

唐春华 编著

金属表面 磷化技术

JINSHU
BIAOMIAN

LINHUA
JISHU



化学工业出版社

唐春华 编著

金属表面 磷化技术

JINSHU
BIAOMIAN
LINHUA
JISHU



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

金属表面磷化技术/唐春华编著. —北京: 化学工业出版社, 2009.1
ISBN 978-7-122-03955-2

I. 金… II. 唐… 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 168752 号

责任编辑: 段志兵 王清颢
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 史利平

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: 化学工业出版社印刷厂
850mm×1168mm 1/32 印张 7¼ 字数 155 千字
2009 年 2 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: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

笔者从事表面处理技术近 40 年，长期工作在工艺一线，研究和应用了诸多的表面处理工艺（电镀与涂装）。其中重点开发的金属磷化处理系列产品，在工业生产中得到了良好应用。

笔者始终坚持学习与实践紧密结合，在本书的编写过程中，对磷化的基本理论不作长篇论述，也不过多罗列各种试验数据，重点是在系统总结生产中遇到的五花八门的各种实际问题，并尽可能解释其原因。特别推荐了许多较为实用的工艺配方，引导读者求得解决问题的方法，达到正确选用磷化药剂的目的。笔者强调涂装磷化工艺的选择不能千篇一律，应因地制宜，灵活应用，使磷化产品质量最大限度满足产品及涂装需要，并做到尽可能降低磷化生产成本。

本书章节的编排以磷化处理顺序为线索，便于读者从书中相关章节找到所需内容。并将不同的磷化工艺内容归纳为涂装磷化与功能磷化两大部分，突出书中内容层次结构的清晰度和条理性，以增强可读性。

可以说，本书是笔者长期从事工艺试验和生产实践的结晶，在此，笔者要感谢家人和朋友对编写本书的大力支持。

希望本书能对广大涂装、表面处理的科技工作者起到抛砖引玉的作用，书中不妥之处恳请广大读者批评指正。

唐春华
于福建

目 录

第 1 章 磷化概述	1
1.1 磷化技术基础	1
1.1.1 金属磷化成膜条件与过程	1
1.1.2 磷化成膜的化学反应	2
1.1.3 磷化中 TA, FA 及 P 比的含义	5
1.2 磷化膜的作用	6
1.3 磷化种类	9
1.3.1 按膜重和用途分类	9
1.3.2 按磷化方法分类	10
第 2 章 磷化药剂与制备工艺	14
2.1 磷化原料特性与使用方法	14
2.1.1 金属氧化物	14
2.1.2 酸类	15
2.1.3 碱类	19
2.1.4 盐类	21
2.1.5 有机化合物	36
2.1.6 稀土化合物	43
2.1.7 表面活性剂	44
2.2 设计磷化剂配方的原则与方法	50
2.2.1 对材质的适用性	50
2.2.2 满足磷化产品的涂装性和使用性	50

2.2.3	区分不同磷化条件下存在磷化液的差异性	51
2.2.4	保持溶液组分的消耗量与补充量平衡	51
2.3	制备工艺	52
2.3.1	制备设备	52
2.3.2	制备过程	53
2.3.3	化学反应与计算	53
2.3.4	磷化浓缩剂的配比	54
2.4	实用磷化配方	54
2.4.1	钢铁基体涂装磷化	54
2.4.2	锌材表面涂装磷化	76
2.4.3	铝及铝合金基体涂装磷化	78
2.4.4	镁合金基体涂装磷化	79
2.4.5	钢材冷加工磷化	80
2.4.6	钢材耐蚀、耐磨磷化	83
2.4.7	金属材料其他加工磷化	89
第3章	预处理工艺	90
3.1	脱脂	90
3.1.1	脱脂分类	90
3.1.2	各类脱脂剂配方	92
3.1.3	影响脱脂的工艺因素	103
3.1.4	检测除油质量的方法	109
3.2	除锈	110
3.2.1	机械除锈	110
3.2.2	化学除锈	113
3.3	化学浸蚀	117
3.3.1	碱蚀	117
3.3.2	酸蚀	119
3.4	中和	121

3.5 表面调整	122
3.5.1 表调作用	122
3.5.2 表调剂的种类	123
3.5.3 影响表调的因素	124
3.5.4 槽液维护	127
3.5.5 表调剂质量鉴别与 Ti^{4+} 浓度的测定	128
第4章 磷化工艺	130
4.1 典型磷化工艺流程	130
4.1.1 涂装磷化工艺	130
4.1.2 功能磷化工艺	137
4.2 工艺设计与管理	141
4.2.1 工艺设计	141
4.2.2 工艺管理	145
4.3 影响磷化的工艺因素	150
4.3.1 基材	150
4.3.2 溶液成分	152
4.3.3 溶液酸度	154
4.3.4 工艺参数	158
4.3.5 气候条件	161
4.4 防止磷化异常沉渣	162
4.4.1 沉渣成因与危害	162
4.4.2 影响沉渣量的因素	163
4.4.3 降渣方法	164
4.4.4 除渣方法与设备	167
4.5 改善磷化膜与涂层的配套性	170
4.5.1 改进前处理工艺	170
4.5.2 优化磷化膜性能	170
4.5.3 注重磷化膜的选择性	173

4.5.4	控制涂层与膜层的厚度比	174
4.5.5	设计磷化专用夹具	174
4.6	磷化后处理	175
4.6.1	水洗	175
4.6.2	钝化	175
4.6.3	皂化	178
4.6.4	干燥	179
4.6.5	油封	181
4.7	生产成本控制	183
4.7.1	降低磷化综合成本的措施	183
4.7.2	成本核算与生产经营实例	184
第5章	质量控制	187
5.1	故障的排查与处理	187
5.1.1	故障排查法	187
5.1.2	故障处理方法	189
5.2	磷化膜性能检测	204
5.2.1	外观	204
5.2.2	膜重	204
5.2.3	膜厚	205
5.2.4	耐蚀性	206
5.2.5	耐磨性	208
5.2.6	配套性	209
5.3	磷化液性能检测	210
5.3.1	磷化浓缩剂	210
5.3.2	磷化工作液	211
5.3.3	分析药剂配制	213
参考文献		215

第 1 章 磷化概述

1.1 磷化技术基础

1.1.1 金属磷化成膜条件与过程

磷化是经过化学反应与电化学反应在金属表面形成磷酸盐覆盖膜的过程（经历电离、水解、氧化、结晶四个步骤）。简单而言，磷化是金属基体与特定的介质起反应（金属受到磷化液中的游离酸的腐蚀作用），生成自身转化产物。反应的前提条件是金属的腐蚀电位要低于磷化液中的电极电位，使氢去极化容易。

详细讲，工件（钢铁、锌、铝、镁及合金）与磷化液接触（浸泡、喷淋、刷涂等）在规范条件下（pH 值、酸度、温度、时间、压力、溶液状态等），经过复杂的化学反应与电化学反应，在金属表面形成有一定厚度（ $1\sim 50\mu\text{m}$ ）、带 4 个结晶水的磷酸盐结晶型或无定型的转化膜。此膜使金属表面由优良导体转变为不良导体，能抑制金属工件表面微电池的形成，有效阻止金属的腐蚀。化学反应包括磷酸及磷酸盐的电离和水解；促进剂的氧化；磷酸根与金属离子的还原和沉淀；络合剂与二价铁离子的络合等。电化学反应基于金属表面存在若干微阳极和微阴极（铁素体是微阳极区，而珠光体碳粒、合金元素，以

及应力集中部位的电位比铁素体正，是微阴极区），形成微电池腐蚀。微阳极区发生金属的溶解（在游离酸作用下， $\text{Fe} - 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ），微阴极区有氢气析出（ $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$ ），随着电化学反应不断进行，腐蚀电位开始正移，且钢铁表面附近液层中 Fe^{2+} 浓度不断增加，pH 值亦升高，当 PO_4^{3-} 与入膜离子如 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等浓度达到相应浓度积时，就在工件表面微阴极区慢慢沉积，随着沉积率增加，阴极活性点被覆盖，阴极反应受到抑制；同样，阳极区的金属溶解速度随着阳极活性面积的减少而减慢，阳极反应也会逐渐受到抑制。电化学反应向成膜方向进行，并经历快速、缓慢和减少的三个成膜阶段，最终形成完整的磷化膜。

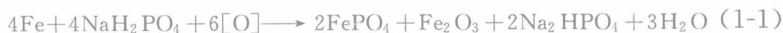
无定型膜与定型膜的成膜过程不同之处是：无定型膜的金属阳离子靠金属基体直接转化而来（溶液对金属基体的有限腐蚀，溶解出 Fe^{2+} ），与溶液中的 PO_4^{3-} 结合形成单一磷酸铁（ $\text{FePO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）和氧化铁（ Fe_2O_3 ）为特征的转化膜（溶液中含有少量的磷酸盐和足量的氧化剂，加入的碱金属离子不参与成膜）；定型膜中的金属阳离子由溶液提供（溶液中预先加入足量的金属磷酸盐、金属硝酸盐、重金属阳离子等），在氧化剂阴离子作用下，金属界面 H^+ 浓度急剧下降，pH 值升高，形成多元化磷酸盐 [$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ； $(\text{MnFe})\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Mn}_5\text{H}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等] 为特征的伪转化膜。

1.1.2 磷化成膜的化学反应

1.1.2.1 钢铁基体

(1) 轻质磷酸铁磷化

总反应为



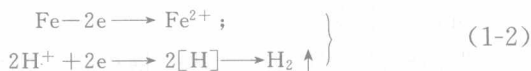
磷化膜结构是 $\text{FePO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的混合无定型结晶。若磷化液中含有 Zn^{2+} 则是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnHPO_4 的混合膜。

在铁系磷化液中, pH 值是不断升高的, 当 $\text{pH} > 6$ 时, 膜的形成就受到抑制, 必须用 H_3PO_4 或 HNO_3 调整至 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.5$ 为佳。

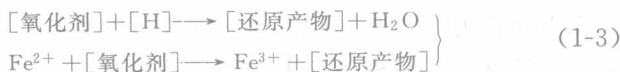
在含有钼酸盐磷化液中形成的膜, 反应及产物更复杂, 膜中 Fe_2O_3 含量更高。

(2) 磷酸锌磷化

① 酸的浸蚀使金属基体界面 H^+ 浓度降低。反应如下

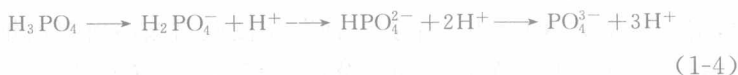


② 促进剂(氧化剂)加速界面的 H^+ 浓度降低。反应如下



促进剂氧化掉第一步反应所产生的氢原子, 加速了反应式(1-2)的速度, 进一步导致金属界面 H^+ 浓度急剧下降, 同时也将溶液中的 Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} 。

③ 磷酸根的多级离解。反应如下



金属表面的 H^+ 浓度急剧下降, 导致磷酸根各级离解平衡向右移动, 最终离解出 PO_4^{3-} 。

④ 磷酸盐沉淀结晶为磷化膜。当金属表面离解出的 PO_4^{3-} 与溶液中 Zn^{2+} 达到浓度积常数时, 就会形成磷酸盐沉淀, 磷

酸盐沉淀结晶成磷化膜。总反应式如下



磷化膜是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合定型结晶。

当锌系磷化液加入钙离子，钙离子参与成膜，化学反应为



(3) 磷酸锰磷化

总反应式如下



磷化膜是 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{FeHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合定型结晶。

(4) 刷涂磷化

带油锈的工件（冷、热轧钢板）与刷涂处理剂接触发生乳化除油，靠表面活性剂的润湿、扩散、渗透、乳化作用，降低油膜表面张力，与此同时渗透于油膜下的酸根与锈作用，也加速油膜的剥离，脱离工件表面的油珠物被表面活性剂乳化，防止重新聚结成液。高酸度时工件上的锈和氧化皮被浸蚀溶解，同时生成磷酸二氢铁（靠铁基体有限的腐蚀产生的铁离子参与反应）。当油锈除净后，取出工件暴露于空气中，不经水洗保留残液继续成膜，酸根与铁基体继续作用，酸度降低（为磷酸盐沉积创造条件），由于钢铁表面薄层液膜易被溶解氧所饱和，随着氧化还原反应的进行和水分的不断蒸发，膜内有限 H^+ 逐渐消耗，此时铁与磷酸一代盐直接产生化学反应 $[\text{Fe} + \text{Zn}_2\text{HPO}_4 \longrightarrow \text{ZnFe}(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2 \uparrow]$ ，生成的磷酸盐和残留的入膜离子（ Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等）起水解沉积，即形成一层致密磷化膜。其中磷酸的缓冲作用和高稠性有利于高酸度磷化。在形

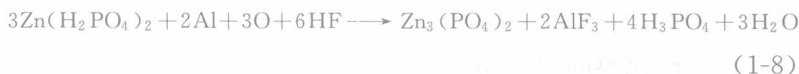
成过程中其表面的 pH 值从小于 1 上升到 7, 经历复杂的界面过程 (液相与气相双相成膜过程), 完成整个过程需 24h。

1.1.2.2 铝及铝合金基体

(1) 铝磷化

铝在磷化液中发生腐蚀反应, 置换出溶液中的氢, 一部分逸出, 一部分氢氧化生成水, 铝离子与溶液中的氟离子结合形成氟化物。

总反应式为



生成以 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{AlF}_3$ 为主要成分的灰白色磷化膜。

(2) 铝铬磷化

铝及铝合金表面上形成绿色非晶型的铬酸磷酸盐转化膜的过程称铬磷化。其机理如下。

铝在铬磷化液中发生腐蚀反应 (H_3PO_4 和 F^- 先溶解氧化膜, 进而浸蚀基体), 反应中放出氢气。铝离子与溶液中的氟离子形成氟化物。 Cr^{6+} 被转化为 Cr^{3+} , 生成以 $\text{AlPO}_4 \cdot \text{CrPO}_4$ 及铝的氧化物为主要成分、带 3~4 个结晶水的绿色磷化膜。



1.1.3 磷化中 TA, FA 及 P 比的含义

(1) 总酸度 (TA)

TA 的广义是指磷酸盐处理液中化合酸 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-})、游离酸 (H^+) 以及 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 等各种离子浓度的总和。反映磷化工作液中内动力的大小, 决定了磷化反应速度的快慢。同时又是衡量浓缩磷化剂浓度的重要参

数。用点数表示 TA 的大小。总酸度 TA 对磷化的影响详见本书 4.3.3.1, 其检测方法见 5.3.1。

(2) 游离酸度 (FA)

FA 指磷酸盐处理液中游离状态磷酸的浓度。用点数表示 FA 大小。FA 对金属基体的溶解起决定性作用 (腐蚀钢铁表面产生适量的 Fe^{2+} , 为下步反应奠定基础)。适当提高 FA, 对钢铁基体的溶解有利, 弥补因磷化温度低金属溶解慢的不足。同时还可防止 Zn-Ca 系磷化液中, 因 Ca 过量而产生沉淀。游离酸度 FA 对磷化的影响详见本书 4.3.3.2, 其检测方法见 5.3.1。

(3) 磷化膜的 P 比值

$$P \text{ 比} = \frac{[\text{P}]_{\text{膜}}}{[\text{P}]_{\text{膜}} + [\text{H}]_{\text{膜}}}$$

$[\text{P}]_{\text{膜}}$ 为 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}]_{\text{膜}}$ 为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。高 P 比值的作用详见 4.5.2.1。

1.2 磷化膜的作用

(1) 提高金属表面的涂装性

涂装性磷化膜具有多孔性, 均匀细致, 涂料渗入到孔隙中, 增加涂层的附着力。同时改性低锌膜能耐电泳漆电泳过程中的腐蚀性, 增强电泳效果。这些都有利于提高涂膜产品磷化膜 + 有机涂层的耐蚀性。钢铁表面磷化后涂装比不磷化直接涂装耐蚀性提高 12 倍。磷化膜对涂装产生的作用如下。

① 提供工序间保护, 以免引起二次生锈。

② 防止涂膜与基材发生化学反应。

③ 减缓涂层破损, 锈蚀在涂层下的扩散速度, 提高整个

涂层体系的耐蚀性和产品使用寿命。假如金属直接涂装时,当涂层破坏时,在该处发生微电池腐蚀,由于金属导电,加上涂层与基体之间的毛细管现象,把涂层下电解液吸出来,腐蚀就向四面八方扩散,引起膜下的腐蚀和涂层起泡。如果金属上有磷化膜则不同,腐蚀仅局限于遭到破坏的区域,这是由于金属表面为不导电的磷化膜所隔绝,而磷化膜牢固地附着在基体上,防止了电解液的横向扩展,故可有效地抑制膜下腐蚀。

所以,磷化膜成为涂层不可缺少的良好底层,不磷化或磷化效果不佳都无法保证涂装质量。

(2) 增进金属表面功能性

① 作为碳钢拉丝成形、钢板和钢管冷冲与冷挤成形、金属毛坯冷镦成形等冷加工的表层,改善金属的延展性、减摩性、润滑性、脱模性等。例如冲压件未磷化处理,即使在冲压力较小(8.6t)和断面缩减率较小($\epsilon_F=20\%$)的情况下,冲件表面仍出现严重戳伤。钢板经磷化处理,冲压所需压力较小和能承受断面缩减率增大,这对冲压有好处。当磷化膜增厚,尽管冲压力大(63.5t)和断面缩减率高($\epsilon_F=80\%$),冲压表面依然良好。

② 作为金属加工件表面的耐磨、防锈层。像汽配件(螺丝、螺栓)、模具、运动承载件(阀门、活塞环、齿轮、气门挺杆等)、液压配件(电磁阀)、泵配件(定子、油盘)、磁性件(钕铁硼)等磷化处理,能起到耐磨、防锈作用。举例如下。

a. 汽车轮胎螺丝、螺栓进行中温锌系磷化,可以提高丝牙的耐磨性(未磷化丝牙易磨损,无法使用),达到防锈的目的(中性盐雾试验 72h)。

b. 钢凹模磷化后的使用寿命可延长到 10000 次以上。

③ 增加金属材料的绝缘性。举例如下。

a. 电机及变压器用的硅钢片经磷化处理，可提高电绝缘性（绝缘电阻高达 $5 \times 10^7 \Omega$ ，击穿电压 240~380V）和耐热性（占空系数小）。

b. 有一种多晶铁纤维作为制造吸波涂料的填充料，因为它具有很好的电磁性能。但多晶铁纤维的表面电阻率非常低，在涂层内部构成导电网络，对电磁波进行反射，还影响涂层的表面电阻率，这些都会对吸波性能产生影响。为了提高多晶铁纤维表面的电阻率，必须磷化处理，并要求保证其比饱和磁化强度。采用磁性相铁系磷化合适（锌和锰均是非磁性相）。

(3) 提高金属切削刀具的使用性能

金属切削刀具（如高速钢麻花钻等）经磷化处理后（热磷化），可以显著提高使用寿命（2~3 倍）和抗腐蚀能力（18 倍以上）。原因如下。

① 磷化膜导热性能差，不易使刀具切削刃升温，从而提高切削刀具寿命。

② 磷化膜能改善刀具表面的润滑条件。所以磷化刀具最适合加工铸铁或冷却条件恶劣的工件。

(4) 改进金属的热处理效果

磷化膜具有吸收激光的功能，合金铸铁激光淬火前磷化处理，增加了工件表面对激光吸收率，淬火表面硬度高(HRC 50)。

(5) 提高橡胶压件的附着力

钢铁件未磷化压橡胶（简单除油锈），其橡胶与基体的附着力较差。工件经锌系磷化处理，能显著提高橡胶压件的附着力。

(6) 增强复合金属板材的粘接强度

制造复合金属板材时（钢板、镀锌板等），其板材表面磷化处理后再粘贴塑料板或PVC彩色薄膜，可以增强金属板与表面材质的粘接强度，提高复合金属板材的剪切强度。

(7) 消除异材工件涂层接触的腐蚀性

两种涂装过的不同材料的工件混合装配，会产生金属接触腐蚀问题。如钢/镀锌、钢/铝混合装配的工件，它们之间接触的地方会发生电化学腐蚀，导致涂膜的严重剥落。若异材涂装前磷化处理，便可以消除接触腐蚀而提高涂膜的附着力。

(8) 改善电镀返工件的施镀性

有些电镀返工件（角钢等）因多次退镀表面粗糙，导电性变差（铁元素减少，碳元素增多），施镀困难。若电镀前预磷化再沉积，施镀性变好，镀层均匀。

1.3 磷化种类

1.3.1 按膜重和用途分类

磷化膜根据重量可分为重量级、中量级和轻量级，或分别称为厚膜、中等膜和薄膜，见表1-1。

表 1-1 磷化膜类型及膜重划分

膜类型	膜重/(g/m ²)		
	厚 膜	中等膜	薄 膜
锰系	10~30	3~10	1~3
锌系	10~30		1~3
铁系			≤1

厚膜的膜质量在10~30g/m²以上，主要作为功能性磷化膜，满足金属表面加工的特定要求和防护作用。