

金属的磷化处理

雷作鍼 胡梦珍 编译

(京)新登字054号

本书广泛参考了国内外发表的资料和70年代至80年代初期的有关专利文献资料并结合作者多年的工作实践编译而成。全书分十章,包括磷化过程的基本原理,磷化膜的成分、结构、特性和评价方法,磷化液的配制和控制方法,漆前磷化,防锈磷化,冷变形加工前磷化,抗磨损磷化,铝及其合金的磷化,无定形磷化,镍、锡、铅和钙磷酸盐磷化,磷化工艺设备等主要内容;其中结合生产实际需要收录了专利文献29件。

本书可供科研单位和工厂从事金属磷化处理研究和生产的技术人员及工人参考使用。

金属的磷化处理

雷作赓 胡梦珍 编译

责任编辑:韩会民 责任校对:张 佳
封面设计:方 芬 版式设计:张世琴
责任印制:卢子祥

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $7^{5/8}$ ·字数169千字
1992年1月北京第1版·1992年1月北京第1次印刷
印数0,001-2,200·定价:6.00元

ISBN 7-111-02820-1/TG·615

编译者的话

磷化处理技术广泛应用于机械工业、汽车工业、造船工业、航空工业以及家庭日用品制造工业等方面。近代磷化处理技术在缩短处理时间、降低处理温度、扩大磷化膜的用途以及磷化膜形成机理的研究等方面都取得了许多新的成就。我国磷化处理技术的现状,不论在理论研究或实际应用方面,与国外先进水平相比都存在较大的差距;有关磷化处理技术的参考资料也很缺乏。因此,我们本着洋为中用的精神编译了这本《金属的磷化处理》,企图比较系统地介绍磷化处理技术的原理和实践方法,供从事这方面工作的同志参考,从而促进我国磷化技术的发展。

本书共十章,前四章包括绪论,磷化过程的基本原理,磷化液的性能,磷化膜的成分、结构、特性和评价方法,由武汉材料保护研究所胡梦珍编写;后六章包括磷化处理实践,磷化处理工艺设备,磷化处理的重要工业应用,铝及其合金的磷化,无定形磷化及其他磷化方法,由第二汽车厂雷作鍼编写,并由雷作鍼负责全稿的整理和校订工作。

本书内容取材于下列参考书、新近发表的有关资料和70年代至80年代初期的有关专利文献;为了节约篇幅,书中内容不一一注明出处

主要参考书有:

1. Guy Lorin, 《Phosphating of Metals》, Finishing Publications Ltd. 1974(英译版)。
2. Biestek and J. Weber, 《Electrolytic and Chemical

Conversion Coating》Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1976 (英译版)

3. M.H.Gutcho: 《Metal Surface Treatment》, Noyes Data Corporation, 1982。

4. 《Metals Handbook》, Nith Edition, Volume 5, American Society for Metals, U.S.A.(1982)

在编译本书过程中得到第二汽车厂陈玲娟、李启运同志帮助收集、整理资料, 初稿编写完毕又得到陈玲娟、黄胜福同志校阅了部分书稿, 提了许多宝贵意见, 谨此致以衷心的感谢。

由于水平所限, 书中难免有许多错误和缺点, 希望同行专家和读者们批评指正。

编者

目 录

1	绪论	1
2	磷化过程的基本原理	7
2.1	金属在磷化液中的浸蚀过程	9
2.2	加速磷化膜形成的方法及Machu 原理	14
2.2.1	氧化性加速剂	14
2.2.2	还原性加速剂	22
2.2.3	重金属盐加速剂	22
2.2.4	机械加速方法	22
2.2.5	电化学加速法	23
2.2.6	关于加速机理的Machu 原理	25
2.3	磷化膜的形成及其机理	26
3	磷化液的性能	36
3.1	磷化液的化学平衡与影响因素	36
3.2	磷化液在不同区域的反应过程	38
4	磷化膜的成分、结构、特性和评价方法	42
4.1	磷化膜的化学成分	42
4.2	各种成分在磷化膜中的分布	43
4.2.1	底层	43
4.2.2	磷化膜本体	44
4.3	磷酸盐结晶的水合程度	47
4.4	磷化膜的多孔性	49
4.5	磷化膜的厚度——“膜重”	49
4.6	磷化膜的抗腐蚀性能	54
4.7	磷化膜与金属的结合性能	55
4.8	磷化膜与油漆的结合性能	55
4.9	磷化膜的绝缘性能	56
4.10	磷化膜的吸收性能	56

4.11	磷化膜质量的评价方法	58
4.11.1	外观检查	58
4.11.2	磷化膜成分的测定	58
4.11.3	膜厚的测定	59
4.11.4	单位膜重测定法	59
4.11.5	耐腐蚀性能的测定	61
4.11.6	耐潮湿性能试验	65
4.11.7	耐热性能试验	65
4.11.8	孔隙度的测定	66
4.11.9	各种物理性能的测试	67
4.11.10	国外及国际磷化膜检验标准	68
5	磷化处理实践	72
5.1	磷化液的制备	72
5.1.1	磷酸盐种类的选择	72
5.1.2	磷化液的温度和pH	73
5.1.3	磷化液的pH值与各组分浓度的关系	74
5.1.4	磷化液的浓度	75
5.1.5	磷化液的总酸和游离酸的比值	75
5.1.6	加速剂及其他添加剂的应用	75
5.1.7	低温磷化液的调节剂	77
5.1.8	磷化液的配制方法	77
5.2	磷化处理工艺过程	80
5.2.1	脱脂	81
5.2.2	酸洗	95
5.2.3	金属表面预处理对磷化膜的影响及金属表面 活化(调整)处理的方法	98
5.2.4	磷化处理	103
5.2.5	磷化后处理	106
5.2.6	干燥	111
5.3	水洗及水质问题	112
5.4	磷化膜膜重的控制	113
5.4.1	决定磷化膜膜重的各种因素	114
5.4.2	添加剂对磷化膜膜重的影响	115

6.5	磷化液的分析与维护	119
6.5.1	磷化液的分析	120
6.5.2	磷化液的维护	129
6.6	磷化液的沉渣和垢的问题	132
6.6.1	磷化液沉渣和垢的形成	132
6.6.2	减少沉渣的方法	134
6.6.3	磷化液沉渣的处理方法	137
6.7	磷化膜的缺陷及其产生的原因和解决方法	138
6	磷化处理工艺设备	144
6.1	浸液磷化设备	144
6.1.1	浸液磷化槽	145
6.1.2	水洗槽	148
6.1.3	干燥设备	153
6.1.4	传输设备	153
6.2	喷液磷化设备	153
7	磷化处理的重要工业应用	160
7.1	涂漆前的磷化处理	160
7.1.1	磷化膜提高油漆涂层抗蚀性能的作用	160
7.1.2	漆前磷化工艺的发展概况	161
7.1.3	漆前磷化工艺	164
7.1.4	低温磷化工艺	168
7.2	防锈磷化(工序间或贮存零件防锈)	173
7.3	冷变形加工前磷化的作用	175
7.3.1	磷化膜对冷变形加工的作用	175
7.3.2	磷化处理在拔管工业的应用	177
7.3.3	磷化处理在拔丝工业的应用	180
7.3.4	磷化处理在冷挤压加工方面的应用	182
7.3.5	磷化处理在深拉延熨平加工方面的应用	186
7.3.6	冷变形加工前磷化工艺的新近发展	186
7.3.7	冷变形加工用的皂液及其新近的发展	190
7.4	抗磨损磷化	193
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	193

7.4.2	抗磨损锰磷化工艺	196
7.4.3	抗磨损磷化膜的质量检查	199
7.4.4	磷化的氢脆问题	202
8	铝及其合金的磷化	204
8.1	铝及其合金的铬磷化	204
8.1.1	铬磷化的基本原理	205
8.1.2	磷化膜的组成和特性	207
8.1.3	磷化处理工艺	209
8.1.4	磷化膜的缺陷及其产生的原因和解决方法	213
8.2	铝及其合金的锌磷化	214
9	水溶液无定形磷化和非水溶液无定形磷化	216
9.1	水溶液无定形磷化	216
9.1.1	无定形磷化的基本原理	217
9.1.2	磷化膜的组成	218
9.1.3	无定形磷化膜的特性	218
9.1.4	无定形磷化工艺程序和工艺条件	221
9.1.5	磷化液的控制	229
9.1.6	磷化膜的缺陷及其产生的原因和解决方法	229
9.2	非水溶液无定形磷化	231
10	其他磷化方法	234
10.1	镍盐磷化	234
10.2	锡盐磷化	235
10.3	铅盐磷化	237
10.4	钙盐磷化	238

1 绪 论

金属化学表面转化处理工艺现在已为人们所熟悉。这类工艺可以改变金属表面原有的性质而提供新的物理特性或物理化学特性。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。因为磷化处理工艺简单，容易操作，成本低廉，用途广泛，所以普遍应用于机械工业、汽车工业、航空工业、造船工业和家庭日用品制造工业等方面。

磷化处理就是用含有磷酸、磷酸盐和其他化学药品的稀溶液处理金属，金属表面在上述溶液中与磷酸、磷酸盐介质起化学反应，转变为完整的、具有中等防蚀作用的不溶性磷酸盐层。这种磷酸盐层，不但在防止金属腐蚀方面起重要作用，而且在金属塑性变形加工、减少金属零件的摩擦阻力、防止金属零件擦伤磨损、提高金属零件使用寿命等方面也作出重要贡献，给拔丝工业、拔管工业、冷挤压加工工业带来极大的经济效益。此外，磷酸盐层还可作为硅钢片的绝缘层。

磷化处理工艺应用于工业已有80多年的历史。在这漫长的历史里，磷化处理技术积累了丰富的经验，有了许多重大的发展。例如，磷化处理时间从最初的两个半小时缩短到现在的几秒钟；磷化处理温度从原来的煮沸溶液处理降到现在的室温处理；磷化处理技术的应用范围也从原来的金属防腐蚀发展到金属冷变形加工的各个领域；磷化处理的方法也从最早的铁盐磷化发展到用锌、锰、钙、镍、锡、铅等磷酸盐磷化的方法。总之，现在已经有了各种各样、能满足各种不同需要的磷化处理技术。因此，进一步了解磷化处理技术的发展

历史背景和目前的技术水平，对认识、掌握、应用和进一步研究发展磷化处理技术都是有益的。

现代磷化技术的发展大致可分为三个时期，即奠定磷化技术基础时期，磷化技术迅速发展和广泛应用时期，磷化技术进一步发展和完善时期。

(1) 奠定磷化处理技术基础时期(1906~1911)

磷化膜用作钢铁的防腐蚀保护膜，最早的可靠记载是英国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160盎司(4535.9g)含有铁屑1盎司(28.35g)，磷酸4盎司(113.4g)。钢

制零件在上述溶液中煮沸处理 $2\sim 2\frac{1}{2}$ h，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又获得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.15 628)。1909年，Bullock和Calcott首先提出以工件为阴极，通入电压为 $3/4\sim 2$ V的电流加速磷化，缩短磷化时间至半小时的方法(B.P.No.16 300)；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.22 743)，这种用浓磷化液的方法至今仍是一种普遍使用的方法。

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. 28 131)和1911年Richards发明的 锰盐 磷化法 (B.P.No.17 563)。Richards 用的磷化液 含有 磷酸 (密度 1500 kg/m^3) $\frac{1}{2}$ 加仑 (4.54609 L), 二氧化锰 3 磅 (1.3608kg), 水120加仑(545.53L),磷化处理时间为 $2 \sim 20 \text{ min}$ 。

由此可见,从1906~1911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 (1917~1937)

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至美国。1917年,Clarke W.Parker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(称为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.1 206 075,1 167 966,1 660 661)。到1931年,在美国 Parco Powder的年消耗量便达到了2 000 000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,可增加漆膜的粘结性能和耐久性能。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年发现小量的铜盐可使锌磷化处理的时间由1h缩短至10 min(U.S.P.No. 1 887 967, 1 888 189)。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。缩短磷化处理

时间便有可能把金属制品挂于输送带上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.1 911 726)。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。从使用含有氧化剂的磷化液所获得的知识进一步改进了磷化工艺，这就是增加磷化液的磷酸锌含量可把漆前磷化时间进一步减少至2~5min(U.S.P.No.2 001 754)。缩短磷化时间就可以用较小的设备和面积，而产量却增加。

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(60~90s)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.473 285)。喷液磷化工艺使设备的尺寸和占地面积进一步减小。此外，喷液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，特别适于用作油漆底层。

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.517 049)，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锌磷化膜，但极适于作油漆底层。

在这个时期，尤其值得一提的是德国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. 455 077)。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年以后)

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工业, 而磷化膜用于金属防蚀的技术则广泛传播到其他国家。

在这个时期磷化处理技术的重要改进主要有: 低温磷化; 各种控制磷化膜膜重的方法; 连续钢带高速磷化处理工艺, 这种工艺的磷化处理时间只需要5s。

虽然在第二次世界大战期间, 德国已经研制出低温磷化液, 但是可能由于采用的磷化液浓度较高, 冷清洗比较困难等原因, 没有得到广泛应用。到50年代后期, 采用喷液方法, 清洗和磷化都可以在50℃进行了。60年代初期便研制成在25~35℃磷化和清洗的工艺 (B.P.No. 983 924), 但直到70年代能源危机、燃料价格上涨时才得到广泛应用。

在这个时期还可以看到各种控制膜重方法的发明, 如多磷酸盐的应用 (French Patent No. 1 138 208)、有机酸的应用 (B.P.No. 866 377, 876 250) 以及混合锌钙磷化液的应用 (B.P.No. 828 916)。尤其重要的是胶体钛盐和磷酸锰悬浮液的应用, 对细化锌磷化膜和锰磷化膜有特别显著的作用。

磷化处理技术在这个时期的改进还有: 在磷化液中加入防止在磷化槽加热器表面生成硬垢的添加剂 (B.P.No.

1 408 702, 1 412 135), 这种技术可以大大降低设备维护费用; 在磷化液中加入润滑剂、高分子材料等生成复合润滑磷化膜的方法; 其他磷酸盐的磷化方法等。

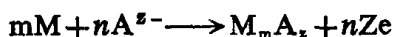
从上面介绍的资料我们可以进一步了解到磷化处理技术发展的历史背景、目前的技术水平以及在工业上应用的重要性。

磷化处理技术和许多其他表面处理技术一样, 开始使用时只是根据经验进行的, 随后便需要进行理论研究, 并在理论指导下进一步实践, 不断改进提高。磷化处理技术的理论研究也有了很长的历史。但是, 由于磷化过程是一个很复杂的过程, 所以关于磷化膜在金属表面形成的机理仍然是一个有争论的问题。尽管如此, 磷化处理技术的理论对磷化处理技术的发展还是起了很重要的作用的。如果对磷化过程的基本反应没有比较好的了解, 磷化处理技术就不可能发展到现在的水平。研究这些理论问题时, 显然必须重视在磷化液内发生的反应, 尤其值得注意的是氧化剂的作用; 不过, 金属表面的能量状态也是必须考虑的。在本书里, 我们将着重介绍结晶磷化的理论和实践方法, 但仍有一章介绍无定形磷化。

磷化处理技术可以应用于各种黑色金属材料(不锈钢和高合金钢除外)、铝及其合金、锌及其合金(包括热渗镀锌钢和电镀镀锌钢)。我们将介绍这些不同金属在磷化过程中不同的行为, 但我们将以钢的磷化问题为中心进行研究。

2 磷化过程的基本原理

磷化过程是一个形成转化膜复杂过程的典型实例。“转化膜”这个词是指金属表面外层原子与适当介质的阴离子反应，在金属表面生成的覆膜：



式中 M——与介质反应的金属；

A——介质阴离子。

因此，转化膜形成过程是一个人工诱导及控制的腐蚀过程。这个过程在金属表面生成一层与基体金属牢固地结合的膜，这种膜基本上不溶于水和一定的介质中，而且具有电绝缘性。

磷化过程可在两种与金属反应的不同溶液里进行，但两者均生成磷化膜。一种溶液含有碱金属磷酸盐，这种溶液可在钢铁表面生成典型的转化膜磷酸铁；另一种溶液含有重金属磷酸盐（如锌或锰的磷酸盐），这种溶液可在钢铁表面生成由不同于基体的重金属构成的磷酸盐膜。

为了区分上述两种磷化膜，Biestek和J. Weber提出两个术语：“转化膜”和“伪转化膜”。前者指在第一种溶液中真正按上述方程式形成的膜，后者指在第二种溶液中二次过程占优势而形成的膜。

既然磷化膜形成的过程是一种人工诱导及控制的腐蚀过程，所以研究磷化膜形成的机理就必须首先研究金属在磷化液中发生的反应，然后再研究磷化膜形成的机理。

近代磷化液主要含有：游离磷酸，一代金属磷酸盐和加

速剂（多数采用无机氧化剂）。

任何金属与浸蚀性液体接触时，其表面行为就象多电极那样，这就是说，在酸性溶液中金属表面存在许多由阳极区和阴极区组成的短路微电池。在阳极区金属溶解，在阴极区产生气体：

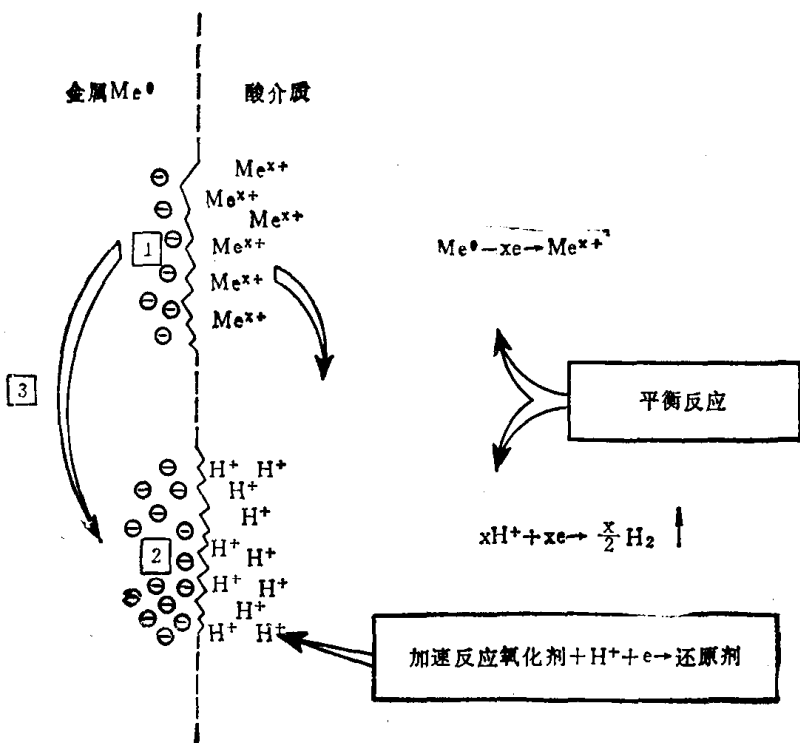
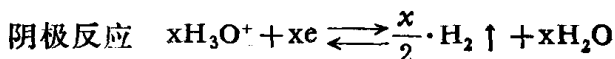
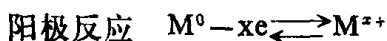
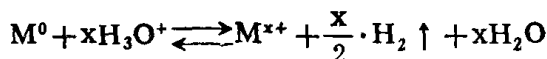


图2-1 磷化过程示意图^{〔1〕}

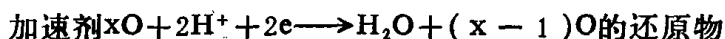
[1] 金属溶解的阳极区 [2] 阴极区 [3] 电子在金属中转移

总反应式可写成:



任何磷化过程都是从这种反应开始的。

在金属表面,尤其是在微阴极区,磷化过程的另一个典型反应叠加在前述反应上,即氧化性加速剂起消耗电子和质子的作用促进了下列平衡移动



磷化过程的全部化学,一开始就建立在金属浸蚀和加速剂的氧化还原过程这两个反应的交叉重叠上(图2-1)。在下面将先研究这两个过程,然后再讨论磷化膜的形成及其机理。

2.1 金属在磷化液中的浸蚀过程

金属在酸性溶液中的浸蚀过程受下述因素的影响: 1) 金属的化学成分和物理化学结构; 2) 浸蚀介质的性质,如酸的性质、PH值、温度、阴离子的性质、 H^+ 以外其他阳离子的浓度; 3) 金属表面的物理特性。

各种金属在原子标度上都是以其结晶结构,即晶格为其特征的。在原子晶格里,原子,或更准确地说,阳离子占据一定的位置,阳离子的周围围着或多或少的电子,构成各个电子密度不同的区域。

如果把金属绝缘,然后放入电离溶液中,在固体/液体界面上便会产生离子交换。如果M代表与电离溶液接触的金属,可以设想有下列几种情况:

1) 金属不受化学浸蚀,初始的电离溶液中不含 M^{x+} 离子 在这种情况下,发生一种物理化学反应,从金属释出微