

60Si2Mn 化学氧化的机理分析与工艺改进研究

杨文茂, 吴志勇, 李雪源, 杜东兴

(中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 目的 解决 60Si2Mn 合金钢在化学氧化时生成的化学氧化膜颜色差异问题。方法 采用辉光放电光谱(GDS)分析不同氧化温度下制备的 60Si2Mn 化学氧化膜层成分及化学氧化膜的厚度,采用扫描电镜(SEM)观测氧化膜表面形貌,分析合金元素对化学氧化的影响,以及化学氧化温度对化学氧化膜厚度、成分含量及颜色的影响,改进 60Si2Mn 化学氧化工艺。结果 不同化学氧化温度对 60Si2Mn 化学氧化膜厚度及膜层中合金成分的含量有较大影响。不同化学氧化温度导致化学氧化膜厚度差异,化学氧化膜中合金成分 Si、Mn 氧化物含量差异导致 60Si2Mn 化学氧化膜颜色的差异。结论 相对于普通钢,化学氧化温度为 (142 ± 1) °C 时,可以保证化学氧化膜厚度及 Fe_3O_4 含量的稳定,进而有效确保氧化膜的颜色一致性。

关键词: 60Si2Mn; 化学氧化; 机理分析; 辉光放电光谱; 成分分析; 表面形貌

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0203-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.034

Mechanism Analysis and Process Improvement of Chemical Oxidation of 60Si2Mn Steel

YANG Wen-mao, WU Zhi-yong, LI Xue-yuan, DU Dong-xing

(Institute of Mechanical Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT: **Objective** To resolve the color difference problem of oxidizing films that often happens during hot alkaline chemical oxidation production of 60Si2Mn alloy steel. **Methods** The components and thickness of 60Si2Mn oxidizing films produced at different temperatures were analyzed by glow discharge spectrum GDS, and the surface morphology of oxidizing films was observed by SEM. The effect of alloy elements on chemical oxidation, and the effect of chemical oxidation temperature on the thickness, composition and color of oxidizing films were analyzed on the basis of electrochemistry. Finally, process improvement measures were proposed for chemical oxidation of 60Si2Mn. **Results** The result showed that different chemical oxidation temperature had large effect on the contents of alloy elements and the thickness of 60Si2Mn oxidizing films. The different chemical oxidation temperature led to different thickness of chemical oxidizing films, while the difference in the contents of alloy components Si and Mn oxide led to color difference in 60Si2Mn oxidizing films. **Conclusion** As compared to ordinary steel, when the chemical oxidation temperature was (142 ± 1) °C, the thickness of oxidizing films and the stable content of Fe_3O_4 could be ensured, which further ensured the color consistency of 60Si2Mn oxidizing films.

KEY WORDS: 60Si2Mn; chemical oxidation; mechanism analysis; glow discharge spectrum; content analysis; surface morphology

收稿日期: 2016-01-30; 修订日期: 2016-02-25

Received: 2016-01-30; Revised: 2016-02-25

作者简介: 杨文茂(1976—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为电镀、真空镀膜。

Biography: YANG Wen-mao (1976—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: surface engineering.

钢铁件高温化学氧化,是通过高温碱性氧化在金属表面形成一层厚度约 $1.5\ \mu\text{m}$ 的不溶性保护膜层提高钢铁件的耐蚀性能,膜层颜色通常为蓝黑色,部分合金钢如 60Si2Mn 呈现黑褐色。但是,在实际生产中,60Si2Mn 合金钢化学氧化的膜层颜色非常不稳定,经常呈现为棕红色需要返工,而 60Si2Mn 作为高强度钢,考虑到氢脆问题,过多返工常常会导致产品报废,使得生产效率偏低、成本过高。对于该问题,以前仅根据经验对质量问题进行分析解决^[1-2],并未深入地探究问题的本质起因,导致质量控制措施的稳定性仍然较差。

钢铁件高温化学氧化相关的文献^[3-7]更多论述了钢铁件化学氧化的基本原理、基本工艺条件和参数控制、常见性能问题和措施,然而,合金钢的化学氧化却鲜有文献给出相应的深入理论分析,合金钢材料中合金元素对化学氧化的影响尚不清楚。为此,本文通过分析 60Si2Mn 化学氧化膜成分分布,结合机理分析,探究 60Si2Mn 化学氧化膜颜色差异问题的本质,进而采取更有针对性的控制措施。

1 试验

60Si2Mn 合金钢的化学氧化生产工艺流程为:电化学除油→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→冷水洗→化学氧化→热水洗→热水洗→浸油。用于试验的化学氧化膜层试样制备完全遵循如上工艺流程,为了便于性能测试,制备试样尺寸为 $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 。化学氧化溶液组成及温度、氧化时间等工艺参数见表 1,本论文重点研究氧化温度的影响,鉴于确定生产效率的原因,未对氧化时间进行研究。

表 1 化学氧化工艺参数及溶液组成

Tab.1 Process parameters and solution composition of chemical oxidation

Sample	Temperature /℃	Time /min	Contents /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1 [#]	138±1	40	NaOH 620
2 [#]	142±1		NaNO ₂ 320
3 [#]	146±1		

采用辉光放电光谱法(GDS)对化学氧化膜中 Fe、O 及合金微量元素 Mn、Si 进行定量分析,同时测定化学氧化膜的厚度^[8-14],测试仪器为 GDS 850A 型

辉光放电光谱仪。采用扫描电子显微镜(SEM)观测化学氧化膜层的微观表面形貌,测试仪器为蔡司的 SURPA 40 型扫描电子显微镜。

2 结果与分析

2.1 成分分析

采用表 1 化学氧化工艺制备试验试样,60Si2Mn 合金钢化学氧化膜成分在深度上的分布采用辉光放电光谱(GDS)测定,主成分如 Fe、O 的辉光放电光谱如图 1 所示。通过成分含量的变化可以直观得出化学氧化膜的厚度,Fe 和 O 成分含量曲线的交点对应的深度就是化学氧化膜的厚度,结果见表 2。可见随着温度的提高,化学氧化膜厚度相应增加,同时化学氧化膜颜色也发生变化,随化学氧化温度的提高,化学氧化膜颜色依次由棕红色变为黑褐色,进一步变为黑色。此外,3[#]试样的氧含量相对其他试样的增加较多,这应该是由于高温生成的氧化膜结构疏松,表面吸附了较多的氧所致。化学氧化膜的主要合金成分硅 Si、锰 Mn 的含量如图 2 所示,较低温度化学氧化的膜层中 Si、Mn 含量相对于较高温度化学氧化的膜层更大。

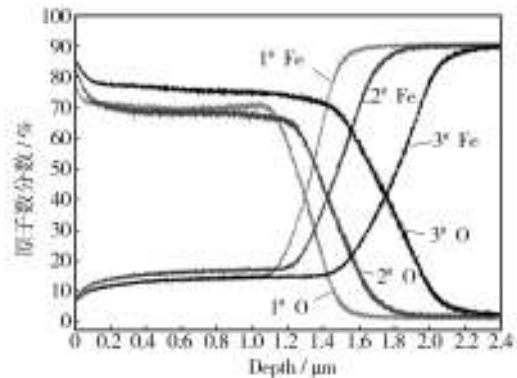


图 1 不同工艺化学氧化膜中 Fe、O 的 GDS 谱

Fig.1 GDS of Fe and O in oxidizing films of different chemical oxidation process

表 2 60Si2Mn 化学氧化膜的厚度及颜色

Tab.2 Thickness and color of 60Si2Mn oxidizing films

Sample	Temperature /℃	Thickness of films/ μm	Color of films
1 [#]	138±1	1.30	luster, brown red
2 [#]	142±1	1.44	luster, black brown
3 [#]	146±1	1.76	lackluster, black

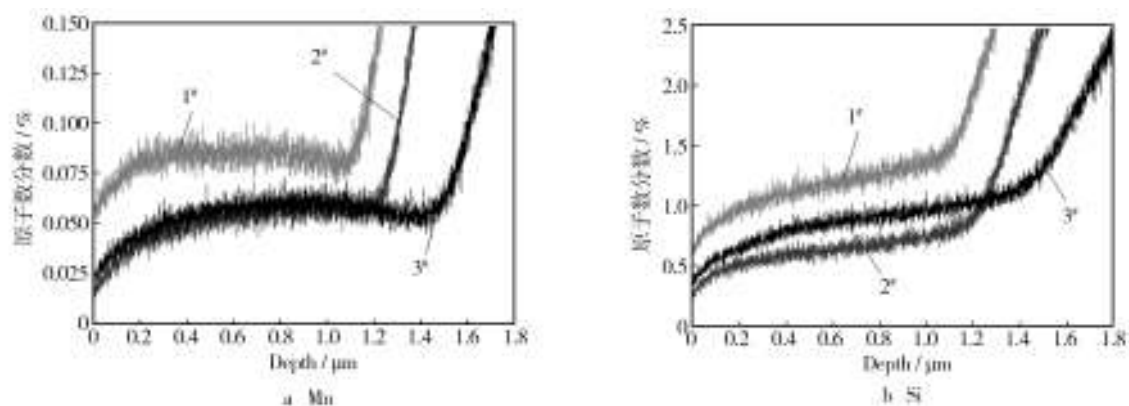


图 2 不同工艺化学氧化膜中 Mn、Si 的含量(GDS 谱)
Fig. 2 GDS of Mn and Si in oxidizing films of different chemical oxidation process

2.2 微观形貌分析

60Si2Mn 化学氧化膜的表面微观形貌采用 SEM 测定,结果如图 3 所示。从微观形貌可见,化学氧化膜层为微裂纹结构,这可能是由于高温下生成的 Fe₃O₄ 膜与基体的热膨胀系数不同,且韧性较差,在冷却后易发生开裂。表面膜层存在的微裂纹会影响膜

层的防护能力,为此在化学氧化后通常需进行后处理,如浸油,以封闭微裂纹达到增强膜层防护的目的。此外,1#试样和 2#试样表面平整致密,对应外观表现为富有光泽;而 3#试样表面则明显粗糙、疏松,由于光的吸收散射,对应外观表现为无光泽,且为纯黑色。此外 3#试样微观粗糙的表面也验证了成分分析中高氧含量的原因。

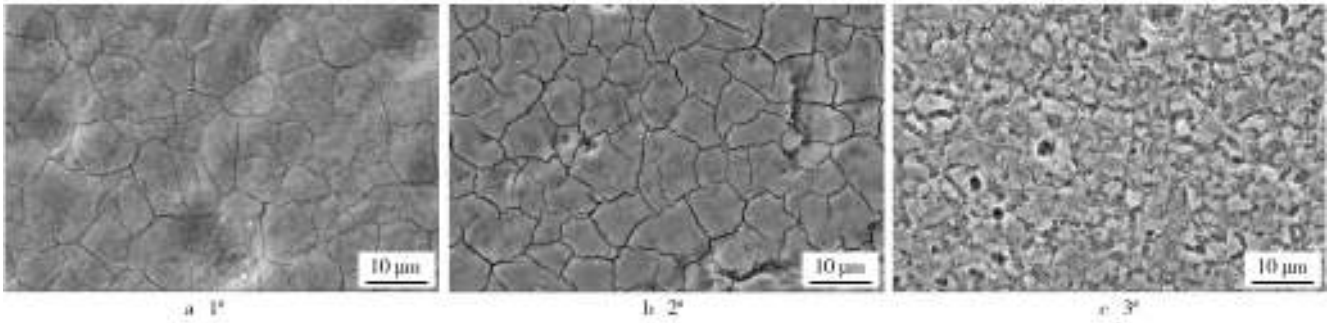
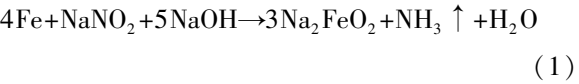


图 3 不同工艺参数 60Si2Mn 化学氧化膜的 SEM 微观形貌
Fig. 3 SEM morphology of the 60Si2Mn chemical oxidizing films prepared using different process parameters

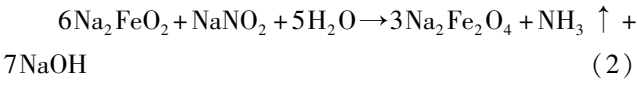
2.3 形成机理分析

普通钢铁化学氧化的原理^[15]如下。

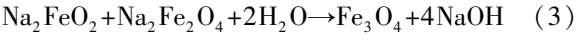
表面金属的溶解:



亚铁酸钠被氧化成铁酸钠:



氧化物自饱和溶液中结晶析出沉积表面:



如上可见,黑色的 Fe₃O₄ 是构成了化学氧化膜层的主要成分,所以普通钢铁化学氧化膜层为蓝黑色。

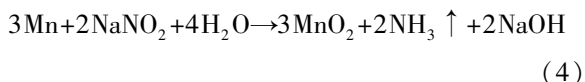
60Si2Mn 合金钢在化学氧化时,由于 Si 和 Mn 质量分数较高,分别为 1.60% ~ 2.00% 和 0.60% ~ 0.90%,导致氧化反应的微电池组成及微电池的强弱有别于普通钢铁,表面氧化机理发生了一定变化。

由于 Mn、Si 比 Fe 的氧化还原电极电位更负,达到-1.47 V 和-1.697 V,因此 60Si2Mn 合金钢在碱性溶液中就构成了微电池,Mn、Si 为阳极,Fe 为阴极,一定程度上抑制了 Fe 的氧化,降低了化学氧化膜层的生长速率。相同化学氧化条件下,60Si2Mn 生成的化学氧化膜厚度要比普通钢化学氧化膜更薄。因此,为了增加化学氧化膜的厚度,需通过提高化学氧化时氧化反应所需的热能或化学能,如提高化学氧化温度,高于普通钢化学氧化的温度,以进一步增加化学氧化膜的生长速率。图 1 所示化学氧化膜厚度与温度的

关系说明了这一点。

此外,由于 Mn 和 Si 要优先于 Fe 被氧化,最后结果是 Mn、Si 氧化更完全。但毕竟合金元素含量远少于 Fe,通过提高化学氧化温度,促使更多 Fe 发生氧化反应,使化学氧化膜内含有相对更多的 Fe_3O_4 ,进而相对降低了合金氧化物的含量,图 2 所示的合金成分含量随温度的变化验证了这一点。

Mn 在碱性溶液中氧化首先生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$,但 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 极其不稳定,很容易氧化为 MnO_2 ,总的反应方程式为:



化学氧化膜中含有的 MnO_2 为棕色,导致 60Si2Mn 化学氧化膜色泽偏向红色。而红色的深浅则主要由化学氧化膜厚度导致的表面反射光干涉差异、化学氧化膜中 MnO_2 及浅色 SiO_2 的相对含量共同决定。通过如上的 60Si2Mn 化学氧化机理分析及化学氧化膜成分测试的结果,可以看出,较低化学氧化温度生成的化学氧化膜具有较薄的厚度,且所含浅色成分 MnO_2 、 SiO_2 的含量相对更高,因此导致了化学氧化膜颜色为棕红色。通过控制化学氧化工艺条件,提高化学氧化温度,促进 Fe 的氧化,可获得较厚的化学氧化膜层,并使黑色的 Fe_3O_4 在膜层中相对含量增加, MnO_2 、 SiO_2 含量相对减少(如图 2 所示),使得化学氧化膜层表现为合格的黑褐色。但若化学氧化温度提高过高,氧化反应速度过快,生成的化学氧化膜结构疏松,导致光的散射吸收,表现为如表 2 所述的无光泽黑色,这样的化学氧化膜强度很低、结合力差,且疏松的结构导致耐蚀性差。

2.4 工艺优化

通过 60Si2Mn 化学氧化机理的分析结果,结合试验验证,提出的 60Si2Mn 化学氧化工艺改进措施就是进一步精确控制槽液化学氧化温度范围、延长化学氧化时间等,在确保化学氧化膜层足够厚度及更高 Fe_3O_4 含量的同时,避免发生化学氧化膜疏松等缺陷。相对原先较大的化学氧化温度控制范围,改进采用高于普通钢化学氧化的温度,或者采用更长的氧化时间,可有效保证 60Si2Mn 化学氧化膜的厚度和更高的 Fe_3O_4 含量;通过高精度控制温度范围,限制化学氧化温控范围在 $(142 \pm 1)^\circ\text{C}$,保证了化学氧化膜厚度和成分含量的稳定性,也就保证了化学氧化膜颜色的稳定性。但考虑到生产效率的问题,更多地对氧化温度进

行控制。生产结果表明,在采取如上改进的工艺措施后,60Si2Mn 材料的零件批量化学氧化生产,化学氧化膜层颜色可以稳定保持为黑褐色,且色泽光亮。

3 结论

针对 60Si2Mn 合金钢的化学氧化膜颜色差异问题,通过辉光放电光谱成分分析,结合对 60Si2Mn 化学氧化机理的分析,分析了颜色差异的本质,即:不同化学氧化温度导致的化学氧化膜厚度差异,合金成分 Si、Mn 的氧化物含量差异结合作用导致了 60Si2Mn 化学氧化膜颜色的差异。在分析结果及化学氧化机理分析的基础上,给出了针对性的化学氧化工艺改进措施,相对普通钢,将化学氧化温控范围在 $(142 \pm 1)^\circ\text{C}$,保证化学氧化膜厚度及 Fe_3O_4 含量的稳定,进而有效确保了氧化膜的颜色一致性。

参考文献

- [1] 文斯雄. 浅谈提高钢铁零件发兰膜耐蚀性的措施[J]. 腐蚀与防护, 2010, 21(4): 171—172.
WEN Si-xiong. Measures for Improving Corrosion Resistance of Blueing Film on Steel Component[J]. Corrosion & Protection, 2010, 21(4): 171—172.
- [2] 向兴海. 钢铁表面发黑处理探讨与实践[J]. 涂装与电镀, 2010, 4: 40—42.
XIANG Xing-hai. The Approach and Practice of Alkaline Oxidizing Treatment for Steel Surface[J]. Painting & Electroplating, 2010, 4: 40—42.
- [3] 何成利, 戎国灿. 钢铁件碱性化学氧化工艺的改进[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(6): 30—32.
HE Cheng-li, RONG Guo-can. Improvement on Alkaline Chemical Oxidation Technology of Steel Parts[J]. Plating and Finishing, 2012, 34(6): 30—32.
- [4] ZHU H L. A New Hydrothermal Chemical Oxidizing Technology for Fe_3O_4 Coatings of Carbon Steel[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 5905—5909.
- [5] ZHU H L. Hydrothermal Growth and Characterization of Magnetite Thin Film[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 5870—5874.
- [6] 汤文明, 曹亚伟, 郑治祥, 等. 钢铁发黑机理的探讨[J]. 表面技术, 1995, 24(2): 18—20.
TANG Wen-ming, CAO Ya-wei, ZHENG Zhi-xiang, et al. Discuss about the Blackening Mechanism of Steel[J]. Surface Technology, 1995, 24(2): 18—20.
- [7] 吴志勇, 李雪源, 高福全. 60Si2Mn 合金钢化学氧化泛红

- 的分析研究[J]. 涂料涂装与电镀, 2005, 3(4): 39—41.
- WU Zhi-yong, LI Xue-yuan, GAO Fu-quan. The Analysis of Chemical Oxidating on Alloy Steel (60Si2Mn) [J]. Coatings Painting & Electroplating, 2005, 3(4): 39—41.
- [8] PISONERO J, FERNANDEZ B, PEREIRO R, et al. Glow-discharge Spectrometry for Direct Analysis of Thin and Ultra-thin Solid Films [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(1): 11—18.
- [9] HOFFMANN V, DORKA R, WILKEN L, et al. Present Possibilities of Thin-layer Analysis by GDOES [J]. Surface and Interface Analysis, 2003, 35: 575—582.
- [10] SHINIZU K, HABAZAKI H, SKELDON P, et al. Gdoes Depth Profiling Analysis of the Air-formed Oxide Film on a Sputter-deposited Type 304 Stainless Steel [J]. Surface and Interface Analysis, 2000, 29: 743—746.
- [11] ANGELI J, BENGTSON A, BOGAERTS A, et al. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: Moving Towards Reliable Thin Film Analysis: A Short Review [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 670—679.
- [12] PAYLING R, JONES D G, BENGTSON A. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry [M]. New York: Wiley, 1997.
- [13] BOGAERTS A, GIJBELS R. Fundamental Aspects and Applications of Glow Discharge Spectrometric Techniques [J]. Spectrochimica Acta Part B, 1998, 53: 1—42.
- [14] 余兴. 辉光放电光谱法在深度分析上的应用现状 [J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 53—60.
- YU xing. Current Status for the Applications of Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES) in Depth Profiling Analysis [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(1): 53—60.
- [15] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- ZHANG Yun-cheng, HU Ru-nan, XIANG Rong. Handbook of Electroplating [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
-
- (上接第 192 页)
- ZHENG Rui-ting. Improvement of Electroplating of Iron Castings [J]. Electroplating and Finishing, 2004, 2(2): 56—58.
- [3] 邓文英. 金属工艺学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- DENG Wen-ying. Technology of Metals [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000.
- [4] 李超群, 李新海, 王志新. 柠檬酸盐溶液电镀镍 [J]. 功能材料, 2010, 41(5): 903—905.
- LI Chao-qun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xin. Electroless Plating of Citric Acid Solution [J]. Function Materials, 2010, 41(5): 903—905.
- [5] 王胜民, 何明奕, 赵晓军. 铸铁五金件的机械镀锌 [J]. 功能材料, 2007, 38(1): 151—154.
- WANG Sheng-min, HE Ming-yi, ZHAO Xiao-jun. Mechanical Zinc Plating of Cast Iron Hardware [J]. Function Materials, 2007, 38(1): 151—154.
- [6] 王兆伦, 杨宇翔, 陈娅如. 有机多磷酸盐电镀锌-镍合金的研究 [J]. 功能材料, 2005, 36(8): 1294—1299.
- WANG Zhao-lun, YANG Yu-xiang, CHEN Ya-ru. A Study on Electroplating of Zinc Nickel with HEDP [J]. Function Materials, 2005, 36(8): 1294—1299.
- [7] BARBOSA L L, CARLOS I A. Development of a Novel Alkaline zinc-iron Plating Bath Containing Sorbitol and the Chemical Physical and Morphological Characterization of the Zn-Fe Films [J]. Applied Surface Science, 2006, 201(11): 1695—1702.
- [8] ELHAJJAMI A, GIGANDET M P, De PETRIS-WERY M. Hydrogen Permeation Inhibition by Zinc-nickel Alloy Plating on Steel XC68 [J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 1654—1659.
- [9] KAVITHA B, SANTHOSH P, RENUKADEVI M. Role of Organic Additives on Zinc Plating [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3438—3441.
- [10] SHIBLI S M A, JABEERA B, ANUPAMA R I. Incorporation of Nano Zinc Oxide for Improvement of Electroless Nickel Plating [J]. Applied Surface Science, 2006, 153: 1644—1647.
- [11] 郑凯, 韩玉华, 胡晓辉. 铸钢件表面镀锌层的质量评价 [J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 8—10.
- ZHENG Kai, HAN Yu-hua, HU Xiao-hui. Quality Evaluation of Galvanization Layer on Cast Steel Surface [J]. Plating and Finishing, 2011, 33(11): 8—10.
- [12] 高美兰, 白树全, 李鑫. 采煤机焊接齿轮轴热处理工艺研究 [J]. 新技术新工艺, 2011(11): 48—49.
- GAO Mei-lan, BAI Shu-quan, LI Xin. Research on Welding Gear Heat Treatment Process of Coal Mining Machine [J]. New Technology & New process, 2011(11): 48—49.
- [13] 高美兰. 调高齿条热处理变形的分析与控制 [J]. 新技术新工艺, 2001(12): 26—27.
- GAO Mei-lan. The Analysis and Control of Heat Treating Distortion on Rack of Regulating Height [J]. New Technology & New Process, 2001(12): 26—27.
- [14] ZHOU Y. New Technology of Electrophoresis [M]. Beijing: The Geological Publishing House, 2004.
- [15] LIANG Jun, HU Li-tian, HAO Jing-cheng. Improvement of Corrosion Properties Microarc Oxidation Coating on Magnesium Alloy by Optimizing Current Density Parameters [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16): 6939.