声音者,着色均不理想,甚至不能成膜。

3、在发黑过程中,作为阳极的活泼金属(如铝、镁)上有气体放出,并受到严重的腐蚀,同时产生絮状氢氧化物沉淀。

4、在被处理工件表面上可以看到兰色可溶物生成,由于氧化剂B的存在,很快退去,并保证溶液呈透明状态,否则溶液很快变成深兰色而不退去,从而无法观察阴阳极变化情况。

5、黑化件表面的颜色变化是从淡黄→紫棕→紫兰→黑色的过程。

从以上现象可以清楚地看出,这种反应完全是一种电化学过程。氧化——还原发生在正负两极,一端作为阴极,六价钼在此处发生还原反应,形成低价钼的化合物;另一端则是阳极,即活泼金属发生氧化,金属原子失去电子形成离子进入溶液与  $\text{OH}^-$  结合形成氢氧化物絮状沉淀。反应速度与两种金属之间的标准电位有关。不过反应的速度最终还是由它们之间产生的微电流所控制。因此我们这里最关心的不是它们之间的电位差,而是它们之间的微电流。为此,作者对某些金属与作为负极的活泼金属之间产生的电流作了测定。测定结果如表2。所用两极面积都是  $0.5\text{dm}^2$ ,在  $35^\circ\text{C}$  溶液中测得的。

采用1:1面积测定电流只是为了便于比较,实际工作中不需要这样大面积的对应极。

从表2可以看出,LF6—Al之间产生的电流极弱,达不到应有的效果,而其他结果都很理想。

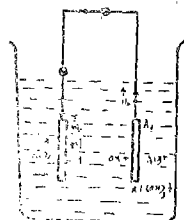
既然发黑是由微电流形成的,那么可以想象,即使不用活泼金属作对应极生成微电流,而是外加

表 2 黑化金属与对应极之间的微电流 (两极面积 $0.5\text{dm}^2/0.5\text{dm}^2$ )

编号	黑化金属	活泼金属	微电流 (mA)	黑化金属表面 的变化
1	LF <sub>6</sub>	Al (纯)	1.0	严重腐蚀不 变黑
2	LC4	Al (纯)	2	乌黑色
3	Ly <sub>12</sub>	Al (纯)	2.4	"
4	普通碳钢	Al (纯)	26	"
5	不锈钢	Al (纯)	26	"
6	黄铜	Al (纯)	32	"
7	Al (纯)	Mg合金	40	"
8	LF <sub>6</sub>	Mg合金	50	"
9	Zn	Mg合金	56	"

一个弱小电流，也一定会使被处理件发黑。作者以两块不锈钢作试样，供给 $0.3\sim 0.4\text{ A/dm}^2$ 的电流， $5\sim 10$ 分钟后阴极上的不锈钢生成乌黑发亮的膜，而作为阳极的不锈钢试样除有氢氧化物沉淀外，并无其他变化。

如图所示：当活泼金属与被发附件——如铝和不锈钢——连接并浸到溶液中时，由于两极电位不同，电子立即从活泼金属（铝）流向惰性金属（不锈钢），于是氧化——还原反应在两极开始。



### 不锈钢黑化示意图

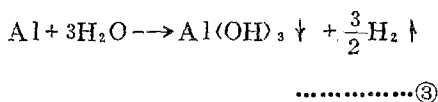
在铝一边:



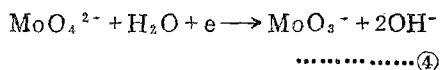
$\text{Al}^{3+}$ 与从阴极运动来的 $\text{OH}^-$ 结合:



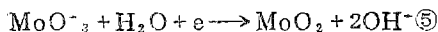
同时在铝表面可以看到有气体放出，这是在腐蚀剂的作用下同时有：



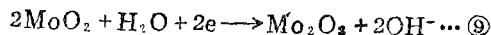
在不锈钢一边:



这时可以看到在不锈钢表面上有可溶的兰色产物形成。进而：



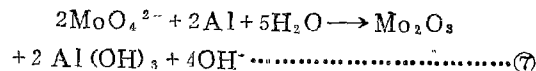
(紫棕色不溶物)



(黑色不溶物)

因此 $\text{MoO}_3^-$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 的生成物,都可以在处理过程中从被发黑件表面颜色的变化来判断。在惰性金属表面,首先产生可溶的兰色物质——钼兰,这就是 $\text{MoO}_3^-$ ,接着表面依次变成淡黄、棕到紫棕色,这就是 $\text{MoO}_2$ ,然后紫棕色转变成黑色物质,即 $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 形成。

综上，氧化——还原的总反应可以写成：



由于从黑化金属上生成的 $\text{OH}^-$ 大部分运动到对应极与为 $\text{Al}^{3+}$ 结合,其余的由具有一定缓冲能力的腐蚀剂所制约,所以整个溶液的pH值基本保持不变。

### 五、不适当膜的去除

在发黑前必须小心地进行前处理，特别是除油。如有油迹存在会形成不均匀的颜色，以至局部不上膜。遇到这种情况，可根据不同的金属采用不同的处理方法。如Ly12、Lc4等铝及合金，可在20%的NaOH溶液中40~50℃处理1~2分钟，在30~40%（体积）HNO<sub>3</sub>溶液中出光后再进行发黑，此时原来发黑质量良好部分并不退除，但并不影响再次发黑质量。如需全部除膜，可在10~15g/l KMnO<sub>4</sub>加10g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中除之。待黑色膜除净，再在H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>液中除去MnO<sub>2</sub>沉淀物。对于不锈钢、铜、钢铁等重金属发黑件，如形状简单，又无尺寸要求者，可用细水砂纸打磨之。否则应在KMnO<sub>4</sub>酸性溶液中去除，并用H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液除MnO<sub>2</sub>沉淀。

总之,用此种方法进行某些工件发黑处理有许多优点,如工艺简单,节约能源,一槽多用,膜的抗酸、碱能力强,不腐蚀工件等等。但也有不少缺点,如在处理中有大量不溶的氢氧化物沉淀,需要经常进行清理;高光洁工件附着力差,特别这种黑化膜长期暴露于大气中,容易受到大气中的氧的破坏等,这些都是需要进一步解决的问题。

刷译文集②现已出版。本书是续刷译文集①。订阅此书的同志，请您直接与本刊编辑部联系，  
每册工本费1.13元。外埠另加邮资费共1.30。