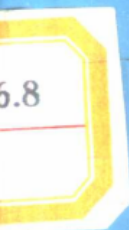
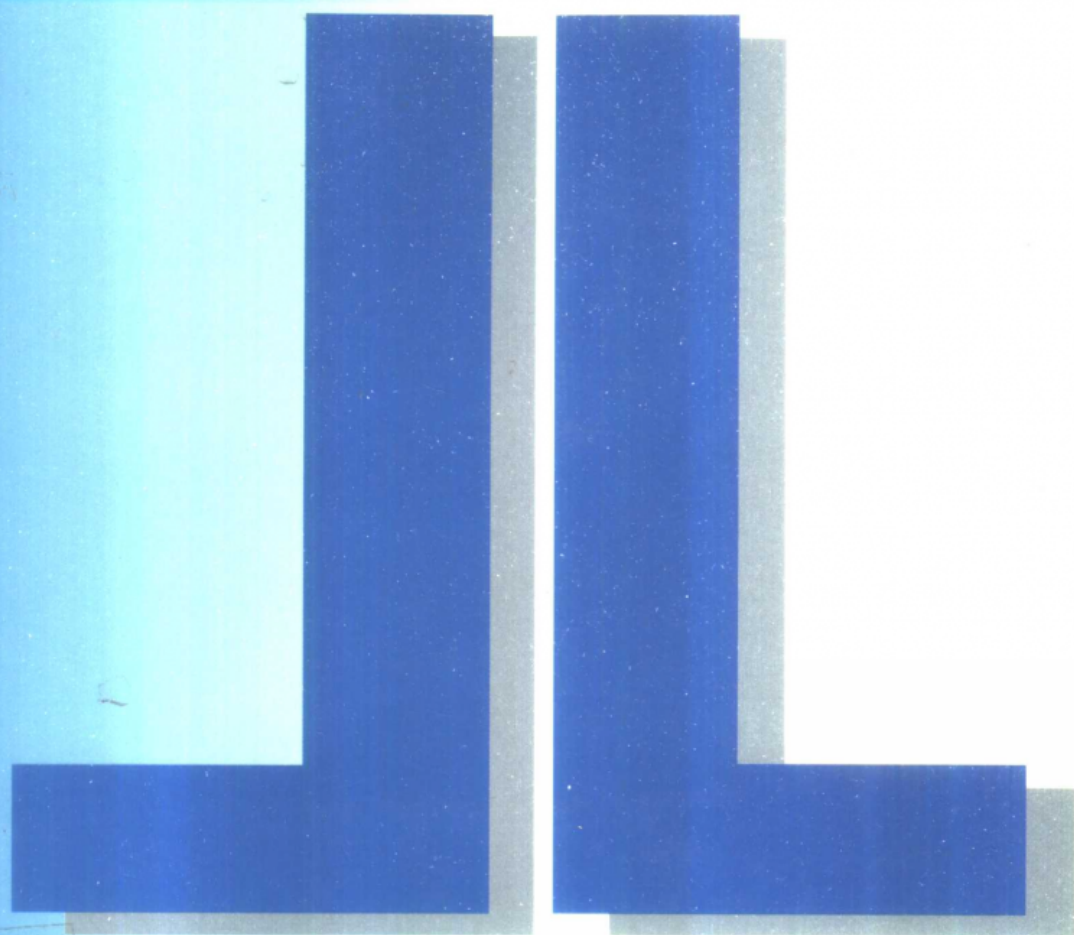


金属磷化技术

周谟银 方肖露 编著



中国标准出版社



责任编辑：韩基新

封面设计：晓 明

ISBN 7-5066-1918-0



9 787506 619189 >

ISBN 7-5066-1918-0/TB·597

定 价 36.00 元

金属磷化技术

周谟银 方肖露 编著

中国标准出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

金属磷化技术/周谟银, 方肖露编著. —北京: 中国
标准出版社, 1999

ISBN 7-5066-1918-0

I. 金… I. ①周… ②方… II. 磷化-技术
IV. TG174.445

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 45080 号

中国标准出版社出版

北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

电 话: 68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 787×1092 1/16 印张 12½ 字数 292 千字

1999 年 12 月第一版 1999 年 12 月第一次印刷

*

印数 1—2 000 定价 36.00 元

序 言

随着金属磷化技术的发展,金属磷化技术的应用领域越来越广泛,如金属的涂装、金属的冷加工及金属的单独防护都需要进行磷化处理,《金属磷化技术》一书的出版,给这个领域的科技工作者提供了一本新颖的参考书。本书系统而完整地叙述了金属磷化的基本原理和磷化膜的各种用途,它可供科研院所、涂装设备生产厂及磷化生产流水线的设计单位在科研设计时参考;可供家电、汽车、仪器仪表、自行车、金属家具、机械等行业的科技人员在使用磷化工艺时参考;也可供有关大专院校及中等专业学校用作教学参考书。

船舶工艺研究所建于1964年,研究的专业范围是各种船舶、海上石油平台及各种钢结构的建造工艺和方法;船舶机电管系安装工艺;焊接、切割、无损检测技术;防锈、涂装及金属表面处理和各种防护、保护系统;自动化装备的设计与制造;非金属材料应用及测试技术;计算机应用软件系统的开发和软科学研究等。

本所所属的腐蚀与涂装防护研究室,专业从事防腐蚀及涂装工艺、装备、材料、质量控制、作业标准等方面的系统工程研究,积累了一定的实践经验,并获得了三十多项科研成果,有的达到了国际先进水平,有的填补了国内空白。目前它还承担着全国涂料、颜料标准化技术委员会所属的“涂装前金属表面处理标准化分技术委员会”的工作,代表我国政府参加ISO TC35/SC6组织,还担任船舶工业集团公司涂装技术指导组及中国工程学会涂装学组的组长工作,推动全国各行各业的涂装技术进步。

本书作者在该研究室长期从事金属表面处理的研究及产品开发工作,发表论文80多篇,许多论文被摘要收入Chemical Abstracts等国外文摘中,金属表面处理的多项成果获国防工办、船舶工业总公司重大科技成果奖和上海市优秀新产品奖,所开发的几个磷化产品都处于国内领先地位并达到国际同类产品的水平,在金属表面处理行业有一定的影响。

《金属磷化技术》一书的出版,一定会进一步推动金属表面处理行业的发展。

中国船舶工业船舶工艺研究所

1999年10月

前 言

磷化是钢铁、锌、铝、镁及其合金的最重要的化学转化方法之一,它已成为金属涂装前最常用的化学处理方法之一。磷化膜不仅能大大提高有机涂膜和金属基体的结合力和防护性,而且它也是润滑剂的优良的载体,可用于金属的冷加工,此外磷化膜还具有耐磨作用,它和防锈油配合使用,能提高工件的使用寿命。目前市场上各种磷化液应有尽有,各种磷化膜的用途也越来越广泛,但到目前为止还没有一本叙述磷化的专业书供有关人员参考使用。

本书是作者利用自己长期工作的经验及研究成果并收集了国内外大量的资料编著而成的。本书共分三部分,第一部分即第一、二章,叙述了磷化膜形成的基本原理及其物理和化学性能。第二部分即第三至第七章,叙述了涂装磷化及近代磷化的发展,此部分是本书的重点。因涂装前的磷化已占整个磷化处理的百分之九十以上,所以在此对涂装磷化的原理及其工艺性能作了详尽的介绍,对影响磷化膜质量的因素及提高磷化质量的方法都作了专门的讨论,对每种类型不同用途的磷化膜给出了具体的实例,有部分磷化液的配方,供读者参考;把涂装前的磷化工艺的选择作为单独的一章来介绍,因对各种不同的涂装要求需采用不同的磷化工艺,工艺选择的合理与否对涂装的质量及产品成本的合理性都有很重要的作用,能给涂装生产线的设计者制定合理的工艺提供一点参考意见;还介绍了其他用途的磷化及磷化过程中的工艺参数的控制。第三部分即本书的第八章及附录的内容,主要对国际国内的磷化标准作了综述,还对各磷化液的成分控制的分析方法作了具体的介绍。

本书完整而系统,并顾及各层次相关科技工作的需要,能满足下列行业及人员参考使用:涂装行业,如家电、汽车、仪器仪表、机车、自行车、金属家具、机械、建筑以及有关的涂装加工厂等;非涂装行业,如钢丝、钢管的拉拔,金属产品的挤压、冲压等;也可用作各大专院校的教学参考书。

在本书的编著过程中,王惠敏、唐卫伟为本书的顺利出版,做了许多实质性的工作,责任编辑韩基新在整本书的结构安排和文字修改方面也做了大量的工作,在此一并表示感谢。

由于编著本书的时间较仓促,以及作者水平的局限,书中可能有些错误,望读者批评指正。

编 者

1999年10月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 金属磷化处理的目的是和意义	1
1.2 磷化膜的分类	3
1.2.1 按磷化膜的转化形式分类	3
1.2.2 按磷化液及磷化膜的成分分类	3
1.2.3 按磷化膜结晶形状分类	4
1.2.4 按膜重和用途分类	4
第二章 磷化的基本原理及磷化膜性质	5
2.1 伪转化型磷化膜形成的机理	5
2.1.1 成膜的基本原理	5
2.1.2 加速剂的作用	10
2.1.3 加速磷化的方法	11
2.2 转化型磷化膜形成的机理	14
2.3 磷化膜的结构和性质	15
2.3.1 磷化膜的结构和成分	15
2.3.2 磷化膜的物理和化学性能	16
2.3.3 磷化膜的防护性	19
2.3.4 磷化膜的显微结构	20
第三章 涂装磷化	24
3.1 锌系磷化成分的变动	24
3.2 改性锌系磷化膜形成的基本原理	27
3.3 锌系磷化的种类	28
3.3.1 [H]和[P]结晶膜	28
3.3.2 多晶或聚晶磷化膜	29
3.3.3 锌钙系磷化	33
3.4 锌系磷化液的基本成分	33
3.4.1 Zn^{2+} 离子浓度	35
3.4.2 添加剂	35
3.4.3 促进剂	38
3.5 锌系磷化中各工艺条件间的关系	39
3.5.1 磷化过程中游离酸度的变化	39

3.5.2	游离酸度与膜重的关系	42
3.5.3	pH 值与温度的关系	43
3.5.4	pH 值与槽液成分的关系	44
3.5.5	游离酸度、 NaNO_2 与磷化的关系	45
3.5.6	表面调整与低、室温磷化的关系	46
3.6	低、室温磷化的优点	47
3.7	锌系磷化膜的性能	49
3.7.1	锌系磷化膜的耐碱性	49
3.7.2	锌系磷化膜的涂装性能	52
3.7.3	中、低温磷化膜的性能比较	54
3.7.4	涂装磷化的后处理	55
3.8	铁系磷化及其工艺	55
3.8.1	铁系磷化的种类	56
3.8.2	铁系磷化膜的涂装性能	57
3.9	溶剂型磷化(非水洗磷化或干磷化)	59
3.9.1	溶剂型磷化液的主要成分	59
3.9.2	溶剂型磷化液性能及其工艺	60
第四章	厚膜及有色金属的磷化	62
4.1	厚膜磷化	62
4.1.1	慢磷化	62
4.1.2	加速高温磷化	63
4.1.3	厚膜磷化的应用	65
4.1.4	厚膜磷化的后处理	74
4.1.5	磷化钢的热处理	75
4.2	锌及其合金的磷化	75
4.2.1	成分、酸度和表面调整	76
4.2.2	镀锌件上转化膜的防护性与涂装性	77
4.3	铝及其合金的磷化	79
4.3.1	铝及其合金的磷化处理	79
4.3.2	铬酸盐-磷酸盐转化膜	87
4.3.3	几种铝及其合金转化膜性能比较	93
4.4	镁合金的磷化	95
第五章	影响磷化膜质量的因素及提高磷化膜质量的方法	98
5.1	磷化工艺的影响因素	98
5.1.1	基材及表面状态的影响	98
5.1.2	前处理的影响	99
5.1.3	后处理的影响	103

5.1.4 温度和时间的影响	105
5.1.5 酸度的影响	106
5.2 磷化槽液成分的影响因素	106
5.2.1 成膜离子的影响	106
5.2.2 加速剂的影响	109
5.2.3 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的影响	111
5.2.4 Ni^{2+} 的影响	112
5.2.5 表面调整和皂化对磷化膜防护性的影响	113
5.3 提高磷化膜质量的方法	114
5.3.1 加强前处理	114
5.3.2 改变磷化液成分	114
5.3.3 加强后处理	116
第六章 金属清洗	117
6.1 碱性清洗	117
6.1.1 碱性盐的作用	117
6.1.2 表面活性剂的作用	121
6.1.3 碱性清洗剂	123
6.1.4 喷淋过程泡沫的抑制和消除	124
6.2 酸洗及其他清洗	125
6.2.1 强酸酸洗	125
6.2.2 其他清洗	127
6.3 影响金属清洗的因素及清洗剂的选择	128
6.3.1 影响清洗的因素	128
6.3.2 清洁度的测定和清洗剂的选择	131
6.4 磷化前的清洗	134
6.4.1 除油	134
6.4.2 酸性清洗	134
6.4.3 表面调整	134
6.4.4 过清洗	135
6.4.5 脱脂剂的管理	135
第七章 涂装磷化工艺的选择和管理	136
7.1 涂装磷化工艺的选择	136
7.1.1 金属基体及形状的要求	136
7.1.2 有机涂膜的要求	137
7.1.3 涂装产品的使用要求	137
7.1.4 磷化时间的要求	138
7.1.5 经济核算	138

7.1.6 提高有机涂膜结合力的预处理	138
7.1.7 磷化种类的选择	139
7.1.8 喷粉与油漆对前处理的要求	142
7.2 涂装前处理的现场管理	143
7.2.1 涂装前处理生产线的排列	143
7.2.2 预处理车间的维护与管理	145
7.3 故障的检查和排除	147
第八章 磷化标准综述	153
8.1 磷化膜的分类符号	153
8.2 磷化膜的重量及用途	154
8.3 对磷化工件及前处理的要求	156
8.4 对磷化膜质量的要求	157
8.5 关于磷化膜质量的各种检验方法	159
附录 1 磷化液的分析 and 调整	167
附录 2 磷化液中废液和泥渣的处理	172
附录 3 涂装用非磷酸盐化学转化膜	174
附录 4 中国船舶工业船舶工艺研究所磷化液、脱脂剂等产品简介	182
参考文献	188

第一章 绪 论

1.1 金属磷化处理的目的是意义

磷化是金属与稀磷酸或酸性磷酸盐溶液反应而形成磷酸盐保护膜的过程。早期磷化是将被磷化的金属放在加热的稀磷酸溶液中而形成一种磷酸亚铁膜,此种膜中的金属离子不稳定,容易受到大气中氧的氧化,改变了膜的结晶使其变得疏松,因此防护性变差。随着科学的进步,此种方法逐步被多工序磷化所取代,不过在特殊情况下,例如锈蚀钢铁件,对磷化膜要求不高,为减少工序,降低排水的污染,这种方法仍具有一定的价值。

在一般情况下,多工序磷化液的成分主要是磷酸的二氢盐,例如 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等,以及适量的游离酸和加速剂等成分,但最终是由最后使用目的而决定。例如抗磨磷化,以锰盐最好;而作为涂装及类似有机膜预处理磷化,主要是磷酸的锌盐,有时也用碱金属的磷酸盐。近代由于有机涂层、使用环境和镀锌涂装对抗碱磷化有更高要求,所以涂装磷化也有很大的发展。

磷化膜可在很多金属上形成,如钢铁、锌、镉、铝、镁及它们的合金等。其中以在钢铁、锌及其合金上应用最广。虽然过去铝及其合金上的磷化膜主要是铬酸盐-磷酸盐膜,普通磷化膜很少使用,但由于磷化工艺污染小,且适当厚度的磷化膜有良好的涂装性能,所以铝及其合金的磷化将是一个重要的发展方向。

磷化膜的用途很广,但它主要由磷化膜的种类和厚度所决定。厚膜磷化常常用作单独防护(浸油,油脂,蜡等)、电绝缘、耐磨、冷成型(拉,冲击,挤,压等)、染色等。薄膜磷化则主要用于工序间的防护及油漆和粉末等有机膜的基底。

涂装前的磷化用途最广,这主要是由于磷化膜能提高有机膜与基体的结合力,增强其耐腐蚀性,延长产品的使用寿命。特别在恶劣环境下使用的产品,如汽车、电冰箱、洗衣机、自行车等,在涂装前必须进行磷化处理。

磷化膜能提高漆膜或其他有机涂料与金属的结合力及防护性,其主要原因,大体上可归纳如下:

- ① 磷化能把金属基材表面的活性转化到最小的程度,把以后的腐蚀反应降到最低限度;
- ② 磷化膜能给金属提供一个“粗糙面”,给油漆或其他有机膜提供一个很好的咬合力,增强其附着力;
- ③ 由于磷化过程除去了工件表面的各种无机污染物,如金属屑,轻微氧化物以及其他污物等,减少了影响附着力的内在不利因素;
- ④ 磷化膜作为一种屏障,终止了有机层与基体金属之间的化学反应,如皂化等;
- ⑤ 磷化膜给金属表面各处提供一个同等的电化学电位,抑制了任何局部的阴极和阳极的“点腐蚀”,从而消除了电化学腐蚀区,减少了电化学腐蚀;
- ⑥ 由于磷化膜能提供一个同等的电化学电位,因此也抑制了漆膜或其他有机膜下面的

腐蚀扩张,这应归于磷化膜的绝缘性。

当未经磷化处理工件表面的金属或非金属涂层破损以后,基体金属裸露出来,在这些部位形成了微电池。由于在膜下形成的电解质及金属的导电性、膜与金属之间的毛细现象,金属开始腐蚀并向各方向扩张,结果在膜下边形成腐蚀气泡。如果金属是经过磷化处理的,由于其他部位的金属被牢固地吸附在基体上的非导体磷化膜所绝缘,因此其腐蚀过程仅限于损坏面,并且防止了电解质水平方向扩展,膜下的腐蚀受到了限制。

总之,和其他各种转化膜相比,磷化膜作为有机涂料基底是最有利的,在某种情况下,其防护性大于金属镀层,这可从表 1-1 看出。对于不同要求的磷化可以根据表 1-2 进行选择。

表 1-1 各种防护膜对钢的防护性

防 护 性	3%NaCl 盐雾试验表面全锈蚀时间,h
未处理	1
红丹漆	30
镀锌	6
磷化+油	100
未磷化+硝基清漆(化成树脂)	125
油漆膜(未磷化)	40
磷化+油漆膜	531

表 1-2 磷化目的和效果

目 的	磷化膜种类	配合处理	效 果	示 例
油漆底层	薄膜: 锌系、锌钙系、铁系	油漆等	提高漆膜的附着力,避免弯曲或冲击时漆膜脱落	壳体、机架、管件、电器及其他须涂漆防锈的制件
制品的防护	厚膜: 锌系、锌锰系或锰系	防锈油	抗蚀效果比其他膜好;对基体材料有较小的氢脆影响	成批生产的标准件(螺栓、螺帽、垫圈、弹簧等)
工序间的防护	薄膜或中等厚度		使除锈后的金属件在短时间内储存代用	
减轻磨损	厚锰系	润滑剂	降低摩擦系数;在高载荷下防止摩擦面间的相互咬合;较快、较安全地运转	齿轮、凸轮轴、活塞环、活塞、柴油机挺杆、花键、滚动轴承等
无切削的冷变形加工	中等厚度的磷酸锌膜	同上	降低摩擦系数,改善润滑性,延长模具寿命;提高速度,增大收缩率	拉丝、拉管、冷挤压、冲击等
防止粘附熔融金属	中等厚度磷化膜		局部渗氮时,在渗氮面上防止粘锡(非渗氮处以镀锡保护)	气缸毛坯
电绝缘	中等厚膜	视要求	击穿电压为 27~36V(烘烤磷化膜)	电机及变压器的芯片

1.2 磷化膜的分类

磷化膜在钢铁、锌、铝及其合金上都得到了广泛的应用,其类型大体可按以下方法分类。

1.2.1 按磷化膜的转化形式分类

根据磷化膜中金属离子的来源,所有的磷化膜都可归为转化型和伪转化型磷化膜。所谓转化型的磷化膜,主要是溶液对金属基体的腐蚀,由金属基体提供阳离子与溶液中的 PO_4^{3-} 结合而形成的磷化膜,磷化液的主要成分是由钠,钾,铵的磷酸二氢盐及加速剂所组成。由这溶液形成的膜统称为铁系膜,膜中的铁成分(在锌、铝件上为锌、铝阳离子)是从基体金属上转化来的。

所谓“伪转化型磷化膜”则不同,膜中主要阳离子的成分来源于溶液,由溶液提供。如锰系磷化膜中的锰,锌系磷化膜中的锌,铝及其合金上铬酸盐转化膜中的铬等都不是基体金属铁或铝直接转化而来,而是来源于预先加入到溶液中的 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 或 CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 等提供的。

薄膜磷化有两个变化形态,由于它们的形成过程不同,产物也不同。

结晶型磷化膜(伪转化型磷化膜“Pseudo-Conversion Phosphating”):在这种磷化槽中不仅含有磷酸根、加速剂阴离子,而且含有重金属阳离子直接参于成膜;

无定型磷化膜(转化型磷化膜“Conversion Phosphating”):在磷化过程中,基体金属是膜中阳离子的来源,形成无定型膜(在钢铁上),这种膜是在磷酸或聚磷酸的碱金属或铵盐溶液中形成的。不过应该指出,磷酸钙膜应是第三种变化形态,因为它是伪转化无定型膜。

1.2.2 按磷化液及磷化膜的成分分类

按照磷化液及磷化膜成分,可分成锌系膜、锰系膜、锌钙系膜、锌锰系膜、铁系膜、钙系膜等。不过,此分法并不十分确切,因为任何磷化膜中,只要是在铁基上,都含有一定量的铁成分,例如表 1-3 表示 Fe 参与成膜的大致成分。因此按照成分及应用情况分成七类,见表 1-4。

表 1-3 磷化膜的成分

磷 化 槽	膜 的 成 分	
	钢	锌
磷酸锌	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
锌钙系	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
磷酸锰	$(\text{MnFe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}_5\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

表 1-4 槽液成分及磷化膜类型应用举例

序 号	磷化膜类型	膜重, g/m ²	槽液成分	应 用
1	铁(Ⅰ)锰、锌型磷化膜	35	磷酸铁(Ⅰ)锰或锌	电绝缘
2	锌、铁(Ⅰ)型磷化膜	5~20	磷酸锌、铁(Ⅰ)	冷成形(拉、锻造、轧制、冲压)

续表

序 号	磷化膜类型	膜重, g/m ²	槽液成分	应 用
3	锰、铁、镍型磷化膜	5~10	磷酸锌、锰、镍盐和加速剂	提高抗磨损和防止机件卡死
4	结晶锌或铁型磷化膜	40	磷酸锌或磷酸锰、磷酸铁	作为油、脂、蜡的底层
5	结晶锌或锌钙磷化膜	1~5	磷酸锌或磷酸锌+磷酸钙、磷酸、加速剂	作为低碳钢、镀锌或镀镉钢的油漆底层
6	无定型磷酸铁或草酸铁	0.1~1.0	碱金属或氨的磷酸盐、磷酸、草酸、加速剂	作为钢、锌及合金油漆底层
7	无定型磷酸铁	0.1~1.0	碱金属的磷酸盐、湿润剂	在钢上作油漆底层

1.2.3 按磷化膜结晶形状分类

按磷化膜的结晶形状可分成两类,第一类为结晶型磷化膜,如磷酸锌膜、磷酸锌锰膜、磷酸铁(Ⅰ)膜、磷酸锌锰膜、磷酸锌镍膜、磷酸锰铁膜等;另一类为无定型(非结晶)磷化膜,主要是铁(Ⅲ)系磷化膜,单一磷酸钙膜也是无定型膜,只是应用不多。用途最广的是第一类,这可从表 1-4 看出。

1.2.4 按膜重和用途分类

在生产中,人们已普遍接受了按照膜重(厚)和用途的分类方法,而且膜重(厚)和用途又往往联系在一起。所谓膜重,则是单位面积膜层重量,通常以 g/m² 表示。根据磷化膜的重量可分为重量级、中量级和轻量级,即厚膜、中等膜和薄膜,如表 1-5。

厚膜 这种膜厚度在 10~30g/m² 以上,它主要单独用作防护,作为防锈油、油脂、蜡或染色等的底基,不可用于涂漆及类似的有机膜。

薄膜 这种膜是在含加速剂的槽中形成的,处理时间短,膜薄,厚度一般为 1~5μm,单位重量 1~7g/m²。它多用于涂装前的处理。

表 1-5 磷化膜类型及重量划分

类 型 膜主要成分	膜 重, g/m ²		
	厚 膜	中 等 膜	薄 膜
MnPh	10~30		1~3
ZnPh	10~30	3~10	1~3
FePh			≤1

磷化膜按用途可分类为:

① 用于密封层打底保护、耐磨、耐微动磨损和抗擦伤,还可用于冷作成形中的润滑剂载体的磷化膜,这类磷化膜多数为厚膜,以锰系膜居多。

② 用于不发生形变的油漆底层,用于成形不太严格的润滑剂载体的磷化膜,这类膜多数为中等厚度的磷化膜,以普通锌系、锌钙系膜居多。

③ 一般用于有机涂层打底,即涂装前的磷化,多以改性锌系磷化膜。

④ 同③类似,也用于涂装前的磷化,但防护的标准较③低,或用于涂覆有机层后有较大成形场合的磷化膜,这类膜通常为铁系磷化膜。

第二章 磷化的基本原理及磷化膜性质

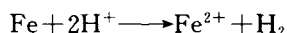
和氧化膜、草酸盐膜、铬酸盐膜及其他钝化膜一样,磷化膜也是一种化学转化膜。重金属的磷酸盐有其独特的性质,它们随温度的升高溶解度降低,这就是在升高温度的基础上形成的磷化膜,是磷化过程中必须考虑的最重要因素之一。下面对磷化过程的基本原理作一讨论。

2.1 伪转化型磷化膜形成的机理

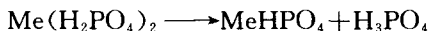
2.1.1 成膜的基本原理

原则上说,当金属件一旦浸入加热的稀磷酸溶液中,就会生成一层膜——磷酸亚铁(磷酸锌或磷酸铝)膜。但由于这种膜的防护性较差,所以通常的磷化是在含有 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等酸性盐溶液中进行的。

以铁为例,当金属表面与酸性磷化液接触时,钢铁表面被溶解:

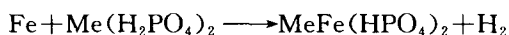


从而金属与溶液界面的酸度降低,由于化学平衡过程,驱使金属表面可溶的磷酸(二氢)盐向不溶的磷酸盐转化,并沉积在金属表面形成磷化膜,其反应为:

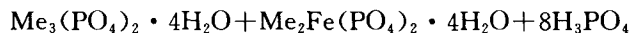
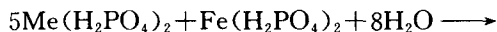


其中 Me 代表 Zn、Mn、Ni、Fe、Ca 等二价金属离子。

同时基体金属也可直接与酸性磷酸二氢盐反应:



事实上,多数伪转化型磷化膜都是含 4 个分子结晶水的磷酸叔盐,最终过程可以写成



从以上各式可以看出,溶液的酸度是很重要的。酸度太低,不利于金属基体的溶解,因此也就不能成膜;但酸度太高,则大大提高了磷化膜的溶解速度,也不利成膜,甚至根本不会上膜。因此在磷化过程中必须严格地控制酸度。

不同金属的磷酸盐沉积条件也不同。对于 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子来说,在适当磷酸溶液及给定的浓度下,其沉积的顺序是: Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 这取决于它们的反应平衡常数:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]^4}{[\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^3}$$

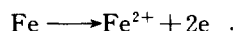
$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4]^2}{[\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]}$$

在高温下(98℃),测得其反应平衡常数分别为:

FePO_4	$K_2=290.0$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$K_1=0.71$
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	$K_1=0.04$
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$K_1=0.0013$

从这些数据可以看出, 锌系磷化膜可以在更高的酸度下形成, 在含 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的磷化液中, 要使 Mn^{2+} 作为磷化膜的一种成分存在, 其含量必须大于 Zn^{2+} 离子浓度。虽然 FePO_4 溶解度最小, 但在含加速剂的伪转化型磷化液中, Fe^{3+} 只能作为一种沉渣沉淀下来, 很少参与成膜。

磷化是一个十分复杂的过程, 它不仅是化学过程, 而且还有电化学过程, 从电化学角度考虑, 铁按下式发生阳极溶解:

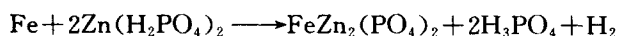


氢离子是在阴极通过可溶性盐的水解和沉淀而放电, 而磷化膜的形成是由于基体金属的溶解引起 Me^{2+} 阳离子浓度相对升高而形成的。有人在对显微结构研究的基础上就磷化过程作出如下的解释:

阳极过程发生在钢铁表面:



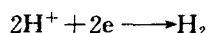
在含磷酸二氢锌的溶液中:



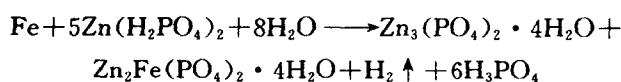
结果形成一种无定型的磷酸盐膜牢固地附着在基体表面。由于金属表面连续溶解出 Fe^{2+} 离子, 并不断地扩散, 并穿过 $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 膜的界面与溶液接触, 进一步与 A^{z-} 反应, 因此这种无定型的膜逐步被建立起来。

阴极过程发生在阴极表面:

pH 值和 ZnPO_4^- 阴离子浓度的升高发生在阴极表面或去极化格点上:



由于结晶磷化膜是由 4 个结晶水的磷酸盐组成, 所以总反应式可以写成:



这种结晶开始是在阴极上形成, 随后即在无定型膜(阴极)上建立起来。磷酸盐的沉淀是发生在氧化-还原的条件下。

研究发现, 磷化的反应速度是微阳极表面积的函数, 在反应过程中阳极面的微晶胞随磷化膜的覆盖而降低, 即

$$\frac{-dF_A}{dt} = k \cdot F_A$$

其中: t ——时间;

F_A ——阳极表面的微晶胞(阳极表面积);

k ——反应率常数。

当 $t=0$ 时, $F_A = F_{A0}$, 积分得, 积分常数 $C = -\ln F_{A0}$ 。

故

$$t = \frac{2.3}{k} \log \frac{F_{A0}}{F_A}$$

从上式可以看出,磷化膜形成的时间取决于开始时阳极面积与处理过程中给定时间的阳极表面积之比,其他因素如温度、表面状态则起支配反应速度的作用。

磷化处理到一定时间以后,成膜速度降低到零,膜的形成终止,或更确切地说,膜的生成和溶解达到了平衡。有人用电化学的方法测定了未钝化处理膜的孔隙率,发现磷化膜的形成并不是在停止放氢的时间就停止了,而是在细孔中进一步形成。在停止放氢的一瞬间,膜的孔隙率仍占金属面积的20%,只有在某一时间以后(大约10min),孔隙率才几乎达到约0.5%的恒定值,在锰系磷化的过程中,磷化时间与孔隙率之间的关系如图2-1。

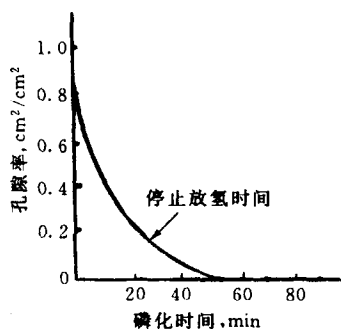
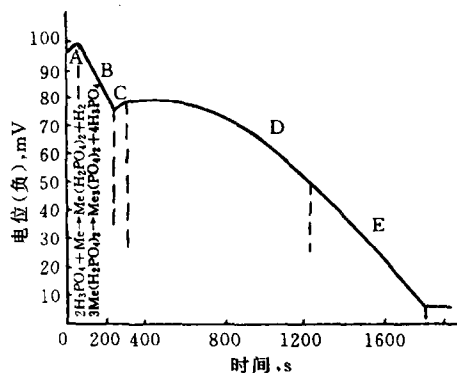


图 2-1 在锰盐中孔隙率随时间的变化



A—基体金属的溶解;B—开始成膜;
C—基体金属再溶解;D—成膜的主要阶段;
E—再结晶

图 2-2 磷酸锌槽中钢试样的电位变化

对磷化动力学的进一步研究发现,金属的表面状态对结晶的形成和成长的影响起着主要的作用,成核部位很大程度上取决于各部位生成足够高的局部电位差。例如在碳钢的情况下,可能是珠光体或渗碳体颗粒及局部的杂质,特别在应力区等为阴极,而微阳极则是晶界和铁素体。

在给定的磷化槽中,磷化时间可以通过测定作为时间函数的磷化试样的表面电位的变化来确定。在磷化期间,表面电位向更正的方向移动,当电位-时间曲线变平时表明磷化过程达到的终点。可以认为钢铁在锌系磷化槽中磷化膜的形成是符合电位-时间弓形曲线变化的,如图2-2。

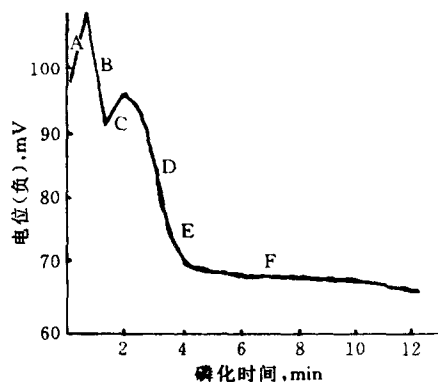


图 2-3 钢试样在含 Zn、Ni、Mn 磷化液中电位随磷化时间的变化 (51℃, 阳极为不锈钢)

金属在薄膜磷化液中(涂装磷化)电压、电流变化的趋势与在厚膜磷化液中的变化基本相同。图2-3是钢铁试样在含 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等磷化液中(阴极)电位-时间的变化;图2-4是钢试样在两种低温磷化液中电压-时间的变化(PLT102 低温磷化液,膜重 $3.0 \sim 4.0 g/m^2$);图2-5是钢试样($3mm \times 2.5mm \times 50mm$)在两种最佳温度时磷化液中电流-时间的变化;图2-6是两种在低于最佳温度下电流-时间的变化;图2-7是镀锌钢板在几种薄膜磷化液中电流-时间的变化。