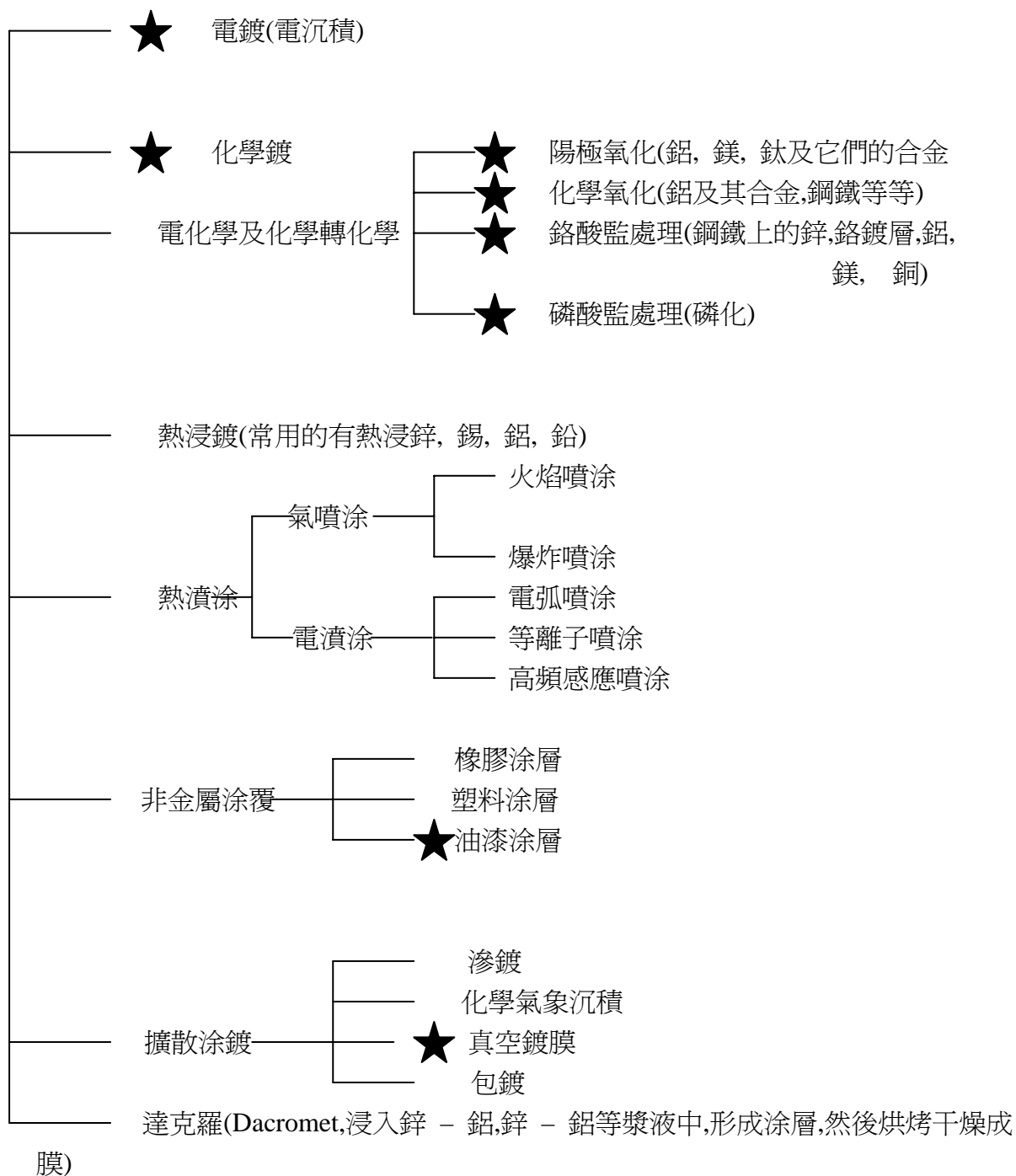


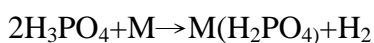
# 常用表面處理技術介紹



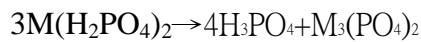
## 1. 磷酸鹽皮膜處理

大陸稱為磷化處理

### 1.1 磷酸鹽皮膜處理



## 常用表面處理技術介紹



生成的  $M_3(H_2PO_4)_2$  和  $MHPO_4$  為磷酸鹽膜的主要成分

### 1.2 磷酸鹽膜的性質和用途

#### (1) 耐蝕性

在大氣條件下很穩定,在有機油類,苯,苯及各種氣體燃料中有很好的耐蝕性.但磷酸鹽膜不耐酸,鹼,氨,海水及水蒸氣等.磷酸鹽膜經過封閉處理後能大大提高其耐蝕性.

#### (2) 吸附性

磷酸鹽膜具有多孔構,有很好的吸附性,因此常用作油漆的底層和吸附潤滑油後作為減摩層和潤滑層.

#### (3) 電絕緣性

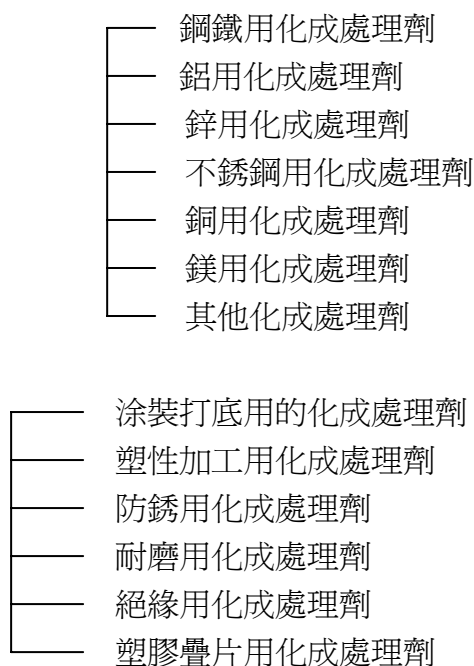
磷酸鹽膜是高電阻膜層,有很好的電絕緣性,擊穿電壓為 240~250V,塗絕緣漆後可耐 1000~1200V,又由於磷酸鹽膜不影響透磁性,因此常用作電磁裝置的硅鋼片.

#### (4) 不粘附熔融金屬的特性

此特性用於在熱浸鋅,錫鉛合金時保護不需要浸塗部分.在澆鑄減摩合金和電機鑄鋁轉子時,將鋼膜作磷酸鹽處理,以防粘附.

## 1. 3 磷酸鹽膜成機理和構成

### 1. 4 分類



## 常用表面處理技術介紹

## 塗裝打底用皮膜特點:

致密, 均勻, 薄得適當

結晶粗大會吸入涂料而減少光澤;不均勻會降低塗裝後的耐蝕性;由於磷酸鹽膜很硬很脆,皮膜過厚的話,塗裝後遭後到彎曲或衝擊等外力時,即使別無缺陷,也可能脫落。

## 防銹用皮膜特點:

致密, 均勻, 厚度越厚越好,孔隙率越低越好。

表 1.1 美軍規格 MIL-C-16173C 要求的磷酸鹽皮膜的防銹性

類型	等級	補助加工	鹽水噴霧試驗
磷酸鐵	1	施行另外規定的防銹油	
	2	施行 MIL-L-3150 的潤滑油	24
	3	不補助加工	1.5
	4 A	進行無機密封,不進行補助加工	24
	4 B	進行無機密封,施行 MIL-L-3150 的潤滑油	72
磷酸鋅	1	施行另外規定的防銹油	
	2	施行 MIL-C-16173 Grade2 的不干性防銹油	48
	3	不補加工	2
	4 A	進行無機密封,不進行補助加工	24
	4 B	進行無機密封,施行防銹油或高熔點蠟。	72
	4 C	進行無機密封,且染上規定色。	24
	4 D	進行無機密封及染色,施行防銹油或蠟。	72
	4 E	進行無機密封,施行規定的防銹油	24

## 1. 5 磷酸鹽皮膜構成:

皮膜化成溶液	磷酸鹽膜的成分及結構形態	
	鋼鐵表面	鋅表面
鋅系磷酸鹽皮膜劑	Zn(PO <sub>4</sub> ).4H <sub>2</sub> O ZnFe(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ).4H <sub>2</sub> O



## 常用表面處理技術介紹

	形態呈樹枝狀,晶粒垂直于金屬表面	
錳系磷藍皮膜劑	(Mn, Fe) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ).4H <sub>2</sub> O 形態呈圓球形晶系的層狀結構,晶料排列平行於金屬表面.	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ).4H <sub>2</sub> O Mn <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ).4H <sub>2</sub> O
鐵系磷酸藍皮膜劑	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ZnFe(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

## 1. 6 磷酸藍化成工藝過 6 程及監控

脫脂→水洗→(除銹)→表面調整→化成→水洗→封閉處理或烤漆

化成工序的監控參數:游離酸度, 全酸度, 雜質含量.

脫脂工序的監控參數:游離鹼度,全鹼度.

表面調整:由於脫脂溶液中的硅酸藍使膜結晶粗糙,膜重增加,不適合塗裝;同時強鹼溶液如 NaOH 也使鋅藍磷化膜粗糙變厚,並且低磷化膜的耐蝕性和柔韌性.活化晶核由於生成氫氧化物或氧化物的薄膜而減少,因此用弱鹼性的磷酸鈦藍溶液或草酸溶對鋼鐵表面進行處理,可使大多數的晶核重新活化和復原,細化晶粒,增加晶粒數.

## 2. 陽極氧化

又稱為電化學氧化,陽極化

### 2.1 鋁及鋁合金的陽極化

#### 2.1.1 氧化膜特性

##### (1)多孔性

硫酸陽極化膜每平方微米大約有 800 個孔,草酸陽極化膜每平方微米大約有 60 個孔.由於氧化膜具有多孔狀結構,所以膜層有很好的吸附性,對各種染料表現出很好的吸附能力,幫氧化膜能進行化學著色,染成不同的顏色;另外也可在膜孔底部電沉積金屬,使氧化膜不僅具有防護作用,還有裝飾作用.

##### (2)良好的耐磨性

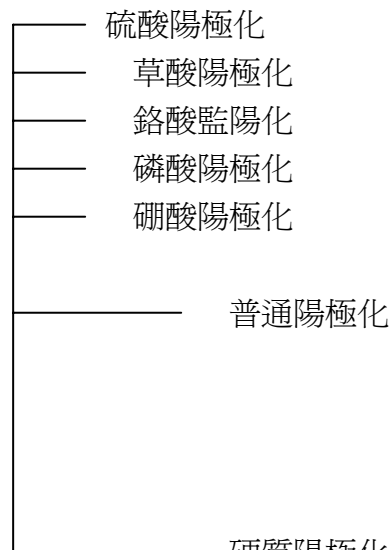
由於陽極化膜硬度高,因此耐磨性好.

##### (3)氧化膜的電絕緣性和絕熱性

良好的電絕緣性使陽極化產品可作為電機和變壓器的繞線圈,但其缺點是彈性小.良好的絕熱性使有氧化膜存在的情況下,可防止零件在瞬間高溫的情況下熔化.

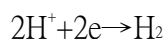
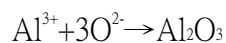
## 常用表面處理技術介紹

### 2.1.2 分類



硬質陽極化:膜層硬度高,具有很好的耐磨性和耐蝕性.硬氧化膜大多用於鋁的活塞,汽缸,液壓設備,減震器,齒輪及其它鋁制零件短時間的 2000 C 高溫.因此硬氧化膜常作為一種能滿足特殊要求的功能性膜層.

### 2.1.3 陽極化的反應過程和膜的構成



### 2.1.4 膜的組成

未封閉膜:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  78.9%  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.5%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  20.2%

$\text{H}_2\text{O}$  0.4%

水封閉後的膜:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  61.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  17.6%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  17.9%

$\text{H}_2\text{O}$  2.8%

## 2.2 其他材料的陽極氧化

鈦和鈦合金的陽極氧化

## 常用表面處理技術介紹

## 2. 化學氧化

	化學氧化	陽極氧化
工藝特點	(1) 成本低,生產效率高,收效快,可以大批量連續化生產.	(1) 成本較高.
	(2)工藝穩定,操作方便,設備簡單,溶液易維護,零件大小和形狀不受限制.	(2)由於零外加電源,零件大小和形狀影響電力線和電流和分布.
	(3)對鋼鐵,鋁,銅,銀,鋅,錫,鎳以及它們的合金均可進行化學氧化.此外化學氧化在某些功能性應用領域也得到了令人滿意的效果.因此,近年來化學氧化技術得到了很大的發展.	(3)常用的為鋁及其合金,鎂及鎂合金,鈦及其合金的等材料陽極氧化.
膜層特性	(1)膜薄,一般厚度為 0.5-4 微米.	(1)膜厚
	(2)耐蝕性好,硬度高,用於提高.	(2)耐蝕性好,硬度高,用於提高.
	(3)可得到某些陽極化膜不能具有的功能性膜層 如導電性氧化膜層	(3)可得到某些特殊功能性的膜層,如 在多孔膜中沉積磁性合金作記憶元件. 太陽能吸收板,超高硬質膜等.

## 3.1 鋁的化學氧化

## 1 分類

- 純水氧化法
- 磷酸鹽氧化法
- 鉻酸鹽氧化法
- 磷酸鹽- 鉻酸鹽氧化法
- 鹼性氧化法
- 酸性氧化法,可得到透明膜層



## 常用表面處理技術介紹

### 2.2.2 後處理

有填充處理,鈍化處理,噴塗處理等後處理以提高耐蝕性.

## 3.2 鋼鐵的化學氧化

因為得到膜層由呈現藍黑色的四氧化三鐵組成,所以又叫發藍.發藍膜薄,通常為 0.6-1.5 微米,因而耐蝕必差.但是由於其有很好的吸附性,經過填充處理的發藍膜有較好的耐蝕性.如早期的槍炮管大多使用化學氧化後塗油,烏黑的油高外表.發藍膜薄,不影響零件的裝配尺寸;對表面光潔度高或拋光的精密件,發藍後表面既亮又黑,具有防護和裝飾的變重效果.因此發藍膜在精密儀器,光學儀器以及機械制造上廣為應用.

## 4.化學鍍

### 4.1 化學鍍的特性

- (1) 不需要通電,將鍍件直接浸入溶液即可.
- (2) 可在金屬,半導體和非導體材料上直接進行.
- (3) 可在零件表面獲得厚度均勻的鍍層.
- (4) 通過自催化特性可得到任意厚度的鍍層.
- (5) 膜層空隙少,致密,具有很好的耐蝕性,很高的硬度和耐磨性.
- (6) 鍍液穩定性差,更新快,成本比電鍍高.

### 4.2 化學鍍種類

鎳,銅,銀,鑽,金,鈮,鉑,銻等均可經過化學鍍沉積到鍍件表面.但最常用的主要有化學鍍鎳和化學鍍銅.

#### 4.2.1 化學鍍鎳

##### 4.2.1.1 化學鍍鎳膜層特性

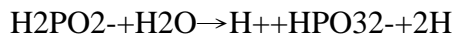
化學鍍鎳膜層	電鍍鎳層
空隙少,致密	多孔,只有達到一定厚度(25 微米)以上才能做到無孔.
耐蝕必好,12.5 微米厚的耐蝕性優于 25 微米厚的電鍍鎳層	耐蝕性不如化學鍍鎳層
光亮化學鍍鎳層的亮度不如電鍍亮鎳層的亮度管理,只能得到半光亮鍍層	可得到全光亮的鍍層
鍍層為鎳磷合金層,含磷 10% 以上的鍍層為非晶態鍍層.	鍍層為純鎳組成,晶體結構
無論是半光亮還是不光亮鍍層脆性均較大	光亮鍍層脆性大,延性小.半光亮層有一定的韌性,暗鎳有較好的

## 常用表面處理技術介紹

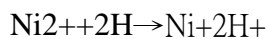
	韌性.
成本高,在得到相同的鍍層的條件下,大約為電鍍鍍價格的 5 倍.	成本比化學鍍鍍低.

### 4.2.1.2 化學鍍鍍的沉澱機理

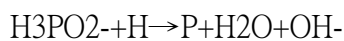
以次磷酸鹽鍍液為例,首先是次磷酸根在固體催化表面上氧化脫氧,並生成亞磷酸根,反應為:



吸附在催化表面上的活潑氫原子使鍍離子還原成金屬鍍,而本身則氧化為氫離子,

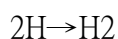


同時溶液中的部分次磷酸根也被有附在催化表面上的活潑氫原子還原成單質磷,



因此化學鍍鍍得到的是鍍磷合金層,而不是單一的鍍層.

化學鍍鍍過程中會發生析氫副反應:



### 4.2.1.3 化學鍍鍍的工藝過程

脫脂→活化→化學鍍

### 4.2.1.4 塑膠電鍍與化學鍍

塑膠電鍍的工藝過程:脫脂→粗化(微觀粗化) →敏化(吸附易氧化的物質) →活化(多用膠體鈀,通過與敏化步驟吸附的氧化物反應獲得一層具有催化作用的金屬膜) →還原處理(消除殘餘活化物質) →化學鍍鍍或鍍銅→電鍍

### 4.2.1.5 化學鍍鍍的用途

石油管道,計算機硬盤,耐磨元件等

### 4.2.2 其它化學鍍的用途

化學鍍銅主要用於非金屬材料表面金屬化,特別是印制電路板的孔金屬化,實現孔兩邊導通.

化學鍍銀用於生產保溫瓶(銀鏡反應),裝飾物等

## 5.防銹油脂



## 常用表面處理技術介紹

### 5.1 概述

防銹油脂是在礦物油(或合成油)中加入油溶性緩蝕劑和其它輔助添加劑而組成的一種防銹材料.具有取材容易,成本較低,工藝簡單,適應性廣,防銹效果顯著等優點.廣泛用於機械制造過程及金屬製品的儲存.運輸過程中.它與氣相防銹材料,可剝性塑料共稱為暫時防銹中的三大防銹材料.

### 3.2 防銹油防銹的原理

防銹油一般由油溶性緩蝕劑和溶解緩蝕劑的油類組成.油溶性緩蝕劑在分子結構上都同時具備極性基團.非極性基團使其能溶於油中,極性基團則使基能吸附在金屬表面,延緩金屬腐蝕.油主要起保護緩蝕劑吸附分子,彌補吸附膜不完整之處,保障油膜的厚度等作用.由緩蝕劑和油在金屬表面形成致密的吸附膜,有效阻水分子,氧氣,和其它腐蝕性介質的浸入,從而阻止金屬腐蝕.

### 5.3 防銹油應具備的性能

- (1) 防銹性能良好
- (2) 無腐蝕性,與其所接的金屬或非金屬部件不起作用.
- (3) 對人體無害,無特殊臭味或其它刺激性氣味
- (4) 具有很好的化定性,在長期儲存中不變質,不氧化,效果恆定.能有效防止有害氣體和水擴散到金屬表面,同時對手汗有一定的置換性.
- (5) 塗層不因溫度變化而流失或龜裂;塗層應有一定的強度;塗層要薄,且除膜性好,並能適應多種包裝材料的包裝.

### 5.4 防銹油種類

- 工序間防銹油
- 防銹潤滑兩用油
- 封存防銹油
- 液體防銹油
- 硬膜油
- 軟膜油
- 溶劑稀釋型防銹油
- 不干性防銹油
- 半干性防銹油
- 干性防銹油



## 常用表面處理技術介紹

## 6 真空鍍膜

### 6.1 分類

真空蒸鍍

真空濺射鍍

離子鍍

**共同特點:**

在真空室內(有時充有負壓的惰性氣體)實行氣相鍍覆的一類技術。

### 6.2 真空蒸鍍

將零件與塗層材料同時放在鐘罩形的真空室內,塗層材料受熱蒸發,蒸發出的分子(或原子)在自由行程內與受鍍零件表面相遇,並不斷凝結成膜。

鍍件可以是金屬,也可以是非金屬.塗覆材料只能選擇熔點低,蒸氣壓較高的材料,如鋅,銅,銀,金,鎳和鉻等.對低熔點金屬的鍍覆效果好,只能用於鍍薄膜。

真空蒸鍍目前主要用於制作各種薄膜電子元件,沉積各種光學薄膜,以及在用陶瓷,金屬,塑料,人造寶石和紙質制作的工藝美術品上沉積裝飾膜。

### 6.3 陰極濺射鍍

在真空度不太高的環境中,在強電場的作用下,利用氣體放電時產生的高速正離子轟擊陰靶材料(鍍覆材料),從靶表面濺射出原子或分子並沉積到基體(被鍍零件)表面上形成薄膜的技術,或者說是利用濺射現象的成膜技術。

鍍件可以是組成強電場的陽極,也可以是放在灰光放電區域內其它位置的零件.零件充作陽極的方法是直流雙極濺射法,是一種簡單而標準的濺射法。

濺射鍍膜層的附著力比蒸鍍強,鍍覆材料不受熔點和蒸氣壓的限制,但濺射鍍的速度不如蒸鍍快。

濺射鍍已經得到了廣泛的應用.在表面強化和穩定化方面,濺射鍍用於鍍覆耐磨損層,超硬合金層,耐蝕層和抗高溫腐蝕合金層等.用濺射鍍來裝飾塑料制品,外觀美麗,附著力好.在電子和光學方面,濺射鍍有於制造大規模和超大規模集成電路,高能紅外激光中的紅外反射膜.在磁性記錄方面,濺射鍍用於高密度和超高密度記錄的磁盤,磁帶和磁頭的磁性層.在能源方面,可用於濺鍍高效太陽能結晶電池的硅膜,固體電介質烯料電池中的氧化鉻薄膜,在太陽能熱發電吸附板上濺鍍黑鉻等。

### 6.4 離子鍍



## 常用表面處理技術介紹

離子鍍是在真空蒸鍍和濺射鍍的基礎上發展起來的一種新技術。

在真空室內,鍍覆材料作為蒸發源之間會產生灰光放電,一部分氬氣產生電離,由電離生成的氬離子受負高壓基體的吸附轟擊基體,使基體受到離子的刻蝕清晰而除去上面吸附的污染層。

當清洗完畢後再使蒸發源中的塗覆材料蒸發,蒸發出的粒子地入灰光放電區,其中一部分電離為正離子,受負高壓電場作用有沉積在基體上.在發生沉積度的情況下,沉積層才能加厚,獲得所需的膜層。

膜層有較高的附著力;繞鍍能力強,基體各部分都能鍍上均勻的鍍層;離子鍍膜層有較高的質量;鍍前處理簡單;可採有的基體材料和鍍覆材料簡單;沉積速度與真空蒸鍍一樣高,可以用於制備厚膜。

由於離子鍍技術可以鍍覆用於其它方法難以鍍覆的膜層,且有優異的性能,因而應用十分廣泛.離子鍍膜可作為耐蝕,耐熱,裝飾,和耐磨等各種用途的膜層,在電子,原子能.,航空航於及一般工業中都受到普遍的重視。

如鍍鋁,水溶液電鍍鋁由於實困難,因而干鍍就顯得很重要.在軟鋼上鍍覆 10~12 微米的鋁層,能經受 170~280 小時的監霧試驗.因此非常適合螺栓,螺母以及飛機,船舶和橋梁結構的表面處理。

離子鍍能鍍覆陶瓷, 玻璃, 硅及硅的氧化物,鈹及鈹的氧化物鈦合金等耐高溫物質,因而在耐高溫塗層方面得到了廣泛的應用。

離子鍍由於能在紙張,塑膠,及各種纖維制品上鍍覆,因而在裝飾性電鍍方面也得到廣泛的應用。

離子鍍用於鍍覆陶瓷或半導體的電極膜,既避免了化學鍍造成的殘留液,又有較高的結合強度。

離子鍍還能鍍覆其它方式難以得到的優良耐磨,潤滑塗層。

總子,離子鍍的所有應用與它的特點分不開

## 金屬鍍覆和化學處理及有關過程術語:

### A. 鍍覆

#### 1. 化學氣相沉積

用熱誘導化學反應或蒸氣氣相還原於基體凝聚產生沉積層的過程。

#### 2. 物理氣相沉積

通常在高真空中用蒸發和隨後凝聚單質或化合物的方法沉積覆蓋層的過程。

#### 3. 化學鈍化

用含有氧化劑的溶液處理金屬制件,使其表面形成很薄的鈍態保護膜的過程。

#### 4. 化學氧化



## 常用表面處理技術介紹

通過化學處理使金屬表面形成氧化膜的過程

### 5. 陽極氧化

金屬件作為陽極在一定的電解液中進行電解,使其表面形成一層具有

### 6. 激光電鍍

### 7. 閃鍍

### 8. 電鍍

### 9. 機械鍍

### 10. 浸鍍

### 11. 電鑄

### 12. 疊加電流電鍍

### 13. 光亮電鍍

### 14. 多層電鍍

### 15. 合金電鍍

### 16. 衝擊鍍

### 17. 金屬電沉積

### 18. 刷鍍

### 19. 周期轉向電鍍

### 20. 轉化膜

### 21. 挂鍍

### 22. 復合電鍍

### 23. 脈衝電鍍

### 24. 鋼鐵發藍

### 25. 高速電鍍

### 26. 滾鍍

### 27. 塑料電鍍

### 28. 磷化

### B. 鍍前處理和鍍後處理