

金属化学转化膜 实用手册

JINSHU HUAXUE ZHUANHUAMO
SHIYONG SHOUCHE

李鑫庆 欧阳贵 王菊荣 编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

金属化学转化膜实用手册

李鑫庆 欧阳贵 王菊荣 编著



机械工业出版社

本书系统地介绍了各种金属材料的脱脂、除锈、抛光等预处理技术和化学氧化、阳极氧化、钝化、磷化、着色等化学转化膜技术。书中介绍的被处理金属材料包括钢铁、铝及铝合金、镁及镁合金、锌及锌合金、镉及镉合金、铜及铜合金、钛及钛合金、其他金属等，几乎涵盖了所有工业应用的金属材料，特别是作为结构材料的金属材料。本书理论部分深入浅出，简明扼要，篇幅较少；大量的篇幅是介绍实用的技术和配方，配方新颖、实用。本书重点介绍了相关标准中规定的或者正在工业上大规模应用的、传统的化学转化膜技术，也简单介绍了这一领域的一些前瞻的、替代性的技术。

本书可供表面工程技术人员、工人阅读使用，也可供相关专业在校师生及研究人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

金属化学转化膜实用手册/李鑫庆，欧阳贵，王菊荣
编著. —北京：机械工业出版社，2016.1
ISBN 978-7-111-52693-3

I. ①金… II. ①李…②欧…③王… III. ①金属-
化学转化膜-技术手册 IV. ①TG174.4-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 014551 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：陈保华 责任编辑：陈保华

封面设计：马精明 责任校对：李锦莉 刘秀丽

责任印制：乔宇

北京京丰印刷厂印刷

2016 年 3 月第 1 版·第 1 次印刷

148mm×210mm·19 印张·563 千字

标准书号：ISBN 978-7-111-52693-3

定价：76.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线：010-88361066

机工官网：www.cmpbook.com

读者购书热线：010-68326294

机工官博：weibo.com/cmp1952

010-88379203

策划编辑：010-88379734

金书网：www.golden-book.com

封面防伪标均为盗版

教育服务网：www.cmpedu.com

前 言

在 21 世纪信息化产业革命的背景下，金属材料的应用呈爆炸性增长，钢铁已经不再是唯一的金属结构材料。铝合金、镁合金、钛合金等金属材料的应用越来越普及。它们和钢铁相比，密度低，具有比强度高，循环利用更简便的优点。但是它们也有明显的缺点，如化学性质更活泼，硬度较低，在使用环境中容易腐蚀和磨损，现实生活中几乎没有直接应用的例子。表面保护处理对于这些金属材料来说，是极其重要和不可或缺的。

钢铁通常通过电镀惰性金属层获得最佳表面保护，而铝合金、镁合金等金属材料，在大气中表面往往有层氧化膜，电镀金属层在其表面附着力不佳，难以达到最好的保护效果。但是，其表面却很容易获得性能优异的化学转化膜。因此，在铝合金、镁合金等金属材料表面处理技术中，化学转化膜技术比电镀技术更具应用价值。

以前，关于化学转化膜的技术图书较少，有关化学转化膜方面的内容往往以章节的形式出现在有关的金属表面技术、电镀技术、金属加工技术的书籍中，内容分散并且不够全面，读者在查阅过程中，多有不便。2005 年，作者编著出版了《化学转化膜技术与应用》一书。时隔 10 年，作者在《化学转化膜技术与应用》基础上，编写了这本《金属化学转化膜实用手册》。

编写本书的目的就是想给读者提供一本内容全面、实用性强的化学转化膜处理技术手册。内容全面体现在两个方面：一是在被处理金属材料方面，几乎涵盖所有工业应用的金属材料，特别是作为结构材料的金属材料；二是在对化学转化膜处理技术的介绍方面，内容比较全面，不仅介绍了正在工业上大规模应用的、传统的化学转化膜技术，也介绍了这一领域的一些前瞻的、替代性的技术。实用性强是指本书既没有长篇大论的叙述成膜的机理，也不是将各种处理工艺配方不知其所以然地堆积在一起，而是将这两者有机地结合在一起，以讲道理的方式，叙述转化膜的成膜机理，尽量简明扼要，避免引用较深

的专业知识，力求深入浅出，讲清楚工艺配方中各主要成分的作用原理，便于读者学习使用。本书多讲工艺过程、工艺配方，少讲机理；多介绍内容公开的、容易实现的工艺配方，少介绍包含代号产品、专利产品、不容易实现的工艺配方。

本书可供金属表面处理专业厂、金属加工企业表面处理车间的工程技术人员、工人阅读使用，也可供金属表面处理专业的科研人员，在用到化学转化膜技术时参考，还可供高等院校金属加工专业、金属表面处理专业、金属热处理专业、电化学专业的在校师生参考。

本书章节的编排是以被处理金属材料为线索的，这与以处理工艺为线索编排的书籍有所不同，本书这样做的理由是：①化学转化膜处理涉及的被处理金属材料品种较多，不同金属材料的物理、化学性质有较大的差异。这样就导致了相同的处理工艺，对于不同种金属材料而言有着完全不同的内容。如果把这些不同的内容写在一起，读者容易发生混淆、出错。②许多金属加工厂只涉及一种或几种需要化学转化膜处理的金属材料，相关技术人员只要从本书的对应章中就能找出所需的全部内容，而不必在整本书中查找。尽管如此，作者还是建议读者在有空的时候浏览一下全书。

本书的作者都是武汉材料保护研究所从事化学转化膜技术研究的研究员，有长期进行化学转化膜新技术研究开发的工作经历，也有多年为化学转化膜生产一线提供技术服务、为相关技术人员提供技术指导的实际工作经验。书中介绍的许多配方都是作者亲自使用过的，实用性强。

本书的第1章、第2章、第3章、第6章由欧阳贵研究员编写，第4章由李鑫庆研究员编写，第5章、第7章、第8章、第9章由王菊荣研究员编写。全书由李鑫庆研究员统稿、审核。

由于作者的学识水平有限，编写时间仓促，遗漏、错误之处难免，恳请广大读者批评指正；同时，我们负责对书中所有内容进行技术咨询、答疑。我们的联系方式如下：

联系人：李鑫庆；电话：027-83641635；电子邮箱：cbslxq@126.com。

目 录

前言

第 1 章 化学转化膜概述	1
1.1 化学转化膜的定义	1
1.2 化学转化膜的分类与常用处理方法	2
1.3 化学转化膜的防护性能	4
1.4 化学转化膜的应用领域	5
第 2 章 化学转化膜通用预处理	7
2.1 机械预处理	8
2.1.1 砂轮研磨	8
2.1.2 机械抛光	10
2.1.3 喷砂与喷（抛）丸	14
2.1.4 其他机械预处理	18
2.2 化学或电化学脱脂	21
2.2.1 有机溶剂脱脂	22
2.2.2 碱性脱脂	26
2.2.3 酸性脱脂	32
2.2.4 表面活性剂脱脂	35
2.2.5 清洗剂脱脂	39
2.2.6 超声波脱脂	42
2.2.7 电解脱脂	43
2.2.8 金属脱脂质量检测方法	45
第 3 章 钢铁的化学转化膜	46
3.1 钢铁材料简介	46
3.2 钢铁的腐蚀	46
3.2.1 腐蚀的分类	46
3.2.2 大气腐蚀及锈蚀级别	47
3.2.3 表面主要污物的类型及影响	49
3.3 表面预处理	50

3.3.1	脱脂	50
3.3.2	除锈	52
3.3.3	电化学抛光和化学抛光	61
3.4	氧化处理	64
3.4.1	氧化处理机理	65
3.4.2	氧化膜的性质	67
3.4.3	氧化处理工艺	68
3.4.4	氧化处理各种因素的影响	71
3.4.5	氧化膜质量的检验	73
3.4.6	氧化处理常见的问题及对策	73
3.5	常温发黑	74
3.5.1	常温发黑的机理	74
3.5.2	常温发黑剂的组成	76
3.5.3	常温发黑工艺	77
3.5.4	常温发黑的工艺控制	79
3.5.5	常温发黑膜的质量检验	80
3.6	磷化处理	81
3.6.1	磷化的基本原理	81
3.6.2	磷化的基本分类	82
3.6.3	磷化在工业上的应用	84
3.6.4	常用磷化液的基本组成	85
3.6.5	磷化膜的特性	95
3.6.6	磷化处理工艺	105
3.6.7	磷化工艺实施装置	128
3.6.8	磷化处理常见的问题及对策	140
3.6.9	磷化检测方法	141
3.6.10	50 种典型磷化工艺	143
3.7	钝化与着色	159
3.7.1	钝化	159
3.7.2	着色	167
3.8	不锈钢的化学转化膜	171
3.8.1	脱脂	171
3.8.2	酸蚀	172
3.8.3	化学抛光	176

3.8.4	电解抛光	178
3.8.5	钝化	181
3.8.6	着色	185
第4章	铝及铝合金的化学转化膜	194
4.1	铝及铝合金简介	194
4.2	铝及铝合金的分类与牌号	195
4.3	表面预处理	199
4.3.1	腐蚀	200
4.3.2	电解抛光	209
4.3.3	化学抛光	220
4.3.4	中和与出光	234
4.3.5	浸锌	235
4.3.6	水洗	238
4.4	铬酸盐转化膜	239
4.4.1	概述	239
4.4.2	铬酸盐转化膜的分类与耐蚀性	241
4.4.3	铬酸盐法	242
4.4.4	磷酸-铬酸盐法	245
4.5	磷化	249
4.5.1	概述	249
4.5.2	磷化的预处理	250
4.5.3	磷化处理	252
4.6	无六价铬转化膜	256
4.6.1	概述	256
4.6.2	无六价铬转化膜的分类与耐蚀性	257
4.6.3	溶胶-凝胶成膜	257
4.6.4	三价铬转化膜	259
4.6.5	钴盐类转化膜	260
4.6.6	稀土盐类转化膜	262
4.6.7	其他类型无六价铬转化膜	263
4.7	阳极氧化	267
4.7.1	概述	267
4.7.2	阳极氧化机理	267
4.7.3	阳极氧化膜	269

4.7.4	硫酸阳极氧化	283
4.7.5	草酸阳极氧化	302
4.7.6	铬酸阳极氧化	307
4.7.7	硼酸-硫酸阳极氧化和薄膜硫酸阳极氧化	311
4.7.8	瓷质阳极氧化	313
4.7.9	硬质阳极氧化	316
4.7.10	其他阳极氧化工艺	329
4.7.11	阳极氧化电源	332
4.7.12	微弧氧化	336
4.7.13	阳极氧化处理的其他问题	340
4.8	阳极氧化膜的着色	359
4.8.1	概述	359
4.8.2	自然显色法	361
4.8.3	吸附着色法（化学着色法）	369
4.8.4	电解着色法	383
4.9	阳极氧化膜的封闭	419
4.9.1	概述	419
4.9.2	阳极氧化膜封闭的分类及质量要求	420
4.9.3	沸水封闭	423
4.9.4	蒸汽封闭	426
4.9.5	重铬酸盐封闭	428
4.9.6	硅酸盐封闭	429
4.9.7	醋酸镍封闭	430
4.9.8	双重和多重封闭	432
4.9.9	低温封闭	433
4.9.10	其他各种封闭方法	437
4.9.11	封闭“粉霜”的防止	438
第5章	镁及镁合金的化学转化膜	442
5.1	镁及镁合金简介	442
5.2	镁及镁合金的牌号	442
5.3	表面处理的分类和工艺流程	444
5.4	表面预处理	446
5.4.1	有机溶剂脱脂	447
5.4.2	机械清洗	447

5.4.3	碱性溶液清洗	448
5.4.4	化学及电化学抛光	449
5.4.5	酸性溶液腐蚀	450
5.5	铬酸腐蚀处理	454
5.5.1	铬酸腐蚀工艺及注意事项	455
5.5.2	铬酸腐蚀工艺的控制	457
5.5.3	铬酸腐蚀常见的问题及对策	458
5.6	重铬酸盐处理	459
5.6.1	重铬酸盐处理工艺	459
5.6.2	重铬酸盐处理工艺的控制	461
5.6.3	重铬酸盐处理常见的问题及对策	461
5.7	阳极氧化处理	463
5.7.1	阳极氧化处理工艺	463
5.7.2	阳极氧化工艺的控制	464
5.8	铬酸刷涂处理	464
5.8.1	铬酸刷涂处理工艺	464
5.8.2	铬酸刷涂的应用	465
5.9	氟化物阳极氧化处理	465
5.9.1	氟化物阳极氧化处理工艺	466
5.9.2	氟化物阳极氧化后处理	467
5.9.3	表面封闭处理	468
5.9.4	氟化物阳极氧化处理的挂具	469
5.9.5	氟化物阳极氧化处理工艺的控制	469
5.9.6	氟化物阳极氧化处理常见的问题及对策	469
5.10	铬酸盐处理	470
5.10.1	铬酸盐处理工艺	471
5.10.2	铬酸盐处理工艺的控制	472
5.10.3	铬酸盐处理常见的问题及对策	472
5.11	HAE 和 Dow No17 阳极氧化处理	473
5.11.1	HAE 和 Dow No17 阳极氧化的分类	473
5.11.2	HAE 和 Dow No17 阳极氧化工艺	474
5.11.3	槽液的配制与补加	477
5.11.4	阳极氧化表面要求	477
5.11.5	阳极氧化的设备	478

5.11.6 阳极氧化的膜厚与膜重的测定	480
5.11.7 阳极氧化溶液的分析方法	480
5.12 氧化膜的质量检验	487
5.13 无铬转化膜处理工艺	488
5.13.1 磷化处理	488
5.13.2 锰酸盐（高锰酸盐）转化处理	490
5.13.3 MAGIC 无铬转化处理	490
5.14 无铬阳极氧化工艺	493
5.14.1 锰酸盐-氟化物阳极氧化工艺	493
5.14.2 微弧氧化	495
第6章 锌、镉及其合金的化学转化膜	499
6.1 锌、镉及其合金简介	499
6.2 铬酸盐转化膜的机理	500
6.3 铬酸盐转化膜的性能	503
6.3.1 铬酸盐转化膜的物理性能	503
6.3.2 铬酸盐转化膜的防护性能	506
6.4 表面预处理	508
6.4.1 铬酸盐转化膜处理工艺流程	508
6.4.2 锌合金压铸件的预处理	510
6.4.3 电镀件的预处理	513
6.4.4 化学抛光及电化学抛光	513
6.5 铬酸盐转化膜工艺	515
6.5.1 彩色及无色铬酸盐转化膜工艺	515
6.5.2 草绿色铬酸盐转化膜工艺	519
6.5.3 黑色铬酸盐转化膜工艺	520
6.6 铬酸盐转化膜的工艺参数对膜性能的影响	521
6.6.1 硫酸根和锌离子浓度的影响	521
6.6.2 处理时间的影响	523
6.6.3 三价铬含量的影响	524
6.6.4 三价铬与六价铬含量之比	525
6.6.5 六价铬与硫酸根含量之比	525
6.6.6 金属离子的影响	527
6.6.7 处理温度的影响	527
6.6.8 处理工件运动的影响	528

6.7 铬酸盐转化膜处理的维护与管理	529
6.7.1 工艺控制	529
6.7.2 后处理	531
6.7.3 常见问题及对策	532
6.7.4 溶液的分析与控制	534
6.7.5 处理溶液的再生	536
6.7.6 铬酸盐转化膜的退除	536
6.8 锌及锌合金的磷化处理	537
6.9 锌、镉及其合金的阳极氧化处理	538
6.10 锌、镉及其合金的无铬转化膜	539
6.10.1 三价铬转化膜	539
6.10.2 其他无铬转化膜	541
第7章 铜及铜合金的化学转化膜	543
7.1 铜及铜合金简介	543
7.2 表面预处理	544
7.2.1 化学脱脂	544
7.2.2 化学抛光和电解抛光	545
7.2.3 酸性浸蚀	548
7.3 钝化	551
7.3.1 钝化工艺流程	552
7.3.2 钝化膜的检验和退除	553
7.3.3 钝化工艺实例	554
7.4 氧化处理	555
7.4.1 过硫酸盐碱性溶液氧化处理	555
7.4.2 氨水溶液氧化处理	556
7.4.3 阳极电解氧化处理	557
7.4.4 氧化膜的检验和退除	558
7.5 着色	558
7.5.1 铜的着色	559
7.5.2 铜合金的着色	564
第8章 钛及钛合金的化学转化膜	570
8.1 钛及钛合金简介	570
8.2 表面清理和脱脂	571
8.3 化学抛光和电解抛光	572

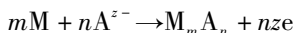
8.4 腐蚀	573
8.4.1 化学腐蚀	573
8.4.2 电解腐蚀	574
8.4.3 脱脂腐蚀一步法工艺	575
8.5 磷化处理	576
8.6 阳极氧化	576
8.6.1 酸性阳极氧化	577
8.6.2 弱酸性阳极氧化	578
8.6.3 碱性阳极氧化	581
8.6.4 铬酸-氟化物阳极氧化	582
第9章 其他材料的化学转化膜	583
9.1 银及银合金的化学转化膜	583
9.1.1 在银表面涂一层有机膜	583
9.1.2 铬酸盐化学钝化	584
9.1.3 铬酸盐电解钝化	586
9.1.4 银及银合金的着色	587
9.2 镍及镍合金的化学转化膜	589
9.2.1 镍和镀镍层的铬酸盐钝化	589
9.2.2 镍及镍合金的着色	589
9.3 铬和镀铬层的化学转化膜	590
9.4 锡及锡合金的化学转化膜	591
9.5 铍合金的化学转化膜	591
9.6 硅和锗的化学转化膜	592
9.7 钽和锆的化学转化膜	593
参考文献	594

第 1 章 化学转化膜概述

1.1 化学转化膜的定义

单质状态的金属（贵金属除外）包括其合金，在通常的情况下会自发地与介质反应形成化合物，回到其矿物态，这是冶金的过程，通常称为金属的腐蚀。有时这个过程不会一直进行下去，会很快停止，因为这时金属与介质形成的化合物在金属表面累积，形成一种“膜”，金属就好像穿上了一件外衣，阻碍了金属与介质进一步接触，特别是在这种化合物难溶于水的情况下，“膜”对基体金属的保护作用就很明显。化学转化膜就是基于这个原理设计的。

金属（包括镀层金属）表层原子与介质中的阴离子相互反应，在金属表面生成附着力良好的隔离层，这样的化合物膜层称为化学转化膜。有人用下面反应式来严格定义和表达化学转化膜的生成：



式中 M ——表层的金属原子；

A^{z-} ——介质中价态为 z 的阴离子。

化学转化膜同金属上别的覆盖层（如电镀层）不一样，它是基体金属与选定的介质起反应，自身转化生成的产物（ $M_m A_n$ ）。反应式中，电子是作为反应产物来表征的。这就说明化学转化膜的形成既可以是金属—介质之间的纯化学反应，也可以是在外加电源电解的条件下进行的电化学反应。在前一种情况，反应式所产生的电子将交给介质中的氧化剂；在后一种情况，电子将交给外界电源的阳极，并以阳极电流的形式带离金属—介质界面。

应该指出的是，上述反应式只是化学转化膜反应的基本形式，具体的转化膜的形成过程要复杂得多，一般都包含多步化学反应和电化学反应，也包含多种物理化学变化过程。其反应产物也不像式中那样

单一，而是要复杂得多。

金属在同转化膜处理液进行的界面反应，有时还可能有二次产物的生成，而且这种二次产物可能是化学转化膜的主要成分。有人把它称为假化学转化膜。例如，当钢铁制件在磷酸盐溶液中进行处理时，所得到的膜层主要组成就是由二次反应的产物，即锌和锰的磷酸盐。显然金属上这样得到的无机盐膜层不能用上面的反应式来表示。但是，考虑到处理工艺的相似性，以及二次产物毕竟还是先有金属自身的化学反应诱导才产生的，所以本书不强调这种严格区分，而是把它们放在一起同时讨论。

1.2 化学转化膜的分类与常用处理方法

在生产实际中通常按基体材料的不同，分为铝材转化膜、锌材转化膜、钢材转化膜、铜材转化膜、镁材转化膜等。也可以按用途分为涂装底层转化膜、塑性加工用转化膜、防护性转化膜、装饰性转化膜、耐蚀性转化膜、减摩或耐磨性转化膜及绝缘性转化膜等。此外，按生产上习惯也可分为阳极氧化膜、化学氧化膜、磷化膜、钝化膜及着色膜等。

化学转化膜常用处理方法有：浸渍法、阳极化法、淋涂法、刷涂法等。在工业上应用的还有辊涂法、蒸汽法（如 ACP 蒸汽磷化法）、三氯乙烯综合处理法（简称 T. F. S 法），以及研磨与化学转化膜相结合的喷射法等。

各种金属的化学转化膜如图 1-1 所示。化学转化膜常用方法、特点及适用范围见表 1-1。

表 1-1 化学转化膜常用方法、特点及适用范围

方 法	特 点	适 用 范 围
浸渍法	工艺简单易控制，由预处理、转化处理、后处理等多种工序组合而成，投资与生产成本较低，生产率较低，不易自动化	可处理各类零件，尤其适用于几何形状复杂的零件，常用于铝合金的化学氧化、钢铁氧化或磷化、锌材钝化等

(续)

方 法	特 点	适 用 范 围
阳极化法	阳极氧化膜比一般化学氧化膜性能更优越，需外加电源设备，电解磷化可加速成膜过程	适用于铝、镁、钛及其合金阳极氧化处理，可获得各种性能的化学转化膜
淋涂法	易实现机械化或自动化作业，生产率高，转化处理周期短，成本低，但设备投资大	适用于几何形状简单、表面腐蚀程度较轻的大批零件
刷涂法	无须专用处理设备，投资最省，工艺灵活简便，生产率低，转化膜性能差，膜层质量不易保证	适用于大尺寸工件局部处理，或小批零件，以及转化膜局部修补

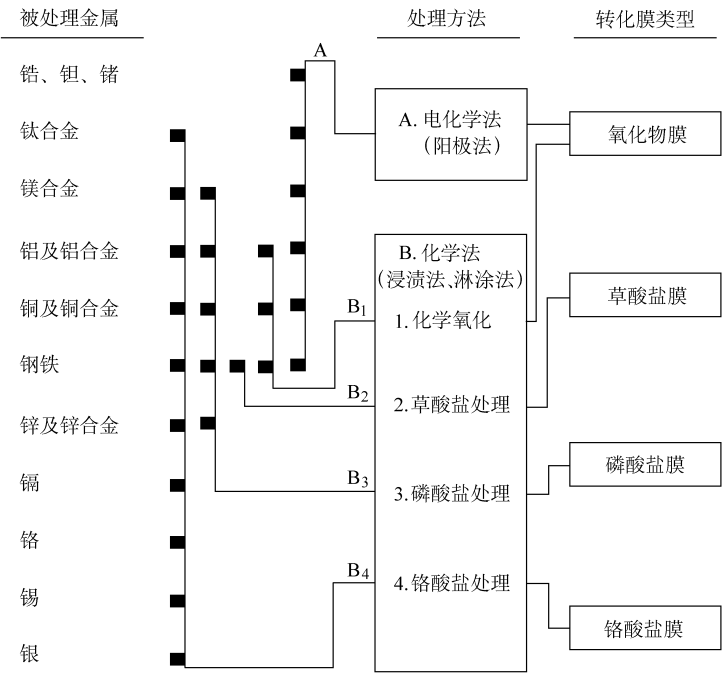


图 1-1 各种金属的化学转化膜

1.3 化学转化膜的防护性能

化学转化膜作为金属制品的防护层，其防护功能主要是依靠将化学性质活泼的金属单质转化为化学性质不活泼的金属化合物，如氧化物、铬酸盐、磷酸盐等。提高金属在环境中的热力学稳定性。对于质地较软的金属，如铝合金、镁合金等，化学转化膜还为金属提供一层较硬的外衣，以提高基体金属的耐摩擦性能。除此以外，也依靠转化产物将环境介质与基体金属的隔离作用。

铬酸盐转化膜是各种金属上的最常见的化学转化膜。这种转化膜厚度即使在很薄的情况下也能极大地提高基体金属的耐蚀性。例如，在金属锌的表面上，如果存在重量仅为 $0.5\text{mg}/\text{dm}^2$ 的无色铬酸盐转化膜，其在 1m^3 的盐雾试验箱中每小时喷雾一次 3%（质量分数）的氯化钠溶液时，首次出现腐蚀的时间为 200h，而未经处理的锌，则仅 10h 就会发生腐蚀。试验所涉及的膜很薄，耐蚀性的提高是属于金属表面化学活性降低（钝化）所产生的效果。铬酸盐转化膜优异的防护性能还在于，当膜层受到机械损伤时，它能使裸露的基体金属再次钝化而重新得到保护，即具有所谓的自愈能力。

对于其他类型的化学转化膜，也或多或少地具有上述铬酸盐转化膜那样依靠表面的钝化使金属得到保护的性能。例如，钢铁的磷酸盐转化膜无论所得的膜是属于厚度低于 $1\mu\text{m}$ 的转化型的，还是属于厚达 $15\sim 20\mu\text{m}$ 的假转化型的，它们对钢铁的防护都同样地以形成由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和磷酸铁组成的钝化膜为其特征。较厚的磷酸盐结晶膜层的防护作用，则是钝化和物理覆盖所起的联合效果。

一般来说，化学转化膜的防护效果取决于下列几个因素：

- 1) 被处理基体金属的本质。
- 2) 转化膜的类型、组成和结构。
- 3) 膜层的处理质量，如与基体金属的结合力、孔隙率等。
- 4) 使用的环境。

应该清楚，同级别的防护膜如金属镀层相比，化学转化膜的韧性和致密性相对较差，有些化学转化膜对基体金属的防护作用不及金属