

金属磷化 工艺技术

主 编 胡国辉
副主编 郝庆义 李晓卫

JINSHU LINHUA GONGYI JISHU



国防工业出版社

National Defense Industry Press

金属磷化工艺技术

主 编 胡国辉
副主编 郝庆义 李晓卫

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

全书共分 12 章,包括绪论、磷化的基本原理、磷化的前处理、磷化剂的工业生产、磷化工艺、影响磷化膜质量的因素、磷化工艺在工业上的重要应用、钢铁的氧化、铝合金及其他金属的磷化、磷化工艺设备、磷化膜质量评价、磷化工艺的清洁生产与环境保护。

本书可供从事表面处理,磷化工艺的一线技术人员参考,也可供相关专业的大专院校学生、老师阅读。

图书在版编目(CIP)数据

金属磷化工艺技术/胡国辉主编. —北京:国防工业出版社,2009.1

ISBN 978-7-118-05954-0

I. 金... II. 胡... III. 金属表面处理—磷酸盐化
IV. TG156.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 141674 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 19 字数 358 千字

2009 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 36.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

序 言

本书作者经过多年的努力,总结了自己在磷化工艺的研发、生产的一些研究成果及经验,这对推动我国清洁生产、节能减排、推广先进工艺和改变长期以来在磷化工艺生产领域存在的一些错误观念都有很重要的意义。作者在工厂、研究机构从事金属表面处理研发及工艺技术工作多年,又有在国外和国内合资企业从事金属表面处理制剂的生产和使用技术的工作经历。他们根据钢铁、锌及合金、铝及合金、镁及合金、铜及合金等不同材料的不同技术要求生产了各种不同的化学成膜剂产品,其研发的产品已被广泛用于军工、汽车、摩托车、家用电器、机械制造等行业,在生产实践中取得了很多应用成果。

本书为一本很实用的涂装表面预处理技术图书,作者应用其实践的经验 and 心得,结合相关的基础知识,由浅入深、逐渐展开,对涂装表面预处理技术进行了全面介绍。从表面除油、除锈、磷化、工艺工装、检测工艺以及三废治理等多方面系统阐述了各种常用和最新的表面处理工艺方法,同时介绍了国内外在这一领域的清洁生产工艺。为了便于施工人员应用,本书还按照钢材、有色金属等不同基材分类列举大量使用实例。以文字为主,辅以图例,并汇集了大量实践数据和应用标准。

由于科学技术的不断发展,现代磷化工艺技术也在日新月异地进步。在本书中,对我国现实生产的一些情况也做了一些介绍。随着科学的发展及技术的进步,书中有些内容也难免会被淘汰,本着尊重客观、尊重事实的原则,作者也阐明了自己的观点。书中不妥之处作者将在以后的修订中逐步完善。

祝愿《金属磷化工艺技术》的出版对促进我国磷化技术的发展及应用起到良好的效果。

胡如南

2008年8月9日

前 言

磷化工艺技术广泛应用于汽车、摩托车、家用电器产品、机械装备等领域。自改革开放以来,特别是近十多年来,随着清洁生产和节能减排的相关法规的实施,金属的磷化工艺技术得到迅速发展。这些技术的应用范围越来越广泛,要求化学成膜的金属种类也越来越多。

我国的磷化工艺技术起步于 20 世纪 50 年代,主要是在国有企业中应用,这些工艺技术的应用成为我国装备工业防腐的重要方法。到 20 世纪 80 年代中期,随着对外交流的开展,我国的磷化科技工作者有了学习国外先进经验的机会。通过广大磷化工作者的努力,我国的磷化工艺技术有了很大的提高,拓宽了应用领域,特别是民营企业的大量应用和专业磷化剂商家的出现,使得磷化剂的研究开发得到了飞速发展。

《金属磷化工艺技术》一书,总结了这些年来我国在化学成膜剂的生产、应用、相关的技术标准以及磷化工业的清洁生产的工艺技术。本书可供从事表面处理工作的技术人员、技术工人、环保人员、相关大专院校师生等人员阅读参考。它是一本磷化应用技术系统书籍,作者旨在给这一领域的科研、生产、应用人员提供一些完整的磷化工艺处理方法,起到抛砖引玉的作用。

本书共分为 12 章,其中第 1、3、7、8、9、10、11、12 章由胡国辉执笔;第 5 章由郝庆义执笔;第 2、4、6 章由李晓卫执笔。全书由胡国辉统稿审定。苏贵丽、周本金等同志参与了部分章节审核校对工作。陈芳同志参与了本书的部分打印、校对工作。本书在编写过程中参阅了国内外相关工艺技术资料,征求了有关教师、学生以及从事这一行业的工程技术人员的意见和建议,在此一并表示感谢!

本书出版之际,对北京航空航天大学胡如南教授给予的技术指导、热情关心和大力支持深表谢意。

限于作者的水平,书中难免有不当之处,敬请各位专家及广大读者批评指正。

编 者

2008 年 7 月 3 日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 磷化处理的目的是意义	1
1.2 磷化膜的作用与用途	1
1.3 金属磷化技术的发展历史	3
1.4 国外磷化技术发展的动向	6
第 2 章 磷化的基本原理	8
2.1 磷化形成的原理	8
2.2 磷化的 Machu 原理	13
第 3 章 磷化的前处理	17
3.1 金属的脱脂	17
3.1.1 溶剂清洗	18
3.1.2 有机溶剂清洗设备	20
3.1.3 强碱液清洗	22
3.1.4 低碱性液清洗	22
3.2 化学除油剂中各组分的作用	23
3.3 乳化除油及表面活性剂	24
3.4 超声波脱脂	28
3.5 电解脱脂	30
3.6 碱性脱脂槽的维护及管理	32
3.7 脱脂剂的类型及使用技巧	34
3.8 脱脂剂的组成及发展方向	34
3.8.1 脱脂剂的组成	34
3.8.2 脱脂剂的发展方向	35
3.9 钢铁的腐蚀	37
3.9.1 钢铁腐蚀的分类	37
3.9.2 钢铁的大气腐蚀	38
3.9.3 钢铁表面主要污物的类型	39
3.10 化学除锈	39

3.10.1	酸性清洗剂清洗	40
3.10.2	化学除锈机理(以硫酸酸洗为例)	41
3.10.3	铜件硫酸洗	41
3.10.4	影响化学酸洗过程的因素	42
3.10.5	酸洗溶液的配制与调整	42
3.10.6	常用酸简介	43
3.10.7	除锈添加剂	46
3.10.8	不锈钢和耐热钢的除锈	47
3.10.9	其他金属的除锈	48
3.10.10	镁及其合金的除锈	50
3.11	国外酸洗除锈工艺的发展	51
3.12	钢铁零件酸洗工艺	51
3.13	物理除锈	52
3.13.1	高压水除锈	52
3.13.2	火焰除锈	53
3.14	除垢	54
3.14.1	污垢分析	54
3.14.2	工程实例	57
3.14.3	除锈、除油复合处理	58
3.15	除锈标准及检验方法	59
3.15.1	除锈质量要求	59
3.15.2	涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级	61
3.15.3	涂装前表面准备(酸洗)	61
3.16	表面调整剂	61
3.16.1	金属表面调整的处理方法	61
3.16.2	表面调整剂的作用机理	62
3.16.3	钛盐表面调整剂的制备	64
3.16.4	酸性表面调整剂	71
3.16.5	钢铁用磷酸锰系表面调整剂	72
3.16.6	铝、镁及其合金用表面调整剂	73
3.16.7	镀锌及其合金专用表面调整剂	73
3.16.8	表面调整剂的分析与检测	74
第4章	磷化剂的工业生产	76
4.1	磷化剂的基本构成	76
4.2	磷化剂的基本分类	76

4.2.1	按磷化膜厚度(膜重)分类	76
4.2.2	按磷化成膜物质分类	77
4.2.3	按磷化处理温度分类	77
4.2.4	转化型和伪转化型磷化膜	77
4.3	磷化剂的生产	77
4.3.1	液体磷化剂的生产	77
4.3.2	固体粉剂磷化剂的生产	79
4.3.3	溶剂型磷化剂的生产	79
4.4	磷化剂性能的评判	80
4.5	磷化剂的发展趋势	81
4.6	磷化液的性能	85
4.6.1	磷化液的化学平衡与影响因素	85
4.6.2	磷化液的维护	87
4.7	磷酸液沉渣和垢的问题	88
4.7.1	磷化液沉渣和垢的形成	88
4.7.2	减少沉渣的方法	90
第5章	磷化工艺	92
5.1	磷化的工艺过(流)程	92
5.2	典型磷化剂介绍	93
5.2.1	锌系磷化剂	93
5.2.2	锌镍系磷化剂	93
5.2.3	锌镍锰系磷化剂	94
5.2.4	高温锰系磷化剂	94
5.2.5	中温锰系磷化剂	95
5.2.6	中温锌、钙、锰系磷化剂	95
5.2.7	锌钙系磷化剂	95
5.2.8	“四合一”磷化法	96
5.2.9	黑色磷化	97
5.2.10	电解磷化	98
5.2.11	硅烷化处理	102
5.3	磷化膜质量与工艺参数的关系	103
5.3.1	磷化膜厚度与磷化时间和温度的关系	103
5.3.2	游离酸度和总酸度对磷化膜质量的影响	103
5.3.3	促进剂对磷化质量的影响	103
5.3.4	水质及其清洗对磷化质量的影响	107

5.4	生产中常用磷化工艺简介	107
5.4.1	磷化处理方式	107
5.4.2	汽车磷化生产线工艺	108
5.4.3	摩托车油箱磷化工艺	116
5.4.4	摩托车油箱磷化工艺管理	119
5.4.5	锰系磷化剂工艺	123
5.5	磷化着色	129
5.5.1	化学着色工艺	129
5.5.2	基液及色液的配制	129
5.5.3	工艺规范的影响	130
5.5.4	电化学着色工艺	130
5.5.5	工艺配方及操作条件影响	131
5.5.6	应用举例	131
5.6	磷化渣的产生及处理	131
5.6.1	磷化渣生成	131
5.6.2	磷化渣组成	132
5.6.3	磷化渣控制	132
5.6.4	磷化渣处理	132
5.6.5	磷化渣综合处理方案	133
5.7	磷化后处理	134
5.7.1	磷化后的钝化	134
5.7.2	防腐磷化后钝化	135
5.7.3	磷化后的封闭处理工艺	136
5.7.4	浸脱水剂工艺	137
5.7.5	浸防锈油工艺	138
5.7.6	磷化后的去氢	138
5.8	国外磷化工艺方法简介	140
5.8.1	一些低温磷化液配方	140
5.8.2	镍盐磷化	143
5.8.3	锡盐磷化	143
5.8.4	铅盐磷化	145
5.8.5	钙盐磷化	146
第6章	影响磷化膜质量的因素	147
6.1	磷化工艺的影响因素	147
6.1.1	磷化工件表面状态与材质的影响	147

6.1.2	前处理的影响	148
6.1.3	后处理的影响	153
6.1.4	温度和时间的影响	155
6.1.5	酸度的影响	156
6.2	磷化槽液成分的影响因素	156
6.2.1	成膜离子的影响	157
6.2.2	加速剂的影响	161
6.2.3	Cl^- 、 SO_4^{2-} 的影响	163
6.2.4	Ni^{2+} 的影响	164
6.2.5	表面调整和皂化对磷化膜防护性的影响	166
6.3	提高磷化膜质量的方法	167
6.3.1	加强前处理	167
6.3.2	优化磷化剂配方	167
6.3.3	加强后处理	170
第 7 章	磷化工艺在工业上的重要应用	171
7.1	涂装前的磷化处理	171
7.1.1	磷化膜提高涂装涂层抗蚀性能的作用	171
7.1.2	漆前磷化工艺的发展概况	172
7.1.3	漆前磷化工艺	173
7.1.4	低温磷化工艺	176
7.2	防锈磷化(工序间或贮存零件防锈)	177
7.3	冷变形加工前磷化的作用	178
7.3.1	磷化膜对冷变形加工的作用	178
7.3.2	磷化处理在拔管工业的应用	179
7.3.3	磷化处理在拔丝工业的应用	181
7.3.4	磷化处理在冷挤压加工方面的应用	182
7.3.5	磷化处理在变薄拉延加工方面的应用	185
7.3.6	冷变形加工前磷化工艺的新近发展	185
7.3.7	冷变形加工用的皂液润滑剂	188
7.4	抗磨损磷化膜	190
7.4.1	磷化膜在防止钢铁零件摩擦面擦伤和减少磨损方面所起的作用	190
7.4.2	抗磨损锰系磷化工艺	192
7.4.3	抗磨损磷化膜的质量检查	194
第 8 章	钢铁的氧化	196
8.1	钢铁的化学成膜处理	196

8.2	钢铁的常温发黑	199
8.2.1	常温发黑基本原理	200
8.2.2	常温发黑工艺	200
8.2.3	常温发黑工艺流程	201
8.2.4	操作和维护管理要点	202
8.2.5	常温发黑常见故障及纠正方法	203
8.2.6	非硒酸盐常温发黑剂	204
8.2.7	常温发黑的后处理	204
8.3	钢铁的高温氧化	206
8.3.1	高温氧化处理工艺	207
8.3.2	溶液的配制	207
8.3.3	各成分和工艺参数的影响	208
8.3.4	高温氧化常见故障及处理方法	208
8.3.5	氧化后处理	209
8.3.6	高温氧化的清洁生产	210
第9章	铝合金及其他金属的磷化	211
9.1	铝合金化学转化膜工艺	211
9.1.1	铝及铝合金表面预处理	212
9.1.2	中和与出光	214
9.1.3	铝及铝合金化学氧化	214
9.1.4	水氧化法	215
9.1.5	铝合金化学转化膜工艺	216
9.2	铝合金的非铬化学成膜技术	218
9.3	铝合金铬酸盐成膜工艺	220
9.4	铝合金的磷化处理	221
9.5	镁合金的化学转化膜处理技术	223
9.5.1	镁合金的铬酸盐处理	223
9.5.2	镁合金的磷化处理	224
9.5.3	镁合金的无铬化学处理	225
9.5.4	镁合金的溶胶—凝胶化学处理	226
9.5.5	镁合金的其他化学处理	226
9.6	锌及其合金镀层的化学转化膜处理	227
9.6.1	配方组成和钝化原理	229
9.6.2	条件控制与维护	230
9.7	无铬钝化工艺	230

9.8 电镀镉层的转化膜工艺	233
9.8.1 镉的铬酸盐转化膜	233
9.8.2 镉的铬酸盐转化膜的质量要求和检测	234
9.8.3 镀镉层的磷化	235
第 10 章 磷化工艺设备	236
10.1 磷化生产线设备的主要类型	236
10.2 磷化液槽体及加热材料	237
10.3 金属氧化处理挂具	238
10.3.1 铝合金的化学氧化用挂具	238
10.3.2 铝钣金件化学氧化用的挂具	240
10.3.3 垫圈化学氧化用的挂具	240
10.3.4 短管子化学氧化用的挂具	241
10.4 镁及镁合金的氧化对挂具的要求	241
10.4.1 镁及镁合金零件氧化用的挂具	242
10.4.2 镁及镁合金氧化用的挂具形式	242
10.5 铜及铜合金氧化处理对挂具的要求	243
10.6 黑色金属磷化处理对挂具的要求	243
10.7 旋转(滚桶)磷化设备	244
10.8 磷化线上的设备要求	245
10.9 浸渍磷化的工艺设备	249
10.9.1 浸渍磷化槽	249
10.9.2 水洗槽	251
10.9.3 干燥设备	251
第 11 章 磷化膜质量评价	252
11.1 磷化膜的结构	252
11.2 磷化膜的化合物晶体构成	253
11.3 磷化膜质量的评价	254
11.4 磷化膜一些性能的测定	260
11.5 物理性能测定	264
11.6 其他金属及其合金的磷化膜检测方法	264
11.7 铝合金的化学氧化膜的性能测定	265
11.8 镁合金化学氧化膜的性能测定	266
11.9 常温发黑膜的质量检验	267
第 12 章 磷化工艺的清洁生产与环境保护	268
12.1 磷化工艺实现全面清洁生产的可行性	269

12.2	全面实施清洁生产.....	270
12.3	磷化工艺过程的节能与降耗.....	272
12.3.1	加快设备改进	272
12.3.2	提高工艺和管理水平	272
12.4	典型的“三废”处理工艺.....	272
12.4.1	预处理污水的处理和利用	273
12.4.2	含铬废水的处理	276
12.4.3	磷化综合废水的处理	278
12.4.4	磷化废渣的处理	278
12.4.5	磷化废气的处理	278
12.5	磷化综合废水处理实例.....	279
12.6	国内外对涂装前处理废水的处理方法.....	280
12.7	处理后废水的循环再利用.....	282
附录 1	GB 8923-88 涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级	284
附录 2	JB/T 6978-93 涂装前表面准备(酸洗)	288
参考文献		291

第 1 章 绪 论

1.1 磷化处理的目的是和意义

磷化处理工艺技术广泛应用于汽车工业、机械工业、家用电器、造船工业、航空工业、武器装备制造等领域。磷化技术通过 100 多年的发展,近代已取得了许多新的成就。特别是在磷化的工业应用领域,得以大大地拓宽,使得其成为钢铁加工、防腐、装饰等不可缺少的重要工艺技术。在许多化学表面转化处理工艺中,磷化处理占有重要的地位。

磷化处理就是将金属放在含有磷酸、磷酸盐和其他化学药品的溶液中,在一定的工艺条件下,经与上述溶液接触、浸泡从而在金属的表面发生化学与电化学反应,使金属表面生成完整的、具有一定防腐作用的不溶性磷酸盐层,该膜层即称为磷化膜。该膜层不仅在金属防腐蚀方面起到重要作用,而且在金属塑性加工、减少摩擦阻力、润滑、作涂装底层等方面也起到了重要的作用。

汽车车身前处理工艺中,目前国内外基本采用磷化工艺,普遍采用喷淋与浸渍结合的工艺,保证各种夹层结构的处理。而最新研究成功的低温少渣磷化技术的应用,使制造能源消耗与材料消耗得到较大降低,磷化工艺是车身耐腐蚀的基础。

武器装备需要进行氧化或磷化表面处理,其目的是为了使其外观呈黑色,消除反光以利隐蔽;增加防腐蚀能力和润滑,容易涂漆。

我国兵工系统氧化、磷化工艺近 50 年来虽有改进,但基本上停留在 20 世纪五六十年代的水平。尤其大量轻武器表面采用氧化处理,“发蓝”的厚度不超过 $1.5\mu\text{m}$ 。防锈、耐磨性能已远不能满足实际需要,已部分被其他化学转化膜工艺取代。

1.2 磷化膜的作用与用途

磷酸盐转化膜应用于钢铁、铝、镁、锌、镉、铅及其合金上,既可当作最终精饰层,也可作为其他覆盖层的中间层,其作用主要有以下方面:

(1) 提高耐蚀性。磷化膜虽然薄,但由于它是一层非金属的不导电隔离层,能使金属工件表面的优良导体转变为不良导体,抑制金属工件表面微电池的形成,进而有效阻止涂膜的腐蚀。表 1-1 列出了磷化膜对金属耐蚀性能的影响。

表 1-1 不同膜层保护钢的试样在中性盐雾中的耐蚀性能

保护膜	在中性盐雾中首先出现腐蚀的时间/h
无覆膜	0.1
磷化膜	1
磷化膜加石蜡	60
两层烤漆(未经磷化处理)	70
阳极电泳涂装(未经磷化处理)	120~150
阳极电泳涂装(经磷化处理)	300~450
阴极电泳涂装(未经磷化处理)	400~450
阴极电泳涂装(经磷化处理)	850~1100
磷化膜加一层烤漆	500h 试验无腐蚀
长效防腐涂料	1000h 试验无腐蚀
磷化膜加长效防腐涂料	>2000h 试验无腐蚀

(2) 磷化工艺能提高基体与涂层间或其他有机精饰层间的附着力。磷化膜与金属工件是一个结合紧密的整体结构,其间没有明显界限。磷化膜具有的多孔性,使封闭剂、涂料等可以渗透到这些孔隙之中,与磷化膜紧密结合,从而使附着力提高。

(3) 磷化工艺能提供清洁表面。磷化膜只有在无油污和无锈层的金属工件表面才能生长,因此,经过磷化处理的金属工件,可以提供清洁、均匀、无油脂和无锈蚀的表面,使得工件在流转过程中不会锈蚀,起到工序间防锈的作用。

(4) 磷化膜能改善材料的冷加工性能,如拉丝、拉管、挤压等。要求磷化膜提供减摩润滑性能,一般采用锌系磷化,一是锌系磷化膜经皂化(润滑处理)后,形成润滑性很好的硬脂酸锌层,二是锌系磷化操作温度比较低,可在 40℃、60℃或 90℃条件下进行磷化处理,磷化时间为 4min~10min,有时甚至几十秒钟即可,磷化膜质量要求不小于 3g/m² 便可。不锈钢的挤压成型,也常采用锌及锌铁系磷化膜层来达到变形的加工需要。

(5) 磷化工艺还能明显改进工件的表面摩擦性能,使得工件的摩擦因数降低,以促进其滑动。常用于发动机活塞环、齿轮、制冷压缩机一类工件,它不仅承受一次载荷,而且还有运动摩擦,要求工件能减摩、耐磨。锰系磷化膜具有较高的硬度和热稳定性,能耐磨损。磷化膜具有较好的减摩润滑作用,因此,广泛应用于活塞环、轴承支座、压缩机等零部件。这类耐磨减摩磷化处理温度为 70℃~80℃,处理

时间为 10min~20min,磷化膜质量大于 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

本书针对我国金属磷化处理技术现状,向读者朋友作一些磷化工艺发展的介绍,意在抛砖引玉。

1.3 金属磷化技术的发展历史

磷化处理工艺应用于工业生产已经有 100 多年的历史,在这漫长的时间里,磷化技术取得了重大的发展。现代磷化技术的发展大致可分为四个阶段。

1. 奠定磷化处理技术基础时期(1906 年—1911 年)

磷化膜用作钢铁的防腐蚀保护膜,最早的可靠记载是英国的 Charles Ross 于 1869 年获得的专利(B.P.No.3119)。这个专利提出的方法是把红热的钢铁投入磷酸中处理,使钢铁表面生成一层磷酸盐膜。现在所说的现代磷化处理技术则普遍认为是英国的 Thomas Watts Coslett 发明的。他于 1906 年获得了专利(B.P.No.8667),该专利使用的磷化液,每 4536g 含有铁屑 28.3g,磷酸 113.4g。钢制零件在上述溶液中煮沸处理 2h~2.5h,可获得磷酸盐保护膜。随后,磷化处理技术的发展着重于缩短处理时间,降低处理温度,改进磷化膜的性能,扩大磷化膜的用途。1908 年, Coslett 又用氧化剂作磷化后处理以提高磷化膜抗蚀性能的专利(B.P.No.15628)。1909 年, Bullock 和 Calcott 首先提出以工件为阴极,通入电压为 $0.75\text{V} \sim 2\text{V}$ 的电流加速磷化,缩短磷化时间至 0.5h 的方法(B.P.No.16300);同年, Coslett 提出用磷酸与铁屑反应制成浓磷化液,然后用这种浓磷化液配制和补充磷化工作槽液的方法(B.P.No.22743),这种用浓磷化液的方法,至今仍是一种被普通使用的方法。

在这个时期还有两个重要的进展,这就是 1909 年 Coslett 提出的把金属锌、氧化锌或磷酸锌溶于磷酸中制成锌磷化液的方法(B.P.No.2813)和 1911 年 Richards 发明的锰盐磷化法(B.P.No.17563)。Richards 用的磷化液含有磷酸(密度为 $1500\text{kg}/\text{m}^3$) 4.6L, 二氧化锰 1.4kg, 水 545.5L, 磷化处理时间为 2min~20min。

由此可见,从 1906 年—1911 年期间已经奠定了现代磷化处理技术的基础。

2. 磷化处理技术迅速发展和广泛应用时期(1917 年—1937 年)

第一次世界大战期间,磷化处理技术的发展中心由英国转移到美国。1917 年, Clarke 和 Wynne C. Parker 建立了 Parker 防锈公司,研究开发专有的磷化处理技术。该公司的 W. H. Allen 用结晶磷酸二氢锰(Parco Powder)配制磷化液,克服了 Coslett 和 Richards 最初提出的磷化液很难保持平衡的缺点。这种工艺被称为“Parkerizing”。Parco Powder 是把锰铁溶于 60%~70%的磷酸中,然后过滤,冷却结晶而制成的(U.S.P.No.1206075, 1167966, 1660661)。到 1931 年,在美国 Par-

co Powder 的年消耗量便达到了 2000000 磅(907.18t)。Parkerizing 工艺的磷化处理时间约需 1h。

早在 1928 年便发现油漆涂在经过磷化处理的钢件表面上,可增加漆膜的附着力和耐久性。磷化处理用于这方面所遇到的困难为磷化处理时间太长。1929 年发现少量的铜盐可使锌磷化处理的时间由 1h 缩短至 10min(U.S.P.No.1887967, 1888189)。这就是称为“Bonderizing”磷化工艺的基础,这种工艺很快便广泛用于漆前磷化。缩短磷化时间便可能把金属制品悬挂输送通过磷化槽液作漆前磷化处理,使操作完全机械化。虽然磷化膜用作油漆底层直到 1930 年才普遍使用,但当时已经表明,要使这种工艺在工业中充分发挥作用,还要进一步缩短磷化处理时间。1931 年发现,在磷化液中添加硝酸盐一类氧化剂可以抑制在金属表面生成的氢气,从而加速磷化膜的形成(U.S.P.No.1911726)。这一发现使形成适用于作油漆底层的磷化膜的时间缩短至 5min。在使用含有氧化剂的磷化液中,用于漆前磷化的磷化膜生成时间进一步减少至 2min~5min(U.S.P.No.2001754)。缩短磷化时间就可以用较小的设备和面积,而产量却增加。

20 世纪 30 年代,Tanner 和 Lodeesen 在磷化液中加入少量铜和氧化剂使磷化时间从 2h 降低到几分钟,甚至几秒,在磷化的应用上取得了突破性进展。

1934 年,磷化处理技术在工业上取得了革命性的进展,这就是采用把磷化液喷射到工件上进行磷化的方法代替原来把工件浸于磷化液磷化的方法。这种方法使磷化膜能在更短的时间(60s~90s)内形成,而且磷化液的浓度和温度都可以比浸液磷化工艺低。喷射到工件上的磷化液流回贮槽,然后再喷射到工件上(B.P.No.473285)。喷射磷化工艺还使大的工件,如冷冻机壳体和汽车车身磷化成为可能。喷液磷化处理在工件上生成的磷化膜结晶细,特别适用于作油漆底层。

1937 年漆前磷化又有了新的发展,当时发明了一种称为 Non-coating Phosphate Processes 的工艺(即现在称为无定形磷化的工艺)。这种工艺使用含有钾、钠或铵的磷酸盐溶液进行磷化(B.P.No.517049),在钢件上生成一种由磷酸铁和氧化铁构成的无定形磷化膜。这种膜的防护性能略低于细磷化膜,但极适用于作油漆底层。

在这个时期,尤其值得一提的是德国的 Fritz Singer 于 1934 年提出的有关磷化处理用于金属冷变形加工的专利(B.P.No.455077)。磷化膜与适当的润滑剂组成的复合润滑膜大大地提高了冷变形加工的劳动生产率,从而结束了磷化膜只作为金属防腐蚀膜的历史,打开了磷化膜在拔丝、拔管、冷挤压等冷变形加工领域里应用的大门。

3. 磷化处理技术进一步发展和完善时期(1937 年—2000 年)

在这个时期,磷化处理技术很少有突破性的进展,只是稳步地发展和完善。第二次世界大战以后,在美国和英国迅速广泛应用磷化处理技术于金属冷变形加工