

中等专业学校试用教材

表面防护与装饰

西安仪表工业学校 张梅娟 编

ZHONGDENG
ZHUANYE
XUEXIAO
JIAOCAI



机械工业出版社

TG17
31
3

中等专业学校试用教材

表面防护与装饰

西安仪表工业学校 张梅娟 编

1645/13



机械工业出版社

B 572186

交通大学庞瑶华负责主审，参加审稿讨论的有西安交通大学何培之，咸阳机器制造学校金雪芷，辽宁仪器仪表工业学校彭洁珍等同志，武汉仪器仪表工业学校胡昌华，西安仪表厂林宜珍。他们对初稿提出了宝贵意见，谨此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在不足之处，欢迎读者批评指正。

编者

1988年2月

前 言

《表面防护与装饰》是精密仪器制造专业的选修课教材。本书是根据国家机械委中等专业学校精密仪器制造专业教学计划和教学大纲编写的。

《表面防护与装饰》主要介绍化学和电化学理论在工程方面的应用技术。在仪器仪表产品中,约有70%以上的零件都要经过表面防护与装饰处理,在国民经济的其他生产和科研领域里,产品的防护与装饰都已成为决定产品竞争能力的重要因素之一。

本书特点是根据“精密仪器制造专业(中专)人才培养业务规格建议书”的要求,从基本理论、基本知识出发,结合生产实践经验,从金属腐蚀与防护的基本原理着手,综合多种表面处理技术,对以钢铁为主,包括铜合金、铝合金以及塑料件的电镀、化学镀、氧化处理、涂装、钢铁裸露件的防锈处理以及镀、涂层质量的检测等方面作了比较系统的阐述。书中着重介绍了上述各镀、涂层的特点、选用及其主要工艺和各种实用的新型添加剂。对于某些功能性镀层,如可焊性镀层,分散镀层中的耐磨镀层、耐蚀性镀层和缎面镍镀层以及电泳涂漆等新技术亦做了适当介绍。内容由浅入深,注意理论联系实际,推荐的配方都为生产实践所验证。在取材、举例和文字叙述方面,力求通俗易懂,适合中专学生、工厂技术人员及管理干部等在职人员的自学提高。

本书在编审过程中得到各兄弟单位的支持与帮助。西安

目 录

第一章 金属的腐蚀与防护	1
§ 1-1 金属的腐蚀及分类	1
§ 1-2 电化学腐蚀	3
一、氧化还原反应	3
二、原电池	4
三、电极电位	5
四、电化学腐蚀的原理	11
五、极化和过电位	15
§ 1-3 影响金属腐蚀的因素	16
一、金属材料本身特性的影响	16
二、大气环境条件对金属腐蚀的影响	17
三、金属加工过程中的腐蚀因素	19
§ 1-4 防止金属腐蚀的途径和方法	19
一、提高金属材料本身的抗蚀能力	19
二、电化学保护法	20
三、覆盖层保护法	21
四、金属接触偶及其选用	26
习题	26
第二章 电镀基础	28
§ 2-1 概论	28
一、镀层的分类及其选择	28
二、镀层的基本要求	32
§ 2-2 电镀过程中的电化学基本原理	33
一、电解	33

二、电镀过程的分析	34
三、电解定律——法拉第定律	36
四、电流效率	38
五、电解液的电导率	39
六、分散能力及覆盖能力	41
§ 2-3 超电压与电极极化	41
一、分解电压与超电压	41
二、电极极化	42
三、电解产物的一般规律	43
§ 2-4 金属电沉积过程	44
一、电解液成份的影响	45
二、工艺条件的影响	47
三、电极表面状态与电流分布的影响	48
习题	48
第三章 电镀工艺	50
§ 3-1 镀前表面准备	50
一、镀前表面准备的重要性	50
二、除油	51
三、除锈	58
四、制订镀前表面准备工艺流程的原则	64
§ 3-2 几种常用电镀品种	63
一、电镀锌	63
二、电镀铜	67
三、电镀镍	69
四、电镀铬	71
§ 3-3 功能电镀	75
一、焊接性电镀	75
二、分散电镀(复合电镀)	76
三、电镀微裂纹铬	82
§ 3-4 镀后处理	86

一、电解液的回收	86
二、水清洗	87
三、去氢	88
四、钝化	89
五、镀层的防暗处理(防变色处理)	90
六、干燥	91
§ 3-5 电镀件设计的工艺性	91
一、电镀工艺的选择	92
二、电镀件设计的工艺性	92
习题	93
第四章 化学镀和塑料电镀	95
§ 4-1 化学镀	95
一、化学镀的特点	95
二、化学镀镍	96
§ 4-2 塑料电镀	102
一、塑料电镀的特点	102
二、塑料电镀的工艺过程	103
习题	111
第五章 金属的氧化处理	112
§ 5-1 铝和铝合金的氧化处理	112
一、概论	112
二、铝及铝合金的阳极氧化	113
三、硫酸阳极氧化法	116
四、阳极氧化的工艺过程	120
§ 5-2 钢铁的氧化和磷化处理	124
一、钢铁的氧化(发蓝)处理	124
二、钢铁的磷化处理	130
§ 5-3 铜及铜合金的氧化处理	133
一、过硫酸盐碱性溶液氧化法	134
二、铜氨溶液化学氧化法	135

三、碱性溶液电化学氧化法	136
四、古铜色化学氧化铜镀层	137
习题	137
第六章 涂装	138
§ 6-1 概 论	138
§ 6-2 涂料的主要组成	140
一、油料	140
二、树脂	141
三、颜料	142
四、溶剂	143
五、辅助材料	144
§ 6-3 涂料的成膜机理	145
§ 6-4 涂料的分类及基本性能	146
一、涂料的分类	146
二、几种常用涂料的基本性能	146
§ 6-5 常用的涂装方式及一般工序	149
一、常用的涂装方式	149
二、涂装的一般工序	156
§ 6-6 涂料的选用	160
习题	164
第七章 暂时性覆盖层法	165
§ 7-1 缓蚀剂	165
一、水溶性缓蚀剂	165
二、油溶性缓蚀剂	166
三、气相缓蚀剂(挥发性缓蚀剂)	168
§ 7-2 水剂防锈法	169
§ 7-3 防锈切削液	170
一、防锈透明切削液	171
二、防锈切削乳化油(液)和极压乳化油(液)	172

三、防锈切削油	173
§ 7-4 防锈清洗液	174
一、石油系溶剂防锈清洗液	175
二、水剂防锈清洗液	175
§ 7-5 防锈油脂法	177
一、液体防锈油	178
二、溶剂稀释型防锈油	180
三、防锈脂	181
四、油封工艺过程	182
§ 7-6 气相防锈法	183
一、气相缓蚀剂的特点	184
二、气相缓蚀剂的应用方式	184
三、常用的气相防锈纸的配方	185
§ 7-7 可剥性塑料防锈法	186
一、热熔型可剥性塑料	187
二、溶剂型可剥性塑料	189
习题	190
第八章 镀、涂层质量的检测	191
§ 8-1 外观检测	191
§ 8-2 镀、涂层厚度的检测方法	191
一、测厚方法的分类	192
二、各种测厚方法的特点	192
§ 8-3 镀、涂层结合强度的检测方法	203
§ 8-4 镀、涂层加速腐蚀的检测方法	207
习题	211
参考文献	212

第一章 金属的腐蚀与防护

§ 1-1 金属的腐蚀及分类

各种金属材料都具有一定的机械性能和理化性能，它们是仪器仪表及其它机械制造工业中不可缺少的重要材料。金属材料在使用过程中，由于与其周围介质接触，发生化学作用或电化学作用而引起的表面变质、耗损，以致破坏的现象叫做金属的腐蚀。各种金属材料中以钢铁腐蚀最为严重。据统计，在腐蚀性环境中使用的工业仪表，由于腐蚀而造成的损坏，占仪表损坏总数的36%左右，在弱腐蚀性环境下使用所造成的腐蚀损坏，仍占20%左右。各种仪器仪表遭受腐蚀的结果，不仅损害产品的外观，也会导致产品动作失灵，工作特性变坏，或者精度受到损害，有些产品因此失效，甚至引起某些重大事故。为了避免或减少这种损失，必须了解腐蚀发生的原因和影响腐蚀的因素，以便采取适当的防护措施。

金属的腐蚀根据腐蚀后的外观，可以分为均匀性腐蚀和不均匀性腐蚀两类。

① 均匀性腐蚀的特点是腐蚀沿材料表面均匀地进行，腐蚀产物覆盖整个金属制件，从外观看起来较为均匀。

② 不均匀性腐蚀可分为斑状腐蚀、点状腐蚀、晶间腐蚀和选择性腐蚀。如图1-1所示。

斑状腐蚀：腐蚀发生在表面的个别部位，深度不大但占有较大的面积。

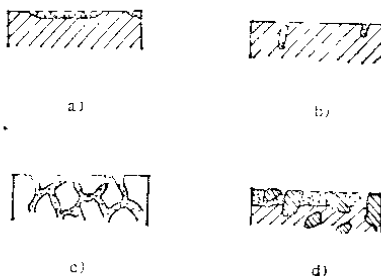


图1-1 不均匀性腐蚀的几种情况

a) 斑状腐蚀 b) 点状腐蚀 c) 晶间腐蚀 d) 选择性腐蚀

点状腐蚀：腐蚀集中在个别小点上，但腐蚀深度较深。

晶间腐蚀：腐蚀沿晶粒边界发生，使晶粒间结合力显著减小，金属的机械强度大大降低。

选择性腐蚀：多元合金中某一成分被溶解，而其它成分在表面相对富集起来。

从产生腐蚀的条件来分类，可以有非电解液腐蚀；气体腐蚀；土壤腐蚀；大气腐蚀；海水腐蚀；电解液腐蚀；接触腐蚀；应力腐蚀等。

根据腐蚀机理的特点，则可以分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

1. 化学腐蚀

金属表面与周围介质发生单纯的化学作用而引起的腐蚀称为化学腐蚀。其特点是在腐蚀过程中不产生电流。

金属与干燥气体（如 O_2 、 H_2S 、 SO_2 、 Cl_2 等）相接触时，在金属表面发生氧化还原反应，生成相应的氧化物、硫化物、氯化物，都属于化学腐蚀。如干燥、清洁的镀银制件

表面会变暗发黑，这是由于大气中的某些成分（如 O_2 、 H_2S 等）与银表面发生化学作用而腐蚀的结果。温度对化学腐蚀的影响很大，一般说来，温度越高，腐蚀速度越快。钢铁在常温的干燥空气中，腐蚀速度是很小的，几乎观察不出来，但是在高温（600℃以上）下就很容易被氧化而形成一层氧化铁，俗称“氧化皮”。

实际上，金属处于真正干燥条件的情况并不多，因此单纯的化学腐蚀是少见的，常见的是电化学腐蚀。

2. 电化学腐蚀

当金属表面有电解液存在时，由于电化学作用而引起的腐蚀称为电化学腐蚀。金属腐蚀中危害最大的是电化学腐蚀。

§ 1-2 电化学腐蚀

电化学是研究化学能和电能相互转变的学科。电化学在防止金属腐蚀、电镀、阳极氧化等方面都有广泛应用。现从讨论能量转换的本质——氧化还原反应入手，再深入讨论电化学腐蚀的原理。

一、氧化还原反应

在化学反应中，参加反应的物质由电子得失（或转移）而引起元素化合价改变的反应，叫做氧化还原反应。在反应过程中，失去电子使元素化合价升高的反应称为氧化；得到电子使元素化合价降低的反应，称为还原；失去电子，化合价升高的物质叫还原剂；得到电子，化合价降低的物质叫氧化剂。例如，锌与硫酸铜的氧化还原反应：



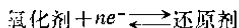
氧化反应 $Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$ （半反应式）

还原反应 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ （半反应式）

即 还原剂 $-ne^- \longrightarrow$ 氧化剂

氧化剂 $+ne^- \longrightarrow$ 还原剂

写成通式:



在氧化还原反应中,氧化和还原反应必定是同时进行的,上述通式中的关系称为氧化-还原对。氧化剂越强,越容易获得电子转变为相应的还原剂,该还原剂就越难失去电子转变为原来的氧化剂。反过来也如此。就是说,强的氧化剂相对于弱的还原剂;弱的氧化剂则对应于强的还原剂。

二、原电池

利用氧化还原反应,将化学能转变为电能的装置,称为原电池。原电池装置由电极、电解质溶液、盐桥及导线等组成。原电池中电子流出的一极,叫做负极,发生氧化反应;电子流入的一极,叫做正极,发生还原反应。如图 1-2 的装置,就能将化学能转变为电能。图中装置称为铜锌原电池。

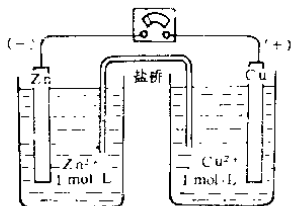


图1-2 铜锌原电池

在铜锌原电池中,将锌片和铜片分别插入 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液中,用导线将锌片和铜片相接。因锌比铜活泼,容易放出电子,电子即从锌片经导线流向铜片,电流表指针发生偏转,说明有电流通过。同时锌片逐渐溶解,变为 Zn^{2+} 进入 ZnSO_4 溶液; CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 在铜片上获得电子,变成 Cu 析出。

对原电池中的电极,通常规定如下:

负极:放出电子(向外电路提供电子),金属溶解为离

子，电极上发生氧化反应；

正极：溶液中阳离子获得电子（从外电路接受电子），电极上发生还原反应。

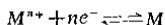
铜锌原电池的电极反应及电池反应为：

电极反应：负极， $\text{Zn} - 2e^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$ 氧化反应

正极， $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$ 还原反应

电池反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

所以，电极反应就是前述的半反应式，电池反应就是一个总的氧化还原反应。通常，电极反应以通式表示：



式中 M^{n+} 为物质的氧化态， M 为物质的还原态， M^{n+}/M 称为电对，或称为半电池。原电池是由两个半电池组成的。

原电池的两极之间存在着电位差。当原电池在不接负载时（外电路电流为零），两极间的电位差叫做原电池的电动势 E 。

$$E = \varphi_{\text{正极}} - \varphi_{\text{负极}}$$

图1-2中的盐桥是一只装满饱和电解质（如 KCl ）溶液（用冻胶固定）的倒置U形管。用它连接两个半电池，其作用是接通内电路。同时，随着电流的产生，在负极的 ZnSO_4 溶液中，由于锌离子的聚积，在正极的 CuSO_4 溶液中，由于铜离子的减少，溶液不能保持电中性，阻碍了电子从锌继续流向铜，反应便会停止。当有盐桥存在时，随着反应的进行，盐桥中的负离子便移向 ZnSO_4 溶液，正离子移向 CuSO_4 溶液，使 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液经常保持电中性，电流便继续产生。

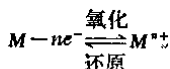
三、电极电位

一般电极都是由金属构成的，每个电极都有一个电位。

下面讨论电极电位产生的原因和电极电位的测定。

(一) 双电层理论

德国科学家能斯特提出了双电层理论，用来说明原电池产生电流的机理。^③金属晶体是由整齐排列成晶格的金属离子和其间流动着的电子所组成。当金属片浸入水中时，由于具有极性的水分子对金属阳离子的吸引，使金属阳离子与自由电子间的金属键键力减弱，甚至可以离开金属表面进入附近的水层中，成为水合离子。金属阳离子进入溶液，剩余的电子留在金属上，使金属带负电荷。由于静电吸引，进入水中的阳离子大部分聚集在金属表面附近，这样，使浸在溶液中的金属电极表面带负电，电极附近的液体带正电，形成了双电层结构，如图1-3 a 所示。由于靠近电极的液相带正电，对金属阳离子有排斥作用，因而阻碍了金属阳离子继续进入溶液；同时，已溶入水中的金属阳离子仍可再沉积到金属的表面上，当溶解与沉积速度相等时，达到动态平衡。这时，在电极表面的这种双电层之间产生了电位差，称为该金属电极的平衡电位，又叫金属的电极电位，以符号 φ 表示。



当金属浸入其盐的水溶液中，由于溶液中存在该金属的离子，故使金属与其离子在另一电位下建立平衡。如果溶液中金属离子浓度很大，则 M^{n+} 向金属沉积速度大于 M 由金属进入溶液的速度，这样，形成金属表面带正电荷，靠近电极的液相带负电荷的另一种双电层结构，如图1-3 b 所示，当达到动态平衡时，亦产生一个平衡电位。

金属电极电位的大小，取决于金属本身的特性及溶液中

金属离子的浓度。由于离子存在着热运动，带有相反电荷的离子，并不完全集中在金属表面，与金属连结较紧密的一层，称为紧密层，其余扩散到溶液中去，称为扩散层。整个双电层由紧密层和扩散层所构成，如图 1-4 所示。双电层的厚度与溶液的浓度、金属表面的电荷及温度等因素有关，其变动范围为 $10^{-4}\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 。

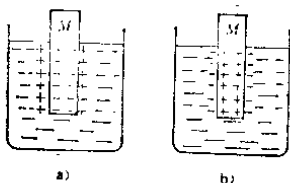


图 1-3 双电层示意图

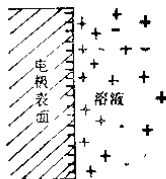


图 1-4 双电层中的离子

(二) 电极电位的测定

在标准状态下，即在 25°C 时，金属电极浸在该离子浓度为 1mol/L 的溶液中时的平衡电极电位，叫做该金属的标准电极电位，以符号 φ° 表示，右上角的“ $^\circ$ ”表示标准状态。对于 φ 及 φ° 的绝对值，目前尚无法测出。实际工作中经常使用的电极电位概念，是指该电极与标准氢电极相比较而得的相对值。标准氢电极的电极电位规定为零，其表示方式为

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0.000\text{V}$$

右下角的符号表示电对的名称。

表 1-1 为标准还原电位表，按照代数数值增大的顺序排列。表中自上而下，氧化态物质得电子倾向增加，而还原态物质失电子倾向减弱。 φ° 代数数值越小，其还原态物质越易失去电子，还原性越强，相应的氧化态氧化性较弱； φ° 代数数值越大，其氧化态物质越易得电子，氧化性越强，其相应还原态

的还原性较弱。所以，标准电极电位代数值的大小，反映了金属化学稳定性的高低。 φ^0 值相差越大，还原态物质和氧化态物质相互发生反应的趋势越大。

表1-1 标准还原电位表 (25℃水溶液)

电对 氧化态/还原态	电 极 反 应	标准电 位 φ^0/V
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.04
K^+/K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.714
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.137
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
H^+/H_2	$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.151
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34
O_2/OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0.40
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.521
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.232
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36