

# 磷化与金属预处理

〔英〕 D.B. 弗里曼 著

侯钧达 吴 哲 译

陆崇真 蒋宇侨 校



# 磷化与金属预处理

〔英〕 D. B. 弗里曼 著

侯钧达 吴 哲 译

陆崇真 蒋宇侨 校

国防工业出版社

## 内 容 简 介

本书根据英国剑桥伍德希德-福克纳公司 (Woodhead-Faulkner Ltd.) 与派雷化学服务有限公司 (Pyrene Chemical Services Limited) 联合出版的、由 D. B. Freeman 所著《磷化与金属预处理》1986 年第一版翻译而成。全书共十二章, 以磷酸盐覆膜的成膜机理、工艺类型、实际应用、监控测试、设备设计、故障排除等为主要内容, 同时涉及到其它相关的化学转化膜的工艺和实践。

本书可供机械、军事、轻工、交通、电器、建筑、化工等工业部门中, 从事涂装、防腐、减磨、润滑等工作的广大工程技术人员阅读。亦可作为大专院校有关专业师生的教学参考书。

Phosphating and Metal

Pre-treatment

D. B. Freeman

Woodhead-Faulkner, Cambridge

in association with

Pyrene Chemical Services Limited

1986

—————

英 D. B. 弗里曼 著

国防工业出版社

国防工业出版社出版、发行

(北京市阜成门内大街27号)

新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张7<sup>5</sup>/<sub>8</sub> 199千字

1989年10月第一版 1989年10月第一次印刷 印数: 0,001—2,580册

ISBN 7-118-00414-6/TG35 定价: 5.55元

## 译者的话

随着我国四化建设和中外经济技术交流的发展,广大科技工作者对金属表面预处理技术的研究兴趣空前高涨。各相关行业也争相采用磷酸盐覆膜及其它转化膜工艺,以提高产品的竞争能力。由于国内过去对预处理技术的开发应用基础薄弱,甚至许多有经验的金属表面工作者,面对化学预处理课题也颇感困难,因此,迫切需要一本系统完备、内容实用、深入浅出、能提供现代工艺与实践的指南。

本书著者 D. B. 弗里曼,曾就读英国威利斯登国立拉丁学校和伦敦大学。自 1952 年加入英国 PYRENE 公司以来,长期从事磷酸盐覆膜和其它化学转化膜的研究与实践,是目前西方的权威专家,是现任英国化学转化膜技术标准委员会主席,也是化学转化膜国际标准委员会成员。著者积三十余年的工作经验,于 1986 年在英国出版了这本专著。这是继 1974 年法国人 Lorin 和德国人 Raush 发表的两部论著以后,十多年来第一部真正权威性的著作。

本书从预处理的化学原理、最新工艺、成熟的工业实践、直至设备设计和故障排除等,都作了详细的论述。不论是油漆工厂的经理、工业化学家、产品工程师、新设备新材料的设计工作者,以及任何介入金属预处理工艺的选择、操作、和质量保证的人们,都可以从本书获得大量的信息。金属涂装、材料保护、冷加工、润滑减磨等专业的教师和学生,亦可从著者丰富的经验中,得到有益的启示。

译者认为,《磷化与金属预处理》是一本表面防护专业不可多得的好书。将本书适时翻译出来,奉献给中国广大读者,正好满足了前述的需要。

本书由电子工业部工艺研究所侯钧达同志翻译原书序、著者序、前言、第1、2、3、4、5、6、7、10、11章及附录。由电子工业部七九〇厂吴哲同志翻译第8、9、12章。全书由侯钧达同志统稿。

全部译稿由中国电子学会生产技术学会主任委员、高级工程师嵇崇真和深圳华美电镀技术有限公司(Hua-Mei Electroplating Technology Company Ltd.) 副总经理、高级工程师蒋宇侨审校。另外，西北矿冶研究院高级工程师侯钧维，也校阅过有关章节，特别在化学分析部分，曾给译者许多有益的指导和帮助，在此一并致谢。

译本中，对原书已发现的排印错误，作了必要的改正，恕不一一注释。限于译者的水平，难免有错误及不妥之处，恳请读者批评指正。

侯钧达 吴哲

一九八八年二月

## 原 书 序

这本包罗磷化及其它转化膜工艺的专著，终于脱颖而出，和广大读者见面了。著者对转化膜工艺的各个侧面，作了透澈的讨论，并使其步入现代先进技术的行列。

本书必将成为金属预处理技术的标准参考资料，是表面学科各专业学生重要的参考教材，亦可作为工艺工程师案头上一本极有价值的工具书。

总之，《磷化与金属预处理》这本书，作为现代工艺与实践的指南，必将成为每一个化学工作者和用户、特别是涂覆工业质量保证的经典。老一辈的人，包括我本人，在磷化领域的基础知识，都可通过本书而跨越四分之一世纪。

我是1964年在一个英国的磷化技术会议上，与D. B. Freeman认识的。当时，他就如现在一样，给了我极其深刻的印象；不论从理论上和在实践经验上，他都是有资历进行著书的新人之一。在我首次审阅本书原稿时就曾预言，整个工业界，都将受益于他所献身的职业及其专业知识。

帕卡化学公司  
技术副总经理 詹姆斯 I. 毛罗  
(James I. Maurer  
Vice President-Technology  
Parker Chemical Company)

## 著 者 序

本书论述了金属表面非电解性质的处理。这种处理的宗旨，在于改善金属的抗蚀性能、油漆层性能、润滑性能及电特性。所有这些方面，均与金属的前处理和后处理密切相关。

磷酸盐覆膜，具有十分重要的工业价值，本书讨论的重点就在于此。为了扩大本书的应用领域，书中还涉及到其它类型的化学转化膜，例如氧化膜、铬酸盐钝化和草酸盐钝化。这些化学转化膜，均具有如磷化膜一样的功用。

考虑到可能部分读者缺乏某些化学知识，不能过分深入地讨论化学转化膜的形成机理。因此，书中的化学理论，仅限于第二章的内容，程度也很浅显。如果读者需要探讨更多的基础理论，可以在文献目录中找到适当的参考资料。

本书力图为金属预处理科目提供实践指南。著者希望所有从事金属涂饰和材料技术的厂商及大学生们能从本书获益。

派雷化学服务公司的许多同事，特别是 N. C. Evison 小姐，在本书的筹备出版过程中，都给我以极有效的帮助。没有他们的援助，书的出版绝无可能，本人在此一并致谢。

D. B. 弗里曼

(D. B. Freeman)

一九八六年一月

## 目 录

|                    |    |
|--------------------|----|
| 前言 .....           | 1  |
| 金属预处理——隐覆技术 .....  | 1  |
| 磷化 .....           | 1  |
| 第一章 历史背景 .....     | 3  |
| 第一次世界大战前的磷化 .....  | 3  |
| 第二次世界大战之前的磷化 ..... | 5  |
| 第二次世界大战中的发展 .....  | 7  |
| 战后的进展 .....        | 8  |
| 第二章 理论探索 .....     | 10 |
| 反应机理 .....         | 10 |
| 磷化膜及其它转化膜的特性 ..... | 30 |
| 第三章 表面准备 .....     | 46 |
| 引言 .....           | 46 |
| 碱性清洗剂 .....        | 47 |
| 溶剂清洗剂 .....        | 48 |
| 酸性清洗剂 .....        | 50 |
| 机械清洗和特殊清洗方法 .....  | 51 |
| 清洗剂的评价 .....       | 52 |
| 第四章 油漆基膜 .....     | 54 |
| 引言 .....           | 54 |
| 油漆基膜轻质磷酸铁工艺 .....  | 55 |
| 油漆基膜磷酸锌工艺 .....    | 57 |
| 电泳涂漆预处理 .....      | 61 |
| 锌、铝及混合装配的工件 .....  | 73 |
| 粉涂的预处理 .....       | 74 |
| 钢的预处理 .....        | 75 |
| 锌及镀锌钢的预处理 .....    | 76 |



|                           |            |
|---------------------------|------------|
| 铝的预处理 .....               | 77         |
| 混合产品 .....                | 78         |
| <b>第五章 重质磷化 .....</b>     | <b>81</b>  |
| 防锈 .....                  | 81         |
| 承载表面的润滑 .....             | 85         |
| <b>第六章 冷成形与润滑 .....</b>   | <b>91</b>  |
| 引言 .....                  | 91         |
| 拉丝 .....                  | 91         |
| 冷镦 .....                  | 97         |
| 拉管 .....                  | 99         |
| 单级浸渍润滑：反应润滑 .....         | 102        |
| 拉深 .....                  | 105        |
| 冷挤压 .....                 | 107        |
| 不锈钢和镍合金的冷成形 .....         | 109        |
| 钛和锆 .....                 | 112        |
| <b>第七章 前处理和后处理 .....</b>  | <b>113</b> |
| 前处理 .....                 | 113        |
| 后处理 .....                 | 118        |
| <b>第八章 有色金属的预处理 .....</b> | <b>122</b> |
| 铝 .....                   | 122        |
| 锌和镀锌钢 .....               | 129        |
| 镉和镁 .....                 | 131        |
| <b>第九章 特殊应用 .....</b>     | <b>133</b> |
| 带材处理 .....                | 133        |
| 电绝缘 .....                 | 140        |
| 有机工艺 .....                | 141        |
| 钢上的黑色氧化膜 .....            | 144        |
| 结构钢的处理 .....              | 145        |
| <b>第十章 控制与测试 .....</b>    | <b>149</b> |
| 溶液的控制 .....               | 149        |
| 自动控制 .....                | 158        |
| 性能试验 .....                | 163        |

|                       |            |
|-----------------------|------------|
| <b>第十一章 设备要求</b>      | <b>172</b> |
| 引言                    | 172        |
| 应用方法——喷射与浸渍的比较        | 172        |
| 浸渍设备                  | 173        |
| 喷射设备                  | 178        |
| 除渣和除垢                 | 186        |
| 专用设备类型                | 187        |
| 薄板和带材生产线              | 193        |
| 污水处理                  | 198        |
| <b>第十二章 应用实践</b>      | <b>201</b> |
| 故障排除                  | 201        |
| 能源的考虑                 | 208        |
| <b>附录 I 英国及其它国家标准</b> | <b>213</b> |
| 西德                    | 213        |
| 日本                    | 214        |
| 英国                    | 214        |
| 美国                    | 215        |
| <b>附录 II 工艺特性及其选择</b> | <b>217</b> |
| 引言                    | 217        |
| 典型工艺的特性               | 218        |
| <b>参考文献</b>           | <b>233</b> |

# 前 言

## 金属预处理——隐覆技术

人类尚未进入塑料时代。金属仍然在制造业和结构设计中占有极重要的位置。估计这种情况还要延续许多年。材料的综合特性，包括强度、可加工性、可用性、成本以及重复利用性。就金属而言，要使其全部满意地达到上述各项性能指标，已是越来越困难，局限性不少。金属是从矿砂，常常是其氧化物，经过各种化学和电化学过程而获得的，但一遇机会，又极易趋向再转化为氧化物。每年要花费大量资金来防止这种倾向。在防腐蚀和涂饰方面，油漆涂料担负着重要的角色。金属预处理的目的，不外乎防止腐蚀、改善油漆附着力、改善润滑状况、以及改变电特性等。为了达到上述目的，便需要改进金属表面的特性。在金属表面处理中，涉及到相当广泛的技术领域，遗憾的是，没有几个国家的政府认识到了上述情况。

实际上，日常使用的金属制品，例如汽车、大客车、洗衣机、电冰箱、自行车、飞机、拖拉机、卡车、金属家具、真空吸尘器、螺母与螺栓、照明设备、钢丝、管道、金属窗框等等，都是经过了某种预处理的。然而，人们往往仅从消极的意义上认识金属预处理的重要性。也就是说，仅当碰到金属制品出现不妥的迹象时，譬如汽车车身的过早腐蚀，才去求助于金属预处理技术。

## 磷 化

在种种金属预处理方法中，磷化处理是最为广泛采用的方法。磷化领域第一个重要的著作文献，是分别由 Maccia(1942 年)<sup>(1)</sup>和 Machu(1950 年)<sup>(2)</sup>发表的。直至 1974 年，才由法国人 Lorin<sup>(3)</sup>

及德国人 Rausch<sup>[4]</sup> 发表了现代的著作。这两部论著,都为磷化课题提供了极为卓越的知识基础。此后,又经过了十余年的发展,极需要有一部新的著作,来补充上述的早期著作,以反映现代的进展。

过去的十年,金属预处理技术取得了重大的进步,包括涂漆技术的改变。例如阴极电泳涂漆和粉漆的出现,迫使预处理实践也发生了相应的变化。出于节约能源的需要,导致迅速开发了低温处理系统。对产品高质量的需求,又促使制造厂商去探索更高水平的操作标准。

上述的技术进展,反过来又引起人们对应用工艺的重新思考。其中一个很重要的倾向,就是回复到老式的浸渍工艺,特别在汽车工业中更是如此。为探求更高的质量,一些新的金属基体,例如合金及电镀金属,又重新得到采用。微电子革命,导致复杂控制系统的开发,从而保证整个生产过程处于最优的操作条件之中。

## 第一章 历史背景

绝大多数关于磷化技术的文献，都是专利说明书。这就可能无例外地通过专利说明书来追溯磷化技术的发展。这个领域的专利数量众多，仅在1958年，就有522项<sup>[6]</sup>。当然，在这许许多多的专利中，真正有意义的却数量有限。现代磷化工艺的发展，可以分成四个阶段：

1. 第一次世界大战之前。在这期间，建立了磷化的基础，有了许多基本的发现。主要是发生在英国。
2. 第二次世界大战之前。在这期间，已经有了大规模工业生产的磷化企业。这主要是由于美国的发展而产生的。
3. 第二次世界大战时期。在这期间，开发了磷酸盐覆膜新的应用领域。特别是在德国。
4. 战后时期。第二次世界大战之后，主要的成果在于对工艺技术的改进，而不是对基础理论的探索与研究。

### 第一次世界大战前的磷化

从考古挖掘物中，曾发现表面带有磷化膜的铁器，并由此推测古代的埃及，已经熟悉用磷酸产生磷酸盐覆膜的技艺。然而，似乎还没有可靠的证据，能说明这些磷化膜是人为产生的。Van Wazer<sup>[6]</sup>认为，它们是在地下，经过长时间后形成的。其中的磷酸盐，是由碳酸化了的水，从骨头中溶解出来的。

1869年授予Ross的英国专利<sup>[7]</sup>，是世界上第一个关于磷化膜应用的记载。这个专利介绍的是一种抗蚀的方法。其时，人们的紧身短上衣，已经用铁制撑条来代替鲸骨制品。根据Ross的发现，把赤热的铁制品放入磷酸中处理，可以防锈。

我们今天所知道的磷化工艺，普遍公认是由英国伯明翰

(Birmingham) 的 Thomas Watts Coslett 创造的。Coslett 的这个创造性专利，发表于 1906 年<sup>[8]</sup>，他使用添加有铁屑的磷酸。在这个原始的磷化槽中，含有：

|      |            |
|------|------------|
| 铁屑   | 0.03kg     |
| 磷酸   | 0.12kg(液体) |
| 水，配成 | 4.54kg(液体) |

铁和钢制品，在沸腾的溶液中进行处理 2.0~2.5h 后，便可获得磷酸盐保护膜。

随后，磷化技术发展的重点，是如何缩短处理时间、降低处理温度、改善覆膜特性，以及开发更多的、除抗蚀之外的各种应用服务。

初期的发展，包括改进原始的 Coslett 工艺。1908 年，Heathcote<sup>[9]</sup>推荐使用含游离酸比例极低的磷酸铁溶液，以限制溶液中的酸对工件及覆膜本身的侵蚀。同一年，Coslett<sup>[10]</sup>与防锈辛迪加有限公司 (Coslett Anti Rust Syndicate Ltd.) 联合，并提出了用一种氧化剂对磷化膜进行后处理的专利。这种处理的目的，在于提高膜的抗蚀性能。

1909 年，Bullock 和 Calcott<sup>[11]</sup>，提出了在 Coslett 型槽中，加速成膜作用的方法：让工件作为阴极并通以电流。据称，加上 0.75~2.0V 电压，可减少处理时间 0.5h。同时，在 1909 年，Coslett<sup>[12]</sup>获得了浓缩制剂的专利，即当槽液由于铁与磷酸反应而变稀后，通过周期地向槽中添加浓缩剂，来维持其浓度。直到今天，这种技术，仍然是标准的操作。

同一年还有一个重要的进展：Coslett 配制成功了磷酸锌槽；即在磷酸中溶入金属锌、氧化锌或磷酸锌<sup>[13]</sup>。有趣的是，在这个专利中，Coslett 也提到用电流来加速覆膜的形成。当然，Bullock 和 Calcott，先于 Coslett 5 个月提出了这方面的应用。

1910 年，鲁杰威特伍思有限公司 (Rudge Whitworth Ltd.) 的考文垂 (Coventry) 自行车厂，雇用了 Heathcote。同年，Heathcote 获得了一项用烧碱控制磷酸铁槽中游离酸的专利<sup>[14]</sup>。

Coslett、Heathcote 和 Richards 一样,都居住在沃里克雪。1911 年, Richards 发布了一项专利,发现了含锰的磷化槽<sup>[15]</sup>。在 Richards 原始槽中的磷酸溶液,含有二氧化锰,例如:

|            |         |
|------------|---------|
| 磷酸(密度 1.5) | 2.3 L   |
| 二氧化锰       | 1.4 kg  |
| 水          | 545.5 L |

两年后, Richards 和 Adands 获得了使用金属锰、硫酸锰或其它锰化合物磷酸溶液的专利<sup>[16]</sup>。处理时间为 2~20 min,这对无加速剂的工艺说来,是相当不错的。Coslett 的磷酸锌槽和 Richards 的磷酸锰槽,都比原始的磷酸铁工艺快。与处理时间为 2.0~2.5 h 的 Coslett 原始槽比较,上述两种工艺完成覆膜约需 1 h。

综上所述,从第一次世界大战开始,便已经奠定了现代磷化的基础。而只在这两次世界大战之间的时期里,磷化技术才得到最迅速的发展。

### 第二次世界大战之前的磷化

1914 年以前,磷化技术的发展,主要集中在英国米德兰慈这个小小的区域内。尽管如此,在第一次世界大战时期,磷化技术的中心已向美国转移。在美国,由 Clarke W. Parker 和 Wynne C. Parker 联合组成了帕卡防锈公司(Parker Rustproof Co.),其宗旨是为了开发专卖性质的磷化工艺。总的说来, Coslett 和 Richards 磷化槽最明显的缺点,就是维护比较困难。为了克服这个问题,并寻求一种在游离磷酸与化合态磷酸之间呈平衡比例的磷化槽, W. H. Allen 在磷化槽液的配制及其操作过程中,采用了磷酸二氢锰晶体。这种工艺称之为“帕卡磷精”(Parkerizing)。固体的“帕克粉”(Parco Powder),是由铁锰合金溶进 60~70% 的磷酸中,再经过滤和冷却而制得<sup>[17,18]</sup>。用此法配制和添加的槽子,能在游离磷酸与化合态磷酸之间维持稳定的平衡,其操作和控制也较为容易。但是,由于该工艺的成膜时间约

为 1h, 这就限制了该工艺在批量生产中的应用。尽管如此, 美国在 1931 年消耗的帕克粉约 1kt。

在美国, 另由 James Harvey Gravel 建立了美国化学油漆公司 (American Chemical Paint Co.), 使用的商业名称为格兰纳丁 (Granodine)。在 20 世纪 20 年代, 帕卡防锈公司, 即现在的帕卡化学公司 (Parker Chemical Co.), 发展形成了许多联合体: 德国的 Metallgesellschaft AG; 日本的 Nihon Parkerizing Co.; 法国的 Société Continental Parker; 和英国的 Pyrene。美国化学油漆公司, 即现在的 Amchem Products, 也形成了一些联合体, 包括: 德国的 Collardin; 法国的 CFPI; 日本的 Nippon Paint; 和英国的 Nobel Chemical Finishes (即后来的 ICI)。上述这些技术分支机构, 一直延续到 20 世纪 80 年代。Parker 和 Amchem 这两个“家族”, 对磷化技术的进步, 承担着主要的责任。

油漆涂覆在经过磷化的钢材上, 可增加其附着力和寿命, 这个概念在 1928 年之前, 仅在有限的商业应用中被承认和接受。磷酸盐覆膜在商业应用上所碰到的主要困难, 就是成膜的时间太长。1929 年, 人们发现少量的铜盐, 可以使磷酸锌覆膜的成膜时间, 从 1h 减少到 10min<sup>[19]</sup>。这种以“邦德瀚精”(Bonderizing) 工艺为基础的方法, 很快便在油漆前的金属准备中被广泛采用。在较为完善的设备里, 金属零件是悬挂在传送带上, 被牵引着通过油漆前的磷化槽, 因此要求的工艺时间较短。

虽然, 在 1930 年就已经确认, 用磷化膜作为油漆的底层, 效果很好。为了使用整个工艺过程, 还必须进一步减少工艺时间。1931 年, 发现添加氧化剂, 例如硝酸盐, 能加速膜的形成, 其原因在于氧化剂能防止金属表面生成氢<sup>[20]</sup>。1931 年, 已在许多磷化工艺中采用了促进剂, 并且仅需 5min 便能形成合适的油漆基膜。从带有氧化剂的磷化工艺实践中获得的知识, 使槽子中的覆层金属锌, 得到进一步的调整。增加磷酸锌盐的比例, 可以使成膜时间减少到 2~5min<sup>[21]</sup>。由于工艺时间的缩短, 便有可能



用较少的设备和场地去增加产量。

1934年,磷化技术又获得了一项令人瞩目的进展,即用磷化液喷射工件的方法,取代了在磷化槽中浸渍工件的方法。喷射法可使成膜工艺时间,进一步缩短为60~90s,并且比浸渍法温度低,溶液浓度小。溶液喷射在金属工件上后,流回槽子里,在连续循环的工艺中重复喷射<sup>[22]</sup>。由于喷射法所需的成膜时间短,因而可使设备尺寸和设备占地进一步减少。另外,喷射工艺还允许处理一些大的工件,例如电冰箱壳体和汽车车身。用喷射法产生的磷化膜,具有细颗粒的晶形结构,因而特别适用于作为油漆的基膜。

1937年,随着所谓无膜磷化工艺(non-coating phosphates processes)的开发,使油漆前预处理工艺取得了进一步的发展。这些工艺的主要成分是磷酸钠或磷酸铵,且不含有锌、铁、锰等成膜离子<sup>[23]</sup>。这种工艺在钢上生成的一种非晶形覆膜,是磷酸铁和氧化铁的混合物,其抗蚀性能有限,但却是一种极良好的油漆基层。

第二次世界大战以前,不管是在美国还是在欧洲,磷化防锈和把磷化膜作为油漆基层的做法,已经成为规范化的东西,并且垄断磷化技术达30年之久。继而在1934年,Dr Fritz Singer发现了一种结晶致密的金属氧化物或其盐的覆膜,这是某种与金属结合的混杂不一的结晶体。这个发现,对所有形式的金属冷加工作业,都有重大的价值<sup>[24]</sup>。于是,便开拓了在拉丝、拉管、以及冷挤压等方面广泛应用磷化技术的路子。只有当考虑到第二次世界大战的刺激因素时,才能理解DrSinger的发现所产生的深远影响。

### 第二次世界大战中的发展

在第二次世界大战经济条件下的德国,磷化技术在金属成形加工方面的应用,迅速超过其在防腐蚀方面的应用。在战争末期,德国大部分磷化药品,都消耗于拉丝、拉管、拉深和冷挤压加