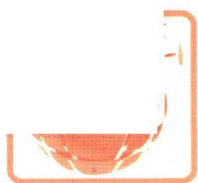


新编实用化工产品丛书

丛书主编 李志健
丛书主审 李仲谨



表面处理与防锈剂

— 配方、工艺及设备

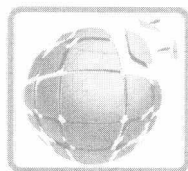
BIAOMIAN CHULI YU FANGXIUJI PEIFANG GONGYI JI SHEBEI

唐一梅 扈本荃 高苏亚 等编著



化学工业出版社

新编实用化工产品丛书



丛书主编 李志健
丛书主审 李仲谨

表面处理与防锈剂

——配方、工艺及设备

BIAOMIAN CHULI YU FANGXIUJI PEIFANG GONGYI JI SHEBEI

唐一梅 扈本荃 高苏亚 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对表面处理剂及防锈剂的定义、分类、配方类型、发展趋势等进行了简单介绍，重点阐述了表面处理技术与工艺、表面处理设备、黑色金属表面处理与防锈剂配方技术、有色金属表面处理与防锈剂配方技术、非金属表面处理剂配方技术等内容。

本书适合从事表面处理剂、防锈剂生产、配方研发、管理的人员使用，同时可供精细化工等专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

表面处理与防锈剂：配方、工艺及设备/唐一梅等编
著. —北京：化学工业出版社，2018. 11

(新编实用化工产品丛书)

ISBN 978-7-122-33048-2

I. ①表… II. ①唐… III. ①金属表面处理②防锈剂 IV. ①TG17②TQ047.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 213917 号

责任编辑：张艳 刘军

装帧设计：王晓宇

责任校对：王素芹

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：大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 12 字数 222 千字 2018 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888 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：58.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

“新编实用化工产品丛书”主要按照生产实践用书的模式进行编写。丛书对所涉及的化工产品的门类、理论知识、应用前景进行了概述，同时重点介绍了从生产实践中筛选出的有前景的实用性配方，并较详细地介绍了与其相关的工艺和设备。

该丛书主要面向于相关行业的生产和销售人员，对相关专业的在校学生、教师也具有一定的参考价值。

该丛书由李志健任主编，余丽丽、王前进、杨保宏担任副主编，李仲谨任主审，参编单位有西安医学院、陕西科技大学、陕西省石油化工研究设计院、西北工业大学、西京学院、西安工程大学、西安市蕾铭化工科技有限公司、陕西能源职业技术学院。参编作者均为在相关企业或高校从事多年生产和研究的一线中青年专家学者。

作为丛书分册之一，本分册介绍了金属、非金属表面处理剂的基本知识、基本原理，详述了不同材料表面处理的常用配方、配方原理、配方工艺等。同时，这本书不是系列配方的简单罗列，而是从方便、益于读者阅读的角度编写，其有以下三个方面的特点：介绍了表面处理过程中使用的表面处理方法及原理，列举了几种金属、非金属表面处理工艺，便于读者依据实际需要选择适合自身需要的表面处理工艺；从表面处理的材料的类别、目的出发，利于读者快速掌握不同材料的表面处理方法；从配方入手，阐述配方原理、配方工艺及配方中的功能性成分，利于不同读者依据实际需要进行配方拓展。

全书共5章。第1章主要对表面处理及防锈剂的发展趋势及分类进行概述；第2章主要介绍了表面处理工艺种类、原理及不同材料表面处理工艺流程；第3章讲述了黑色金属表面处理与防锈剂原理、常用配方和处理方法；第4章阐述了有色金属表面处理与防锈剂的基本原理、常用配方和处理方法；第5章介绍了非金属表面处理剂的基本原理、常用配方和处理方法。书中所指水为去离子水或软化水。

本书的各章编写人员分工如下：

唐一梅（西安医学院）负责编写第1章、第5章；扈本荃（西安医学院）、唐一梅负责编写第2章；高苏亚（西安医学院）、唐一梅负责第3章；张韞（西

安医学院)、唐一梅负责第4章。全书由唐一梅和李仲谨(陕西科技大学)通稿和审阅定稿。

在本书的编写过程中,西安医学院的李晔在书稿的校对中给予帮助,在此一并表示诚挚的感谢。

由于作者水平所限,书中难免有疏漏和不妥之处,恳请读者提出意见,以便完善。

编著者
2018年8月

目录

CONTENTS

1 表面处理与防锈剂概述	001
1.1 表面处理与防锈剂的分类及基本概念	001
1.1.1 金属表面处理剂的分类及基本概念	001
1.1.2 非金属表面处理剂的分类及基本概念	003
1.2 金属表面处理剂的配方类型	004
1.2.1 防锈剂	004
1.2.2 磷化液	005
1.2.3 钝化液	007
1.2.4 缓蚀剂	007
1.2.5 抛光液	009
1.2.6 电镀与化学镀液	009
1.3 表面处理与防锈剂的应用实例	011
1.4 表面处理与防锈剂的发展趋势	012
2 表面处理工艺与设备	014
2.1 表面处理技术种类及原理	014
2.1.1 电化学表面处理	014
2.1.2 化学表面处理	017
2.1.3 表面热加工处理	019
2.1.4 现代表面处理	020
2.2 常用材料的表面处理工艺	022
2.2.1 钢铁、锌等表面处理	022
2.2.2 镁及其合金表面处理	023
2.2.3 铝及其合金表面处理	027
2.2.4 塑料表面处理	029
2.2.5 印刷线路板表面处理	030

2.2.6	其他非金属材料表面处理	032
2.3	表面处理设备	038
2.3.1	喷砂机	038
2.3.2	磷化设备	040
2.3.3	钝化设备	041
2.3.4	发黑设备	042
2.3.5	电化学抛光设备	043
2.3.6	电镀设备	043
2.3.7	化学镀设备	045

3 黑色金属表面处理与防锈剂 046

3.1	黑色金属表面处理概述	046
3.1.1	黑色金属防腐蚀	046
3.1.2	钢铁的化学氧化	047
3.2	防锈剂	049
3.2.1	海洋环境防锈脂	049
3.2.2	高铁道岔防锈油	050
3.2.3	多功能除锈防锈剂	052
3.2.4	防水型阻锈剂	053
3.2.5	钢筋混凝土阻锈剂	054
3.2.6	钢铁表面防锈剂	055
3.2.7	高效除锈防锈剂	056
3.2.8	硅钢片剪口防锈剂	057
3.2.9	气相防锈剂	058
3.2.10	防锈喷雾剂	059
3.2.11	水基防锈剂	060
3.2.12	乳化型金属防锈剂	062
3.3	磷化液	062
3.3.1	常温黑色磷化液	062
3.3.2	超低温快速“四合一”磷化液	064
3.3.3	复合磷化液	064
3.3.4	涂漆磷化液	065

3.3.5	除锈磷化液	066
3.3.6	中低温高耐蚀黑色磷化液	067
3.3.7	常温磷化液	067
3.3.8	超低温多功能除锈磷化防锈液	072
3.3.9	钢铁防锈磷化液	074
3.3.10	低温无毒磷化液	075
3.3.11	锰系含钙磷化液	076
3.3.12	锰系磷化液	076
3.4	钝化液	078
3.4.1	不锈钢钝化液	078
3.4.2	常温高效除油除锈磷化钝化液	079
3.4.3	镀锌钢板的钝化液	080
3.4.4	电解金属锰表面处理钝化液	080
3.4.5	钝化成膜液	081
3.5	缓蚀剂	083
3.5.1	清洗缓蚀剂	083
3.5.2	气相缓蚀剂	084
3.5.3	碳钢缓蚀剂	085
3.5.4	钢铁缓蚀剂	085
3.5.5	复合型缓蚀剂	087
3.5.6	水溶性缓蚀剂	089
3.6	抛光液	090
3.6.1	不锈钢抛光液	090
3.6.2	防冻型抛光液	093
3.7	化学镀与电镀液	094
3.7.1	化学镀液	094
3.7.2	电镀液	099

4 有色金属表面处理与防锈剂 107

4.1	有色金属表面处理概述	107
4.1.1	有色金属腐蚀原因	107
4.1.2	有色金属合金的表面处理方法	108

4.2	缓蚀剂	110
4.2.1	镁合金缓蚀剂	110
4.2.2	镁合金碱性缓蚀剂	112
4.2.3	铜缓蚀剂	112
4.2.4	黄铜防腐蚀缓蚀剂	114
4.2.5	锌气相缓蚀剂	116
4.3	磷化液	117
4.3.1	低温锌锰镍三元系磷化液	117
4.3.2	低温锌系磷化液	118
4.3.3	镁合金表面钙系磷化液	118
4.3.4	镁合金表面磷化液	119
4.3.5	镁合金磷化液	120
4.3.6	镁合金表面锌钙系磷化液	123
4.3.7	镁合金无铬无氟磷化液	124
4.3.8	镁锌系合金磷化液	125
4.4	钝化液	126
4.4.1	电镀锌层蓝白无铬钝化液	126
4.4.2	电镀锌及锌铁合金硅酸盐清洁钝化液	127
4.4.3	镀锌及锌合金黑色钝化液	128
4.4.4	镀锌层用环保型钝化液	130
4.4.5	镀锡板无铬钝化液	130
4.4.6	镀锌材料用硅酸盐彩色钝化液	131
4.4.7	黄铜表面钝化液	133
4.4.8	光亮镀锡板无铬钝化液	134
4.5	抛光液	134
4.5.1	黄铜抛光液	134
4.5.2	金首饰无氰电解抛光液	135
4.5.3	铝材抛光液	135
4.6	化学镀与电镀液	136
4.6.1	高性能的化学镀镍-磷合金液	136
4.6.2	铝合金容器内表面化学镀液	137
4.6.3	塑料金属等电镀液	138

4.6.4	金属其他电镀液	139
4.6.5	电镀锡银铜三元合金镀液	140
5	非金属表面处理剂	142
5.1	非金属表面处理概述	142
5.2	聚四氟乙烯表面处理剂	142
5.2.1	萘钠法	143
5.2.2	无甲醛聚氨酯薄膜法	146
5.2.3	高温熔融法	147
5.2.4	二乙胺交联的季铵化法	148
5.2.5	2-甲基咪唑交联的聚环氧氯丙烷法	149
5.2.6	1,4-二溴丁烷交联的聚环氧氯丙烷法	151
5.3	硅胶表面处理剂	152
5.3.1	牺牲硅胶骨架法	152
5.3.2	表面硅烷化法	152
5.3.3	表面印迹法	154
5.3.4	硅胶纸	155
5.3.5	水合法	156
5.3.6	甲基化法	157
5.3.7	氨基化法	158
5.3.8	纳米 SiO ₂ 改性的 COB-LED 灌封法	158
5.4	单晶硅表面处理	159
5.4.1	羟基化处理	160
5.4.2	氨基化处理	160
5.4.3	羧基化处理	161
5.4.4	甲基化处理	161
5.4.5	醛基化处理	162
5.5	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯表面处理	162
5.5.1	氧化处理	163
5.5.2	铬酸和硫酸液处理	163
5.6	木材表面处理	164
5.6.1	去松脂处理	164

5.6.2	漂白处理	165
5.6.3	染色处理	166
5.6.4	防潮、防霉处理	167
5.6.5	疏水表面处理	169
5.6.6	耐久性表面处理	173
5.6.7	烫蜡表面处理	174
5.6.8	化学镀镍	175

参考文献	178
-------------------	------------

1

表面处理与防锈剂概述

表面处理剂 (surface treating agent) 是指对材料的表面进行某种处理以达到特定的目的时所使用的试剂, 包括金属表面处理剂、聚四氟表面处理剂和硅胶表面处理剂等。

1.1 表面处理与防锈剂的分类及基本概念

1.1.1 金属表面处理剂的分类与基本概念

金属表面处理包括除油、除锈、磷化等基体前处理, 是为金属涂层技术、金属防护技术做准备的, 基体前处理质量对后涂层制备和金属的使用有很大的影响。

1.1.1.1 金属表面除油剂

金属材料在机械加工和储存过程中, 表面通常黏附着油污, 它的存在严重影响粘接力的形成, 因此在粘接之前必须将它们全部去除。除油的方法主要有四种: 碱液除油、有机溶剂除油、电解除油以及超声波除油。常用的除油剂有:

(1) 石油系除油剂 石油系除油剂主要有汽油、煤油或轻柴油等。它的作用原理主要是利用其对金属表面油脂的溶解作用。由于这类溶剂渗透力强、脱脂性好, 故一般用于粗清洗, 以除去大量的油脂类污物。但在实际使用时, 往往加入表面活性剂, 使它具有清洗水溶性污渍的能力, 有时也加入少量防锈剂, 使清洗后金属表面具有短时间的防锈能力。这类石油系除油剂, 特别是汽油, 由于易燃, 使用时必须有充分的防火安全措施。

(2) 氯代烃系除油剂 常用的氯代烃系除油剂是三氯乙烯和四氯化碳。这类

溶剂的特点是对油脂的溶解能力强，但沸点低，一般为不易燃物。而且比热容小、蒸发潜热小，因而升温快、凝缩也快。密度一般比空气大，因而存在于空气下部。由于这些特点，故可用于蒸气脱脂。因这类溶剂价格较贵，一般需循环使用或回收使用。有些溶剂如三氯乙烯有一定的毒性，在光、空气和水分共存时，分解产生氯化氢，易引起金属腐蚀；与强碱共热时，易产生爆炸等，使用时应加以注意。

(3) 碱性除油剂 氢氧化钠、碳酸钠、硅酸钠、磷酸钠等，溶于水成为主要的碱性除油剂。它们的作用原理是能和油污中的脂肪酸甘油酯发生皂化作用形成初生皂，使油污成为水溶性的而被溶解去除。其中氢氧化钠和碳酸钠还有中和酸性污垢的作用。磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等既具有清洗作用，又有抑制腐蚀的作用。硅酸钠则有胶溶、分散等作用，清洗效果较好。碱性除油剂由于价格较低、无毒性、不易燃等特点，使用较为广泛。在使用碱性除油剂时要注意被清洗金属的材质，选择适当的 pH 的碱液。此外，在使用碱性除油剂时，通常加入表面活性剂构成复合配方，以加强清洗作用。

1.1.1.2 金属材料表面除锈剂

金属材料表面除锈剂可以用机械或化学处理方法除掉金属材料表面的锈蚀层和污染物。机械方法是工业上常用的表面处理方法之一，可以直接去除表面的污物，而且还能获得一定的表面粗糙度，这对粘接密封十分有利。常用的方法有手工除锈、电动工具除锈和喷砂除锈等。喷砂除锈是通过压缩空气将砂石喷射到金属表面，经强力摩擦与冲击作用清除锈蚀。用于喷砂的砂料有矿砂、河砂、海砂、刚玉砂、金刚砂、石英砂、玻璃珠、金属弹丸等。多用于大面积工件的处理。

化学除锈是将金属在活性溶液中进行化学腐蚀处理，使其表面活化或者钝化，进而在金属表面形成具有良好内聚强度的表面氧化层，这对形成牢固的粘接非常有利。化学除锈又分为化学侵蚀和电化学侵蚀两种。

1.1.1.3 金属表面防锈剂

金属表面防锈剂是以金属防锈为目的而加入到各种介质如水、油或脂等中去的一类化学药剂。习惯上分为水溶性防锈剂、油溶性防锈剂、乳化型防锈剂等。

(1) 水溶性防锈剂 水溶性防锈剂可溶解在水中形成水溶液。金属经这种水溶液处理后能防止腐蚀生锈。它们的防锈作用原理可分为三类。①金属与防锈剂生成不溶且致密的氧化物薄膜，可阻止金属的阳极溶解或促进金属的钝化，从而抑制金属的腐蚀。这类防锈剂又称为钝化剂，如亚硝酸钠、重铬酸钾等。在使用时，应保证足够的用量。用量不足时，不能形成完整的氧化物薄膜，在未被遮盖的很小的金属表面上，腐蚀电流密度增大，易造成局部腐蚀严重。②金属与防锈

剂生成难溶的盐类，从而使金属与腐蚀介质隔离，免于锈蚀。例如：磷酸盐能与铁作用生成不溶性的磷酸铁盐；硅酸盐能和铁、铝作用生成不溶性的硅酸盐等。

③金属与防锈剂生成难溶性的配合物，覆盖在金属表面而保护金属不被腐蚀。例如：苯并三氮唑与铜能生成螯合物 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2$ ，既不溶于水也不溶于油，因而能保护铜的表面。

(2) 油性防锈剂 油性防锈剂又称油性缓蚀剂。大多数为具有极性基团的长碳链有机化合物。其分子中的极性基团依靠电荷作用紧密地吸附在金属表面上；长碳链的非极性基团则向着金属表面外侧，并能和油类互溶在一起，从而使防锈剂分子定向排列在金属表面，形成吸附性保护膜，使金属不受水和氧的侵蚀。按基团极性可分为五类：①磺酸盐类，化学通式为 $\text{R}-\text{SO}_3$ 。一般使用的是石油磺酸的碱金属或碱土金属盐类，如石油磺酸钡、石油磺酸钠、二壬基萘磺酸钡等。②羧酸及其皂类，化学通式为 $\text{R}-\text{COOH}$ 及 $(\text{R}-\text{COO})_n\text{M}_m$ 。防锈剂的羧酸有动植物的脂肪酸，如硬脂酸、油酸等，另有氧化石油脂、烯基丁二酸等合成的羧酸，还有石油产品环烷酸等。羧酸盐的极性比相应的羧酸强，故防锈效果较好，但油溶性较小，且遇水会水解，在油中分散时稳定性较差。③酯类，化学通式为 RCOOR' 。羊毛脂、蜂蜡是天然的酯类化合物，也是较好的金属防锈剂。多元醇的酯类防锈效果很好，例如，单油酸季戊四醇酯、山梨糖醇酐单油酸酯（司盘-80），都是较好的金属防锈剂，应用较为广泛。④胺类，化学通式为 $\text{R}-\text{NH}_2$ ，例如十八胺等。胺类和有机酸生成的胺盐或其他复合物，如油酸十八烷胺、硬脂酸环己胺等防锈效果好比单纯的胺防锈效果好。⑤硫、氮杂环化合物，包括含硫或含氮的杂环及某些衍生物，均是较好的金属防锈剂，例如，咪唑啉的烷基磷酸酯盐、苯并三氮唑和 α -巯基苯并噻唑等，其中咪唑啉类可用于黑色金属与有色金属防锈，苯并三氮唑等则主要用于铜材等有色金属防锈。

(3) 乳化型防锈剂 乳化型防锈剂分为两种：一种是油的微粒在水中的悬浮液，即水包油型乳液，通常呈乳白色；另一种是水的微粒在油中的悬浮液，即油包水型乳液，通常是透明的或半透明的液体。乳化型防锈剂既具有防锈性能，又具有润滑性能和冷却性能，因此常用作金属切削加工的润滑冷却液。乳化型防锈剂中的乳化剂过去常用植物油经皂化加工而成，目前则使用油酸三乙醇胺、磺化油或非离子表面活性剂等。为了加强防锈性能，在加水调配成乳液时，还可加入一定量的水溶性防锈剂，如亚硝酸钠与碳酸钠、亚硝酸钠与三乙醇胺等。此外，为了防止和减缓乳液发臭变质，还可加入少量防霉剂，如苯酚、五氯酚、苯甲酸钠等。

1.1.2 非金属材料表面处理剂的分类与基本概念

木材、塑料、橡胶等一类材料是热和电的不良导体。一般非金属材料的机械

性能较差（玻璃钢除外），但某些非金属材料可代替金属材料，是化学工业不可缺少的材料。当然，人们在利用非金属材料优势的同时，非金属材料表面惰性、电绝缘性等又限制了非金属材料的广泛应用。因此，依据不同的要求，在使用前对非金属材料进行相应的表面处理。一般来说，非金属材料的表面处理方式有以下几种：

（1）机械处理 用砂纸打磨，去除表面的油污、脱膜剂、增塑剂等，然后涂胶粘接。

（2）物理处理 用电场、火焰等物理手段对被粘物进行表面处理，主要用于非极性高分子材料。

（3）火焰处理 用燃烧的气体火焰在被粘物表面进行瞬时灼烧，使其表面氧化，得到含碳的极性表面。

（4）放电处理 在真空或惰性气体环境中，对非金属材料进行高压气体放电处理，使其表面氧化或交联而产生极性表面，根据不同的装置可分为电晕、接触、辉光等放电法。

（5）等离子放电 等离子处理是用无电极的高频电场连续不断地提供能量，使等离子室内的气体分子激化成带正离子和电子的等离子体。这些等离子体以几百至几千毫升/分钟的气流速度碰撞要处理的材料表面，使其生成极性层。

（6）化学处理 非金属材料的化学处理是用酸、强氧化剂等将其表面的一切油污杂质清除掉，或将非极性表面通过氧化作用生成一层含碳极性物质以增强粘接效果。化学处理法常用的化学试剂有重铬酸钠、浓硫酸、表面活性剂、偶联剂、氢氧化钠等。可能存在的职业病危害因素有：砂轮磨尘、炭黑尘、重铬酸钠、浓硫酸、表面活性剂、偶联剂、氢氧化钠、机械噪声与振动、高频电磁场、电弧光产生的紫外线、极低频电磁场等。在实际应用时因选择的处理方法不同而异。

本书中主要涉及聚四氟乙烯、硅胶、木材的表面处理方法。

1.2 金属表面处理剂的配方类型

1.2.1 防锈剂

防锈剂是一种超级高效的合成渗透剂，它能强力渗入铁锈、腐蚀物、油污内，从而轻松地清除掉金属的锈迹和腐蚀物，具有渗透除锈、松动润滑、抵制腐蚀、保护金属等性能。并可在部件表面上形成并储存一层润滑膜，可以抑制湿气及许多其他化学成分造成的腐蚀。

常见的水基防锈剂有乙醇胺与酸的复配防锈剂、多元醇酯防锈剂、金属表面

自组装防锈剂、硅烷偶联防锈剂、气相防锈剂。

① 乙醇胺包括单乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺，与它们复配的酸可以是无机酸和有机酸。醇胺与酸常温下复配生成醇胺盐。单乙醇胺与二乙醇胺与羧酸加热生成的酰胺也是一种很有效的防锈剂，很稀的烷基醇酰胺溶液既能防止钢铁生锈，又具有良好的耐水解性能，同时对防锈水有增稠作用，从而避免了防锈剂从金属表面流失，并使防锈剂在金属表面牢固附着。有机羧酸醇胺盐和烷基醇酰胺分子中的氮原子和氧原子都有孤对电子，可与铁等有空轨道的金属表面作用生成配合物膜，阻止氧、水等分子与金属表面接触。

② 失水山梨醇单油酸酯是一种性能优良的多元醇酯防锈剂，其他还有季戊四醇酯等。

③ 有机物分子在溶液中能自发地吸附在金属表面，形成一层取向性好、排列紧密的疏水性单分子层，可有效阻止水分子、氧分子及电子向金属表面的传输，使基体金属发生氧化的临界电位正移，金属表面的氧化-还原电流显著降低，从而起到对金属的保护作用，这个过程就是防锈剂分子在金属表面的自组装。

④ 硅烷偶联剂按其化学结构可分为两大类：单硅烷和双硅烷偶联剂，二者的结构通式分别为 $Y-(CH_2)_n-Si-(OR)_3$ 和 $(RO)_3-Si-(CH_2)_n-Y-(CH_2)_n-Si-(OR)_3$ ，其中，Y 为官能团，RO—为可水解的烷氧基。硅烷偶联剂被用于金属材料的防锈剂，并有望替代铬酸盐钝化和传统的磷化工艺。当用于防锈剂时，先让硅烷进行水解，生成的硅醇与金属表面的氧化物或氢氧化物发生缩合反应产生 $Si-O-Me$ 共价键，Me 代表被保护的金属，而吸附在金属表面的剩余的一SiOH基团彼此间进行缩合反应而形成致密的硅烷膜。

⑤ 气相防锈剂是在常温下有较大蒸气压的防锈化学品，把它溶解在水中即得气相防锈水，挥发后的气体吸附在金属表面后，能抑制金属的阴、阳极的电化学反应。

常见的油基防锈剂有软膜防锈油和硬膜防锈油。软膜防锈油由矿物油（如煤油、柴油、机油或润滑油）、油溶性缓蚀剂（如石油磺酸钡、硬脂酸铝）和其他添加剂组成，其特点是操作简单，具有一定的防锈效果（室内存放防锈期 2~3 月）。硬膜防锈油是将有机树脂（如生漆片、醇酸树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂等）溶解于有机溶剂（如二甲苯、丙酮、乙酸乙酯等），属于传统的有机涂层防腐处理。

1.2.2 磷化液

磷化是金属与稀磷酸或酸性磷酸盐反应而形成磷酸盐保护膜的过程。磷化液的主要成分是磷酸二氢盐 [如 $Zn(H_2PO_4)_2$] 以及适量的游离磷酸和加速剂等。加速剂主要起降低磷化温度和加快磷化速率的作用。作为化学加速剂用得最多的

氧化剂如 NO_3^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 H_2O_2 等。

磷化液的配制原则：磷化液应包括乳化性能优异的各种表面活性剂及洗涤剂组成的去油剂；对金属锈蚀产物有较强溶解作用的酸液、酸式盐，包括有机酸在内组成的除锈剂；对金属表面垢质有较好分解和溶化性能的无机、有机酸和盐类所组成的去垢剂；为确保磷化液在使用中不腐蚀基本金属，加入相应的高效缓蚀剂；为增加对金属表面的保护作用，加入能和基本金属生成钝化膜层的钝化剂，以及在去锈、脱脂、去垢等作用后，能使金属表面生成有很强防腐蚀性能的磷化剂等。

磷化液的基本平衡方程式：



此方程的平衡常数 $K = [\text{M}_3(\text{PO}_4)_2][\text{H}_3\text{PO}_4]^4 / [\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^3$ ，M 代表 Zn、Mn 等。可以看出，常数 K 值越大，磷酸盐沉积的比率越大。而 K 值与一代和三代金属盐的金属的性质、溶液的温度、pH 值及总浓度有关。所以影响磷化液性能的因素至少有 pH 值、游离酸度、总酸度、温度、离子浓度、金属性质、水质等。

① pH 值。锰系磷化液一般控制在 2~3 之间，当 $\text{pH} > 3$ 时，共件表面易生成粉末。当 $\text{pH} < 1.5$ 时难以成膜。铁系一般控制在 3~5.5 之间。

② 游离酸度。游离酸度指游离的磷酸的浓度。其作用是促使铁的溶解，以形成较多的晶核，使膜结晶致密。游离酸度过高，则与铁作用加快，会大量析出氢，令界面层磷酸盐不易饱和，导致晶核形成困难，膜层结构疏松、多孔、耐蚀性下降，令磷化时间延长。游离酸度过低，磷化膜变薄，甚至无膜。

③ 总酸度。总酸度指磷酸盐、硝酸盐和酸的浓度总和。总酸度一般以控制在范围上限为好，有利于加速磷化反应，使膜层晶粒细，磷化过程中，总酸度不断下降，反应缓慢。总酸度过高，膜层变薄，可加水稀释。总酸度过低，膜层疏松粗糙。

④ 温度。温度越高，磷化层越厚，结晶越粗大。温度越低，磷化层越薄，结晶越细。但温度不宜过高，否则 Fe^{2+} 易被氧化成 Fe^{3+} ，加大沉淀物量，溶液不稳定。

⑤ 离子浓度。 Fe^{2+} 的影响：溶液中 Fe^{2+} 极易氧化成 Fe^{3+} ，导致不易成膜，因此，溶液中 Fe^{2+} 浓度不能过高，否则，形成的膜晶粒粗大，膜表面有白色浮灰，耐蚀性及耐热性下降； Zn^{2+} 的影响：当 Zn^{2+} 浓度过高，磷化膜晶粒粗大，脆性增大，表面呈白色浮灰；当 Zn^{2+} 浓度过低，膜层疏松变暗。

⑥ 金属性质。金属工件表面状态对磷化质量影响较大，即使是同一磷化工艺、同一磷化制剂、同一工件的不同部位的磷化膜质量也可能相差较大，这是由工件表面状态差异所致。一般来说，高、中碳钢和低合金钢容易磷化，磷化膜黑