

金属的化学处理

【日】間 宫 富士雄

化学工业出版社



金属的化学处理

〔日〕 間 官 富士雄

刘俊哲 译

李国卿 校

化学工业出版社

問 官 富士雄

金属の化成処理

理工出版社 1982

金属的化学処理

刘俊哲 译

李国卿 校

责任编辑:李志清

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

人民交通出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $6^{7/8}$ 字数155千字印数1—3,976

1987年11月北京第1版1987年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3960定价1.70元

译 序

译者在长期从事涂料生产过程中，经常接触到使用涂料单位存在的金属表面化学处理问题。在国外技术考察时，也发现各汽车制造公司均建有现代化汽车车身及零部件涂装前处理线，各公司认为金属前处理的好坏是决定汽车质量优劣的重要因素，直接关系到汽车市场竞争的胜败。因此各公司近年来将金属涂装前处理工艺列为专有技术，不再对外公开。

涂料广泛应用于国民经济各部门，为充分发挥涂料对各种产品的保护作用 and 装饰作用，在金属制品涂装之前，必须对金属进行预处理，特别是化学处理，这是汽车工业和其它要求使用在苛刻环境中的高档产品、出口产品、国防工业等急待解决的课题。

恰好日本友人推荐了这册间宫富士雄氏著的《金属の化成处理》，我有了翻译这本书的念头。这种想法受到邱一之、高德功二位同志的鼓励，在此深表谢意。

由于译者水平所限，不完善之处，在所难免，欢迎读者指正。

1986年3月 译者

序 言

日本的国民经济增长速度十分迅速，和世界各国相比较，现在仅次于美国而居于第二位。这是因为，日本既具有世界先进的科学技术，又有勤劳的人材资源所导致的结果。1972年日本的涂料产量已达110万吨，这一产量和世界各国相比居于第二位。如果把出口数量的涂料不计算在内，则上述国产涂料在国内的涂装面积之大也可以高达世界的第二位。这种形势已很明显，即要求金属表面处理剂产量也必须快速发展到世界第二位的水平，否则，国民经济的各部门就不能取得协调的发展。

金属表面涂装质量与金属表面处理之间有极为密切的关系。可以肯定，金属表面处理的质量越高，则金属表面涂装膜层的附着性及耐久性就越好。

在化学处理工艺中，目前多使用磷酸盐处理工艺。但是回顾一下自从1906年由英国的T.W.Coslett发明磷酸亚铁溶液成膜法取得在工业上应用以来，迄今已历经六十余载。在这一段时间内，很多科技工作者为此做出了卓越的贡献。在1909年由T.W.Coslett再一次发明了使用磷酸锌溶液的考斯雷特法(Coslettizing)，1911年由英国的R.G.Richards发明了磷酸锰法。1915年美国创建了Parker Rust Proof公司，这家公司的M.Green和H.H.Willard（美国）于1925年共同研制成功帕克磷化处理法(Parkerizing)，1928年日本引进了这一套磷化处理技术。在1930年，由美国R.R.Tannar研制成功邦德磷化处理法(Bonderizing)。通过这一系列的发展过程，

使化学处理工艺日趋完善。

最近，金属涂装的发展十分迅速。譬如静电涂装，电泳涂装等先进涂装工艺已得到广泛的应用，无溶剂型的粉末涂装亦相继进入应用领域。伴随着涂装的发展，涂装工艺技术也不断的革新，滚涂法及卷涂法等自动化涂装工艺的涂装速度目前已经达到每分钟涂装120米的高速度。另一方面，涂膜应用电子线快速固化技术在日本已经开始应用，通过涂装领域内各环节的协调发展，就可以判断出日本的涂装工业必将日益繁荣。因而金属表面处理，特别是化学处理工艺也必须相应的发展起来。为此科技工作者渴望有一册化学处理的图书资料。

但是在日本国内，有关金属涂装工艺所急需的金属表面化学处理的资料却寥寥无几，更无完整的专业书刊。从事金属表面处理工作的各方朋友，迫切希望早日出版此书，但是因工作较忙，一直夙愿未遂，深表歉意。

今承蒙理工出版社社长小柳行正氏的鼎力协助，惠予出版良机，在他的热情鼓舞下，才开始执笔并完成了长期拖延下来的工作。但是由于笔者才疏学浅，文中不当之处，在所难免，恳请各方贤达人士不吝教诲，以便修正。

本书曾冒昧引用许多名人的著作和论文，这里仅向各位著者深表谢意。

间 宫 富士雄

1973年8月

修订版序言

本书问世以来，历经九年有余，受到广大读者的好评和指正，著者深感荣幸，在此仅表谢意。但是由于著者工作较忙，长期以来未能及时修订再版，谨表歉意。

为此，利用此机会对本书进行增补和修订。在新版中，收集了很多金属表面处理的最新技术和成果，因而在新版中增加很多篇幅，同时也更正了原来旧版的不当之处。

新版中特别增补了金属表面化学处理工艺的发展动向，化学处理低渣化，无水洗化学处理，封闭式系统，低温化和节能工艺，阴极电泳及全浸处理工艺等项内容并做了解说。

但是，不当之处仍是在所难免，希望各方面专家学者予以指正，以期促使金属表面处理一书更加完善。

间 宫 富士雄

1982年2月

目 录

1. 概 论	1
2. 化学处理剂分类	6
2.1 按转化膜分类	6
2.2 按金属种类分类	7
2.2.1 钢铁用化学处理剂	7
2.2.2 铝材用化学处理剂	7
2.2.3 锌材用化学处理剂	7
2.2.4 不锈钢材用化学处理剂	7
2.2.5 铜材用化学处理剂	7
2.2.6 镁材用化学处理剂	8
2.2.7 其他金属用化学处理剂	8
2.3 按用途分类	8
2.3.1 涂装底材用化学处理剂	8
2.3.2 塑性加工用化学处理剂	9
2.3.3 防锈用化学处理剂	10
2.3.4 耐磨耗用化学处理剂	11
2.3.5 绝缘用化学处理剂	12
2.3.6 塑料层压用化学处理剂	13
2.3.7 其他方面用化学处理剂	13
2.4 按施工方式分类	13
2.4.1 浸渍法	13
2.4.2 喷淋法	15
2.4.3 刷涂法	18
2.4.4 滚涂法	18

2.4.5	蒸汽喷枪法	19
2.4.6	三氯乙烯综合处理法 (T.F.S.法)	20
2.4.7	喷射法	21
2.4.8	单室法	22
3.	化学成膜的基础理论	25
3.1	磷酸盐膜化学反应机理	25
3.1.1	成膜用含氧磷酸	25
3.1.2	Mn, Zn系磷酸盐膜化学反应机理	27
3.1.3	磷酸铁系膜生成机理	32
3.1.4	成膜过程中促进剂的反应机理	36
3.2	铬酸盐膜化学反应机理	47
3.3	草酸盐膜化学反应机理	51
3.4	氧化膜化学反应机理	54
4.	化学处理剂各论	57
4.1	氧化膜成膜剂	57
4.1.1	熔盐成膜法	57
4.1.2	着氧化色法	57
4.1.3	简易着氧化色法	58
4.1.4	碱液氧化生成黑膜法	58
4.1.5	氧化铜膜法	61
4.1.6	锌材用氧化膜法	62
4.2	磷酸盐膜成膜剂	64
4.2.1	磷酸锰法	64
4.2.2	磷酸锌法	66
4.2.3	磷酸锌·钙法	67
4.2.4	磷酸铝法	68
4.2.5	磷酸铁法	69
4.2.6	三氯乙烯综合处理法 (T.F.S.法)	70
4.2.7	锌材用磷酸盐膜法	70

4.2.8 铝材用磷酸盐膜法	74
4.2.9 镁材用磷酸盐膜法	75
4.2.10 磷酸锡法	76
4.3 草酸盐成膜剂	77
4.4 铬酸盐成膜剂	81
4.4.1 钢铁用铬酸盐成膜剂	81
4.4.2 铝材用铬酸盐成膜剂	82
4.4.3 锌材用铬酸盐成膜剂	87
4.4.4 铜材用铬酸盐成膜剂	89
4.4.5 镁材用铬酸盐成膜剂	90
4.5 其他化学处理剂	92
5. 化学处理的实际应用	94
5.1 钢铁工业	94
5.2 汽车工业	105
5.3 电机工业	112
5.4 冷塑加工工业	116
5.5 建材工业	121
5.6 车辆工业	126
5.7 铝制品工业	130
5.8 其他工业	134
6. 化学处理液的检验及试验方法	139
6.1 磷酸盐膜化学处理液的检验	139
6.1.1 颜色	139
6.1.2 臭	139
6.1.3 沉淀	139
6.1.4 比重	139
6.1.5 温度	140
6.2 磷酸盐膜化学处理液的试验方法	140
6.2.1 取样	140

6.2.2	游离酸度 (FA)	140
6.2.3	总酸度 (TA)	141
6.2.4	酸度比	142
6.2.5	磷酸根浓度	142
6.2.6	磷酸根比	143
6.2.7	利用离子交换树脂测定各种酸根的方法	143
6.2.8	氯根	144
6.2.9	氯酸根 (ClO_3^-)	144
6.2.10	硫酸根 (SO_4^{2-})	145
6.2.11	硝酸根 (NO_3^-)	145
6.2.12	铁含量	146
6.2.13	锌含量	147
6.2.14	锰含量 (比色法)	147
6.2.15	磷酸铁系处理液的浓度	148
6.2.16	草酸盐处理液的浓度	148
6.2.17	铬酸处理液的浓度	148
7.	转化膜的检验及试验方法	150
7.1	转化膜的孔隙率	150
7.2	转化膜厚度	152
7.3	转化膜的附着量	152
7.3.1	钢铁用磷酸锌膜	152
7.3.2	钢铁用磷酸铁膜	153
7.3.3	锌材及铝材用磷酸盐膜	153
7.3.4	不锈钢用草酸盐膜	153
7.3.5	铝材用铬酸盐膜	154
7.4	转化膜的耐热性	154
7.5	转化膜的绝缘击穿性	155
7.6	转化膜的外观	157
7.7	转化膜的色调	158

7.8 转化膜的耐 蚀 性	158
7.9 转化膜的粗 糙 度	159
8. 化学处理液的废 水 处 理	161
8.1 化学处理工艺与废水 水 质	161
8.2 各种金属表面处理废水的 治 理	163
8.2.1 碱性脱 脂 剂	163
8.2.2 酸性除 锈 剂	164
8.2.3 磷酸盐膜化学处 理 剂	164
8.2.4 后处 理 剂	165
8.2.5 铬酸类铝处 理 剂	165
8.3 转化膜废液的处 理 设 备	165
8.4 磷酸盐废渣中的磷酸盐及金属的 回 收	170
9. 化学处理的最近 动 向	173
9.1 低 渣 化	173
9.2 无水洗处理成 膜 法	177
9.3 闭 合 系 统	182
9.4 实现低温化, 节省能源	186
9.5 阴极电泳与全浸处理	192
10. 资 料	200
10.1 美军标准及联邦标准	200
10.2 ASTM (美国材料试 验 标 准)	201
10.3 福特汽车公司标准规 范	202
10.4 JIS (日本工 业 标 准)	203
10.5 其他标准	203
10.6 单 行 本	203
10.7 杂 志	205
10.8 各种表面处理钢板	206
附录一 漆膜冲击腐蚀试验 (译者补著)	207
附录二 漆膜碎裂循环腐蚀试验 (译者补著)	208
附录三 布克霍尔兹值的 计 算 法 (译者补著)	209

1. 概 论

化学成膜处理法，是对金属表面进行化学处理，使其表面生成不溶性的化合物覆盖膜的一种方法。这种经过化学处理生成的覆盖膜称之为转化膜。在日本工业标准（JIS）中规定，化学成膜处理方法就是通过化学或电化学手段，使金属表面形成稳定的化合物膜层的方法，处理方法有磷酸盐法，发黑法及铬酸盐法等。一般说来，化学成膜处理法的机理是，在适当控制条件下使金属表面发生某种程度的腐蚀反应，结果在金属表面上形成一层金属化合物膜层。换言之，化学成膜处理法，就是使某种金属与某种特定的腐蚀液相接触，在一定的条件下，两者间发生化学反应，由于浓差极化作用和阴阳极极化作用等，便在金属表面上形成一层附着力良好的、难溶的腐蚀生成物膜层。这样制得的膜层，常从其能否保护底材金属不受水和其他腐蚀性环境的影响，能否提高对涂膜的附着性和耐老化性等各种性能，作为判断涂装底材用转化膜质量的标准。因而，应用于涂装底材的转化膜，必须具备以下特性。

- ① 在腐蚀性气氛中，对底材金属的保护作用要大。
- ② 与底材金属的附着力要强。
- ③ 与涂膜的附着性要好。
- ④ 必须具有与涂膜烘干温度相适应的耐热性。

为了提高转化膜的耐腐蚀性，首先要求构成转化膜的结晶组织或难溶性盐本身对外界的湿度变化、腐蚀性离子的浸蚀等必须具有足够的稳定性。而且转化膜结晶粒子结构形态，也应

该十分致密，不得使腐蚀性溶液通过结晶间隙到达金属表面。

在金属进行塑性加工，产生变形的条件下，转化膜与底材金属的附着力强弱，对涂膜的附着性影响很大。关于由无机盐构成的转化膜与底材金属之间究竟以何种方式相结合，尚属难以判明的问题。就以氧为基础的氧化膜对底材金属的结合力而论，一般认为是，在氧化膜与底材金属的界面处，存在着若干氧的扩散层，这种扩散层的存在，对金属底材与无机盐膜层相结合起着重要作用。关于结晶性膜层的结合力问题，现以有代表性的磷酸盐结晶膜层为例进行说明。根据 A. Neuhaus 等^①的研究，认为磷酸盐膜层结合力，是由于金属铁晶格与磷酸盐晶格 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 两者形成相连续的面结合作用所产生的。

通常金属变形机理有两种形式：一种是在金属结晶层之间呈现若干连续的滑动，另一种是在整个断面处出现不连续的双晶。由于机械变形而呈现双晶的金属有铁、锌、锡、锰等，此种情况也可称之为金属的特点。一般认为，在底材金属发生变形时，化学处理生成的膜层结晶与底材金属间附着性的好坏以及膜层的结晶粒度的大小，是影响涂膜附着力的主要因素。从这种意义上讲，用光学显微镜观察近似非晶体的 (Amorphous) 氧化型转化膜层，应该比结晶性 (数十微米) 转化膜层，对涂膜的附着力更为有利。

但是，在底材金属不发生变形条件下的附着性，通常由于所谓的“抛锚”效应，则应当以表面粗糙的结晶性膜层效果更好些。

① Von A. Neuhaus, E. Jumpertz and M. Gebhardt; *Über die Natur der schichtbildenden Kristalle als Komponenten in Fe-Zn und Mn-Phosphat, Überzeugungen auf Eisenblechen*

其次是关于转化膜与涂膜间的附着性问题。这里涂料对转化膜的所谓“润湿”作用，也是影响涂膜附着力的较为重要的因素。例如把水滴滴落在充分电解抛光的铁板表面上，经测定其接触角仅为几度，如果将此铁板在玻璃干燥器中放置数小时至24小时之后，其接触角便增加到 $15\sim 57^\circ$ 。这一事实表明，接触角发生明显变化的原因，与其说是油脂对铁板的污染，倒不如说是因为金属铁板表面上生成氧化膜而使铁板表面发生了变化。所以有理由判断，涂料的浸透性愈好，则涂装时就愈可以收到“抛锚”效果，而有助于提高附着性；但在另一种情况下，即不具有粗糙面的氧化膜层来说，例如应用铬酸盐处理的转化膜，因其接触角容易变化，所以与涂膜的附着性明显下降。

对底材金属进行化学成膜处理的目的在于提高底材金属的防锈性，提高涂料的附着性，增加金属滑动部分的耐磨性，提供金属当冷轧塑性变形加工时的润滑性膜层以及电绝缘材料用膜层。此外，化学成膜处理在塑料层压底材处理、上搪瓷前底材处理、电镀及热浸镀前底材处理、金属喷镀前底材处理等各方面的应用也很广。

金属在加工过程中，其表面常受到油脂污染而形成污点，有的表面则形成一层肉眼看不到的极薄的或者有一定厚度的氧化物膜层。这种表面杂质会为金属的化学成膜处理和涂装带来不利影响。因此，为了保证转化膜及涂装获很良好的耐腐蚀性及附着性，就必须选择能同时对金属表面的污染物及有害杂质进行清洗加工的化学处理工艺。化学处理，一定要根据金属材料特性，材质、加工处理的要求内容等因素选择最适宜的作业方法和药剂。

当前，国内外有关金属化学处理技术发展非常迅速，每月

发表的有关专利文献就达数十篇之多。本书仅就在工业上应用最广的主要方法加以论述。

有关化学处理技术今后发展动向如何，是从事这方面工作人员非常关心的问题。兹仅从以下七方面阐述化学成膜处理技术今后的发展动向。

(1) 适应于新型涂料和新涂装方式的化学处理剂的开发研制。

关于涂装方式，今后将进一步发展粉末及电固化方法等涂装新技术，而且，其发展速度会非常迅速。因此，对底材金属处理剂的开发研制工作刻不容缓。也就是说，化学处理技术的发展，必须与新的涂装技术的发展相适应。

(2) 对设备无需清理的化学处理剂的开发研制

对一种化学处理剂而言，不管其性能有多好，但如果其技术要求过严，工艺条件过于苛刻，并且工艺过程有废渣排出，对装置的保养又很麻烦，那么，这种化学处理剂便失掉了实用意义。特别是在人力不足，人工费用高昂的情况下，对装置无需清理的化学处理剂的开发和研制就显得十分必要。

(3) 有利于防止公害的化学处理剂的开发研制

目前，防止公害措施，已成为共同关注的重大问题之一。虽然人们对化学处理生产线所排放的废水治理方法以及排出的废渣治理方法等问题进行了多方面研究，但积极开发一种无公害的化学处理剂（即使其性能稍有下降也无妨）仍是今后研究的重要课题。

(4) 能简化工艺，缩短流程的化学处理剂的开发研制

所处理的设备和部件，由于增加产量，必然要求提高生产速度，但如果化学处理的施工工艺繁琐，工序很多，处理时间很长，就势必要延长生产线，从而增加设备费用。而目前的卷材涂覆

生产速度已高达120m/min,为了满足这一高速生产的需要,化学处理剂必须有一个相应的发展。因此,要求研制出在短时间内完成处理的高效能化学处理剂,或者研制出一种能同时完成两种以上功能的多功能化学处理剂。

(5) 应用于大型构件的化学处理剂的开发研制

迄今,在大型构件领域内,几乎还没有使用化学处理剂进行表面处理的,大型构件在涂装前,一直是根据使用涂料的特性要求,用物理方法对底材表面进行处理的。但是,物理处理法,由于存在劳动繁重,劳力不足以及劳动环境恶劣等问题,因此使人们逐渐提高了对化学清洗及底材防锈处理必要性的认识。这种形势要求,必须开发研制适宜大型构件使用的化学处理剂。

(6) 建立化学处理自动化管理方式

目前,虽已研制出化学处理的自动化装置,但是因为还存在着许多问题(例如价格问题等),故还缺乏实用价值。这种自动化化学处理装置,即使单纯从节约劳动力方面来看也不够理想,还有进一步改进的必要。另一方面,还必须进一步开发研制出易于管理控制的新型化学处理剂。

(7) 开发挠性良好的化学处理剂

磷酸盐转化膜(磷酸铁系除外)因系结晶性膜层,故性质硬而脆。因而所处理的部件,常常出现膜层与涂膜之间的附着力不良的弊病。因此,研制一种挠性良好的,应用有机化合物与无机化合物反应生成的复合膜层,以及开发一种与新型复合膜层相适应的处理工艺,是人心所向,势在必行的事。