

金属表面处理技术丛书

金属表面转化膜技术

李 异 等编著

JISHU SHIYONG JISHU SHIYONG JISHU SHIYONG



化学工业出版社

金属表面处理技术丛书

金属表面转化膜技术

李 异 等编著



化学工业出版社

·北 京·

本书是《金属表面处理技术丛书》之一。

本书从实用的角度出发,理论联系实际地阐述了金属在大气环境中的腐蚀与金属材料的耐蚀性能;金属表面防护层的形成及作用;各种金属的化学氧化、阳极氧化、磷化和钝化的成膜机理、工艺流程、溶液配方及工艺条件;生产过程中出现的故障和处理方法;各类转化膜在防护工程和机械加工及制造中的用途;转化膜的质量控制及检验方法等。

本书包括的内容丰富,系统性、综合性及操作实用性强,新旧工艺技术并重,突出环保型的新工艺配方及应用实例。本书可供轻工、仪表、机械设备、航空航天、电子等行业中从事表面处理工作的工程技术人员、科技工作者参考,也可作为大专院校有关专业的教师、学生进行教学、科研、实验的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

金属表面转化膜技术/李异等编著. —北京:化学工业出版社, 2009. 2

(金属表面处理技术丛书)

ISBN 978-7-122-04542-3

I. 金… II. 李… III. 金属表面处理-化学转化膜 IV. TG174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 007983 号

责任编辑: 杜进祥 宋 薇

文字编辑: 咎景岩

责任校对: 徐贞珍

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 14 字数 373 千字

2009 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

序 言

自古迄今,金属一直是人类生活、生产、甚至战争中不可或缺之重要材料。尽管近年来高分子材料异军突起,但也仅能有选择地部分取代之。金属材料的强度、硬度和使用温度等性能均优于高分子材料,其韧性又远在陶瓷等无机非金属材料之上。而且,它的不吸湿、尺寸稳定、不老化、导电、导热等一系列优异性能也绝非其他材料所能比拟。因此,金属应用范围之广,实属罕见。特别是在航天、原子能等高端领域更是离不开金属材料。

表面处理技术始终在为金属材料的保驾护航、增值添彩发挥着巨大的作用。一方面,它能显著降低金属(特别是钢铁)的腐蚀速度,为社会节约大量财富,并可通过装饰处理使之获得美丽的外观。另一方面,表面处理技术还能设法赋予金属各种与电、磁、光、声、化学、机械等有关的新功能。由于材料的功能多半都体现在其表面层上,因而有可能让一些低廉的贱金属材料经过表面处理而获得耐磨、减摩、磁化、导电、易焊接、化学催化等特殊功能,得以身价百倍。这就是说,金属表面处理技术既能为其他加工工艺提供平整清洁美观的表面,又能独立地形成具有重要使用价值的新型表层材料。它对社会发展所起的作用的确不容忽视。

金属表面处理技术涵盖面极广,涉及的学科也过多,而且这些学科彼此距离相当远,几乎没有谁能精通金属表面处理技术中的全部内容。此外,在实践过程中还会有新技术陆续地加入到此行列之中。不过,像这样一门庞杂而重要的综合性技术,在学术界却长期未能获得应有的关注。既然难以完整地组织出版包括金属表面处理技术全部内容的书籍,那么能够选择性地撰写部分有价值的题材,编纂为丛书出版,也诚属一难得之善举。

化学工业出版社组织编写的《金属表面处理技术丛书》各分册

均有幸由在该领域多年、科技事业有成，且生产经验丰富的高水平专家学者执笔，实系一大盛事。相信这些理论上的可读性很强，而生产中之操作性又极佳的书，一定会受到广大读者的热烈欢迎。

郭鹤桐

前 言

化学转化膜是金属工业设备及生活用具防大气腐蚀的保护层。由于转化膜处理的工艺及设备简单、操作方便、投资少效益高而被广泛用在制造业上。它们除了单独地用于金属的防护，如各种金属氧化、钝化及阳极氧化之外，也可以用于各种金属镀层的后处理。并且大量用作有机涂料的底层，如钢铁、铝等金属涂装前的磷化或其他转化膜处理。近年来转化膜技术特别是磷化又推广至机械加工方面应用，如拉拔加工的防磨润滑作用，以及金属表面的着色装饰等。传统上大部分的转化膜处理液含有铬酸盐，而且获得较满意的效果。但是随着转化膜技术应用的扩大与增多，六价铬及砷化物、氰化物等有害物质对环境的污染愈来愈严重。目前世界各国对环境保护的意识日益增强，采取的措施愈来愈严厉，要求标准愈来愈高。因此，环保型转化膜技术如低铬钝化、三价铬钝化、无铬转化膜技术等不断得到开发和应用，甚至逐步代替了传统的工艺技术，并成为当前转化膜技术工艺的热门话题。

本书从实用出发，在阐述传统工艺技术的同时，尽量介绍环保型工艺技术及配方，及各种研究成果和应用实例。编写中力求理论联系实际，以应用技术为主，为科技开发及生产制造业服务。本书可供广大从事制造、表面工程技术行业等领域的科技工作者、工程技术人员及生产操作人员、大专院校有关专业的师生参考。

本书由华南理工大学防护与表面工程研究所李异编写，张超玲、李桢、杨成、苏莉、李建三、张尚林、李恒、李春红、莫桂惠等协助完成。

天津大学郭鹤桐教授为本丛书作序，在此表示衷心的感谢。在编写过程中参考了大量国内外有关的著作及文献资料，谨在此向原

著及文献的作者表示诚挚的谢意。

由于作者水平所限及实际经验的不足，难免存在错漏之处，恳请读者批评指正，并多提宝贵意见。

编著者

2009年1月于华南理工大学

目 录

第一章 大气腐蚀与金属材料	1
第一节 金属大气腐蚀状况	1
一、大气腐蚀的定义	1
二、大气腐蚀的危害性	1
三、大气腐蚀的类型	2
四、金属大气腐蚀速度	6
第二节 各类大气腐蚀特点及原理	7
一、干的大气腐蚀特点及原理	7
二、湿的大气腐蚀特点及原理	8
三、潮的大气腐蚀特点及原理	9
第三节 影响大气腐蚀的因素	12
一、金属表面状态的影响	12
二、大气中各种成分及杂质的影响	12
三、大气环境条件对金属腐蚀的影响	17
第四节 金属材料及其耐蚀性能	19
一、钢铁材料及其耐蚀性能	19
二、不锈钢及其耐蚀性能	22
三、铜及铜合金的耐蚀性能	23
四、铝及铝合金的耐蚀性能	25
五、镁合金及其耐蚀性能	26
六、锌及锌合金的耐蚀性能	29
七、钛及钛合金的耐蚀性能	30
八、其他金属及其耐蚀性能	32
第二章 金属表面的膜层	36
第一节 金属表面的保护膜	36

一、保护膜的定义	36
二、保护膜的特点及分类	37
三、膜的生长过程	38
四、保护膜的破坏形式及影响因素	42
五、金属表面保护膜的必备条件	43
第二节 化学转化膜	45
一、化学转化膜的定义	45
二、金属化学转化膜的分类	47
三、化学转化膜的常用处理方法及特点	47
四、化学转化膜的防护性能	50
五、化学转化膜的用途及应用范围	51
第三节 金属表面转化前的准备	54
一、金属表面转化前处理的目的及意义	54
二、金属表面状况对成膜质量的影响	55
三、金属制件成膜前预处理的方法	57
第四节 金属制件表面预处理的质量要求	81
一、金属制件表面光整度的要求及检测	82
二、金属制件表面清洁度的要求及检测	85
第三章 金属的化学氧化	88
第一节 钢铁的化学氧化	88
一、概述	88
二、碱性氧化法	89
三、钢铁酸性氧化	92
四、钢铁常温无硒氧化（发黑）	98
五、钢铁氧化的应用实例	103
第二节 不锈钢的化学氧化	108
一、不锈钢的化学转化膜处理	108
二、不锈钢转化膜处理工艺	110
三、不锈钢化学转化膜处理的其他工艺	111
四、影响不锈钢转化膜质量的因素	113

五、不锈钢的草酸盐转化膜	115
六、不锈钢转化膜的应用实例	116
第三节 铜及铜合金的化学转化膜处理	118
一、概述	118
二、铜及铜合金化学转化膜处理工艺	119
三、铜及铜合金转化膜处理中的故障和解决方法	123
四、铜及铜合金转化膜处理应用实例	124
第四节 铝及铝合金的化学转化膜处理	126
一、概述	126
二、铝及铝合金化学氧化	127
三、压铸铝合金件表面氧化	131
四、铝及铝合金化学氧化应用实例	133
第五节 镁合金的化学转化膜处理	136
一、概述	136
二、镁合金化学转化膜工艺	137
三、镁合金化学转化膜处理在其他地区的应用	141
第六节 其他金属的化学转化膜处理	143
一、锌及锌合金的化学转化膜处理	143
二、镉的化学转化膜处理	145
三、银的化学转化膜处理	145
四、镍与铍的化学转化膜处理	145
五、锡的化学转化膜处理	147
六、化学转化膜处理应用实例	148
 第四章 金属表面的阳极氧化	 151
第一节 铝及铝合金的阳极氧化	151
一、概述	151
二、铝及铝合金阳极氧化处理工艺	158
三、硫酸阳极氧化法	160
四、草酸阳极氧化法	166
五、铬酸阳极氧化法	170

六、硬质阳极氧化	174
七、铝及铝合金阳极氧化膜着色	180
八、铝及铝合金阳极氧化膜的封闭	185
九、铝及铝合金阳极氧化的其他方法	189
十、铝及铝合金阳极氧化应用实例	196
第二节 镁合金的阳极氧化	205
一、概述	205
二、镁合金阳极氧化	207
三、微弧氧化技术及应用	213
第三节 有色金属阳极氧化	217
一、铜及铜合金阳极氧化	217
二、钛及钛合金阳极氧化	220
三、锌及锌合金阳极氧化	222
四、其他有色金属的阳极氧化	223
五、有色金属阳极氧化应用实例	226
第四节 钢铁与不锈钢阳极氧化	229
一、钢铁的阳极氧化	229
二、不锈钢阳极氧化	232
三、阳极氧化的应用实例	238
第五章 金属表面的磷化处理	241
第一节 化学磷化	241
一、概述	241
二、磷化处理工艺	245
三、磷化膜的性能	255
四、磷化处理的应用	262
第二节 钢铁磷化处理	264
一、概述	264
二、钢铁磷化处理工艺	266
三、其他的磷化处理工艺	279
四、钢铁磷化应用实例	287

五、磷化标准和检验方法标准	291
第三节 有色金属磷化	291
一、铝及铝合金磷化	291
二、锌及锌合金磷化处理	298
三、镉的磷化处理	300
四、镁及镁合金磷化处理	301
五、钛及钛合金磷化处理	302
六、磷酸盐处理的应用	303
第六章 金属表面钝化	306
第一节 金属的钝化	306
一、钝化的定义	306
二、金属的钝化现象与类型	307
三、影响金属钝化的因素	311
四、金属钝化基本理论	317
五、金属钝化处理方法	321
六、钝化理论及工艺的应用	325
第二节 钢铁钝化	330
一、概述	330
二、铬酸盐钝化	330
三、草酸盐钝化	331
四、硝酸钝化	335
五、钢铁钝化的应用实例	336
第三节 锌及锌合金钝化	339
一、概述	339
二、锌及锌合金铬酸盐钝化工艺	343
三、锌及锌合金无铬钝化	355
四、锌及锌合金钝化应用实例	357
五、镉的钝化处理	361
第四节 其他金属的钝化	363
一、铜及铜合金钝化	363

二、铝及铝合金钝化	366
三、银及银合金钝化	367
四、锡及锡合金钝化	370
五、铜合金钝化应用实例	372
第七章 膜层性能检测技术	374
第一节 大气腐蚀试验	374
一、天然大气腐蚀试验	374
二、人工加速腐蚀试验及方法	374
三、常用的人工加速腐蚀试验方法	375
四、天然腐蚀速度与人工加速腐蚀速度间的变换系数	379
第二节 转化膜表面的外观检验	380
一、铝及铝合金阳极氧化膜的外观检查	381
二、镁及镁合金氧化膜的外观检查	382
三、铜及铜合金转化膜的外观检查	383
四、钢铁转化膜的外观检查	384
第三节 表面粗糙度和表面光亮度的检测	385
一、表面粗糙度的检测	385
二、表面光亮度的测量	387
第四节 转化膜的质量及厚度测量	388
一、金属转化膜层质量的测定	388
二、金属转化膜层厚度的测定	388
第五节 转化膜的耐蚀性能试验	391
一、钢铁化学保护膜的耐蚀性能试验	391
二、铜及铜合金化学保护膜的耐蚀性能试验	393
三、铝及铝合金化学保护膜的耐蚀性能试验	394
四、镁合金氧化膜点滴试验	400
五、锌和镉上铬酸盐转化膜的其他试验方 法 (ISO 3613—1980, GB 9791—88)	401
第六节 转化膜的耐磨性试验	405
一、锌有色铬酸盐转化膜结合强度和耐磨试验	405

二、钢铁氧化膜的耐磨性试验	406
三、有色金属氧化膜的耐磨试验	406
第七节 转化膜标准附录	407
一、钢铁氧化	407
二、镁合金氧化	407
三、铝及铝合金转化膜	408
四、金属的磷化	409
五、其他金属的化学与电化学转化膜	409
 附录一 GB/T 6807—2001 钢铁工件涂装前磷化处理 技术条件	 410
 附录二 GB/T 12612—2005 多功能钢铁表面处理液 通用技术条件	 417
 参考文献	 426

第一章 大气腐蚀与金属材料

第一节 金属大气腐蚀状况

一、大气腐蚀的定义

金属在大气自然环境条件下的腐蚀通称为大气腐蚀。大气腐蚀在金属腐蚀中是数量最多、覆盖面最广、破坏性最大的一种腐蚀。这是因为金属暴露在大气环境介质中的机会比在其他介质中的机会多。据统计,除了金属的各种型材处在大气环境中安放之外,约有70%的金属制品设备或结构件在大气环境下工作,在户内有各种各样的金属用品,在户外有众多的高大金属钢架、桥梁、汽车、轮船及各种金属建筑设施,无时无刻不受到大气的侵蚀。

二、大气腐蚀的危害性

金属受到大气腐蚀以后,首先是其表面颜色变灰暗并逐渐转变颜色,严重的时候可看到锈迹斑斑,破坏了其表面的外观。在短时间内可能不会有什么大问题,但它的危险性是潜伏的,当腐蚀到一定的程度以后,就会产生明显的破坏,甚至产生突发性的灾难。因此,对金属的大气腐蚀,切不可等闲视之。

金属腐蚀的破坏事故是经常发生的,从最小的螺钉到大型的金属构件都可能出现。例如工厂设备所用的螺钉、螺母等紧固件,经常因为腐蚀生锈而被卡死在装备上,使设备难以拆卸维修或影响正常的操作。严重时整台设备受到破坏而报废,造成浪费甚至巨大经济损失。

又例如工厂中或日用电器中的仪器仪表,因为大气腐蚀的结

果使转动部件失灵，导致计量误差、指示出错或调度不当等，给生产操作及生活带来不便，严重时会造成重大损失甚至事故的发生。

再有，许多输电钢架、铁道桥梁因为大气腐蚀，使钢架的截面积逐渐变小，单位面积的载荷增加，当超过极限时，就会发生崩塌，造成重大事故。一些年久失修的桥梁就是因为大气腐蚀和应力腐蚀破坏而出现断裂，造成交通事故的。大气腐蚀造成的危害数不胜数。

三、大气腐蚀的类型

大气腐蚀的形式有全面腐蚀和局部腐蚀两种不同的外观。当金属的表面只有局部位置的锈迹就称为局部腐蚀；当表面已全部布满了锈斑即为全面腐蚀。有时可能是先从局部发生锈蚀，经过长时间后扩展至全面生锈，也可能由多处的锈蚀开始，后来连成了一片，结果造成了全面的锈蚀。局部锈蚀比全面锈蚀的危害性更大，因为全面锈蚀比较均匀，蚀坑较浅，容易发现及维修，而局部锈蚀往往向深度发展，蚀坑较深，容易造成破坏甚至突发性事故。

金属表面在大气中的湿度，也就是它的潮湿程度是决定大气腐蚀的主要因素。所以，大气腐蚀按照金属表面的潮湿程度不同，可以分成三种类型。

1. 干的大气腐蚀

在这种情况下，大气中基本没有水汽，因此金属表面没有水膜。在这种状态下的大气腐蚀称为干的大气腐蚀。

2. 潮的大气腐蚀

相对湿度在 100% 以下，金属表面有肉眼看不见的薄液膜。这层水膜是由于毛细管作用、吸附作用或化学凝聚作用而在金属表面上形成的。铁等金属在不直接被雨淋时所发生的腐蚀就是这种类型。

3. 湿的大气腐蚀

当空气中的相对湿度为 100% 左右或当雨水直接淋湿金属的表

面时,水分已在金属表面上形成了液滴凝聚,并已连成一片,薄层存在着肉眼可见的水膜,金属在这种状态下的腐蚀就称为湿的大气腐蚀。

实际情况中,并不能将这三种形式的大气腐蚀分得很清楚。这要决定腐蚀的条件及因素。而且也有可能由一种形式的腐蚀过程过渡到另一种形式。例如,最初可能是以干的大气腐蚀历程进行的构件,当湿度增大或表面有吸湿性微粒存在时,可能会转向潮的大气腐蚀进行。而当雨水淋过表面后,又将转向湿的大气腐蚀历程进行。因此,在现实状况下,存在着由一种腐蚀与另一种腐蚀形式转换的可能性,而并非固定不变。即使是潮的或湿的腐蚀形式进行时,水膜的厚度及其成分也可能随时改变。

此外,大气腐蚀从金属所处的区域位置来分,又可分为农村大气腐蚀、城市工业区的大气腐蚀以及海洋地区的大气腐蚀。这种分类的原因主要是这几个地区中大气的成分有很大的差别,因此影响大气腐蚀的因素、所生成的腐蚀产物以及最终的腐蚀速度都有较大的差别。

(1) 海洋大气腐蚀 海洋大气中含有蒸发的氯化物盐类,这些盐类的阴离子可与腐蚀产物结合,生成可溶性的氯化物,从而促进了腐蚀的进程,使腐蚀速度加快。所以在海边的金属护栏或沿海地区的金属架构往往锈迹斑斑,腐蚀程度要比陆上地区的严重,甚至使防护变得相当困难。

(2) 农村大气腐蚀 农村的田园上空飘逸的空气清新,大气中的主要成分是水蒸气、氧及氮等气体,既没有氯化物盐类,也很少有城市大气中的各种污染物质及盐类,因此它的腐蚀是较单纯的氧去极化腐蚀,所生成的腐蚀产物为氧化物或氢氧化物盐类,结晶后具有一定的保护性,可以阻止或减缓金属表面的腐蚀,所以腐蚀速度很小并且随时间的延长而趋向平缓,是各种大气腐蚀中程度最轻的一种情况。

图 1-1 是普通钢和耐候高强钢分别在工业地区和农村田园地区的大气环境中暴露试验的结果。从图可以看出,农村地区的大气腐