

镀锌黑钝化工艺研究

北京市电镀总厂研究室

《镀锌黑钝化工艺研究》

一、前 言

锌是钢铁基体上很好的阳极性镀层，在工业生产中得到了广泛的应用。但由于锌层易生成白色腐蚀产物，因而镀锌后要进行钝化，在锌层表面生成致密的钝化膜，提高了锌层的抗蚀性，同时也改善了镀锌层的外观。

工业上广泛采用的是铬酸盐彩色钝化和白钝化。但是由于装饰性和功能性应用方面的要求，也发展了能获得其它颜色的膜钝化工艺，以及钝化膜染色工艺。

黑色钝化膜由于特殊的光学性质和装饰效果，在仪表、光学和电子工业中得到了重要的应用。近来，国内外对镀锌层的黑色钝化工艺进行了不少的研究工作，发展得比较快。

镀锌层黑钝化早期采用的是钼酸铵的氨性溶液〔1〕，但需加热，氨的刺激气味很大，处理时间又相当长，七十年代起研究的重点是银盐和铜盐黑钝化法。

银盐作黑钝化着色剂从 1945 年就有过报导〔2〕〔3〕，但由于溶液不稳定，未能推广。70 年代起，由于工业生产的需要银盐黑钝化工艺又有了新的改进。英国与日本都有过这方面的报导〔4〕〔5〕〔6〕〔7〕，叙述了钝化液组成、钝化膜抗蚀性及结构等。改进后的银盐黑钝化工艺得到了迅速的推广应用。铜盐黑钝化是新发展起来的一种工艺，苏联人 U. GROZOVSKY 等首先于 1973 年提出了铜盐作着色剂的黑钝化工艺〔8〕，此后，V. G. ROZOSKY 等人又在 1976 年发表了论文，“镀锌钝化膜结构的研究”〔9〕，1980，1981 年他们又先

后发表了“钝化液各组分对镀锌黑钝化层抗蚀性的作用”〔10〕和“锌上黑色钝化膜的抗钝性”〔11〕等论文，阐述了黑钝化液各组分对黑度与抗钝性的影响。从资料来看，他们还在继续进行此项研究工作。

过去，镀锌黑钝化在我国应用不广，只有少数单位使用钼酸铵的氨性溶液，近二、三年来才开展了这方面的研究工作。武汉材料保护所研究银盐黑钝化工艺获得成功并已用于工业生产。

我们在初步对比各种黑钝化工艺的基础上，〔见附录〕着重研究了铜盐黑钝化工艺。我们重复了V. G. ROZOVSKY 等人的工作，发现按该专利报导的工艺去作，得到的钝化膜黑中夹有军绿色，从他们发表的文章来看，他们也一直在研究各组分浓度的变化，以提高黑度。

我们仔细研究了V. G. Rozovsky 等人关于影响黑度的因素的实验结果及分析讨论，经过反复的试验摸索，找到了钝化膜带军绿色的原因是 Cr^{6+} 浓度过高。我们的实验结果表明，当 Cr^{6+} 浓度超过 0.3M 时，无论如何增加 Cu^{2+} 的含量，钝化膜总是呈军绿色。因此，我们降低了 Cr^{6+} 的浓度，提高了 Cu^{2+} 和 HCOO^- 的含量，从而找到了比较理想的黑钝化条件，并采取钝化后含铬清洗工序，提高了钝化膜的抗蚀性。

下面将报导我们关于镀锌层铜盐黑钝化的研究工作和黑钝化工艺。用这种工艺能在2分钟左右的时间内在锌上得到纯黑色的、平滑的、致密的钝化膜，钝化膜的耐磨性优于彩色钝化膜，特别适合于光学、仪器、电子工业上要求乌光表面的装饰要求，经铬酸液清洗后抗蚀性能满足在良好和一般条件下的使用要求，若采用清漆罩

光，则可以获得不同亮度的表面，并提高了抗蚀和耐磨性。

二、铜盐黑钝化液组成和溶液配制方法

1、溶液的组成与工艺条件：

组 份	控制浓度 (克/升)	最佳条件 (克/升)
硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	30~50	40
铬酐 (CrO_3)	15 ~ 30	22
甲酸钠 ($\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	20 ~ 30	25
醋酸 (96% $\rho=1.049$)	70~120ml/l	100ml/l
PH 值	2 ~ 3	
钝化时间 (分)	2 ~ 3	
搅拌方式	移动搅拌 20次/分、行程 5~10cm/次	

2、溶液的配制

在容器中放入 3/4 体积的蒸馏水。在不断搅拌下，依次加入计算量的硫酸铜，铬酐、甲酸钠（或甲酸）和醋酸，加水至规定体积，搅拌均匀。用 10% 硫酸或 10N NaOH 溶液调 PH 值至 2~3，溶液搅拌均匀后，用镀锌件检验钝化效果，调整各组分浓度，至黑色均匀，结合力好，即可投入生产。

3、黑钝化工艺过程：

镀锌（不少于 3~10 μm ）→清洗→出光（1~2% HNO_3 ）（2~3 秒）→清洗→二次清洗→1% 铬酐溶液浸渍（1~2 秒）→清洗→热风快速吹干〔注〕（ $< 60^\circ\text{C}$ ）→检验（以外观黑色均匀，无疏松粉末状，结合力好即为合格）→根据用户要求罩丙烯酸清漆

→成品包装。^(注)若无吹风机,也可用离心机甩干。

三、钝化液各组分的作用及其对黑钝化的影响

1、着色剂:

本工艺黑色着色剂采用硫酸铜(以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入),实验表明,它对黑钝化层影响很大。我们在控制钝化液其它成份为配方中最佳浓度时,改变硫酸铜的加入量,由 20g/l 至 30g/l 钝化层由黄绿转为黑色,但超过 50g/l 时,膜便呈疏松粉末状容易脱落,一般控制在 $30\sim 50\text{g/l}$,最佳浓度为 40g/l 。

由对钝化膜形成机理的研究^[11],很好地解释了这一现象:
 Cu^{2+} 浓度低时,膜中 Cu 含量减少, $\text{Cr}:\text{Cu}$ 比例高,铬酐多,因而出现黄绿色;但溶液中 Cu^{2+} 过高时,会使氧化铜颗粒增多,而呈现疏松粉末状,膜中 $\text{Cr}:\text{Cu}$ 比例过低,结合力下降。故必须使 Cu^{2+} 控制在一定范围内。

2、氧化剂:

铜盐黑钝化膜是由于生成了铜的氧化膜^[11] (Cu_2O),因而钝化液中必须有氧化剂。本工艺采用铬酐 (CrO_3) 作氧化剂。

铬酐的含量对钝化层的黑度也有很大影响。我们在实验中保持钝化液其它组份在最佳浓度,改变铬酐的含量看到:含量低时,钝化层为灰褐色,至铬酐达到 15g/l 时钝化层转为黑色,超过 30g/l 呈现军绿色。因此宜控制在 $15\sim 30\text{g/l}$,最佳为 22g/l 。

铬酐不仅起氧化作用,而且钝化液中保持一定浓度 CrO_3 含量,有助于提高钝化膜的抗蚀性以及钝化膜与基体的结合力。

3、甲酸根

甲酸根是钝化过程中的活化剂,由于它对钝层的活化作用而加速

了膜的形成过程，促使得得到较厚的膜。因此虽然研究工作表明〔1〕，钝化液中甲酸根的浓度不能改变钝化膜中Cr:Cu的比例，然而随着 HCOO^- 浓度的增加，钝化膜厚度也增加，所以膜的黑度也提高。

我们通过改变甲酸根的浓度，在实验中也得知甲酸根对提高黑度的作用：当甲酸钠($\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)浓度为15克/升时钝化膜黑色夹杂军绿，随着甲酸钠的增加，黑色加深，在20~30g/l之间钝化膜黑色均匀。结合力好，进一步增加甲酸钠至35克/升，钝化膜开始发花，结合力下降。甲酸钠的浓度一般控制在20~30g/l，最好为25克/升。

4、醋酸

醋酸在钝化液中不仅起到了提供与稳定氢离子浓度的作用，而且也能影响钝化膜的黑色及光泽。我们也做了改变醋酸浓度的实验，其结果为：当醋酸浓度低于70ml/l时，钝化膜发黄，从70ml/l起钝化膜由黄绿转黑，高于130ml/l又呈现黄褐色，因此宜将醋酸浓度控制在70~120ml/l，最佳为100ml/l。

5、硫酸根

钝化液中随着硫酸铜的加入，硫酸根的浓度也在0.1~0.2M范围内。为了检验硫酸根离子的作用，我们采取加入氧化铜控制 Cu^{2+} 在0.15M，其余组份浓度均控制在配方中最佳条件，用加入 Na_2SO_4 的多少来调硫酸根的浓度。我们发现，随着 SO_4^{2-} 浓度的增大，钝化膜由军绿转成黑色，当 SO_4^{2-} 浓度在0.1~0.2M范围内钝化膜黑色均匀，至0.25M钝化膜便有粉末状脱落，结合力差。

SO_4^{2-} 浓度的增加有助于钝化膜中铜含量的增加，因而颜色变深，钝化膜的黑色程度是随 SO_4^{2-} 浓度的增加也增加的，ROZOVSKI

—KY在他们的实验中得出结论^[11]，随着 SO_4^{2-} 浓度由0.1增加到0.3M，钝化膜中Cu的含量由0.25%增加到1.5%，而钝化膜的厚度都没有什么变化。相反， SO_4^{2-} 浓度过高时，反而会因为 SO_4^{2-} 与钝化膜形成硫酸盐而溶解，引起钝化膜脱落，结合力下降。

6、PH值

PH值高于3.5时溶液不稳定，且钝化层发黄，PH值低于2，会造成钝化膜变薄出现灰褐色，甚至钝化膜脱落。一般宜控制在2~3。由于溶液中有醋酸和甲酸钠，钝化过程中PH值变化不大。

7、移动方式

钝化时需采用平移方式活动工作，移动次数为20次/分，移动距离5~10cm/次。若是激烈搅拌，由于冲击作用会使钝化膜件发花不均匀。静止钝化，易使钝化膜疏松，结合力下降。

8、钝化时间

钝化时间短，钝化膜薄，呈彩虹色发花，钝化时间增加，钝化膜厚度增加，黑度提高，但时间过长又会使钝化膜部分溶解，使结合力下降，呈疏松状。钝化时间以2~3分钟为宜，冲洗前应在空中停留15秒左右为好。

9、铬液封闭

用1g/l铬液浸渍封闭，可提高钝化工件的抗蚀性，防止出现水渍污。

10、干燥

黑钝化层清洗后用热风快速吹干（不超过60℃）干燥时间过长，温度高于60℃均会发黄发花。若无热风干燥设备，也可用离心机甩

干,但要注意工件的摆放,切勿碰到钝化层。因为黑钝化膜在湿润状态下是很软的,易破坏,划伤。

1 1、罩清漆

经盐雾试验证明,正常的黑钝化膜在未罩清漆前能达到ASTMB201-68中规定的要求,即5% NaCl中性盐雾试验48小时不出现白腐蚀点,可以在良好或一般条件下使用。

罩清漆则可以进一步提高抗蚀性和耐磨性,喷不同的清漆可以改变表面的亮度,以满足不同的需要,罩丙烯酸清漆后钝化膜可以通过96小时中性盐雾试验。

1 2、杂质对钝化的影响

钝化液中不可混入铜、铁、铅等有害金属杂质,它们的混入容易使黑色钝化膜呈彩虹色或发花,影响钝化膜外观,甚至使其结合力下降。我们试验了 Cd^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ,等杂质对钝化的影响,其允许含量如下:

$$\text{Cd}^{2+} < 0.2 \text{ 克/升}$$

$$\text{Fe}^{2+} < 1 \quad "$$

$$\text{Pb}^{2+} < 0.2 \quad "$$

$$\text{Ni}^{2+} < 0.2 \quad "$$

四、黑钝化膜的物理性能和钝化液的稳定性

1、黑钝化膜物理性能的测试

(1)外观:目测。与标准黑色染料样板为准,黑色调,表面光滑,有光泽。用白色滤纸擦试,不掉黑色,结合力好。

(2)耐磨性

按美国ASTMB201-68标准。用手将软橡皮以一定的力(约

0.7Kg/cm²) 在钝化膜上来回摩擦 2~3 秒, 行程 50 mm, 钝化膜无脱落破损。

我们又以一定重量 (100 克砝码) 物体包裸绸布, 在钝化膜上来回摩擦 15 秒, 黑钝化膜不脱落; 罩清漆后, 来回摩擦 1000 次, 漆膜不脱落起皮。

(3) 结合力

(i) 用胶带粘结法: 将钝化后的试后用小刀划成 50 个小方格, (每个方格为 1cm×1cm) 然后用粘带粘紧, 用力拔去, 钝化膜无脱落, 起皮。

(ii) 按 SJ1282-77 标准测定镀层结合力的方法, 将镀锌钝化试片反复折 90°, 至断裂。镀层与钝化膜均无脱落起皮。

(4) 抗蚀性

用 5% NaCl 溶液进行中性盐雾试验, 48 小时合格, 无白锈斑点, 符合美国标准 ASTM B201-68 标准中对镀锌黑色钝化层的抗蚀性要求。

罩清漆后, 中性盐雾试验 96 小时仍合格, 无白锈斑点。

(5) 耐晒性 (抗变色性)

将镀锌钝化后试片与铝染黑色试片同时置于室外阳光下暴晒。从 82 年 7 月 9 日~10 月 9 日三个月, 镀锌钝化试片不变色; 铝染色三天后便褪去黑色成褐棕色。

(6) 应力

用 LDY-II 螺旋应力测试仪测试。先将螺旋管于应力测试仪上调零点, 然后镀锌, 于螺旋应力计测得偏转角为 +13°; 将镀锌后螺旋管于钝化液中钝化 2~3 分, 再测得其偏移角为反向扭转 -6°。

(7)钝化膜结构

由北京矿冶研究院用扫描电镜测得膜中元素的重量比为：

元素 (ELEM)	元素在膜中重量比 (ELEM, W%)
O	1.3
Cr	38
Cu	3.4
Zn	57.3

(8)黑色钝化膜吸收率和法向幅射率的测定

进行吸收率的测定，以评价黑色钝化膜的黑度，并与其它黑色涂层作比较，同时可为黑色钝化膜的应用开辟途径。

吸收率的大小可以表示黑体的黑度，吸收率越大，黑度越高。由所测结果可知，本工艺铜盐黑钝化膜的黑度是比较高的。

此两项性能由中国科学院电工研究所测定。结果如下表：

黑钝化膜与其它黑色涂层吸收率，法向幅射率测定结果

试样名称	吸 收 率 α		幅射率 Σn
	以氧化铜为基准 ($\alpha=0.88$)	以硝基黑漆为基准 ($\alpha=0.94$)	
铜盐黑钝化 * 1	0.96	0.93	0.58
银盐黑钝化 * 2	0.94	0.91	0.23
镀锌层染黑 * 3	0.77~0.82		0.85
电镀黑铬	0.91~0.98		0.06~0.12
电镀黑镍	0.92~0.96		0.08~0.15

续上表

硫化铜	0.95	0.89
黑板漆	0.94	0.91

* 1 以测得四片试样的结果取平均值。

* 2 以测得四片试样的结果取平均值。

* 3 从镀锌层染黑~黑板漆所引的值均摘自“武汉村保所”镀锌黑钝化工艺研究”报告。

* 4 吸收率 用 GM-140 积分球仪测定；法向辐射率 ε_n 用法向辐射率测量仪测定。

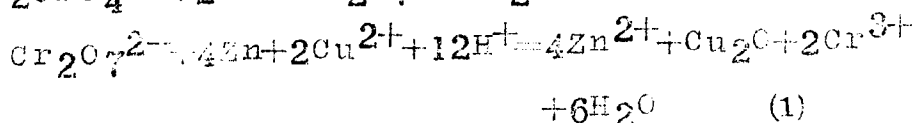
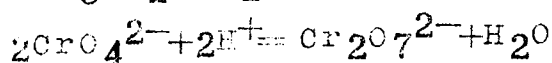
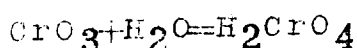
2、钝化液的稳定性

铜盐钝化液较稳定，实验中原配 5 升溶液一直连续使用未出现沉淀、混浊颜色发黄等。作消耗实验测得，钝化 $60 \text{ dm}^2/\text{l}$ 后， Cu^{2+} 降低 0.01M ， Cr^{6+} 降低 0.02M ，PH 值由 2.5 升至 3.14（由 PH 计玻璃电极测定）。按配方浓度补加溶液后一直继续使用。

在本厂小件车间配制 500 升钝化液，经几批收音网中试。证实溶液性能可靠。现已钝化 $5 \text{ 万 dm}^2/500 \text{ 升}$ 。按带出液耗损，补加了 30 升新鲜液，溶液仍性能良好。

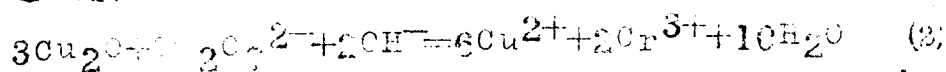
五、黑钝化膜的形成机理

对以铜盐为着色剂的黑钝化机理的研究，以苏联为多，〔9〕〔10〕〔11〕，ROZOVSKY 等人用电子显微镜和显微分析扫描仪研究了黑色钝化膜，他们在分析电子衍射图的基础上得出结论：“不管钝化膜中铜的含量多少，铜在膜中总是以 Cu_2O 的形式出现。”其钝化膜形成过程可推断如下：



由于上述反应，镀锌层表面附近的溶液的PH值会上升，从而使铬的化合物也沉积在膜中。而反应(1)生成的 Cu_2O 颗粒是夹杂在铬盐的膜里。ROZOVSKY 等人指出 [11]，黑色钝化膜的黑度及结合力取决于膜层中Cr与Cu的比例，然而黑钝化膜确实是以锌和铬为主要成份。我们对所得到的黑钝化膜分析结果也证明了Cr和Zn是钝化膜的主要成份，(Cr 38%，Zn 57.3%)，钝化膜中也确实含有一定量的铜(3%)。

随着钝化时间的增加，黑钝化膜变厚，但不能过长，因为 Cu^{2+} 又会进入钝化液中，其反应是：



只有钝化膜中铜的百分含量达一定值时，钝化膜才结合最牢。[11]

既然钝化膜中铜的微粒主要是以 Cu_2O (红色)存在，又为何能显示黑色呢？参照其它氧化膜颜色与结构关系的叙述 [16]，可以解释如下：钝化膜厚度增大时，产生反射光的干扰色序(如图所示)。

当膜增长到一定厚度

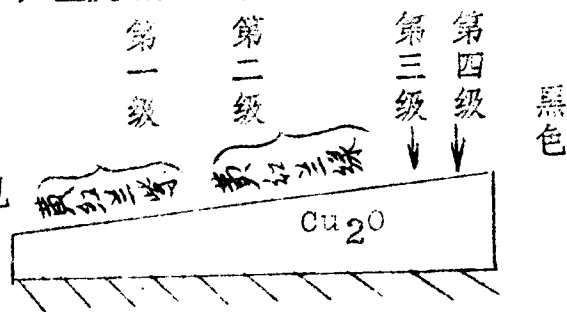
时，在这一膜的外面

出现了氧化铜的黑点，不可见

因此各种颜色都被这

黑色烟霞的外表所破

坏了，而呈现黑色。



六、镀锌黑钝化的常见故障及排除方法

病特征	产生原因	消除方法
1) 钝化件呈军绿	(1) Cu^{2+} 含量偏低 (2) HCOO^- 含量偏低 (3) 清洗时间过长, 干燥时间过长	(1) 相应加入硫酸铜调整 (2) 加入甲酸钠调整 (3) 缩短清洗和干燥时间
2) 钝化件局部发黄、发花	(1) 镀锌不均, 造成钝化膜厚度不均 (2) HCOO^- 偏低 (3) 乙酸偏低 (4) 清洗不净, 干燥时间过长, 温度过高。	(1) 检查镀锌效果 (2) 补加甲酸钠 (3) 补加乙酸 (4) 控制干燥时间及温度, 加强清洗效果
3) 钝化件呈黑色粉末状, 结合力不好	(1) 铬酐偏低 (2) HCOO^- 过高	(1) 补加铬酐 (2) 补加铬酐调 HCOO^- / Cr^{6+} 比例
4) 钝化件呈彩虹发花	(1) 钝化时间短 (2) 杂质重金属离子干扰	(1) 调整钝化时间 (2) 过滤除去杂质, 补加一定新鲜钝液。若仍无效, 则不能再用, 需另换新液。

七、小结

(1) 我们在苏联专刊 681114 的基础上研制得到铜盐黑钝化工艺。克服了钝化膜带军绿色的毛病。钝化液性能稳定, 组成简单, 易于控

制，成本低，不使用贵金属，原料价廉易得。

(2)本工艺得到的钝化膜，黑度高，颜色均匀，耐磨性好，耐晒度高，抗钝力符合ASTME201-68的要求。

(3)本工艺得到的钝化膜平滑、有光泽，亮度低于银盐黑钝化，特别适合于仪表、光学、电子工业要求乌光效果的表盘及另部件。

(4)本工艺得到的黑色钝化膜用不同清漆罩光，可得到不同的反光率，以满足各种轻工业及日用五金制品的装饰性需求，同时又具有高抗蚀力与耐磨性。

(5)本工艺得到的黑色钝化膜其亮度低于银盐黑钝化，若要求亮度高，则必须罩清漆。由盐雾试验结果来看，若将黑钝化膜用于恶劣条件，还有待进一步研试提高。

(6)本工艺已在生产中使用，至今生产了5万 dm^2 的收录机音网，情况正常，效果与实验结果相符，证明了工艺的可靠性和稳定性。

本工艺承蒙曾华梁、张允诚同志直接指导，并得到检验科、小件镀锌组的密切配合分析、检测与中试生产，在此深表感谢。

附录:

不同黑化法在镀锌上的作用

种类	工艺条件	实验结果
化学浸渍	$KClO_3$ 6g/l $CuSO_4$ 35~40g/l $t=30$ 秒~60秒	黑色疏松粉末状氧化层
	$Cu(NO_3)_2$ 6.25g/l NH_4Cl_2 " $CuCl_2$ " HCl 6 ml/l	同上
	*钼酸铵 [1] 30 g/l 氨水 26ml/l $t=5\sim6$ 分	灰褐色→灰黑色
	钼酸铵 50g/l 硫酸 50ml/l $t=2\sim3$ 分	兰黑色, 疏松状
	* $AgNO_3$ [5] 0.5g/l CrO_3 20 " $NaHSO_4$ 20 " NaH_2PO_4 3 " $PH<1$ $t=30$ 秒	黑色, 有光泽的钝化膜, 结合力好。 但钝化液不稳定, 有时出现白斑块钝化层, 溶液使用一段后便有沉淀析出变混浊。

续上表

	* CrO_3 5g/l Na_2CrO_4 40g/l H_2SO_4 5ml/l $\text{AgNO}_3(0.1\text{M})$ 15g/l CuSO_4 10g/l H_3PO_4 5ml/l $t=3\sim 4$分 (* 日本专刊昭 46~24524)	灰黑色, 钝化液稳定性差
	* Cr^{6+} [3] 15.6~26.0g/l HCOO^- 15.9~24.8 " SO_4^{2-} 6.0~14.0 " Cu^{2+} 5.0~10.0 " CH_3COOH^- 70~120ml/l $\text{PH}=2\sim 3$ $t=4\sim 6$分	黑色带军绿, 结合力好, 抗蚀性好。 但钝化时间长, 黑度不高。
电解着色	NiSO_4 100g/l ZnSO_4 25 " $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 12 " $D_K=0.2\text{A}/\text{dm}^2$	灰褐色, 疏松状脱落
	ZnO 7.5g/l NaOH 60 " Sb_2O_3 7.5 " .. "	黑色疏松块状脱落

聚乙二醇 0.38g/l

$D=0.05 \sim 4 A/C/m^2$ $t=27C$

参 考 文 献

- [1] "Metal Finishing Guidebook Directory for 1970" P. 548
- [2] J. E. Stareck U. S. Patent 2,483,510(1945)
- [3] J. E. Stareck U. S. Patent 2,524,577(1948)
- [4] 《Corrosion resistant chromate Coating》
Brit. Pat. 1,532,230 (24.11.75)
- [5] 《镀锌黑钝化》 Brit. Pat. GB969456
- [6] "材料保护" 1981年第5期
- [7] 《Corrosion resistant black Coating on Zinc》
Jap. pat. 52/76,237-8(23.12.75)
- [8] 《Solution for production of black passivated Zinc films》
Russ. pat. 68114(10.12.79)
- [9] 《Investigation of the morphology of Chromate films on Zinc》苏联立陶宛科学院出版社 "Studies in electrodeposition of Metals" (235~40), 1976
- [10] 《Effect of chromating Solution composition on the corrosion resistance of black