

实用磷化及 相关技术

王建平●编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

实用磷化及相关技术

王建平 编著



机械工业出版社

本书共分 12 章, 内容包括基本概念、除油、除锈、表面调整、磷化、磷化应用、分析与检测、磷化处理设备、磷化应用实例、氧化、退漆、三废治理等。书中以磷化为主线, 以实用为目的, 对近年来迅速发展的磷化技术作了较多的介绍。

本书内容丰富, 数据翔实, 可供从事金属表面处理的生产第一线技术工人、技术人员阅读, 也可供从事磷化药剂研制、磷化生产线设计的科技人员以及相关院校的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

实用磷化及相关技术/王建平编著. —北京: 机械工业出版社, 2009. 2

ISBN 978 - 7 - 111 - 26177 - 3

I. 实… II. 王… III. 金属表面处理 - 磷酸盐化 IV. TG156. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 014428 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)
责任编辑: 黄丽梅 版式设计: 张世琴 责任校对: 魏俊云
封面设计: 姚 毅 责任印制: 邓 博
北京京丰印刷厂印刷
2009 年 3 月第 1 版 · 第 1 次印刷
169mm × 239mm · 22 印张 · 426 千字
0 001—3 000 册
标准书号: ISBN 978 - 7 - 111 - 26177 - 3
定价: 42.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换
销售服务热线电话: (010) 68326294

购书热线电话: (010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话: (010) 68351729

封面无防伪标均为盗版

前 言

磷化及其他表面处理技术是现代机械工业技术不可缺少的组成部分，在航空、航天、电子、军工、造船、汽车、农用机械、家用电器及各类机械制造业中得到了广泛的应用。

近年来，我国的磷化及相关技术得到了迅速发展，磷化处理已遍及机械制造的各个领域。为了普及磷化技术知识，适应这种发展形势，特编写了《实用磷化及相关技术》一书。本书的内容包括基本概念、除油、除锈、表面调整、磷化原理、药剂、工艺及设备、磷化分析与测试、磷化技术的应用范围及应用实例、氧化、退漆及三废治理等，以满足广大磷化处理工作者的需求。

本书在编写过程中，以总结实践经验为主。在内容上注意理论联系实际，不仅反映出新材料、新工艺、新技术、新配方等科研成果，也着重于实际操作。在文字叙述上，力求通俗易懂、深入浅出、简明扼要。

本书可供从事金属表面磷化处理的生 产第一线技术工人、技术人员阅读，也可供从事磷化药剂研制、磷化生产线设计的科技人员以及相关院校的师生参考。

本书编写过程中，参阅了大量的文献资料，书后所列参考文献挂一漏万，谨在此对参考文献与资料的原始作者表示诚挚的谢意。此外，对于在本书的图文录入、编写过程中给予帮助的许多同事表示衷心的感谢。

限于水平和实践经验，书中缺点错误在所难免，敬请读者批评指正，提出宝贵意见。

王建平

目 录

前言

第1章 概述 1

1.1 基本概念 1

1.1.1 表面处理 1

1.1.2 化学转化膜 2

1.1.3 磷化及磷化技术 3

1.1.4 氧化与着色 3

1.1.5 前处理与后处理 3

1.1.6 涂装与塑性加工 3

1.2 化学基础 4

1.2.1 化学反应 4

1.2.2 电化学反应 6

1.2.3 缓冲溶液 8

1.2.4 难溶强电解质的溶度积 8

1.2.5 相似相溶原理 9

1.2.6 溶液的含量 10

1.3 磷化技术的发展过程及 发展趋势 11

1.3.1 磷化技术的发展过程 11

1.3.2 磷化技术的发展趋势 11

1.4 磷化处理的典型工艺 12

1.5 磷化技术的应用范围 13

1.6 磷化所涉及的相关技术 14

1.6.1 除油与磷化的关系 14

1.6.2 除锈与磷化的关系 14

1.6.3 表面调整与磷化的关系 15

1.6.4 磷化、氧化、钝化与 退漆 15

1.6.5 磷化与磷化设备 15

1.7 清洁生产与保护环境 15

第2章 除油 17

2.1 工件上油污的来源 17

2.2 工件上油污的性质 17

2.2.1 防锈油 18

2.2.2 润滑油 22

2.2.3 润滑脂 23

2.2.4 切削液 26

2.3 除油机理 26

2.3.1 溶解 26

2.3.2 皂化 28

2.3.3 表面张力 29

2.3.4 润湿 29

2.3.5 卷离 30

2.3.6 乳化 30

2.3.7 分散 31

2.3.8 增溶 31

2.3.9 螯合 31

2.3.10 温度 33

2.3.11 压力 33

2.4 除油方法 33

2.4.1 除油方法分类 33

2.4.2 有机溶剂除油 34

2.4.3 碱液除油 36

2.4.4 表面活性剂除油 37

2.4.5 脱脂剂除油 39

2.4.6 电化学除油 41

2.4.7 超声波除油 42

2.4.8 其他除油方法 42

2.5 影响除油效果的因素及 除油中注意的问题 44

2.5.1 影响除油效果的因素 44

2.5.2 除油中应注意的问题 45

2.6 各种除油剂配方 46

2.7 除油剂常用化工原料

简介	51	3.5 除锈添加剂	78
2.7.1 有机溶剂类	51	3.5.1 缓蚀剂	78
2.7.2 无机类	52	3.5.2 抑雾剂	79
2.7.3 表面活性剂类	57	3.5.3 渗透剂	79
第3章 除锈	63	3.5.4 络合剂	79
3.1 锈的基本成分与成因	63	3.6 除锈后的防锈	79
3.1.1 金属腐蚀	63	3.7 影响除锈效果的因素及 注意事项	80
3.1.2 锈的成因	63	3.7.1 影响除锈效果的因素	80
3.1.3 生锈的化学反应过程	63	3.7.2 除锈时需注意的事项	82
3.1.4 锈的成分及性质	65	3.8 常用除锈剂配方	83
3.1.5 金属腐蚀的基本特征	66	3.9 除锈剂常用化工原料 简介	88
3.1.6 金属腐蚀的鉴别	66	3.9.1 酸类基本化工原料	88
3.1.7 金属锈蚀程度等级	67	3.9.2 缓蚀剂类化工原料	90
3.2 除锈机理	67	第4章 表面调整	92
3.2.1 机械剥离	67	4.1 表面调整的目的	92
3.2.2 化学溶解	67	4.2 表面调整的作用	92
3.2.3 电化学还原性溶解	67	4.3 表面调整对磷化膜质量 的影响	93
3.2.4 化学剥离	67	4.3.1 表面调整对磷化膜晶体 结构的影响	93
3.2.5 氧化作用	68	4.3.2 表面调整对磷化膜重量 的影响	94
3.2.6 还原反应	68	4.3.3 表面调整对磷化膜性能 的影响	95
3.2.7 络合作用	68	4.4 表面调整方法	96
3.3 除锈方法	68	4.4.1 表面调整方法分类	96
3.3.1 除锈方法分类	68	4.4.2 机械法表面调整	96
3.3.2 物理除锈法	69	4.4.3 化学法表面调整	98
3.3.3 化学除锈法	72	4.4.4 物化法表面调整	98
3.3.4 电化学除锈法	73	4.5 表面调整剂配方	99
3.3.5 超声波除锈法	74	4.6 表面调整的应用	100
3.3.6 除锈后的等级及表面 状况	74	第5章 磷化	102
3.4 除锈常用酸	75	5.1 磷化的作用及分类	102
3.4.1 盐酸	75	5.1.1 磷化的作用	102
3.4.2 硫酸	75	5.1.2 磷化的分类	103
3.4.3 硝酸	76		
3.4.4 磷酸	76		
3.4.5 氢氟酸	77		
3.4.6 铬酸	77		
3.4.7 氨基磺酸	77		
3.4.8 有机酸	78		

5.2 磷化机理	103	5.5.7 磷化温度	124
5.2.1 磷酸及磷酸盐	103	5.5.8 磷化时间	125
5.2.2 磷化成膜过程	105	5.6 磷化方式	125
5.2.3 磷化过程动力学	106	5.6.1 浸渍磷化	125
5.2.4 磷化速率	106	5.6.2 喷淋磷化	126
5.2.5 晶核的形成	107	5.6.3 喷浸结合磷化	127
5.2.6 碱金属磷酸盐的成膜 机理	108	5.6.4 刷涂磷化	127
5.3 磷化加速剂	109	5.7 磷化处理液的配制	127
5.3.1 重金属离子促进剂	110	5.8 磷化后处理	128
5.3.2 硝酸盐促进剂	110	5.8.1 磷化后的水洗	128
5.3.3 亚硝酸盐促进剂	111	5.8.2 磷化后的纯水洗	129
5.3.4 有机硝基化合物促 进剂	112	5.8.3 磷化后的钝化	129
5.3.5 氯酸盐促进剂	112	5.8.4 磷化后的干燥	131
5.3.6 过氧化物促进剂	113	5.9 影响磷化膜质量的因素 及生产管理	132
5.3.7 钼酸盐促进剂	114	5.9.1 影响磷化膜质量的 因素	132
5.3.8 氟化物促进剂	114	5.9.2 磷化生产管理及质量 管理	134
5.4 磷化膜的基本特性	114	5.10 有色金属的磷化	135
5.4.1 磷化膜的结晶形状	114	5.10.1 铝及其合金的磷化	136
5.4.2 磷化膜的组成	115	5.10.2 锌及其合金的磷化	137
5.4.3 磷化膜的重量与厚度	116	5.10.3 镁及其合金的磷化	137
5.4.4 磷化膜的“P”比	117	5.11 特殊磷化工艺	138
5.4.5 “P”比对磷化膜性能 的影响	118	5.11.1 有机磷化	138
5.4.6 磷化膜的孔隙率	119	5.11.2 “二合一”磷化处理	139
5.4.7 磷化膜的热稳定性	120	5.11.3 “四合一”磷化处理	139
5.4.8 磷化膜的绝缘性及抗 腐蚀性	121	5.11.4 磷化漆与磷化底漆	140
5.5 磷化工艺参数	121	5.11.5 着色磷化	140
5.5.1 磷化槽液的pH值	121	5.12 磷化残渣的清除	141
5.5.2 磷化槽液的游离酸度	121	5.12.1 磷化残渣的生成	141
5.5.3 磷化槽液的总酸度	122	5.12.2 磷化残渣的组成	141
5.5.4 磷化槽液的酸比	123	5.12.3 磷化残渣的危害	142
5.5.5 磷化槽液的促进剂 浓度	124	5.12.4 磷化残渣的控制	142
5.5.6 磷化槽液的锌离子 浓度	124	5.12.5 磷化残渣的清除	142
		5.13 常用磷化液配方	145
		5.14 磷化剂常用化工原料	

简介	156	7.3.3 水洗工序水的测定	189
第6章 磷化应用	161	7.3.4 磷化槽液的分析	190
6.1 防锈	161	7.3.5 磷化槽液的全自动分 析与补加	195
6.1.1 金属的重型磷化	161	7.3.6 润滑处理槽液的分析	196
6.1.2 重型磷化后的钝化	162	7.3.7 钝化槽液的分析	196
6.1.3 重型磷化后涂油	162	7.4 工件除油后的检验	199
6.1.4 重型磷化后皂化或 涂蜡	163	7.4.1 水润湿法	199
6.1.5 重型磷化后的着色	163	7.4.2 验油试纸法	199
6.2 涂装底层	163	7.5 工件除锈后的检验	199
6.2.1 漆前处理	163	7.6 磷化膜的检验	199
6.2.2 油漆涂装	164	7.6.1 磷化膜外观的检验	199
6.2.3 电泳涂装	166	7.6.2 磷化膜重量的测定	200
6.2.4 粉末涂装	168	7.6.3 磷化膜厚度的测定	201
6.3 冷塑性加工	171	7.6.4 磷化膜孔隙率的测定	201
6.3.1 冷塑性加工前处理	171	7.6.5 磷化膜耐蚀性能的 测定	201
6.3.2 冷镦	172	7.6.6 磷化膜电泳时溶出量 的测定	202
6.3.3 冷挤压	173	7.7 磷化膜与涂膜配 套性能的检测	202
6.3.4 拔管	173	7.7.1 涂膜光泽的检测	202
6.3.5 拉丝	175	7.7.2 涂膜厚度的检测	202
6.3.6 深拉延	177	7.7.3 涂膜硬度的检测	202
6.4 减摩及润滑	178	7.7.4 涂膜的附着力检测	203
6.5 绝缘	179	7.7.5 涂膜耐冲击性能的 检测	204
第7章 分析与检测	181	7.7.6 涂膜耐弯曲性能的 检测	204
7.1 磷化分析中常用的仪器	181	7.7.7 涂膜耐杯突性能的 检测	205
7.2 常用标准液及指示剂 的配制	181	7.7.8 涂膜耐盐雾性能的 检测	205
7.2.1 氢氧化钠标准溶液的 配制	181	7.7.9 涂膜耐酸碱性能的 检测	205
7.2.2 硫酸标准溶液的配制	182	第8章 磷化处理设备	206
7.2.3 盐酸标准溶液的配制	182	8.1 浸渍式设备	206
7.2.4 高锰酸钾标准溶液的 配制	183	8.1.1 槽体	206
7.2.5 常用指示剂的配制	184		
7.3 槽液分析	184		
7.3.1 除油槽液的分析	184		
7.3.2 除锈槽液的分析	188		

8.1.2 加热装置	211	9.5 钢丝拉拔前的磷化 处理	260
8.1.3 通风装置	216	9.6 钢管拉拔前的磷化 处理	263
8.1.4 搅拌装置	218	9.7 仪器仪表壳体的磷化 处理	264
8.2 喷淋式设备	219	9.8 吊扇的漆前磷化处理	265
8.2.1 喷淋式设备分类	219	9.9 健身器材的漆前磷化 处理	266
8.2.2 喷淋式设备简介	219	第10章 氧化	268
8.2.3 喷淋式设备结构	221	10.1 钢铁的氧化处理	268
8.2.4 喷淋式设备设计	224	10.1.1 钢铁在金属熔融液中 的氧化及回火着色	268
8.3 干燥设备	227	10.1.2 钢铁的水蒸气氧化	269
8.3.1 干燥设备分类	227	10.1.3 钢铁在碱溶液中的 发蓝	269
8.3.2 加热方式简介	228	10.1.4 钢铁在化学溶液中的常 温发黑	273
8.3.3 干燥加热装置	229	10.1.5 钢铁氧化的后处理	275
8.3.4 干燥设备结构	233	10.1.6 钢铁氧化处理的典型工 艺流程	275
8.3.5 干燥设备设计	238	10.2 铝及其合金的氧化 处理	276
8.3.6 干燥室温度的控制	241	10.2.1 铝的水氧化处理	276
8.4 输送设备	242	10.2.2 铝及其合金的化学氧化 处理	276
8.4.1 输送设备的类型	242	10.2.3 铝及其合金的电化学氧 化处理	280
8.4.2 悬挂输送机的组成	243	10.2.4 铝及其合金的微弧 氧化	290
8.4.3 悬挂输送设备的计算	246	10.2.5 铝的氧化着色	291
8.4.4 悬挂输送机的设计与 安装	247	10.2.6 铝氧化后的封闭处理	292
8.5 制纯水设备	248	10.2.7 铝及其合金氧化膜的 检测	294
8.5.1 离子交换原理	248	10.2.8 影响铝氧化膜质量的 因素及氧化缺陷与 对策	295
8.5.2 砂滤柱	249		
8.5.3 离子交换柱	249		
8.5.4 离子交换树脂	249		
8.5.5 离子交换柱组合形式	249		
8.5.6 支架及管路	250		
第9章 磷化应用实例	251		
9.1 小型面包车壳体的整车 磷化处理	251		
9.2 轻型汽车的漆前磷化 处理	252		
9.3 自行车的漆前磷化 处理	257		
9.4 洗衣机壳体的磷化 处理	258		

10.3 镁合金的氧化处理	299	12.1.3 清洁生产的意义	315
10.3.1 镁合金的化学氧化 处理	299	12.2 磷化处理过程中 “三废”的来源	315
10.3.2 镁合金的电化学氧 化处理	301	12.2.1 废气的来源	315
10.4 铜及其合金的 氧化处理	301	12.2.2 废水的来源	316
10.4.1 铜在盐浴中的氧化	302	12.2.3 废渣的来源	316
10.4.2 铜及其合金的化学 氧化	302	12.3 “三废”排放的控制	316
10.4.3 铜及其合金的电化 学氧化	302	12.3.1 废气排放的控制	317
10.4.4 铜及其合金的钝化	303	12.3.2 废水排放的控制	317
10.4.5 铜及其合金的着色	304	12.3.3 废渣排放的控制	318
第11章 退漆	306	12.4 “三废”处理方法	318
11.1 退漆方法	306	12.4.1 有机废气的处理	318
11.1.1 物理退漆法	306	12.4.2 酸性废气的处理	320
11.1.2 化学退漆法	306	12.4.3 废气处理设备	322
11.2 有机脱漆剂的组成	307	12.4.4 含油废水的处理	324
11.3 有机脱漆剂的性能 检测	308	12.4.5 酸性废水的处理	326
11.3.1 脱漆速度的检测	308	12.4.6 含铬废水的处理	327
11.3.2 脱漆效率的检测	308	12.4.7 磷化废水的综合治理	331
11.3.3 脱漆剂其他性能的 检测	308	12.4.8 废渣的治理	332
11.4 脱漆剂配方	309	12.5 “三废”的综合利用	333
第12章 三废治理	314	12.5.1 废溶剂的回收利用	333
12.1 概述	314	12.5.2 利用盐酸废液制备三氯 化铁	333
12.1.1 工业污染治理所面临 的问题	314	12.5.3 利用硫酸废液制备硫酸 亚铁	334
12.1.2 我国经济发展面临的 问题	314	12.5.4 利用硫酸废液制备钙铁 黄颜料	335
		12.5.5 磷化残渣、除锈废液和 磷化废液的综合利用	336
		12.5.6 含铬废渣的处理与 应用	338
		参考文献	341

第1章 概 述

1.1 基本概念

1.1.1 表面处理

1. 表面处理

通过物理或化学的方法，对材料的表面进行加工处理，以提高材料抵御环境作用的能力，或赋予材料表面某种功能特性，这种处理方法称为表面处理。如果材料的性质是金属，则称为金属表面处理。

表面处理包括电镀、涂装、热喷涂、瓷涂敷、气相沉积、转化膜处理、缓蚀剂暂时覆盖等。用机械、物理、化学等方法，改变材料表面的形貌、化学成分、相组成、微观结构、缺陷状态或应力状态，如喷丸强化、表面热处理、化学热处理等，也都属于表面处理的范畴，表面处理的分类见表 1-1。

表 1-1 表面处理的分类、特点及应用范围

序号	基本类型	特点	处理方法	表面特征	应用范围
1	原子沉积	沉积物以原子、离子、分子和粒子集团等原子尺度的粒子形态，在材料表面上形成覆盖层	电镀	金属镀层	防护、耐磨、装饰
			化学镀	金属镀层	防护、装饰
			涂镀	金属镀层	防护、修复、装饰
			磷化	化学转化膜	涂装底层、冷塑性加工前处理等
			氧化	化学转化膜	防护、装饰、涂装底层
			钝化	化学转化膜、覆盖膜	防护
			着色	化学转化膜、覆盖膜	防护、装饰
2	颗粒沉积	沉积物以宏观尺度的颗粒形态在材料表面上形成覆盖层	热喷涂	金属涂层	耐磨、耐热、耐蚀、修复
			搪瓷涂敷	无机涂层	防护、装饰
			陶瓷涂敷	无机涂层	防护、高温耐磨、耐蚀

(续)

序号	基本类型	特点	处理方法	表面特征	应用范围
3	整体覆盖	将覆盖材料在同一时间施加于材料表面	热浸镀	金属镀层	防护
			涂装	有机涂层	防护、装饰
			堆焊	耐磨合金层	耐磨、修复
4	表面改性	用物理、化学等方法处理表面,使之组成,结构发生变化,从而改变其性能	热处理	正火、退火、淬火等	改变工件表面性能
			化学热处理	渗碳、氮、渗金属等	改变工件表面性能
			激光表面处理	激光熔凝等	赋予金属表面特殊性能
			电子束表面处理	表面相变、合金化	赋予金属表面特殊性能
			喷丸处理	表面清理,强化表面硬度	除锈、表面调整

2. 表面技术

广义上说,直接与各种表面现象或表面过程有关的技术称为表面技术。表面技术有非常广泛的涵义,它包括表面技术的基础理论、表面处理技术、表面加工技术、表面分析和测试技术、表面工程技术设计等。

3. 表面工程

通过对表面技术的深入研究,根据不断积累的经验,借助数据库、知识库,充分利用计算机技术,通过演绎和归纳等科学方法,对表面技术进行研究、试验、选择、开发和应用,称为表面工程。表面工程主要内容如下:

- 1) 研究基体材料的成分、结构和状态。
- 2) 研究材料表面处理层的成分、结构、厚度、结合强度以及各种特殊性能。
- 3) 实施表面处理或加工的流程、设备、工艺、检验等。
- 4) 对表面处理工程进行综合的管理;对经济环境等进行分析、设计。

也可以说,表面工程就是依据表面技术,实施表面处理。

1.1.2 化学转化膜

化学转化膜的实质是金属在特定的人为控制条件下生成的腐蚀产物,即金属与特定的腐蚀液接触,并在一定的条件下发生化学反应,形成能保护金属不易受水和其他腐蚀介质影响的膜层,这层膜就称为化学转化膜。它是由金属基体直接参与成膜反应生成的,因此化学转化膜与基体金属的结合力非常好,可大于电镀层。目前工业上常用的表面处理中,钢铁的磷化处理、氧化处理;铝及铝合金的阳极氧化、化学氧化,铜的化学氧化,镁合金的化学氧化和电化学氧化,锌的铬

酸盐钝化等所生成的膜层都是化学转化膜。

1.1.3 磷化及磷化技术

磷化是指将金属表面清洗干净后,在特定的条件下,通过浸渍、喷淋、刷涂、喷浸结合等工艺方法,让其与配制好的化学腐蚀液进行接触,通过化学或电化学反应,在金属表面生成一层稳定的、难溶于水的、有一定表面粗糙度的化学转化膜。一般来说,这种化学腐蚀液称为磷化液,而这种化学转化膜称为磷化覆膜或磷化膜。将金属进行磷化的过程,称为磷化处理,简称磷化。磷化处理所涉及到的技术,统称为磷化技术。

1.1.4 氧化与着色

金属的氧化就是通过人工控制,采用物理、化学或电化学的方法,在金属表面生成一层均匀、细密并且有一定厚度和机械强度的化学转化膜。这种转化膜一般比磷化膜薄得多,称这种化学转化膜为氧化膜。这种生成氧化膜的过程称为金属的氧化。

金属在大气中极易氧化,这种氧化是自然发生的,氧化生成物称为该金属的锈。这种锈蚀物相当粗糙、疏松,大多没有机械强度,几乎有百害而无一用,因此,金属的氧化一定要是在人工的控制下进行的氧化,人工控制是金属氧化的必要条件。

金属的着色处理是通过化学或电化学的处理,在金属表面生成一种带色的、极薄的、有化学耐蚀性的基体金属的化合物。这种着色膜也是一种化学转化膜,有时它就是基体金属的氧化膜。

在金属表面生成一层化学转化膜后,再浸于着色剂中,使化学转化膜着色或染色,也称为金属的着色,如着色磷化、着色氧化,就是金属在磷化或氧化处理后,再进行着色,目的是为了加强化学转化膜的防腐性能,并起到一定的装饰效果。

1.1.5 前处理与后处理

前处理或后处理是一个相当模糊的概念,它主要是相对于主处理而言的。比方说,对于磷化而言,前处理指的是除油、除锈、表面调整等,后处理指的是钝化、皂化、去离子水洗、涂油、涂蜡、涂装等。对于涂装来说,前处理就指的是整个磷化处理体系。有时为了区分或强调,在前处理或后处理前冠以名词,如涂装前处理,也即漆前处理;磷化后处理,即磷化后的钝化处理或皂化、封闭处理。

磷化过程中的表面调整就是一种磷化前处理,它使工件表面吸附一些活性物质,或中和掉工件表面一些有害物质,使磷化膜容易生成。

前处理有时也称预处理,比方说有时在除油前再加一道除油工序,则前道工序为预除油,后道工序为除油。

1.1.6 涂装与塑性加工

1. 涂装

涂装是用一定的方法将涂料涂覆在工件表面而形成涂膜的全过程。涂料

(或称为漆)为有机混合物,一般由成膜物质、颜料、溶剂或助剂组成,可以涂装在各种金属、陶瓷、塑料、木材、水泥、玻璃等制品上。涂膜具有保护、装饰或特殊性能(如绝缘、防腐等),应用十分广泛。对于金属表面涂装,常用磷化作为涂装前处理。金属经磷化后再涂装可使涂膜与基体金属结合得更牢。

2. 冷塑性加工

冷塑性加工是机械加工的一种工艺,就是对金属材料施加压力,在不低于再结晶温度的条件下,使其变形,制成一定形状的产品。金属材料可以是棒、管、板、带、丝等形状。冷塑性加工包括挤压、拉拔等工艺方法。加工前都要经过磷化处理,以提高工件的润滑性能,减少模具的损耗量。

1) 挤压。在挤压设备上,迫使坯料通过一定几何形状的模孔或凹凸板之间的缝隙而挤压变形的工艺方法,称为挤压加工。挤压可获得各种截面的实心或空心的产品,管、棒等型材通常采用热挤压加工,而各种成品零件多采用冷挤压成形。

2) 拉拔。拉拔是将较大截面的金属材料强行通过尺寸较小的拉模孔,以获得所要求的截面形状和尺寸的压力加工工艺。经过拉拔可得到尺寸精确、表面光洁并具有一定力学性能的线、管、棒材等。

1.2 化学基础

1.2.1 化学反应

1. 化学反应的特征

参与反应的物质分子里的原子(或离子)重新组合成另一些新的分子(或离子),从而产生了新的物质,这种反应称为化学反应。

化学反应具有三个基本特征:一是在化学反应中,发生着由一种或多种物质转化成另外一种或多种物质的变化;二是参加反应的物质与生成的物质都遵守一定的质量定律,即质量守恒定律;三是在化学反应的同时还伴随着发生能量的变化,这种能量变化可以表现为光能(如镁的燃烧)、电能(化学电池)、声能(爆炸)或热能等形式。在化学反应中放出或吸收的热能总称为化学反应的热效应,如化学反应时会放出热能,则称此化学反应为放热反应;反则,如化学反应时要吸收热能,则称此化学反应为吸热反应。

化学反应有多种形式,如中和反应、氧化反应、加成反应、聚合反应等。

2. 化学反应的条件

化学反应只有在反应物的分子相互碰撞的情况下才有可能发生。分子碰撞的机会越多,反应就越容易发生,反应速度就越快。但是,并不是发生碰撞的分子都

能发生反应,只有那些具有一定能量的分子发生的碰撞才能发生化学反应。能实现反应的分子碰撞叫有效碰撞,产生有效碰撞的分子叫活化分子,活化分子所具有发生化学反应所必须的、较常态分子高的那部分能量,叫做该分子的活化能。

反应分子的活化能的大小取决于分子的结构,决定一个反应能否发生。活化能越大,则在给定的温度条件下,反应越慢,或者说这个反应不易发生。因为在这个温度下,具有这样大能量的分子较少,具备这样大能量的分子即使发生了碰撞,也不会发生化学反应。反之,活化能越小,化学反应越易发生。

3. 化学反应的速度

化学反应有些进行得很快,几乎在一瞬间就能完成,例如炸药的爆炸、酸碱中和反应等。但是,也有些化学反应进行得很慢,例如氢和氧混合气体在室温下可以长久保持不发生显著变化。许多有机化合物之间的反应也进行得较缓慢。为了比较化学反应的快慢,必须明确化学反应速度的概念。化学反应速度常是指单位时间内,任何一种反应物或生成物浓度的变化量。由于反应物的浓度随着反应的不进行而不断减小,化学反应速度也将随着不断减小。因此,真正的反应速度是指在某一瞬间的速度,即瞬时反应速度。

影响化学反应速度的因素有:

1) 浓度。化学反应的发生取决于反应分子的碰撞,碰撞的次数越多(有效碰撞),反应速度越快,而分子碰撞的次数决定于反应物的浓度。根据实验研究表明,在一定温度下,化学反应的速度和反应物(参与反应的)以分子数为方次的浓度之乘积成正比。这个反应速度与反应物浓度之间的规律性关系,叫做质量作用定律。比如:某化学反应如下:



则反应物 A 和 B 的反应速度表示为

$$v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

式中 v ——反应速度;

k ——在该温度下的反应速度常数;

$[\text{A}]$ ——反应物 A 的浓度;

$[\text{B}]$ ——反应物 B 的浓度。

2) 压力。对于体积可变的体系来说(这里是指有气体参加的反应体系),加大压力相应于加大浓度,所以压力也是一个影响反应速度的因素。按照气体定律,在一定温度下,一定重量气体的体积和压力成反比,压力加大一倍,气体的体积缩小一半,显然其浓度就加大了一倍,浓度加大,反应速度就加快。

3) 温度。温度对化学反应速度有很大的影响,这是因为温度的升高,反应物所有分子的平均能量增大了,获得足够能量(活化能)的分子便成活化分子,通过碰撞而发生反应。反应速度常数 k 就是温度的函数,它代表着温度对反应速

度的影响。这就是说,温度改变了, k 值也改变,因此化学反应速度也就发生改变。

4) 催化剂。催化剂是有意识地在化学反应中加入的一种掺和剂,它能改变化学反应速度,但反应完结后它本身并不发生化学变化。

4. 化学反应方程式

化学反应方程式是利用元素符号和分子式来表示化学反应的式子。根据化学反应的事实,在左边写出反应物的分子式,右边写出生成物的分子式。在各个分子式的前面配上适当的系数,使左右两边各种原子(或离子)的数目相等后,左右两边用等号相连。如铁的高温氧化,其化学反应方程式如下:



化学反应方程式表示的是化学反应必须是真实存在的;参加化学反应的各种物质的总重量等于反应后生成各种物质的总重量,这个规律叫做物质不灭定律。

根据化学反应方程式,可以找出化学反应里反应物和生成物之间的重量关系。根据这种关系,可以计算出生成一定量的物质需要多少量的反应物;也可以计算出一定量的反应物,化学反应完全后,能生成多少重量的生成物。这种计算对生产有很重要的指导意义。在生产中,从需要生产的产品的重量,可以预先算出需用原料的重量,这样就能充分利用原料和节约原料。

1.2.2 电化学反应

(1) 电解质 能溶于溶剂和熔化时能形成离子,具有导电能力的物质,称为电解质。电解质可分为强电解质和弱电解质。它们在溶液中的电离情况是不同的,强电解质在水溶液中几乎完全电离,而弱电解质在水溶液中只是部分电离,并存在着电离平衡。

(2) 两类导体 能够导电的物质称为导体。依靠物体内部自由电子的定向运动而导电的物质,即载流子为自由电子(或空穴)的导体,称为第一类导体,也叫电子导体,如金属、石墨等属于此类导体。依靠物体内部离子(带电粒子)运动而导电的导体,称为第二类导体,也叫离子导体,如碱性除油溶液、酸性除锈溶液等各类电解质溶液和熔融状态电解质均属此类导体。两类导体的导电方式可以互相转化,而转化的方式是通过电极上的氧化还原反应实现。

(3) 氧化还原反应 有电子转移过程的化学反应称为氧化还原反应。在氧化还原反应中,失去电子的反应物为还原剂,得到电子的反应物为氧化剂。还原剂在参与反应的过程中被氧化,氧化剂在参与反应的过程中被还原。

(4) 电化学反应 发生在电子导体和离子导体界面上有电子得失的反应,称为电化学反应。电化学反应一定是氧化还原反应,但并不是所有的氧化还原反应都是电化学反应。电化学反应是异相氧化还原反应,反应是发生在两类导体的

界面上。

(5) 电极 电极一般是指与电解液相接触的第一类导体,如铜电极、石墨电极等。它既是电荷的储存器,也是电化学反应发生的地点。也就是说,它担负着电流通过电解液的任务,同时又在电极与溶液界面间有得失电子的氧化还原反应发生。

在电化学反应中,电极总是与电解质溶液联系在一起,而且电极的特性也与其上面进行的反应分不开。因此所谓电极,有时指的是第一类导体与第二类导体所组成的整个体系,如甘汞电极。

(6) 电极电位 把金属放在其盐溶液中,就构成了一个电极。金属表面上的正离子受到水分子的吸引(由于水分子是极性分子),有进入溶液变成离子的趋势,而将电子留在金属表面。金属越活泼或溶液中的金属离子浓度越小,这种趋向就越大。另外,溶液中的金属离子则有从溶液中沉积到金属表面上的趋向,溶液中金属离子浓度越大,这种趋向越大。当这两种方向相反的过程进行到速度相等时,即达到动态平衡,用反应式表示为



若此时金属溶解的趋向大于金属离子沉积到金属表面的趋向,则金属带负电而溶液带正电。由于溶液中的金属离子和金属表面的电子间存在着静电吸引作用,因此,溶液中金属正离子聚集在与金属相接触的表面层,而不溶于溶液的电子则聚集在与水接触的金属表面上,这样就在溶液和金属的接触界面间,形成了分别由带正电的金属离子和带负电的金属所构成的双电层,如图 1-1 所示。

在电极表面的这种双电层则产生了电极电位。由于金属的活泼性不同,显然各种金属的电极电位的数值也是不同的。电极电位可用来判断氧化还原反应进行的方向,以及比较氧化剂和还原剂的相对强弱。

(7) 电解及电解定律 使电流通过电解质溶液(或熔融液)而引起氧化还原反应的过程叫做电解。电解是一个将电能转变为化学能的过程。在电化学反应中,通过两类导体界面上的电量与界面生成的物质的数量成正比,这个规律叫电解第一定律;在电化学反应中,用同等的电量通过各种不同的电解质溶液时,在电极上析出(或溶解)各物质的量与它们的摩尔量成正比,这个规律叫电解第二定律。电解定律就是用来定量地表达这种电能和化学能之间相互关系的定律。电解也广泛用来进行表面处理,最常用的就是电解除油、电镀和阳极氧化等。

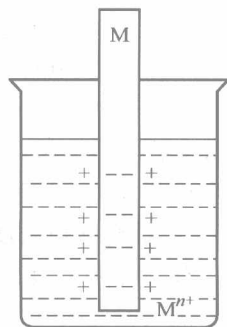


图 1-1 双电层示意图