



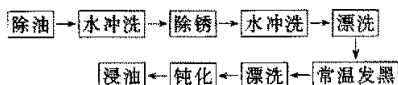
零件高强度常温无毒发黑液新工艺研究

武汉军械士官学校 (湖北 430075) 张宏建 许跃彩 周厚强 李敏睿 蔡晓红

传统的零件氧化发黑常采用含亚硝酸盐的碱性工艺,其温度高、能耗大、发黑时间长且工艺复杂,现有的常温发黑液中大多含有 Se^{2+} ,发黑过程中容易产生 H_2Se 等气体,对人体和环境造成危害。下面本文介绍一种非硒系的高强度常温无毒发黑液新工艺配方。

1. 试验材料及工艺流程

35CrMnSiA 试样 ($\phi 14.6\text{mm} \times 680\text{mm}$), 工艺流程如下图所示。



2. 试验过程及结果

本发黑液无除油、除锈功能,在发黑前应进行除油、除锈等前处理工序。

(1) 除油 采用 SX—891 型发黑工艺的碱性除油液配方,配方主要含 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2SiO_3 和表面活性剂,试片浸泡 20 ~ 25min 后取出,水冲洗 1 ~ 2min,以试片不挂水珠为宜。

(2) 除锈 为了使试片除锈和活化,腐蚀出微孔,我们采用 H_3PO_4 作为浸蚀剂,苯二酚为缓蚀剂,试片浸泡 5 ~ 10min 后取出,水冲洗 1 ~ 2min,以试片表面光洁为宜。

(3) 发黑液组分 常温无毒发黑液的主要组分发黑液一般由成膜剂、缓蚀剂、促进剂和络合剂组成,用正交试验优选出最佳成分 (Cu^{2+} 、 $-\text{SO}_3^{2-}$ 、 $-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Ni^{2+} 、 $-\text{PO}_4^{3-}$ 为五因素)。

表 1 发黑液的主要配方

组分	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Na_3PO_4	添加剂
含量 /g·L ⁻¹	10 ~ 12	2 ~ 5	1 ~ 1.5	2 ~ 3	8 ~ 10	适量

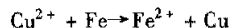
表 2 发黑液的理化参数

理化参数	颜色	总酸度	游离酸	pH 值	密度 ($\times 10^3 \text{kg/m}^3$)	处理时间
指标	蓝色	29 ~ 38 点	1 ~ 3 点	2 ~ 3.5	1.02 ± 0.01	6 ~ 10min

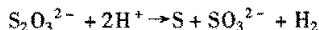
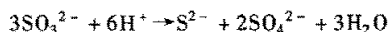
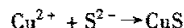
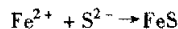
成膜机理分析: 试样浸泡在以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_3PO_4 等为主要成分的发黑液中,在试样基体表面覆盖了一层灰黑色物质即

Cu_2O 、 FeS 、 CuS 黑膜。

基体中的铁与 CuSO_4 作用产生置换反应, Cu 沉积在基体表面形成 $\text{Fe}-\text{Cu}$ 原电池。



Cu 与还原性物质作用产生 Cu_2O 。同时存在下列反应:



最后, Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 S^{2-} 、 S 、 PO_4^{3-} 和 Cu_2O 之间共同作用,形成溶度积很小的黑色硫化物,沉积在基体表面上形成灰黑膜,该膜结合力好,光滑度高,晶粒结构细致平滑。

3. 发黑性能评价

(1) 膜层质量 符合 GB/T15519—1995《钢铁化学氧化膜》和 WJ535—1982《炮弹、火箭弹、引信、火工品钢零件碱性氧化技术条件》、《钢铁件碱性化学氧化技术条件》等检验标准。

(2) 结合力 落砂试验检验:用 0.5 ~ 0.7mm 硅砂 100g, 45° 方向冲击被检表面后用 0.5% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 滴定 30s 后无接触铜产生。

用脂棉球用力来回擦拭发黑件表面膜 15 次,不见金属基体本色。

(3) 耐蚀性 中性盐雾试验,无腐蚀性红锈产生;盐水浸泡试验,经 5% NaCl 溶液浸泡 3h 无锈蚀。

(4) 均匀度 采用 S—570 型扫描电子显微镜测试为合格膜。

4. 发黑过程中的注意事项

(1) 前处理影响 除油、除锈活化是发黑的重要工序,否则基体表面易生成斑点和块状物,影响膜层的色度及均匀度。总的要求是被处理件除油一定要彻底,表面活性好。试验证明除锈活化程度与膜的结合力成正比,因此试片的前处理工序必须严格。

(2) 溶液配制 发黑液配置以按每批零件量来计算,一次性发黑液以用完为佳,避免由于溶液存放的自我消耗而提高成本。(下转第 60 页)



共振峰，并左移，这时初步认为从表现形式上看这个处理参数是可行的。以 11C121000 油底壳的处理曲线为例，见图 3。G 为加速度传感器反应到示波器上的一个波高，反应了振动加速度的变化。G(T) 为时间—振幅曲线。

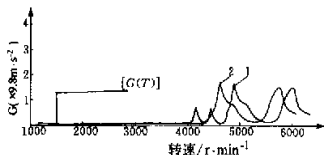


图 3

1——振前所测曲线 2——为振后所测曲线

(2) 油底壳的残余应力检测 对油底壳的振前、振后的两次残余应力的检测，目的是对比两次残余应力的消除率，从而确定工艺参数是否合理，不合理则必须改变工艺参数，再重新处理和检测。国家标准已明确规定两次残余应力的消除率，焊接件应大于 30%。

采用应变跟踪法实现对 5 种型号柴油机油底壳残余应力检测，即先在未振试件上进行钻孔法的残余应力测试，确定其应力水平，再在同样试件的相同点上打磨光后帖上三向直角应变片，再将所有测点的全部应变片连接到静态应变仪上，并通电调零，关掉电源后开始进行振动时效处理，最后再次测量各应变片的应变值，并根据测出的三个方向的应变值 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 计算出各测点的释放应力，释放应力和原始残余应力的比值，即为残余应力消除率，检测结果见表 2，检测点布置见图 4。

表 2

型号	σ_1 /MPa			σ_2 /MPa		
	振前	振后	消除率 (%)	振前	振后	消除率 (%)
13C121000	138.80	73.46	-47.07	147.35	88.14	-40.18
08C121000	228.06	120.65	-47.10	167.93	104.49	-37.78
25C121000	167.95	95.97	-42.86	144.55	77.47	-46.41
11C121000	132.93	57.23	-56.94	128.91	76.92	-40.33
12C121000	220.43	130.30	-40.89	147.35	88.14	-40.18

4. 综合分析

(1) 从振动处理时的检测曲线不难看出，5 种油底壳在振动构成中均出现 G(T) 时间—振幅幅曲线上升，振幅—频率曲线其振峰升高、峰值左移等。

(2) 从表 2 应力检测结果上看，经振动时效处理后的油底壳的残余应力下降均在 40% 以上。

因此可以认为，通过试振所得到的工艺参数

是合理的，其处理效果达到了国家标准，可以应用于生产。

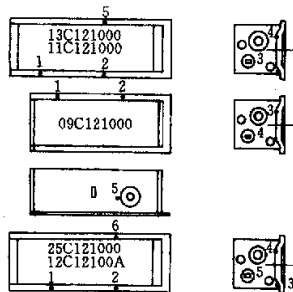


图 4 油底壳检测布点图

四、振动时效工艺规程的制定

油底壳振动时效的处理参数见表 3。

表 3

油底壳 型号	共振 频率/Hz	振动 形式	激励器 档级	处理 时间/min	加速度 变化/ $m \cdot s^{-2}$
13C121000	79.38	总体	4 档	25	3.2
09C121000	98.60	总体	4 档	25	1.8
12C121000	57.23	总体	4 档	25	3.2
25C121000	57.07	总体	4 档	25	3.2
11C121000	75.40	总体	4 档	25	3.5

五、结语

实际生产证明，应用振动时效工艺改进油底壳的加工工艺，有效地降低和均化了残余应力，避免了热时效处理产生的柴油机油底壳变形问题，取消了柴油机油底壳的校平工序，节约了大量的生产成本和能源，明显地提高了加工效率和产品质量。

(20031119)

(上接第 49 页)

(3) pH 值控制 当发黑液的 pH 值 > 4.0 时，发黑效果较差。pH 值应控制在 2~3.5 为佳。

(4) 发黑时间控制 发黑时间要适当，一般以零件发黑膜层呈灰黑色为宜。时间过长，膜层疏松；时间过短，膜层薄，结合力差。

5. 结语

(1) 发黑膜不产生浮灰，在形成发黑膜的同时在膜中形成磷质点，其耐磨性、耐蚀性好。

(2) 发黑液无毒，环保效果好。

(3) 新工艺成本低，原料易得，经济效益明显。

(20030908)