常温 KY 型发黑液的研制与性能研究

孔庆平[1]，尹冰[2]
（1. 义乌市森美电镀厂，浙江 义乌 322002；2. 西南科技大学应用化学研究所，四川 绵阳 621010）

［摘 要］ 为了在黄铜基材上常温获得黑色膜层，研究了黄铜酸性氧化发黑工艺，着重对硒-铜-磷系发黑液进行研究。主要讨论了黄铜氧化发黑的前处理、溶液组分和着色时间等因素对着色膜层质量的影响。研究结果表明：溶液组分是影响着色膜颜色的主要因素，使用时要注意控制其含量；适量的添加剂可以提高着色膜质量。最终研制出一种常温 KY 型发黑液，与传统配方相比，该发黑剂具有发黑时间短、发黑膜耐磨且黑色纯正、光亮性好、生产成本低等优点，具有广阔的推广和应用前景。

［关键词］ 黄铜；常温；氧化发黑；发黑液
［中图分类号］TG174.451 ［文献标识码］B ［文章编号］1001－3660(2007)06－0085－02

Preparation and Performance Research on KY Type Blackening Solution of Brass at Room Temperature

KONG Qing-ping[1], *YIN Bing*[2]
(1. Senmei Plating Plant in Yiwu, Yiwu 322002, China; 2. Institute of Applied Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

［**Abstract**］ In order to obtain black films on brass at room temperature, the oxidative blackening process on brass in acid solution was studied. Emphasizing the study of blackening solution of Se-Cu-P system. Effect of pretreatment procedure, different solution components and coloring time and so on on quality of coloring film on brass were discussed. The results show that the solution component is the primary factor that affected the quality of coloring film, which should be carefully controlled. And the quality of coloring film can be improved by adding appropriate additives. Ultimately, a KY type brass blackening solution is prepared, compared with conventional formulations, the solution possesses more advantages, such as less blackening time, better wear resistance of the blackening film, pure andshiny black color, lower production cost, etc. It has a bright future in popularization and application.

［**Key words**］ Brass; Room temperature; Oxidative blackening; Blackening solution

0 引 言

黄铜在工业生产及日常生活中大量使用。由于装饰及防护的要求，黄铜制品需进行氧化发黑处理。传统的发黑工艺基本上使用硫化物或碳酸铜类，从使用情况看，存在着成本高、生产周期长、发黑液有臭味等缺点。

近几年来，发黑液研究者甚多[1-2]，从近年来的研究情况看，常温发黑液主盐大致可以分为硒-铜系[3]、亚硒酸-铜盐-磷酸系[4]、铜系[5]、铜-硫系[6]、钼-铜-硫系[7]、锰-铜-硫系[8]、铜-氯酸系[9]，存在着向硒-铜、硒-铜-磷系发展的趋势[10]。本文主要研究硒-铜-磷系发黑液，其化学成分主要包括着色物质、稳定剂、氧化还原剂以及 pH 值调节剂等。但生产过程中发现存在的问题是前处理要求严、溶液稳定性差、发黑膜疏松多孔、附着力和耐磨性差。

笔者应黄铜氧化发黑生产厂家的要求，针对生产中经常出现的问题，对该工艺进行了仔细的研究，在总结多年工作经验的基础上，以一些无毒无污染的无机盐为原料，经过复配和必要的化学反应，合成了 1 种发黑液添加剂（YW2009）。该添加剂可提高成膜速度，增加膜的致密性，改善膜与基体的结合力和耐腐蚀性能。同时，笔者也借鉴了国内外各种黄铜发黑液的优点，结合自制的发黑液添加剂，研制出了 1 种常温 KY 型黄铜发黑液。这种发黑液具有发黑时间短、成膜速度快、发黑膜耐磨且黑色纯正、光亮性好、生产成本低等优点，具有广阔的推广和应用前景。

［收稿日期］2007－08－19
［作者简介］孔庆平（1979－），男，内蒙古集宁人，工程师，本科，主要研究方向为镀液的研发和维护。

1 常温发黑工艺

1.1 常温 KY 型发黑液配方

自制常温 KY 型黄铜发黑液的配方见表 1。

1.2 自制发黑液添加剂的合成方法

将 250mL 水预热到 40～50℃，加入 3% 的稀土化合物，充分溶解。然后加入 100mL 水，将水温预热到 60℃，加入 1% 的聚乙二醇。再加 150mL 水，将水温升高到 70℃时，加入 2% 的烷基羧酸盐。当容器中的溶质全部溶解，即自制出了 YW2009 复合发黑液添加剂，备用。

表 1　常温 KY 型黄铜发黑液的配方

Table 1 Formulation of KY type blackening solution on brass at room temperature

名称	操作范围	名称	操作范围
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(c.P)/(g·L^{-1})	20～40	$FeSO_4$(c.P)/(g·L^{-1})	0.5～1
SeO_2(c.P)/(g·L^{-1})	2.0～10	自制添加剂 YW2009/(g·L^{-1})	0.5～1.5
H_2SO_4(c.P)/(g·L^{-1})	10～15	发黑光亮剂/(g·L^{-1})	0.5～1.5
H_3PO_4(c.P)/(g·L^{-1})	10～15	pH 值	1～2
HNO_3(c.P)/(g·L^{-1})	4～10	发黑时间/min	0.2～1
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$(c.P)/(g·L^{-1})	2～6	温度	常温

注:发黑液使用时可视情况稀释 2～3 倍。

1.3　常温发黑剂中各成分的作用[11]

1）水合硫酸铜、二氧化硒　参与成膜的主要成分,其含量高低直接影响成膜速度和膜层质量。含量高,成膜速度快,但膜层疏松,结合力差;含量低,膜层薄,虽结合力较好,但表面发花,色泽不纯正。

2）硫酸、磷酸、硝酸　发黑液稳定剂,维持发黑液 pH 值的稳定,从而使发黑工艺操作可以稳定连续地进行。如果发黑液酸度太高,发黑速度很大,发黑膜易脱落;酸度太低,pH 值升高,成膜速度慢,甚至难以成膜。

3）自制添加剂 YW2009　发黑速度快慢是铜制品常温发黑工艺的关键。发黑速度快,膜层疏松,结合力差;发黑速度慢,不利于批量处理。自制添加剂 YW2009 能提高成膜速度,增加膜的致密性,改善膜与基体的结合力和耐腐蚀性能。

4）发黑光亮剂　1 种有机化合物,能极大地提高发黑膜表面的光泽性。

1.4　发黑工艺流程

工艺流程为:工件→除油→水洗→酸洗→水洗→常温化学发黑→水洗→干燥→脱水油封闭→质检。

黄铜制品需用酸浸洗,消除铜绿、表面油污等,增加工件表面活性,使之易于氧化发黑。酸浸洗后,必须用清水冲洗干净,清水冲洗后要迅速进行发黑处理。发黑时应不断翻动工件,使工件整个表面形成均匀的黑膜,发黑时间为 0.5～1min。发黑完毕用清水冲洗,然后将工件干燥,最后用脱水油封闭工件,使工件表面的水置换掉,并以油膜保护工件,最后进行质检。

2　结果与讨论

2.1　发黑膜性能测试

经上述工艺发黑的铜制品,其发黑膜性能测试结果见表 2。

表 2　黄铜制品常温发黑膜性能测试

Table 2 Performance test of blackening film on brass at room temperature

项目	自制常温发黑液	进口发黑液
外观	深黑色,有光泽	黑色,无光泽
耐磨性/次	380	270
5% 硫酸铜点滴,出现铜色时间/min	47	23
0.5% H_2SO_4 点滴,出现基底时间/min	8	4
3% $H_2C_2O_4$ 点滴,出现基底时间/min	12	5
3% NaCl 溶液浸泡,出锈时间/min	11	9

2.2　硫酸铜含量对发黑膜性能的影响

硫酸铜是本发黑液的主要成分,其含量的多少直接影响发黑膜的质量。为了确定硫酸铜的最佳含量,在其它成分按配方量不变,发黑时间为 1min 的情况下,试验了不同的硫酸铜加入量对膜性能的影响,结果见表 3。

表 3 数据表明,硫酸铜的加入量 <30g/L 时,形成的膜表面呈浅棕黑色,其结合力较差。而当加入量 >40g/L 时,膜的表面略显粗糙,与基体的结合力有所下降。主要原因可能由于 Cu^{2+} 含量较大使成膜速度加快,降低了膜的致密度。

表 3　硫酸铜含量对发黑膜性能的影响

Table 3 Effect of bluestone content on quality of coloring film

样品序号	硫酸铜含量/(g·L^{-1})	膜的外观	冲击次数
1	20	浅棕黑,光亮	10
2	25	浅棕黑,光亮	12
3	30	深棕黑,光亮	15
4	35	黑色,光亮	25
5	40	黑色,稍粗糙	17

2.3　自制添加剂对膜主要性能的影响

为了得到较好的发黑膜,本研究选取了一些无害无毒的无机盐,经过复配和必要的化学反应,合成了 1 种用于发黑液的复合添加剂 YW2009。该添加剂对发黑膜的形成起着重要作用,这在我们的试验中表现得较为突出。当发黑液中无复合添加剂时,所形成的膜呈浅棕黑,且较粗糙、疏松,但当在发黑液中加入一定量的复合添加剂后,在同样条件下可以得到黑色较为致密的发黑膜。但由于复合添加剂为多种金属的盐类,且当用量 >1g/L 时,对膜的性能影响趋缓。从成本考虑,用量选择 1g/L 较好。这也可从表 4 的数据看到。

表 4　添加剂用量对发黑膜主要性能的影响

Table 4 Effect of additives dosage on quality of coloring film

样品序号	YW2009 掺量/(g·L^{-1})	膜的外观	冲击次数
1	0.5	浅棕黑,粗糙	19
2	0.75	深棕黑,光亮	21
3	1	黑色,光亮	25
4	1.25	黑色,光亮	25
5	1.5	黑色,光亮	25

2.4　发黑时间对膜主要性能的影响

发黑时间的长短不仅影响膜的质量,而且直接影响发黑液的实用性。为了摸索本研究制备的发黑液的最佳发黑时间,我们通过试验,观察到不同发黑时间得到的发黑膜的色泽,见表 5。

表 5　不同的发黑时间对发黑膜性能的影响

Table 5 Effect of different coloring time on quality of coloring film

样品序号	发黑时间/min	膜的外观	冲击次数
1	0.2	浅棕黑,粗糙	15
2	0.4	深棕黑,光亮	21
3	0.6	黑色,光亮	25
4	0.8	黑色,光亮	25
5	1	黑色,无光泽	19

(下转第 92 页)

表1 盐雾试验对照表

Table 1 Salt fog experiment contrast

序号	工艺参数	前处理方式	工件材料	磷化时间/min	中性盐雾试验(90min)
1	*Ta*74 点、*Tb*12.5 点	酸洗→磷化	一般碳钢材料	15	轻微锈蚀
		酸洗→表调→磷化	30CrMnMoTiA、一般碳钢材料	15	轻微锈蚀
	*Ta*85 点、*Tb*13.8 点	酸洗→磷化	一般碳钢材料	15	锈蚀
		酸洗→表调→磷化	一般碳钢材料	12、15	均无锈蚀
			30CrMnMoTiA	15	轻微锈蚀
2	*Ta*75 点、*Tb*11.8 点	酸洗→磷化	30CrMnMoTiA	15	锈蚀
		喷砂→磷化	30CrMnMoTiA	15	无锈蚀
	*Ta*85 点、*Tb*12.5 点	酸洗→磷化	30CrMnMoTiA	15	轻微锈蚀
		喷砂→磷化	30CrMnMoTiA	15	无锈蚀

3 抗蚀性能差的原因及排除方法(见表2)

表2 抗蚀性能差的原因及排除方法

Table 2 Reasons and methods of improving corrosion resistance

缺陷性质	产生原因	排除方法
抗蚀性能差	溶液成分配比不佳	改进磷化液配方,采用PL-VM磷化液。
	酸比不正确	游离酸太高,可加碳酸锰等调节;总酸太低,可加主剂调节,总酸控制在85点以上。
	溶液主要成分低	补加主剂。
	溶液的温度不正确	溶液沉清后,槽温控制在95℃左右。
	磷化时间太短	磷化时间控制在10~15min。
	溶液中 Fe^{2+} 含量高	加双氧水等氧化剂调整 Fe^{2+} 含量,或更换槽液。
	溶液里有氯化物	更换槽液,或加强工件前处理酸洗后的清洗
	前处理不干净	采用喷砂或工件保持磷化前有较好的表面状态。
	装载量过多	采用挂装或减少装载量,使工件保持一定间隙,让其能充分反应。

4 结 语

1)根据工件不同,分别进行酸洗或喷砂后,再磷化10~15min,基本能达到耐中性盐雾试验90min的要求。

2)根据工件形状、大小,采用不同的装挂方式进行磷化10~15min,基本能达到耐中性盐雾要求。

3)自配磷化液成分控制不好,溶液调整难度大,沉淀多,工件挂灰重,在磷化过程中工件易造成过腐蚀。采用PL-VM磷化液,溶液参数调整简单,沉渣少,工件挂灰少,膜层结晶细密,其耐中性盐雾时间能有所提高,工件经中性盐雾试验后腐蚀程度小。

(上接第86页)

由表5数据可见,发黑时间为0.6~0.8min较好,时间短了,膜尚没有完全形成或形成的膜很薄,结合力较差;时间过长,膜的主要性能呈下降趋势。可能的原因是:在发黑过程中同时存在着成膜和膜的腐蚀两个反应,在发黑初期,主要以成膜为主,腐蚀反应是次要矛盾,随着反应时间的推移,腐蚀反应不可忽略,导致发黑膜的质量下降。

3 结 语

1)自制出了常温KY型黄铜发黑液及与其相配的YW2009添加剂,并对其进行性能测试。

2)得出了硫酸铜和自制YW2009添加剂最佳含量应分别为35g/L、1g/L;最佳发黑时间应为0.6~0.8min。

3)本工艺配方具有一般黄铜制品发黑液所不具有的膜层结合力好、坚固耐磨、色度纯正且有光泽性等特点。

4)义乌某五金电镀厂的生产实践表明,该工艺能够满足批量生产的要求,工艺及发黑质量稳定,生产成本低等,具有推广和应用前景。

[参 考 文 献]

[1] 林自华. 常温发黑磷化膜结构与耐蚀性探讨[J]. 材料保护, 2001, 34(5):36-37

[2] 王莉. HH902常温发黑剂的应用[J]. 材料保护, 2001, 34(5):53-54

[3] 邓复兴. 常温发黑工艺[J]. 电镀与环保, 1995, 15(3):37-38

[4] 吴双成. 钢铁常温发黑[J]. 电镀与精饰, 1996, 18(3):34-36

[5] 黄必来. 钢铁无毒常温发黑剂[J]. 材料保护, 1994, 27(12):34-35

[6] 周书天,杨润昌,傅志强. Cu_2S 钢铁常温无毒化学发黑液[J]. 电镀与涂饰, 1997, 17(1):18-21

[7] 周书天,杨润昌,张才武,等. Mo-Cu-S钢铁常温无毒化学发黑液[J]. 电镀与环保, 1996, 16(5):15-17

[8] 周书天,杨润昌,陈粤. Mn-Cu-S系钢铁常温发黑液[J]. 电镀与精饰, 1997, 19(1):24-25

[9] 崔广华. 钢铁常温发黑新工艺[J]. 电镀与环保, 1998, 18(2):21-22

[10] 张忠诚,高峰,李景国. 钢铁常温发黑的研究现状及进展[J]. 表面技术, 1998, 2(1):1-3

[11] 钟世安, 蒋新宇, 曹道锦, 等. 铜制品常温发黑研究[J]. 电镀与环保, 2002, 22(4):28-29