

金属钝化磷化液 配方与制备 (三)

李东光 主编



化学工业出版社

金属钝化磷化液 配方与制备 (三)

李东光 主编



化学工业出版社

北京

磷化和钝化是金属表面处理的重要工艺,可以提高金属表面防腐蚀、防氧化、防化学品侵蚀等的能力。本书收集了金属磷化液、钝化液产品约 200 种,详细介绍了产品的原料配比、制备方法、产品应用与特性等。力求产品环保,工艺简便,安全可靠,性能优异,功能齐全。本书可供金属加工、机械及应用、精细化工等行业人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

金属钝化磷化液配方与制备 (三)/李东光主编.
北京:化学工业出版社, 2016.6
ISBN 978-7-122-26635-4

I. ①金… II. ①李… III. ①金属钝化剂-配方
②金属钝化剂-制备 IV. ①TQ050.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 062671 号

责任编辑:靳星瑞

文字编辑:李锦侠

责任校对:李爽

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:三河市延风印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张 9¼ 字数 243 千字

2016 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

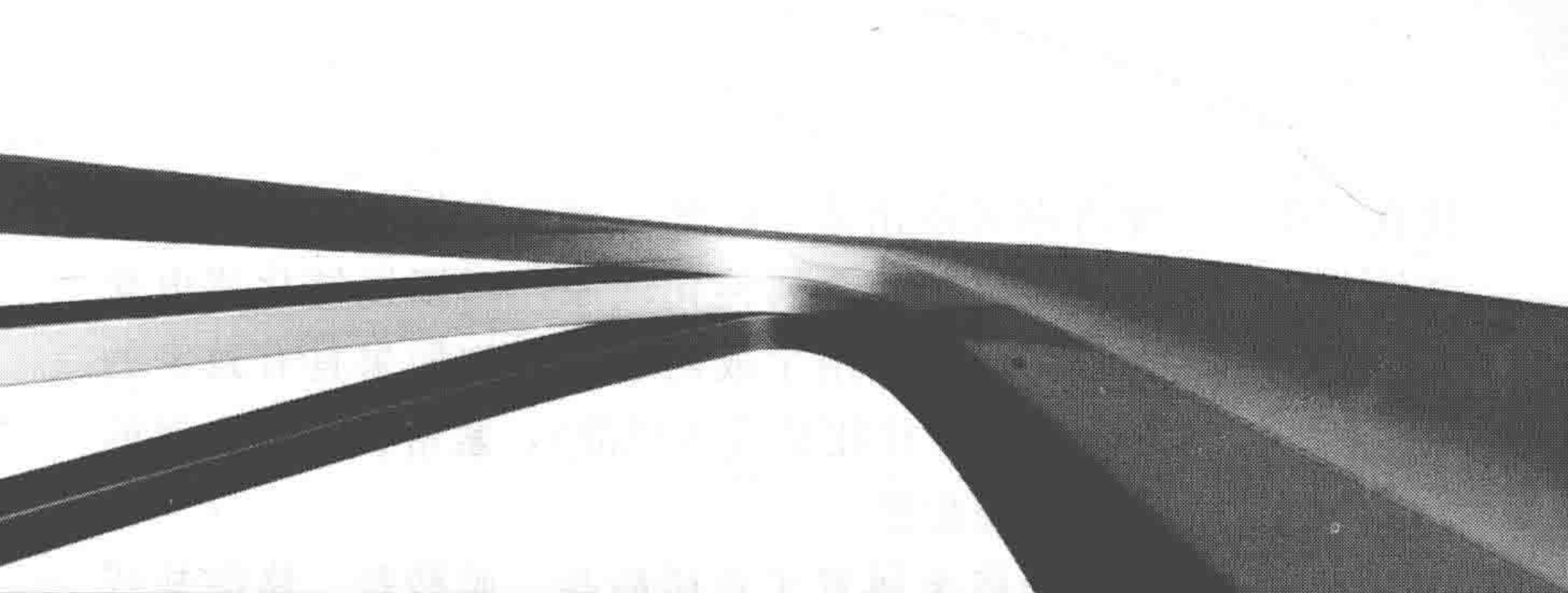
购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

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: 48.00 元

版权所有 违者必究



前言

磷化是金属材料防腐蚀的重要方法之一，其目的在于给基体金属提供防腐蚀保护、用于喷漆前打底、提高覆膜层的附着力与防腐蚀能力以及在金属加工中起减摩润滑作用等。按用途可分为三类：涂装性磷化、冷挤压润滑磷化、装饰性磷化。按所用的磷酸盐分类有磷酸锌系、磷酸锌钙系、磷酸铁系、磷酸锌锰系、磷酸锰系。根据磷化的温度分类有高温磷化（ 80°C 以上）、中温磷化（ $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ ）、低温磷化（ 40°C 左右）和常温磷化（ $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）。

除了能产生灰色到黑灰色磷化膜外，还可以做黑色磷化。目前，有关黑色磷化技术可以分成两种类型。一种是改造原磷化液的配方，使磷化膜的颜色变为黑色；另外一种是将常温发黑和磷化分两步对钢铁进行表面处理。即先用常温发黑工艺对钢铁进行发黑，得到较好的黑色外观，再进行磷化处理以提高表面膜的附着力和耐蚀性。

钝化是指将活性金属或合金的化学活性大大降低，化学稳定性明显增强而成为贵金属状态的现象。由某些钝化剂（化学药品）引起的金属钝化现象，称为化学钝化。金属钝化后，其电极电势向正方向移动，使其失去了原有的特性，如钝化了的

铁在铜盐中不能将铜置换出来。此外，用电化学方法也可使金属钝化。由阳极极化引起的金属钝化现象，叫阳极钝化或电化学钝化。金属由于介质的作用生成的腐蚀产物如果具有致密的结构，形成了一层薄膜（往往是看不见的），紧密覆盖在金属的表面，这层薄膜就叫钝化膜。

钝化过程通常是将金属置于亚硝酸盐、硝酸盐、铬酸盐或重铬酸盐溶液中处理，使金属表面生成一层铬酸盐钝化膜的过程。常作为锌、镉镀层的后处理，提高镀层的耐蚀性，还可以用于有色金属的防护，以及提高漆膜的附着力等。

为了满足市场的需求，我们在化学工业出版社的组织下编写了《金属钝化磷化液配方与制备》（一）、（二）、（三），本书为第三册。书中详细介绍了产品的特性、用途与用法、配方和制法，旨在为金属表面处理工业的发展尽点微薄之力。

本书由李东光主编，参加编写的还有翟怀凤、李桂芝、吴宪民、吴慧芳、蒋永波、邢胜利、李嘉等，由于水平有限，书中疏漏及欠妥之处在所难免，恳请读者在使用过程中发现问题及时指正。作者 E-mail: ldguang@163.com。

编者

2016.03

目录

1

金属磷化液

碳钢材料的磷化处理液	1
碳钢超声磷化液	3
碳钢磷化液	4
铁轨表面处理高温磷化液	5
铁和锌表面获得非晶态膜层的磷化液	6
铁件磷化液	8
铁塔防腐磷化液	9
铁系彩膜磷化液	10
铁系磷化液	11
涂刷型带锈磷化液	12
涂装前处理免水洗磷化液	13
微晶磷化处理液	14
钨基粉末冶金材料用磷化液	17
无渣低温快速电解磷化液	18
锌钙系磷化液	20

锌或锌铝合金用磷化液..... 21
 锌锰镍三元系中温磷化液 22
 锌镍锰三元磷化液 23
 锌铁系金属表面磷化液..... 26
 锌系磷化液 27
 液压油缸缸体外壁清洗磷化液 29
 阴极电泳涂装前处理磷化液 30
 阴极电泳用磷化液 32
 油田管道接箍用环保型中温磷化液 33
 有机促进磷化液 35
 中低碳钢盘条拉拔磷化液 37
 中温低沉渣低排放厚膜磷化液 39
 中温低渣锌系磷化液..... 41
 中温锌钙系高耐蚀磷化液 42
 自磷化防锈乳液 43

2

金属钝化液

铝及铝合金的三价铬耐蚀性钝化液 46
 铝及铝合金钝化液 48
 铝及其合金表面环保型无铬钝化液 50
 铝及其合金表面无铬钝化处理液的添加剂 51
 铝型材表面钝化液 53
 铝型材表面无铬钝化液..... 56
 铝型材表面制备 Al-Mo-Mn-Rc 四元复合钝化膜处理液 ... 57
 镁合金表面处理用钝化处理液 60
 镁合金表面无铬复合钝化液 61
 镁合金表面制备耐腐蚀性钝化膜无铬处理液 62
 镁合金钝化液 64

镁合金无铬钝化液	65
摩托车用铝合金表面的钝化液	67
钼酸盐钝化液	68
耐腐蚀镁铝合金无铬钝化液	69
耐高温金属钝化液	74
镍钝化液 (1)	75
镍钝化液 (2)	76
钹铁硼镀锌件常温三价铬彩色钝化液	77
汽车铝合金件钝化液	78
汽车用镁合金表面钝化液	79
汽轮机叶片钝化液	80
清洁型稀土盐钝化液	81
高耐蚀性镀锌彩色钝化液	83
热镀锌板钝化处理液	85
热镀锌板的磷钼杂多酸钝化处理液	87
热镀锌表面处理复合水性钝化液	88
热镀锌无铬钝化液	90
三价铬白色钝化液 (1)	91
三价铬白色钝化液 (2)	92
三价铬白色钝化液 (3)	93
三价铬彩色钝化液	93
三价铬钝化浓缩液	96
三价铬钝化液 (1)	98
三价铬钝化液 (2)	99
三价铬黑色钝化液 (1)	100
三价铬黑色钝化液 (2)	103
三价铬蓝白色钝化液修复添加剂	105
散热器用铝合金表面钝化液	106
食品加工用不锈钢的钝化液	107

适用于镀锌卷钢的树脂/硅烷复合钝化液	108
水基润滑强化钝化液	113
水性涂料中锌铝粉钝化液	113
替代铬钝化的铝合金表面钝化液	115
铜箔表面钝化液	116
铜合金表面钝化液	118
无铬镀锌钝化液	119
无铬钝化液(1)	120
无铬钝化液(2)	122
无铬钝化液(3)	124
无铬钝化液(4)	127
无铬钝化液(5)	129
无铬钝化液(6)	134
无铬钝化液(7)	137
无铬钝化液(8)	139
无铬钝化液(9)	140
无铬钝化液(10)	141
无铬自润滑钝化液	143
无钴环保三价铬黑色钝化液	146
无机复合钝化液	149
稀土金属盐钝化液	151
稀土无铬钝化液	153
锌层表面钝化处理液	154
锌镀层钝化液	157
锌合金铸件的高耐蚀钝化液	159
锌和锌合金无铬钝化液	161
锌或锌合金表面的钝化处理液	164
锌-镍合金镀层钝化液	166
压铸锌合金三价铬蓝白钝化液	167

医用不锈钢表面抗菌钝化液	169
抑制三价铬钝化层中六价铬形成的钝化液	170
抑制油管氧腐蚀用钝化液	171
有机硅烷-无机盐复合钝化液	172
植酸钝化液	173
铝合金表面非晶态复合钝化膜处理液	175
铝合金表面含 Ti/Zr 黄色钝化膜处理液	177
铝合金表面含锆着色钝化膜处理液	179
制冷管件清洗无铬多功能钝化液	180
铸铁汽缸的室温钝化液	183
自润滑钝化液	184

3

金属发黑液

不锈钢、钛及钛合金电化学发黑溶液	188
不锈钢板表面发黑剂	189
不锈钢低温发黑剂	191
不锈钢电化学着色液	192
不锈钢发黑剂(1)	194
不锈钢发黑剂(2)	195
不锈钢黑化剂	196
不锈钢或合金钢的高温发黑剂	197
淬火发蓝液	198
灯具用锌合金发黑处理液	199
多功能表面处理发黑液	200
发黑液	201
发蓝处理液	202
发蓝液	203
非硒系常温环保钢铁发黑液	203

钢紧固件发黑防锈处理剂	205
钢铁表面磷化黑化处理液	206
钢铁表面敏化发黑剂	208
钢铁表面常温发黑液 (1)	209
钢铁表面常温发黑液 (2)	210
钢铁常温快速发黑剂	212
钢铁常温快速发黑液	213
钢铁常温快速节能发黑剂	214
钢铁常温无毒发黑液	215
钢铁低中温发黑处理液	217
钢铁发黑剂	219
钢质同步带轮表面发黑处理剂	220
工件表面发蓝防锈处理剂	221
黑色金属发蓝液	223
环保型钢铁常温发黑剂	224
黄铜零件发黑液	225
金属表面常温发黑剂 (1)	228
金属表面常温发黑剂 (2)	229
金属表面处理发黑镀膜剂 (1)	230
金属表面处理发黑镀膜剂 (2)	232
金属表面发黑防护处理液	233
金属表面预发黑剂	234
金属镀锌层发黑剂	235
金属发蓝液	237
金属零件表面发黑防锈剂	237
金属螺钉发黑剂	239
螺栓表面发黑剂	241
铝合金化学黑色处理发黑溶液	241
钛合金表面化学发黑剂	243

钛锌板表面无铬发黑处理液 244

碳钢表面发黑剂 247

无毒环保型钢铁常温发黑处理剂 248

锌铬膜发黑剂 249

锌合金发黑液 250

印制线路板多层板内层的黑化剂 251

轴承套圈倒角及挡边的发蓝剂 253

铸铁件常温发黑剂 254

自愈合环保型钢铁常温发黑剂 257

4

磷化液再生添加剂

报废磷化液的再生添加剂 260

报废锰系磷化液的再生添加剂（1） 261

报废锰系磷化液的再生添加剂（2） 262

报废锰系磷化液的再生添加剂（3） 263

报废锌钙系磷化液的再生添加剂（1） 264

报废锌钙系磷化液的再生添加剂（2） 266

报废锌钙系磷化液的再生添加剂（3） 267

报废锌系磷化液的再生添加剂（1） 268

报废锌系磷化液的再生添加剂（2） 270

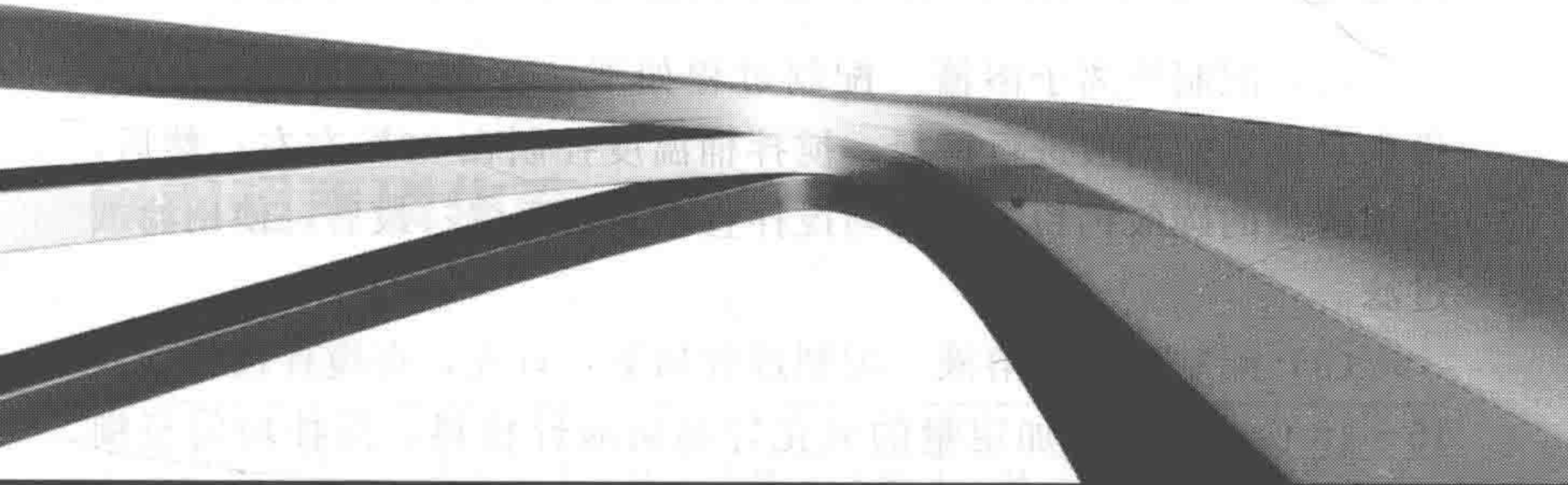
报废锌系磷化液的再生添加剂（3） 271

环保磷化液成膜剂 272

环保磷化液降渣剂 273

环保磷化液絮凝剂 274

参考文献 276



1 金属磷化液

碳钢材料的磷化处理液

原料配比

原 料		配比(质量份)	
		1 号	2 号
磷酸(85%)		34	34.5
硝酸(分析纯)		100	110
碳酸钙粉末(平均颗粒直径为 25~28 μ m)		95	100
氧化锌和磷酸锌粉料	氧化锌和磷酸锌的 质量比为 2 : 1.5	16	17
碳酸氢铵		1.5	2
助剂		0.7	0.8
水		350~360	370~380

制备方法

(1) 选材备料 磷化处理液的主要成分为：磷酸、硝酸、碳酸钙粉末、氧化锌和磷酸锌粉料、碳酸氢铵、助剂和水。磷酸的质量分数为 85%；硝酸选用分析纯硝酸；氧化锌和磷酸锌的质量比为 2 : 1.5；助剂中的磷化促进剂选用双氧水，成膜促进剂选用硝酸镍或硫酸镍，络合剂选用酒石酸。

(2) 配制钙离子溶液 配制过程如下: 首先, 使用 100~110 份水对定量的硝酸进行稀释, 搅拌桶温度控制在 30℃ 左右; 然后, 添加定量的碳酸钙粉末, 均匀搅拌直至完全溶解; 最后, 使用滤纸过滤。

(3) 配制锌离子溶液 配制过程如下: 首先, 在搅拌桶中加入 15~18 份水, 并添加定量的氧化锌和磷酸锌粉料, 搅拌均匀至糊状; 然后, 添加 32~32.5 份磷酸, 充分搅拌直至粉末完全溶解; 最后, 添加 45~48 份水进行稀释, 滤清。

(4) 配制铵离子溶液 配制过程如下: 首先, 将定量的碳酸氢铵溶于 1.5~2 份水中; 然后, 添加 1.5~2 份磷酸, 均匀搅拌 10~15min, 温度控制在 35~40℃; 最后, 添加 3~3.5 份水进行稀释, 滤清。

(5) 配制成品处理液 配制过程如下: 首先, 将上述步骤所配制的钙离子、锌离子和铵离子溶液依次添加至反应釜, 并不断搅拌 5~10min, 反应釜温度控制在 40~45℃; 然后, 添加磷化促进剂和络合剂, 继续搅拌 10~15min, 反应釜温度不变; 接着, 添加成膜促进剂, 反应釜温度降至 35℃ 左右, 继续搅拌 10min 左右; 最后, 添加剩余的水进行稀释, 滤清。

原料配伍 本品各组分质量份配比范围为: 磷酸 30~35, 硝酸 100~120, 碳酸钙粉末 90~100, 氧化锌和磷酸锌粉料 15~20, 碳酸氢铵 1~3, 助剂 0.5~1, 水 350~400。

所述的磷酸的质量分数为 85%。

所述的硝酸选用分析纯硝酸。

所述的碳酸钙粉末的平均颗粒直径为 25~28μm。

所述的氧化锌和磷酸锌粉料的质量比为 2:1.5。

所述的助剂主要包括磷化促进剂、成膜促进剂和络合剂等。

产品应用 本品主要用作碳钢材料的磷化处理液。

产品特性 本品配制方法简便, 成本适中, 通过该处理液处理后的碳钢材料表面成膜质量高, 且性能稳定, 同时还具有优异的耐蚀性能, 在同等条件下进行的磷化处理操作费用低廉, 经济性

颇高。

碳钢超声磷化液

原料配比

原 料	用量(g)							
	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号
ZnO	18	9	5	20	16	12	20	15
H ₃ PO ₄ (85%)	80	70	60	80	50	60	70	60
硫酸羟胺(HAS)	12	14	10	6	2	10	6	6
NaNO ₃	25	40	50	40	42	30	20	40
Mn(NO ₃) ₂ (50%)	4	8	12	8	8	5	5	2
水	加至 1L	加至 1L	加至 1L	加至 1L	加至 1L	加至 1L	加至 1L	加至 1L

制备方法

① 将 ZnO 用水溶解调成糊状，然后将 H₃PO₄ (85%) 加入，搅拌并陈化 24h 以上。

② 在步骤①所得的溶液中依次加入 Mn(NO₃)₂ (50%)、NaNO₃、硫酸羟胺，搅拌均匀，加蒸馏水定容制得磷化液。

③ 在磷化液中滴加 NaOH 溶液，调节磷化液的 pH 值为 2~3。本品的 pH 值优选为 2.4~2.8。pH 值是磷化工艺的一个重要参数，pH 值的大小直接影响磷化的程度，从而影响磷化膜的表面特性，进而影响其抗腐蚀以及抗垢的性能。磷化液中的 pH 值低，在磷化过程中会导致基底的过度腐蚀，破坏基底；而高的 pH 值又会导致不能形成性能良好的磷化膜。

原料配伍 本品各组分用量范围为 (g)：ZnO 5~20，H₃PO₄ (85%) 50~80，硫酸羟胺 (HAS) 2~14，NaNO₃ 20~50，Mn(NO₃)₂ (50%) 2~12，水加至 1L。

产品应用 本品主要用作碳钢超声磷化液。

使用方法如下。

① 对碳钢基底样片进行清洗预处理。清洗预处理的优选步骤为：a. 在 NaOH 为 4~12g/L 和 Na₂SiO₃ 为 2~8g/L 的溶液中超

声清洗碳钢基底 5~10min, 去除基底表面的部分油脂; b. 将碳钢基底浸入乙醇 (95%) 溶液中超声清洗 3~5min; c. 在蒸馏水中超声清洗碳钢基底 3~5min; d. 室温晾干。

② 将清洗干净的碳钢基底样片浸渍到 pH 值为 2~3 的磷化液中, 超声磷化 15~30min。

③ 超声磷化结束后, 取出样片, 用蒸馏水冲洗, 自然晾干。

产品特性

① 本品从磷化液的成分来看, 以硫酸羟胺 (HAS) 为主要的促进剂, 无 NaClO_3 等有害的强氧化性的促进剂配合使用, 比传统以 NaNO_2 、 NaClO_3 、铬酸为促进剂的磷化工艺要清洁无污染。同时, 添加 Mn^{2+} 以增加磷化成核的中心, 以 NO_3 为氧化剂协同促进磷化成膜的速率, 以形成更为致密的磷化膜。

② 本磷化工艺在磷化过程中施加超声, 旨在促进以 HAS 为主要促进剂且不含 NaClO_3 等有害性强氧化性物质的磷化液的磷化过程的进行, 使磷化膜更加致密。另外, 在有效促进磷化的同时, 超声能够改善磷化膜的表面特性, 减小磷化膜的孔隙率, 显著提高磷化膜的抗腐蚀性。同时, 由于超声形成的磷化膜较为致密, 磷化晶体颗粒细小, 磷化后的表面粗糙度较小, 对于同时具有腐蚀性和结垢性的水质 (如地热水) 来说, 磷化膜又具有一定的防垢特性。

③ 本品是一种磷化前无表面调整工序、磷化后无需后处理的绿色环保磷化液。

④ 本品工艺简单, 工序少, 防腐防垢效果好。

碳钢磷化液

原料配比

原 料	用量(g)	原 料	用量(g)
H_3PO_4 (85%)	15mL	NaOH	5
MgCO_3	9	苯并三唑	$5 \times 10^{-3} \text{mol}$
NaNO_2	0.1	水	加至 1L

制备方法 将各组分混合均匀，溶于水。

原料配伍 本品各组分用量范围为 (g)：H₃PO₄ (85%) 12~15mL，MgCO₃ 8~9，NaNO₂ 0.1~0.2 和 NaOH 3~5，苯并三唑 10⁻³~10⁻²mol，水加至 1L。

产品应用 本品主要用于碳钢的磷化。

① 将碳钢在 NaOH 溶液中浸泡 5min，以除去表面的油脂；再用 400# 砂纸进行打磨；之后样品再用纯丙酮、纯乙醇分别超声清洗 15min，然后用氮气吹干样品。

② 将已经配好的硫酸溶液 (10%) 放入恒温水浴锅中，加热水浴锅，直至溶液温度上升为 60℃，将 Q235 钢片放入溶液中，浸泡 3min，进行酸洗，为磷化膜的成核提供适当的基础。酸洗之后取出 Q235 钢片，用去离子水清洗一次。

③ 将经步骤①和步骤②处理过的碳钢放入磷化槽中，磷化槽中装有磷化液。

④ 将磷化液降至室温 25~30℃，然后恒温 10~30min；然后取出碳钢并清洗干净，碳钢表面即得到一层高致密、耐腐蚀的镁系磷化膜厚膜。

产品特性 通过上述方法制备的样品表面形成了均一、致密的细小磷化膜。该膜仅有 MgHPO₄ 镁磷石单一晶相，厚度达到了 33μm。覆盖有该磷化膜的碳钢防腐蚀特性也大大提升了。

铁轨表面处理高温磷化液

原料配比

原 料	配比(质量份)	原 料	配比(质量份)
磷酸	30~32	水溶性甲壳素	2.5~3.5
乙酸	10~12	苯基萘胺	0.2~0.8
过硫酸铵	8~10	硝酸镍	0.8~1.2
醋酸丁酯	2~5	双十二烷基胺	0.3~0.8