

现代表面工程技术丛书

现代化学 转化膜技术

XIANDAI HUAXUEZHUANHUAMO JISHU

陈志民◎主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

现代表面工程技术丛书

现代化学转化膜技术

主 编 陈志民

副主编 李松杰 赵化冲

参 编 陈加福 付建伟 陈 永 王瑞娟 苗晋琦 夏 静
李孔斋 王 冲 方明明 李书珍 王朋旭 王鸿杰
翟德铭 陈 光 孙为云 霍方方 冯 丽 李 恒
李晓迪 禹润缜 吴奇隆 张冠宇 孙华为 赵 丹



机械工业出版社

本书以工艺类型为主线,系统地介绍了化学转化膜技术及其应用。全书内容包括化学转化膜技术基础、阳极氧化膜、化学氧化膜、微弧氧化膜、磷化膜、钝化膜、着色膜和染色膜、化学转化膜层性能检测技术、化学转化膜新技术等。本书内容全面,对各种化学转化膜技术,从基体材料、具体工艺方法、应用范围、特性、影响等方面进行了介绍。本书面向工业生产,侧重于实际应用,尽可能多地吸收了一些新的技术成果,实用性较强。

本书可供从事化学转化膜生产的工程技术人员、工人使用,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

现代化学转化膜技术/陈志民主编. —2版. —北京:机械工业出版社, 2018.6

(现代表面工程技术丛书)

ISBN 978-7-111-60152-4

I. ①现… II. ①陈… III. ①化学转化膜 IV. ①TG174.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第122261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 王春雨 责任校对:陈越

封面设计:马精明 责任印制:李昂

河北鹏盛贤印刷有限公司印刷

2018年8月第2版第1次印刷

184mm×260mm·23.5印张·577千字

标准书号:ISBN 978-7-111-60152-4

定价:89.00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 金书网:www.golden-book.com

策划编辑:010-88379734 教育服务网:www.cmpedu.com

封面无防伪标均为盗版

前 言

随着工业技术的飞速发展,表面处理已成为材料防护及装饰的重要手段。钢铁通常通过电镀惰性金属层对表面进行保护,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,难以达到理想的保护效果。但是,其表面却很容易因氧化而得到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有应用价值。化学转化膜广泛应用于机械、电子、兵器、航空、仪器仪表及日用品生产等领域,作为防腐蚀、耐磨、减摩和其他功能性的表面覆盖层,集防腐、装饰、表面强化于一体。化学转化膜可凭借本身色彩起装饰作用,也可利用其多孔性而吸收物质而着色,常应用于建材和日用品装饰上。化学转化膜也可作为金属镀层的底层而提高镀层与基体的结合力。化学转化膜在金属冷作加工中,可以起润滑和减摩双重作用,而有利于在高负荷下进行加工。

本书是在《化学转化膜技术与应用》(机械工业出版社出版)的基础上修订而成的。《化学转化膜技术与应用》一书已出版十多年了,此次修订不仅按化学转化膜相关领域的技术进展情况,更新了一些工艺方法和技术参数,而且调整了章节结构,将原来的以被处理的金属及其合金为主线安排章节,改为以工艺类型为主线安排章节。

本书内容包括化学转化膜技术基础、阳极氧化膜、化学氧化膜、微弧氧化膜、磷化膜、钝化膜、着色膜和染色膜、化学转化膜层性能检测技术、化学转化膜新技术共9章。本书内容全面,对每种化学转化膜技术,从基体材料、具体工艺方法、应用范围、特性、影响因素等方面进行了介绍。本书面向工业生产,侧重于实际应用,尽可能多地吸收了一些新的技术成果,实用性较强。本书可供从事化学转化膜生产的工程技术人员、工人使用,也可供相关专业在校师生及研究人员参考。

本书由陈志民任主编,李松杰、赵化冲任副主编,参加编写工作的还有:陈加福、付建伟、陈永、王瑞娟、苗晋琦、夏静、李孔斋、王冲、方明明、李书珍、王朋旭、王鸿杰、翟德铭、陈光、孙为云、霍方方、冯丽、李恒、李晓迪、禹润缜、吴奇隆、张冠宇、孙华为、赵丹,全书由陈永统稿,潘继民对全书进行了认真审阅。

在本书的编写过程中,参考了国内外同行的大量文献资料和相关标准,谨向有关人员表示衷心的感谢!由于作者水平有限,不妥和纰漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

作 者

目 录

前言	
第1章 化学转化膜技术基础	1
1.1 大气腐蚀概述	1
1.1.1 大气腐蚀的定义及分类	1
1.1.2 大气腐蚀的影响因素	3
1.1.3 大气腐蚀的机理	6
1.1.4 大气腐蚀的特点	8
1.1.5 钢的大气腐蚀	8
1.1.6 铜的大气腐蚀	9
1.1.7 铝的大气腐蚀	11
1.1.8 其他金属的大气腐蚀	12
1.2 化学转化膜概述	14
1.2.1 保护膜的定义	14
1.2.2 保护膜的形​​成条件	15
1.2.3 化学转化膜的定义	16
1.2.4 化学转化膜层与电镀层的区别	16
1.2.5 化学转化膜的分类	16
1.2.6 化学转化膜的处理方法及适用范围	17
1.2.7 化学转化膜的防护性能及用途	18
1.3 常用预处理	20
1.3.1 清洗	20
1.3.2 除锈	23
1.3.3 表面机械整平	27
1.3.4 电抛光	32
1.3.5 化学抛光	36
第2章 阳极氧化膜	40
2.1 概述	40
2.2 阳极氧化原理	41
2.3 阳极氧化膜表面要求	42
2.4 阳极氧化工艺	43
2.5 阳极氧化设备	43
2.6 氟化物阳极氧化	45
2.6.1 氟化物阳极氧化处理工艺	45
2.6.2 氟化物阳极氧化后处理	46
2.6.3 氟化物阳极氧化处理的常见故障及解决方法	46
2.7 瓷质阳极氧化	47
2.8 钢铁的阳极氧化	48
2.8.1 概述	48
2.8.2 钢铁工件的阳极氧化工艺流程	48
2.8.3 钢铁工件的阳极氧化预处理	48
2.8.4 钢铁阳极氧化处理	49
2.8.5 钢铁在铜盐电解液中的阳极氧化	49
2.9 不锈钢的阳极氧化	50
2.9.1 概述	50
2.9.2 不锈钢阳极氧化工艺流程	50
2.9.3 不锈钢阳极氧化预处理	50
2.9.4 不锈钢阳极氧化处理	53
2.9.5 不锈钢阳极氧化后处理	53
2.10 铝及铝合金的阳极氧化	54
2.10.1 铝及铝合金阳极氧化机理	54
2.10.2 铝及铝合金阳极氧化膜的结构	55
2.10.3 铝及铝合金阳极氧化分类	56
2.10.4 铝及铝合金常用的阳极氧化电解液	56
2.10.5 各种因素对氧化膜性能的影响	56
2.10.6 铝及铝合金阳极氧化工艺流程	57
2.10.7 铝及铝合金阳极氧化预处理	57
2.10.8 铝及铝合金阳极氧化处理及后处理	57
2.10.9 铝及铝合金硫酸阳极氧化	58
2.10.10 铝及铝合金草酸阳极氧化	66
2.10.11 铝及铝合金磷酸阳极氧化	70
2.10.12 铝及铝合金铬酸阳极氧化	70
2.10.13 铝及铝合金瓷质阳极氧化	72
2.10.14 铝及铝合金硬质阳极氧化	74
2.10.15 铝及铝合金阳极氧化的其他方法	82
2.10.16 铝及铝合金阳极氧化的应用实例	86
2.10.17 铝及铝合金阳极氧化处理存在的问题	92

2.11 镁合金的阳极氧化	95	3.1.3 钢铁酸性氧化	127
2.11.1 概述	95	3.1.4 钢铁常温无硒氧化	132
2.11.2 镁合金阳极氧化膜的性质	97	3.1.5 钢铁氧化膜的应用实例	136
2.11.3 镁合金阳极氧化的典型方法	98	3.2 不锈钢的化学氧化	140
2.11.4 镁合金阳极氧化工艺流程	102	3.2.1 概述	140
2.11.5 镁及镁合金阳极氧化预处理	103	3.2.2 不锈钢化学氧化工艺流程	140
2.11.6 镁及镁合金的阳极氧化处理	103	3.2.3 不锈钢铬酸化学氧化处理	140
2.11.7 镁合金阳极氧化工艺实例	106	3.2.4 不锈钢酸性氧化处理	141
2.12 铜及铜合金的阳极氧化	108	3.2.5 不锈钢碱性氧化处理	141
2.12.1 铜及铜合金阳极氧化预处理	109	3.2.6 不锈钢硫化物氧化处理	142
2.12.2 铜及铜合金阳极氧化工艺	109	3.2.7 不锈钢草酸盐化学氧化处理	142
2.12.3 铜及铜合金的阴极还原 转化膜	110	3.2.8 不锈钢氧化成膜后的处理	142
2.13 钛及钛合金的阳极氧化	111	3.2.9 影响不锈钢化学氧化膜质量的 因素	143
2.13.1 钛及钛合金阳极氧化工艺	111	3.2.10 不锈钢氧化膜的常见缺陷及 处理方法	144
2.13.2 影响钛及钛合金阳极氧化膜的 因素	112	3.2.11 不锈钢氧化膜的应用实例	145
2.13.3 钛及钛合金阳极氧化膜常见 故障、产生原因及排除方法	113	3.3 铝及铝合金的化学氧化	146
2.13.4 不合格氧化膜的褪除	113	3.3.1 概述	146
2.14 锌及锌合金的阳极氧化	113	3.3.2 铝及铝合金化学氧化工艺流程	148
2.14.1 锌及锌合金阳极氧化工艺 流程	113	3.3.3 铝及铝合金水氧化处理	148
2.14.2 锌及锌合金阳极氧化预处理	113	3.3.4 铝及铝合金铬酸盐氧化处理	149
2.14.3 锌及锌合金阳极氧化	114	3.3.5 铝及铝合金磷酸-铬酸盐氧化 处理	150
2.15 其他金属的阳极氧化	115	3.3.6 铝及铝合金碱性铬酸盐氧化 处理	153
2.15.1 锡的阳极氧化	115	3.3.7 铝合金压铸件表面氧化处理	154
2.15.2 镍的阳极氧化	115	3.3.8 铝及铝合金化学氧化膜的常见 缺陷及解决方法	156
2.15.3 镍镀层的阳极氧化	116	3.3.9 铝及铝合金化学氧化膜的应用 实例	156
2.15.4 铬的阳极氧化	116	3.4 镁合金的化学氧化	158
2.15.5 锆的阳极氧化	117	3.4.1 概述	158
2.15.6 钽的阳极氧化	117	3.4.2 镁合金化学氧化工艺流程	163
2.16 钢铁与不锈钢阳极氧化应用实例	117	3.4.3 镁合金化学氧化膜的应用实例	170
2.16.1 不锈钢食品设备的阳极氧化 处理	117	3.5 铜及铜合金的化学氧化	171
2.16.2 日用工业品的阳极氧化处理	119	3.5.1 概述	171
2.17 有色金属阳极氧化应用实例	120	3.5.2 铜及铜合金化学氧化工艺流程	176
2.17.1 钛阳极氧化的应用	120	3.5.3 铜及铜合金化学氧化处理	176
2.17.2 锌镀层阳极氧化的应用	121	3.5.4 铜及铜合金氧化处理中的常见 缺陷及解决方法	179
第3章 化学氧化膜	122	3.5.5 铜及铜合金氧化膜的应用实例	180
3.1 钢铁的化学氧化	122	3.6 其他金属的化学氧化	181
3.1.1 概述	122		
3.1.2 钢铁碱性氧化	122		

3.6.1	锌、镉及其合金化学氧化处理	181	5.4.10	四合一磷化	215
3.6.2	银的化学氧化处理	188	5.4.11	黑色磷化	215
3.6.3	镍与铍的化学氧化处理	190	5.4.12	浸渍磷化	216
3.6.4	锡的化学氧化处理	190	5.4.13	喷淋磷化	216
3.7	无铬氧化处理	192	5.4.14	浸喷组合磷化	216
3.7.1	铝合金的无铬氧化处理	192	5.4.15	刷涂磷化	216
3.7.2	镁合金无铬氧化处理	198	5.4.16	钢铁磷化后处理	217
3.7.3	锌、镉及其合金的无铬氧化处理	198	5.5	有色金属的磷化处理	217
第4章	微弧氧化膜	200	5.5.1	铝及铝合金磷化	217
4.1	概述	200	5.5.2	镁及镁合金磷化	217
4.1.1	微弧氧化机理	200	5.5.3	锌及锌合金磷化	218
4.1.2	微弧氧化膜生长过程	201	5.5.4	钛及钛合金磷化	219
4.1.3	微弧氧化陶瓷膜层的特点	201	5.5.5	镉磷化	219
4.1.4	微弧氧化工艺及应用	202	第6章	钝化膜	221
4.1.5	微弧氧化设备	202	6.1	概述	221
4.1.6	微弧氧化技术的特点	202	6.1.1	钝化定义	222
4.2	金属的微弧氧化	204	6.1.2	金属钝化理论	224
4.2.1	铝及铝合金的微弧氧化	204	6.1.3	金属钝化分类	227
4.2.2	镁及镁合金的微弧氧化	204	6.1.4	影响金属钝化的因素	229
4.2.3	钛及钛合金的微弧氧化	205	6.1.5	金属钝化的应用	233
第5章	磷化膜	206	6.2	钢铁的钝化	236
5.1	概述	206	6.2.1	钢铁的铬酸盐钝化	236
5.1.1	磷化原理	206	6.2.2	钢铁的草酸盐钝化	243
5.1.2	磷化分类	207	6.2.3	钢铁的硝酸钝化	245
5.1.3	磷化膜的主要成分	208	6.2.4	钢铁钝化的应用实例	246
5.1.4	磷化膜的性质	208	6.3	不锈钢的钝化	248
5.1.5	磷化膜的用途	208	6.3.1	不锈钢钝化方法分类	248
5.1.6	磷化膜的质量检验	209	6.3.2	不锈钢钝化工艺流程	248
5.2	常用磷化液的基本组成	209	6.3.3	不锈钢钝化后处理	250
5.2.1	磷化主成膜剂	209	6.3.4	不锈钢钝化膜的质量检测	251
5.2.2	磷化促进剂	210	6.4	锌及锌合金的钝化	251
5.3	主要磷化参数	210	6.4.1	锌及锌合金铬酸盐钝化	251
5.4	钢铁的磷化处理	211	6.4.2	锌及锌合金无铬钝化	259
5.4.1	钢铁磷化基本工艺原则	211	6.4.3	锌及锌合金钝化的应用实例	260
5.4.2	钢铁磷化工艺方法	211	6.5	锌镀层的钝化	263
5.4.3	高温磷化	212	6.5.1	锌镀层的铬酸盐法钝化	263
5.4.4	中温磷化	212	6.5.2	锌镀层的无铬钝化	268
5.4.5	低温磷化	213	6.6	其他金属的钝化	269
5.4.6	常温磷化	213	6.6.1	镉的钝化	269
5.4.7	常温轻铁系磷化	214	6.6.2	铜及铜合金的钝化	270
5.4.8	二合一磷化	214	6.6.3	铝及铝合金的钝化	273
5.4.9	三合一磷化	215	6.6.4	银及银合金的钝化	274
			6.6.5	锡及锡合金的钝化	276

第7章 着色膜和染色膜	279	7.8.3 铍合金着色	324
7.1 概述	279	7.8.4 铜着色	324
7.2 钢铁的着色	282	7.8.5 锡着色	324
7.3 不锈钢的着色	285	7.8.6 钛及钛合金着色	325
7.3.1 着色原理	286	7.8.7 金着色	326
7.3.2 着色工艺	286	7.8.8 钴着色	327
7.3.3 化学氧化着色	290	7.8.9 镁合金着色	328
7.3.4 低温着色	290	第8章 化学转化膜层性能检测	
7.3.5 高温着色	291	技术	329
7.3.6 有机物涂覆着色	291	8.1 厚度测量	329
7.3.7 电化学着色	291	8.1.1 概述	329
7.3.8 固膜处理和封闭处理	292	8.1.2 膜厚测量方法	331
7.3.9 不锈钢化学着色设备	293	8.2 硬度测量	333
7.3.10 不锈钢化学着黑色的常见故障及 纠正方法	294	8.2.1 概述	333
7.4 铝及铝合金的着色和染色	294	8.2.2 显微硬度测量原理	335
7.4.1 有机染料染色	294	8.2.3 显微硬度测量仪器	337
7.4.2 无机染料染色	296	8.2.4 显微硬度测量试验条件	339
7.4.3 消色法着色	297	8.2.5 显微硬度的误差分析	343
7.4.4 套色染色	297	8.3 大气腐蚀试验	343
7.4.5 色浆印色	298	8.3.1 大气环境下的腐蚀试验	344
7.4.6 自然发色法	298	8.3.2 室内加速腐蚀试验	348
7.4.7 交流电解着色	299	8.3.3 重量分析法	350
7.4.8 直接化学着色	304	8.3.4 形貌分析法	350
7.4.9 木纹着色	306	8.3.5 结构分析法	352
7.4.10 一步电解着色	307	8.3.6 电化学分析法	354
7.4.11 封孔处理	308	8.4 耐蚀性试验	356
7.5 铜及铜合金的着色	312	8.4.1 钢铁化学转化膜的耐蚀性试验	356
7.5.1 铜单质着色	312	8.4.2 有色金属化学转化膜的耐蚀性 试验	357
7.5.2 铜合金着色	314	8.5 耐磨性试验	358
7.5.3 铜及铜合金电解着色	315	8.5.1 钢铁氧化膜的耐磨性试验	358
7.6 镍及镍合金的着色和染色	315	8.5.2 有色金属氧化膜的耐磨性试验	359
7.6.1 镍及镍合金着色	315	第9章 化学转化膜新技术	360
7.6.2 电泳法镍层染色	316	9.1 绿色磷化技术	360
7.6.3 光亮镍染色	316	9.2 硅烷化处理技术	360
7.7 锌及锌合金的着色和染色	317	9.2.1 成膜机理	360
7.7.1 锌着色	317	9.2.2 工艺流程及优缺点	361
7.7.2 锌合金着色	318	9.2.3 工业现状和发展方向	361
7.7.3 锌镀层着色	319	9.3 锆盐陶化技术	361
7.7.4 锌镀层染色	321	9.3.1 成膜机理	361
7.8 其他金属的着色和染色	321	9.3.2 工艺流程及优缺点	362
7.8.1 铬着色	321	9.3.3 工业现状和发展方向	362
7.8.2 银及银合金着色	322		

9.4	锡酸盐转化膜技术	362	9.11	硅酸盐-钨酸盐转化膜技术	366
9.5	钛钼盐转化膜技术	363	9.12	植酸转化膜技术	366
9.6	钼酸盐转化膜技术	363	9.13	单宁酸转化膜技术	367
9.7	锂酸盐转化膜技术	364	9.14	生化膜技术	367
9.8	钒酸盐转化膜技术	364	9.15	双色阳极氧化	367
9.9	氟钼酸盐转化膜技术	364	参考文献	368	
9.10	钴酸盐转化膜技术	365			

第 1 章 化学转化膜技术基础

在材料表面生成化学转化膜是表面处理的一种常用方法，一般应用在大气环境中，集防腐蚀、装饰、表面强化于一体，广泛应用于机械、仪器仪表、电子工业、汽车、船舶、航空航天和日用工业品的生产领域。随着科学技术的飞速发展，表面化学转化膜技术不断更新，出现了许多新方法、新工艺，成为材料防腐蚀和其他功能性表面处理的重要手段。

1.1 大气腐蚀概述

1.1.1 大气腐蚀的定义及分类

大气环境是金属材料最常遇到的暴露环境，据统计，80%的金属构件在大气环境中使用。工程设备、机械设备、武器装备、电子装备及历史文物等经常暴露于腐蚀性的大气环境中。大气腐蚀是金属材料设备最主要的腐蚀破坏形态之一。腐蚀还会污染人类的生存环境，造成资源和能源的严重浪费，甚至引发灾难性事故。例如，轮船由于腐蚀而沉没、飞机由于腐蚀而坠毁、石油管线由于腐蚀穿孔而引发爆炸等事故，都可能导致人员伤亡。因此，金属与合金的防大气腐蚀保护工作，在国民经济、国防建设和历史文化遗产保护等领域都占有极其重要的地位。

1. 大气腐蚀的定义

材料的腐蚀破坏是从材料与电解液接触的固-液界面开始的，然后逐步往材料内部发展。广义的腐蚀指材料与环境间发生的化学或电化学反应而导致材料受到损伤的现象。狭义的腐蚀是指金属与环境间发生物理-化学反应，从而使金属性能发生变化，导致金属、环境及其构成的系统功能受到损伤的现象。

大气腐蚀是指材料与它所处的大气环境之间，通过化学或电化学反应而引起的腐蚀破坏。金属腐蚀是一个十分复杂的过程，它不仅与环境介质因素（如介质的组成、pH、腐蚀性成分的浓度、温度等）有关，也与金属材料本身属性（如材料的化学成分、组织结构、表面状态、热处理状态、受力状态等）有关。由于昼夜温度、湿度的波动和气候变化的影响，液膜层内处于连续变化状态，随着金属表面上干—潮—湿的交替并呈周期性变化，大气电化学腐蚀一般受氧的去极化过程控制，其腐蚀产物多滞留在金属表面上，又会进一步加速大气腐蚀。金属在大气条件下发生腐蚀的现象，是最普遍的一种环境腐蚀形式。金属材料从原材料储存、工件加工到装配和储存过程中都会发生不同程度的大气腐蚀。大气腐蚀最为普遍，因为金属制品无论在加工、运输和储存过程中都与大气接触，时刻都有发生大气腐蚀的条件。

根据大气腐蚀多层区的概念，如气体区（G）/界面区（I）/液层区（L）/沉积区（D）/电极区（E）/固体区（S）的模型，可以看出大气腐蚀的复杂性。

根据大气腐蚀的发生情况，我国大致可分为 5 种区域类型。

(1) 微腐蚀区 相对湿度小于 60%，Q235 钢平均腐蚀速率 $< 8.0 \mu\text{m/a}$ ，包括新疆、西藏、青海、宁夏、甘肃、内蒙古等广大地区，占国土面积 50% 左右。

(2) 弱腐蚀区 相对湿度为 60%~70%，平均腐蚀速率为 $8 \sim 10 \mu\text{m/a}$ ，黄河以北广大地区，占国土面积 15% 左右。

(3) 轻腐蚀区 相对湿度为 70%~75%，平均腐蚀速率为 $10 \sim 15 \mu\text{m/a}$ ，黄河以南、长江以北广大地区，占国土面积 14% 左右。

(4) 中腐蚀区 相对湿度为 75%~80%，平均腐蚀速率为 $15 \sim 20 \mu\text{m/a}$ ，长江以南广大地区，占国土面积 20% 左右。

(5) 较强腐蚀区 相对湿度大于 80%，平均腐蚀速率为 $20 \sim 30 \mu\text{m/a}$ ，海南岛、雷州半岛及西双版纳热带湿润地区，占国土面积 1% 左右。

大气腐蚀具有多元性，除了要了解全国的腐蚀等级分布图外，还需要了解特定地区的腐蚀性等级图，在重点工业区域还需要做专门的腐蚀评估。与此同时，还要评估出经济高速发展区域的腐蚀趋势。在评估的基础上，选用合适的金属材料，采用合理的防护方法。

2. 大气腐蚀的分类

大气腐蚀指的是暴露在空气中金属的腐蚀，是金属材料在大气环境中发生的一种特殊的电化学腐蚀过程。多数情况下，大气腐蚀是由于潮湿的气体在物体表面形成一薄层液膜而引起的。所处环境湿度不同，在金属表面所形成液膜厚度也不同，因而所发生的大气腐蚀形式也就有所不同。在干燥的大气环境下或干燥的氧化环境中，液膜实际不存在，干燥氧化环境中铜或银失去光泽是干的大气腐蚀的实例，当大气湿度提高时，大气腐蚀速率加大，当湿度超过某一临界值后，暴露于大气中的金属表面便会形成肉眼看不见的薄电解质液膜，此时的腐蚀称为潮的大气腐蚀；在金属表面形成可见液膜时的腐蚀称为湿的大气腐蚀；当液膜进一步加厚时，相当于金属全浸于溶液中，为水溶液全浸腐蚀。大气腐蚀速率与金属表面液膜厚度的关系如图 1-1 所示。

区域 I：金属表面只有薄薄的一层吸附液膜，约 $1 \sim 10 \text{nm}$ （几个水分子厚），没有形成连续的电解液，相当于干大气腐蚀，腐蚀速率很小。

区域 II：由于金属表面液膜厚度增加，液膜厚度约为几十或几百个分子层，形成连续电解液膜层，开始了电化学过程。又由于液膜很薄，氧气容易扩散进入界面，相当于潮大气腐蚀，腐蚀速率急剧增加。

区域 III：当金属表面液膜继续增厚（几十到几百微米），进入到湿大气腐蚀区，氧气通过液膜向金属表面扩散难度加大，腐蚀速率下降。

区域 IV：金属表面的液膜变得更厚（大于 1mm ），相当于全浸在电解液中的腐蚀情况。腐蚀速率基本不变。

大气腐蚀的分类方法很多，根据金属试样表面的电解液膜厚度与大气腐蚀速率的关系，可把大气腐蚀分成三类。

(1) 干大气腐蚀 指在非常干燥空气中表面不存在液膜层时的腐蚀。在非常干燥的大

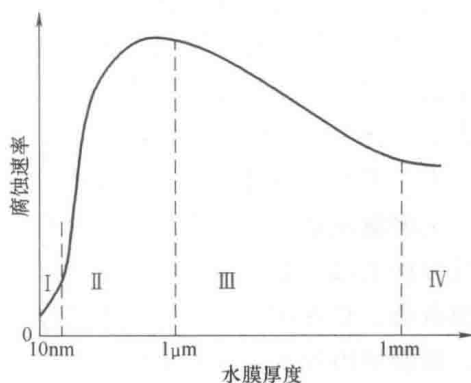


图 1-1 大气腐蚀速率与金属表面液膜厚度的关系

气环境中,金属表面完全没有吸附液膜层时的大气腐蚀称为干大气腐蚀,对应于图 1-1 中的 I 区。由于金属表面上没有形成可发生电化学腐蚀的液膜,因此,它的腐蚀速率很慢。例如,将钢材长时间暴露在干燥的沙漠中,其表面仍然保持金属光泽。由于大气腐蚀比较简单,破坏性也小得多,主要是由纯化学反应引起的腐蚀。

干大气腐蚀的特点是在金属表面形成不可见的氧化物膜,某些金属(如铜、银等非铁金属)在被硫化物等所污染的空气中发生失色反应。

(2) 潮大气腐蚀 当金属在相对湿度小于 100%,而大于临界相对湿度^①时发生的大气腐蚀称为潮大气腐蚀,例如铁在没有被雨、雪淋到时的生锈,对应于图 1-1 中的 II 区。在潮大气腐蚀的情况下,相对湿度足够高,金属表面存在着肉眼看不见的薄液膜层,这层液膜是通过吸附凝聚、毛细凝聚和(或)化学凝聚作用在金属表面上形成的。金属材料在不直接被雨淋时发生的腐蚀破坏就是潮大气腐蚀的例子。这时,金属表面上有一层连续的电解液膜,因此,在这种情况下,金属会发生电化学腐蚀,腐蚀速度会急剧提高。

金属表面上存在的薄电解液膜层及阴极去极化剂(如氧气等)是影响金属潮大气腐蚀的重要因素。此外,空气中所含的大气悬浮粒子(包括可溶性粒子、不可溶性粒子、惰性粒子等)和污染性气体等也对潮大气腐蚀有很大的影响。

(3) 湿大气腐蚀 在金属表面存在着肉眼可见的凝结液膜时的腐蚀。在这种情况下,水分在金属表面上已凝聚成液滴,金属表面上存在着肉眼可见的液膜。当空气的相对湿度达到 100%时或者当雨水直接落在金属表面上时,就发生这类腐蚀,对应于图 1-1 中的 III 区。此时,氧气通过液膜到达金属表面变得困难,因此,腐蚀速率也逐渐下降。

图 1-1 中区域 IV 相当于金属完全浸入电解质溶液中(如液膜的厚度大于 1mm 以上时)。以电化学机理进行的大气腐蚀一般都是在区域 II 和区域 III 中进行的。当水分以雨、雪等形式直接落于金属表面时,便发生湿大气腐蚀。

应该指出,在实际大气腐蚀情况下,由于环境条件的变化,各种腐蚀形式可以相互转换。当金属试样表面的液膜厚度达到一定程度以上时,就不是大气腐蚀过程了,而是属于本体溶液中的腐蚀过程。而通常所说的大气腐蚀是指在常温下潮湿空气中的腐蚀,也就是只考虑潮大气腐蚀和湿大气腐蚀这两种主要的腐蚀形式。

1.1.2 大气腐蚀的影响因素

大气腐蚀的影响因素很复杂,它主要取决于大气的湿度、成分、温度以及大气中污染物质等气候条件,其中大气的相对湿度(RH)对大气腐蚀影响最大。

1. 气候因素

大气中的气候因素直接影响着大气的腐蚀作用,其中包括大气中的相对湿度、金属表面润湿时间、气温、日照时间、降雨等因素。

(1) 大气的相对湿度 从腐蚀机理来看,大气腐蚀实质上是一种液膜下的化学或电化学反应,空气中的水分在材料表面凝聚形成液膜是发生大气腐蚀的基本条件之一,而液膜的形成又与大气中的相对湿度密切相关。因此,空气中的相对湿度是影响大气腐蚀的一个非常

^① 水溶性化学药品在相对湿度较低的环境下,几乎不吸湿,而当相对湿度增大到一定值时,吸湿量急剧增加,一般把这个吸湿量开始急剧增加的相对湿度称为临界相对湿度。

重要的因素。相对湿度对金属材料大气腐蚀的影响不是线性的，而存在某一相对湿度值，当环境的相对湿度超过此值时，金属的腐蚀速率会迅速提高，这个值被称为临界相对湿度。不同的材料或同一材料的不同表面状态，对大气中水分的吸附能力是不同的，因此它们有着不同的临界相对湿度值。几种常用金属材料，如铁、钢、铜、锌、铝的腐蚀临界相对湿度在70%~80%之间。相对湿度的大小直接影响金属表面的状态。研究发现抛光的钢、锌、铜、铝样品表面吸附SO₂的能力与相对湿度有很大的关系。

(2) 金属表面润湿时间 金属表面润湿是由露水、雨水、融化的雪水等因素引起的。而润湿时间定义为能引起大气腐蚀的电解质膜以吸附膜或液态膜形式覆盖在金属表面上的时间。很明显，润湿时间就是反映金属发生电化学腐蚀过程的时间，它对金属的大气腐蚀有着极为重要的作用。润湿时间的长短决定着金属腐蚀程度，润湿时间越长，腐蚀越严重。

(3) 气温 环境温度及其变化影响着金属表面水蒸气的凝聚、液膜中各种腐蚀气体和盐类的溶解度、液膜的电阻以及腐蚀电池中阴、阳极过程的反应速率。同时，综合考虑温度与大气相对湿度的影响，当相对湿度低于金属临界相对湿度时，温度对大气腐蚀的影响很小，但当相对湿度达到金属的临界相对湿度时，温度的影响就十分明显。对一般化学反应而言，温度每升高10℃，反应速度约提高1倍，因此热带、亚热带海洋地区的大气腐蚀现象尤为严重。

(4) 日照时间 对金属材料而言，日照时间过长，会导致金属表面液膜的消失，降低表面润湿时间，使腐蚀总量减少，但对短期腐蚀影响不太明显。

(5) 降雨 降雨对大气腐蚀主要有两个方面的影响：一方面由于降雨增大了大气中的相对湿度，使金属表面变湿，延长了润湿时间；同时雨水的冲刷作用破坏了腐蚀产物的保护性，加速了金属的大气腐蚀过程；另外在污染大气中的降雨往往形成酸雨，从而也会导致腐蚀加速。另一方面，由于降雨能稀释或冲洗掉金属表面的污染物和灰尘，因此也在一定程度上减缓腐蚀。

除以上影响腐蚀的因素外，风向、风速和降尘等直接影响材料的表面状况，因此也对金属的腐蚀有不可忽视的影响。

2. 大气中的污染物

大气中的污染物主要由含有S、Cl、N元素的气体以及其他固态颗粒组成。大气污染物的主要组成见表1-1。

表 1-1 大气污染物的主要组成

气 体	固 体
含硫化合物:SO ₂ 、H ₂ S	灰尘等细微颗粒物
氯和含氯化合物:Cl ₂ 、HCl、HClO	NaCl、NH ₄ Cl、(NH ₄) ₂ SO ₄ 、CaCO ₃ 等无机盐
含氮化合物:NO、NO ₂ 、NH ₃	Al ₂ O ₃ 、ZnO 等金属氧化物粉末
含碳化合物:CO	

注：另外还有O₃及低相对分子质量的有机化合物（主要为C₁~C₅的化合物）。

(1) 大气中有害气体的影响 大气污染物对金属的腐蚀影响极为重要，如SO₂、NO_x、O₃、CO₂、有机卤代烃等。在大气污染物中，硫的氧化物SO_x，影响最为严重，特别是SO₂，在城市或工业区大气中含量非常高。各种大气中SO₂的沉积速率见表1-2。石油、煤燃烧的废气中都含有大量的SO₂。由于冬季用煤比夏季多，SO₂的污染更为严重，对腐蚀的影响也

更严重。如铁、锌等金属在 SO_2 气氛中生成易溶的亚硫酸盐化合物，它们的腐蚀速率和 SO_2 的含量呈直线关系，如图 1-2 所示。一般来说，金属表面液膜的 pH 在 2~7 之间。如果空气被 SO_2 等酸性气体严重污染时，pH 较低；当空气较为清洁时，pH 较高。

表 1-2 各种大气中 SO_2 的沉积速率

大气种类	沉积速率/[$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]
乡村	10~30
城市	可达 100
工业区	可达 200

目前， SO_2 能加速金属腐蚀速率的机理主要有两种看法：其一是在高湿度条件下，由于液膜增厚， SO_2 参与了阴极去极化作用，当 SO_2 含量大于 0.5%（质量分数）时，此作用明显增大。虽然大气中 SO_2 含量很低，但它在溶液中的溶解度比氧气约高 1300 倍，对腐蚀影响很大。其二是认为有一部分 SO_2 被吸附在金属表面（如铁），与铁反应生成易溶于水的硫酸亚铁，硫酸亚铁进一步氧化并由于强烈的水解作用生成了硫酸，硫酸又和铁作用，整个过程具有自催化反应的特征。

H_2S 气体在干燥的大气中会使铜变色，在潮湿大气中会加速铜、镍、镁以及铁的腐蚀。 H_2S 溶入水中形成电解质溶液使金属表面的液膜不仅酸化，而且增加导电性，从而加速腐蚀。

在目前工业发展较快的阶段，特别是随着石化、汽车工业的发展，大气中含氮、碳化合物的污染大增。有的地方可能已超过以往工业燃煤所产生的硫的污染，如 CO_2 在大气中的体积分数为 0.03%~0.05%，在液膜中的摩尔浓度约为 10^{-5} mol/L 。因此含氮和碳的化合物对材料的腐蚀问题日益引起了人们的重视。

(2) 酸碱盐的影响 环境介质酸碱性的改变，将影响去极化剂（如 H^+ ）的含量及金属表面膜的稳定性，进而影响腐蚀速率的大小。中性盐类对金属腐蚀的影响取决于很多因素，如腐蚀产物的溶解度、阴离子的特性，特别是氯离子。海盐粒子中的氯离子具有强烈的穿透性，容易穿过表面腐蚀产物层而渗透到基体。氯离子不但能破坏 Fe、Al 等金属表面的氧化膜，而且能增加液膜的导电性，使腐蚀速率增加。

(3) 固体颗粒等因素的影响 固体颗粒的组成比较复杂，除海盐粒子外，还有碳和碳的化合物、氮化物、金属氧化物、砂土等。它们对腐蚀的影响，一般有四种情况：一是颗粒本身具有可溶性和腐蚀性，如铵盐颗粒，当其溶解于液膜中时成为腐蚀介质，会提高腐蚀速率；二是颗粒本身无腐蚀性，也不溶解，如炭粒，但它能吸附腐蚀性物质，当腐蚀性物质溶解于液膜时，能加速腐蚀过程；三是本身无腐蚀性和吸附性，但落在金属表面上可能使沙粒与金属表面形成缝隙，易于水分凝聚，使金属表面形成电解液薄膜，形成局部的氧气浓度差，加速金属腐蚀；四是腐蚀产物，经大气腐蚀后的材料表面上所形成的腐蚀产物膜，一般均有一定的“隔离”腐蚀介质的作用，因此，对于多数材料来说，腐蚀速率随暴露时间的延长而有所降低，但很少呈直线关系。这种产物保护现象对耐候钢尤为突出，其原因在于腐

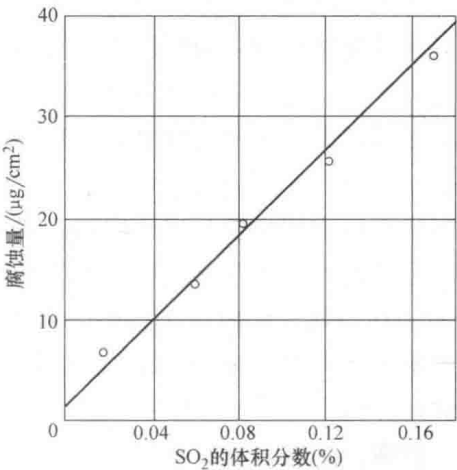


图 1-2 大气中 SO_2 含量对碳钢腐蚀的影响

蚀产物中合金元素富集,使锈层结构致密,起到良好的屏蔽作用,但对于阴极性金属保护层,常常由于镀层有孔隙,在底层下生成的腐蚀产物,因体积膨胀而导致表面保护层的脱落、起泡、龟裂等,甚至发生缝隙腐蚀,此外,一些已经形成的腐蚀产物还会改变材料表面的吸湿性甚至影响表面对污染组分的吸收,进而对腐蚀过程产生复杂的影响。

对于不同的大气环境类型,其主要污染物也不相同。工业大气污染物中主要含有硫的化合物;海洋大气主要是含氯离子的海盐粒子为主,海洋工业大气是以既含有工业废气的有害杂质又含有海洋环境的海盐粒子为特征;而农村大气中不含有强烈的化学污染,主要含有有机物和无机物的尘埃,空气中的主要组分是水分及氧气、二氧化碳等组分,大气腐蚀性相对小些。所以不同大气环境中的不同污染物质对大气腐蚀有着不同的影响。

(4) 金属表面因素 表面因素主要指材料表面粗糙度。粗糙的表面增加了金属表面的毛细效应、吸附效应和凝聚效应,使金属表面形成电解质溶液的条件发生了改变,直接影响其腐蚀行为。

初期:金属表面状态对空气中的水分吸附和凝聚有较大的影响。经过精细研磨和擦得比较光亮的金属表面,尤其是在腐蚀开始阶段,能提高其耐蚀性。粗糙加工的表面活性较强。此外,当表面存在污染物质,会吸附有害杂质更进一步促进腐蚀的进程,故金属表面的清洁度对腐蚀也有明显的影响。

后期:经过大气腐蚀后的金属表面上所形成的腐蚀产物膜,一般均有一定的“隔离”腐蚀介质的作用。例如耐候钢,腐蚀速率随暴露时间的延长而有所降低,其原因主要是内层腐蚀产物结构致密,对基体起到较好的保护作用。

1.1.3 大气腐蚀的机理

金属材料大气腐蚀的机理主要是金属材料受到大气所含水分、氧气和腐蚀性介质的共同作用而引起的电化学破坏。它是电化学腐蚀的一种特殊形式,是金属表面处于薄层电解液下的电化学腐蚀过程,既服从电化学腐蚀的一般规律,又有着与电化学腐蚀明显不同的特点。电解液薄膜是由于空气中水分在金属表面的吸附、凝聚及溶有空气污染物而形成的。阴极过程是氧的去极化作用,而阳极过程是金属的溶解和水化,但常因阳极钝化及金属离子水化过程困难而受到阻滞。液膜的厚度及干湿变化频率和氧气扩散进入液膜与金属界面的速率决定了金属在大气中的腐蚀速率。大气腐蚀的机理如图 1-3 所示。

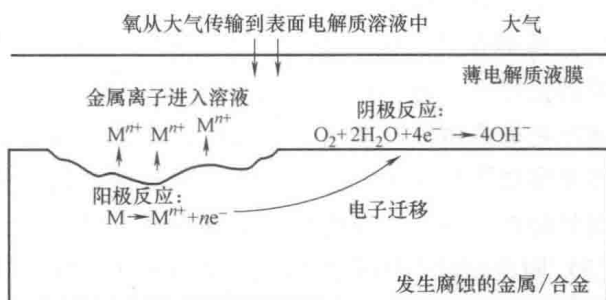


图 1-3 大气腐蚀的机理

1. 大气腐蚀初期的腐蚀机理

当金属表面形成连续电解液薄层时,就开始了电化学腐蚀过程。

(1) 阴极过程 主要是依靠氧的去极化作用,反应为: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ 。在薄层下的腐蚀过程中,虽然氧气的扩散速率相当大,但氧的阴极还原总速率仍然决定于氧气的扩散速率,即氧气的扩散速率控制着阴极上氧去极化作用的速率,控制着整个腐蚀过程的速度。

率。在大气腐蚀条件下,氧气通过液膜对流或扩散到金属表面的速率很大,液膜越薄,氧气的传递速率越大,因而阴极上氧的去极化作用越易进行。但当液膜太薄时,水分不足以实现氧还原或氢放电的反应,则阴极极化过程将受到阻滞。在液膜下(即使在被酸性水化物强烈污染的城市大气中)进行大气腐蚀时,阴极反应以氧的去极化为主。在中性或碱性液膜下 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$, 在酸性液膜下 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ 。

(2) 阳极过程 在薄液膜条件下,大气腐蚀阳极过程会受到较大阻碍,阳极钝化和金属离子水化过程的困难是造成阳极极化的主要原因。

总之,大气腐蚀的速率与电极极化过程的特征随着大气条件的不同而变化。随着液膜层厚度的变化,彼此的电极过程控制特征也不同。在湿大气腐蚀时,腐蚀速率主要受阴极控制,但这种阴极控制程度和全浸在电解液中的腐蚀情况相比,已经大大减弱,并随着电解液液膜的变薄,阴极极化过程变得困难。对于潮大气腐蚀,腐蚀过程主要是阳极过程控制。这是一般原则,腐蚀的具体机理还需要大量研究。

对 Q235 钢初期大气腐蚀动力学与初期腐蚀机理的研究表明,由于 NaCl 在 Q235 钢表面的沉积促进钢表面对水分的吸附,在 Q235 钢表面形成一层薄液膜,导致 Q235 钢表面迅速发生电化学腐蚀。NaCl 也会溶于薄液膜中增强溶液的导电性,所以 NaCl 会加剧 Q235 钢腐蚀。当潮湿的大气中有 SO_2 存在时,它也会被薄液膜所吸附形成亚硫酸,进而氧化为硫酸,该过程致使 Q235 钢表面薄液膜呈酸性,故 Q235 钢会发生均匀的化学溶解。随着时间的延长, Q235 钢表面逐渐形成了硫酸亚铁盐,该盐增大了薄液膜的导电性,促进了 Q235 钢表面电化学腐蚀反应,同时根据酸的再生循环机制,硫酸亚铁将与锈层吸附的 O_2 反应形成亚硫酸,后者又加速了 Fe 的溶解反应,因此 SO_2 加速 Q235 钢的大气腐蚀。当表面含 NaCl 的 Q235 钢暴露于含 SO_2 的大气中时,由于 NaCl 和 SO_2 各自的加速作用,其腐蚀速率将分别大于两者单独存在时的速率。由于 SO_2 氧化成 SO_4^{2-} 的这个过程致使薄液膜呈酸性, $Fe(OH)_2$ 在较短时间内就难以大量形成,这为阴、阳离子在腐蚀一段时间后仍能较大范围内自由移动提供了可能,故此种条件下后期电化学腐蚀减弱趋势没有 NaCl 单独存在时明显。

2. 金属表面形成锈层后的大气腐蚀机理

金属表面形成锈层后的大气腐蚀,其腐蚀产物会影响大气腐蚀的电极反应。有人认为,钢在大气腐蚀初期的铁锈层处于湿润条件下,成为强烈的阴极去极化剂。阳极反应发生在金属 Fe_3O_4 界面上: $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$; 阴极反应发生在 $Fe_3O_4/FeOOH$ 界面上: $6FeOOH + 2e^- = 2Fe_3O_4 + 2H_2O + 2OH^-$ 。

当锈层干燥时,锈层和底部基体金属的局部电池成为开路,当条件允许时,反应不但在锈层表面进行,而且还可以在越来越厚的锈层孔壁上进行,同时发生 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的二次氧化反应: $4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{3+} + 4OH^-$ 。由此可见,在干湿交替的条件下锈层能加速钢的腐蚀。

一般来说,长期暴露在大气中的钢,其腐蚀速率是逐渐减小的,这是因为随着锈层厚度的增加,锈层电阻增大,氧的渗入变得困难,这就使得锈层的阴极去极化作用减弱。此外附着性好的锈层将减小活性阳极面积,增加了阳极极化,使得大气腐蚀速率降低。

在研究海南省万宁市大气环境下碳钢和低合金钢的大气腐蚀动力学规律时,发现与其他试验环境下不一样的特性。在万宁湿热海洋大气环境下,在试验的 1~2 年间,钢的腐蚀速

率比干燥、轻度大气污染的北京乡村大气环境下还要低。但随试验时间延长,4年后腐蚀速率急剧升高,随后逐渐接近并超过大气腐蚀严酷程度较高的江津酸雨大气和青岛海洋大气环境。这是由于试验初期材料表面在太阳辐射较强、海风大的万宁海滨环境下,难以形成液膜,在初始1~2年,腐蚀不甚严重。然而随着暴露时间延长,加上万宁高温、高湿、表面干湿频繁变化、腐蚀产物逐渐增厚以后,液膜就容易形成,在氯离子作用下,腐蚀逐渐加剧,其腐蚀产物也逐渐变成非稳态,对基体保护性越来越差。

1.1.4 大气腐蚀的特点

由于大气腐蚀的特殊性,大气腐蚀的电化学过程与本体溶液中发生的电化学过程有以下三点差别:

1) 在潮大气腐蚀时,阳极过程往往是可以控制腐蚀速率的环节,而阴极过程往往不受氧气扩散控制,其反应速率取决于氧气从大气中溶入金属表面的薄电解液层中的速度,而这个速度与金属表面电解液层中的盐浓度和大气温度有关。一般来说,温度越高,氧气的溶解速度越低;盐浓度越高,氧气的溶解速度越低。

2) 阴极反应一般为吸氧反应,析氢反应一般不会在大气腐蚀中发生。这是因为大气腐蚀过程中,由于电解层一般都比较薄,易于得到氧气。只有在电解液层很厚的湿大气腐蚀,并且电解液层中盐的浓度较高时,才有可能发生阴极析氢过程。

3) 金属表面的电解液层一般都很薄,因此在大气腐蚀过程中,电阻极化一般都很大。

金属在大气环境中的腐蚀涉及大气环境、表面状态和组织结构等多方面因素。大气环境的相对湿度和温度是影响金属大气腐蚀行为的主要因素,当金属表面存在电解液膜后,使得金属从化学腐蚀转化为电化学腐蚀。在相对湿度足够高的潮大气腐蚀中,金属表面存在着肉眼不可见的薄液膜层。在空气湿度较大的大气腐蚀中,或当水分以雨、雪等形式直接落在金属表面时,在金属表面存在着用肉眼可见的凝结液膜层。由于金属表面液膜层厚度不同,腐蚀速率和行为也不相同。在这样的环境下,金属的早期腐蚀行为至关重要,对腐蚀的全过程影响很大。

1.1.5 钢的大气腐蚀

纯铁和碳钢是所有钢铁材料的基础。对纯铁和碳钢在模拟潮湿和湿热大气环境中初期腐蚀行为与规律的认识,是了解钢铁材料在大气环境中初期腐蚀行为与规律的基础。通过在实验室建立潮湿和湿热两种大气环境,对纯铁和碳钢在模拟大气环境中初期腐蚀行为进行研究。

尽管对碳钢和耐候钢在大气环境中形成的锈层的结构、组成以及生长动力学了解较多,但对初期的腐蚀行为了解得并不多。利用红外光谱仪可研究在模拟海洋环境中钢的初期阶段锈层的生长过程以及生成的腐蚀产物。在高湿度、高 Cl^- 的条件下, $\gamma\text{-FeOOH}$ 转变为 $\alpha\text{-FeOOH}$, 在低湿度条件下, $\delta\text{-FeOOH}$ 部分转变为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。在两层锈层中, $\delta\text{-FeOOH}$ 和非晶态水合氧化物是最主要的腐蚀产物。

研究表明,铁与铜的初期腐蚀行为有较大的差别:①在铁表面形成的是不均匀的腐蚀产物层,且表面的物理吸附水量比铜大;②在铁表面上最开始形成的腐蚀产物膜比铜表面的腐蚀产物膜更耐蚀;③当铁表面保护性的腐蚀产物膜失去保护作用后,腐蚀就会继续在表面的