

磷化与金属前处理

——现代技术与实践指南

弗里曼
原著: D. B. Freeman (英)

翻译: 朱和平

校对: 沈立 孙明义

江苏省劳动保护科研所涂装设计研究室

序 言

我们终于看到了一本可靠的原始资料集，它实际上概括了磷化和其它化学转化膜处理技术的所有内容。作者对这一学科作了透彻的阐述，内容涉及从早期发展过程到当代先进技术的各个方面。

这本书应当成为每个需要或使用金属前处理技术人员的权威参考书，可作为表面科学专业学生的入门指导书和参考教材。而对于那些负责为其公司选择合适的表面处理剂及处理工艺的工艺工程师来说，这又是一本极有价值的案头手册。

总之，《磷化与金属前处理——现代技术与实践指南》将成为从事金属表面处理工作的每一位化学工作者，采购人员或质量控制专家的“圣经”。甚至对于象我这样的一些从事磷化技术工作已长达四分之一世纪以上的老资格人员来说也是如此。

我是1964年在国内的一次磷化技术会议上认识D.B.Freeman的。就象他现在所做的一样，他当时给我留下了极深的印象。D.B.Freeman既有资历也有经验，是世界上表面处理领域中不多的几位著名人物之一，他从理论和实际的角度完成了这本著作。当我获悉并第一次审阅这本论著的手稿时，我即意识到工业界将成为D.B.Freeman卓越学识和丰富经验的真正受益者。

James I. Maurer

帕克化学公司技术副总经理

作 者 序

概括而言,本书内容包括了为改善防腐性能、涂料结合力、润滑及电性能而对金属表面进行的各种非电解处理,以及与之有关的预处理和后处理。

除了具有重要工业应用意义的磷化膜外,本书的内容还有所拓宽,包括了其它类型的化学转化膜,如氧化膜、铬酸盐和草酸盐处理膜,至少是有关这些化学转化膜在与磷化膜相同使用方面的应用。

本书读者应当具有一定的化学知识,否则无法讨论化学转化膜的形成机理。尽管如此,书中还是尽可能将有关化学理论的内容集中在第2章中,同时将有关理论的处理深度保持在中等水平。欲作进一步的探讨则须查阅书后文献目录中提供的有关资料。

本书意在为金属前处理学科提供一实用指南,希望对金属涂装和材料工艺学领域的生产者及学生有一定参考价值。

谨此对Pyrene Chemical Services Ltd帮助编写这本论著的同事们表示感谢,特别要对N.C.Evison小姐表示感谢,没有他们的帮助,这本论著的手稿决不会以正式出版的形式问世。

D.B.Freeman

1986.1.

目 录

引 言	.. (1)
金属前处理——隐蔽技术 (1) 磷化 (1)	
第一章 历史发展过程	.. (2)
第一次世界大战之前 (2) 两次世界大战之间 (3)	
第二次世界大战期间 (4) 战后发展 (5)	
第二章 理论探讨	.. (6)
反应机理 (6) 磷化及其它化学转化膜的特性 (19)	
第三章 表面预处理	.. (30)
概述 (30) 碱性清洗剂 (30) 溶剂清洗液 (31) 酸性清洗剂 (32)	
机械和其它特殊清洗法 (33) 各种处理法的评价 (34)	
第四章 涂装底层	.. (35)
概述 (35) 涂装前轻型铁盐磷化处理 (35) 涂装前锌盐磷化处理 (37)	
电泳前的磷化处理 (39) 锌、铝及混合型基材的处理 (45) 粉末涂装	
的前处理 (46) 钢材前处理 (46) 锌及镀锌钢板的前处理 (47) 铝材	
前处理 (48) 混合型基材的前处理 (49)	
第五章 重型磷化	.. (50)
防锈 (50) 支承面润滑处理 (53)	
第六章 冷加工成形和润滑	.. (56)
概述 (56) 拉丝 (56) 冷镦 (58) 拉管 (59) 二合一浸渍润滑：反	
应润滑剂 (61) 深拉延 (62) 冷挤压 (63) 不锈钢和镍合金的冷加工	
成形 (64) 钛、锆材的处理 (66)	
第七章 预处理和后处理	.. (67)
预处理 (67) 后处理 (70)	
第八章 有色金属的前处理	.. (72)
铝 (72) 锌及镀锌钢材 (76) 镉材和镁材的处理 (77)	
第九章 其它特殊应用	.. (78)
卷材处理 (79) 电绝缘应用 (81) 有机处理工艺 (83) 钢材表面的黑	
色氧化膜 (85) 构筑用钢材的处理 (86)	
第十章 检测与试验	.. (88)
处理液的检测 (88) 自动检测 (94) 转化膜性能试验 (96)	
第十一章 设备要求	.. (100)
概述 (100) 应用方式——喷淋法与浸渍法的比较 (100) 浸渍式设	
备 (100) 喷淋式设备 (104) 淤渣及水垢的清除 (109) 特殊应用设	

备 (110)	薄钢板及带钢处理设备 (112)	排放物的处理 (115)
第十二章 实际运行	(117)	
调试与故障排查	(117)	
能源问题	(120)	
附录 I 国家及国际标准	(125)	
西德 (125)	日本 (125)	英国 (125)
美国 (127)		
附录 I 工艺特性及工艺选择	(128)	
概述	(128)	
参考文献	(141)	
人名索引	(146)	
主题词索引	(148)	
译后记	(156)	

引言

金属前处理—隐蔽技术

人类尚未进入塑料时代。金属在制造和建筑业中仍扮演着主要角色，而且这样的局面可能还会维持很长的岁月。这是对金属的强度、可加工性、来源、价廉及可重复使用等特点综合考虑的结果。但是，对于所有这些人们期望的特性来说，金属的确还有其不足之处。金属是通过各种化学和电化学方法从其矿石（通常是氧化物）中炼取而得的，但却又强烈地显示出有机会又回复到氧化状态的趋势。每年为了防止这一类现象发生要花费成亿万英镑的资金。比如人们普遍了解的油漆，即可用于防腐也可用作装饰目的。但即便是在有专业知识的人士中也很少有人了解有这样一门用途广泛的工艺技术；即根据不同的目的要求对金属表面进行处理从而改善所期望的特性，比如提高防腐性能，增强油漆的附着力，改进表面润滑特性以及改变表面电性能等。

几乎日常使用的所有金属制品都将通过一定形式的前处理，包括轿车、客车、洗衣机、冰箱、自行车、飞机、螺帽和螺栓、金属家具、拖拉机、真空吸尘器、卡车、灯具配件、采暖装置、钢丝、钢管及金属窗框等。当然，人们可能只是从反面来认识前处理的重要性的，即他们看到了金属前处理不当所带来的不良后果，比如汽车车身过早发生锈蚀。

令人遗憾的是，在某些厂家中还存在着一种不正确的认识，他们不是把前处理视为产品生产工艺中重要、不可缺少的一部分，而是当作无法摆脱的负担。

磷化

磷化是金属前处理中应用最广泛的一种工艺。有关这一专题的早期主要文献资料有Maccia⁽¹⁾和Machu⁽²⁾分别于1942年和1950年发表的著作，之后直到1974年才由Lorin⁽³⁾和Rausch⁽⁴⁾分别在法国和德国完成了更新的论著。这些论著为磷化专题提供了极好的背景资料，但毕竟所论述的已经是十年以前的进展情况。因而有必要编写一本包括最新发展成就的论著，对早期著作做一补充或是补全工作。

在过去十年中，工业技术的进步相当显著。涂装工艺也有很大变化，例如阴极电泳和粉末涂装有了飞速发展，这些都迫使前处理工艺产生了相应的改进。为满足节能的要求，出现了低温处理法。而对于高质量的呼声则促使制造商们追求更高的产品性能指标。

人们对前处理应用工艺进行了新的研究，形成了重新采用浸渍处理法的强烈趋势，尤其是在汽车制造行业中。为了使产品具有更高的质量，人们又开始使用合金和涂层金属这样一些新型基材。微电子技术革命产生的尖端控制系统，可保证前处理过程始终处于最佳状态。

第一章 历史发展过程

有关磷化技术的绝大部分原始文献资料都是专利说明书。通过这些资料完全可以看出磷化技术的早期发展过程。有关专利的数量是相当可观的,仅1958年一年中就有522项⁽⁶⁾。但其中具有实际重大意义的并不多。现代磷化技术的发展过程可分为四个阶段:

1. 第一次世界大战之前。这一时期奠定了磷化技术的基础,完成了许多基本的发现,主要是在美国。
2. 第一、二次世界大战之间。磷化技术在美国得到发展,进入大规模的工业应用。
3. 第二次世界大战期间。发现了磷化技术的新用途,尤其是在德国。
4. 战后。第二次世界大战以来,所做的工作主要是改进这项技术,并未产生重大进展。

第一次世界大战之前

在考古发掘中发现了带有表面磷化膜的铁制品。人们推测古埃及人精于使用磷酸产生磷化膜的技术。但尚无可靠的证据表明这些磷化膜是人工有意识制成的。Van Wazer⁽⁷⁾认为这些磷化膜是在地下经历了一漫长的时间后,含碳酸盐的水将磷酸盐从尸骨中浸出才得以形成的。

记载磷化膜作为防锈措施应用的第一份确切资料是1869年Ross获得的一份英国专利⁽⁸⁾。那时,人们用铁来代替鲸骨制作妇女紧身胸衣。根据Ross的发明,将灼热的铁制胸衣投入磷酸液中具有防锈效果。

我们今天所说的磷化技术被公认为是由美国伯明翰的Thomas Watts Coslett首创的。Coslett最早的一份专利是1906年取得的⁽⁹⁾,他使用加有铁屑的磷酸处理液,含有:

铁屑	1 盎司
磷酸	4 盎司
水	160盎司

钢、铁件在沸腾的处理液中处理2—2.5小时后获得保护性磷化膜。

后来的磷化技术发展主要致力于缩短处理时间,降低处理温度,改进磷化膜性能,以及开发磷化膜除防锈外的其它各种用途。

早期发展是在Coslett原工艺基础上的改进。1908年,Heathcote⁽¹⁰⁾提出使用只含少量游离磷酸的磷酸铁处理液以减少其对待处理工件及磷化膜本身的酸性腐蚀。同一年,已经组建了Coslett防锈辛迪加公司(Coslett Anti Rust Syndicate Ltd)的Coslett又取得了一项新的专利,用氧化剂对磷化膜进行后处理从而增强其抗腐蚀性。

1909年,Bullock和Calcott⁽¹¹⁾透露了在Coslett型处理液中加速磷化作用的第一

种方法。他们应用了电流，并以工件为阴极。据称，使用0.75—2.0伏电压即可将处理时间缩短为30分钟。同一年，Coslett获得了用铁与磷酸反应配制浓缩处理剂的专利⁽¹²⁾，工作槽液即由浓缩剂稀释而得，同时由定期添加浓缩剂来维持工作液的浓度。这种技术至今仍是规范的操作方法。

这一年还取得了一项重大进展，Coslett将金属锌、氧化锌或磷酸锌溶于磷酸中而制成了锌盐磷化处理剂⁽¹³⁾。有趣的是，在这项专利中Coslett也提出了利用电流来促进磷化膜的形成，而实际上，早在五个月之前Bullock和Calcott就已经提出了这个方法。

1910年，受雇于Rudge Whitworth Ltd考文垂自行车商行的Heathcote获得了一项控制铁盐磷化槽液中游离酸浓度的专利，方法是添加碱性物质，比如苏打灰。

这一时期中，Coslett和Heathcote都居住在瓦立克夏郡。Richards也住在那里，他发明了含有锰的磷化处理液⁽¹⁴⁾。他于1911年获得专利的第一个处理液配方是二氧化锰的磷酸溶液，实例之一如下：

磷酸（比重1.5）	0.5加仑
二氧化锰	3磅
水	120加仑

两年之后，Richards和Adams获得了含有锰金属、磷酸锰或其它锰化合物的磷酸溶液专利⁽¹⁵⁾。据称处理时间为2~20分钟，这对无任何促进措施的磷化工艺来说已是相当可观的。Coslett的锌盐磷化液和Richards的锰盐磷化液的磷化处理时间约为1小时，远远快于Coslett最早的铁盐磷化处理时间（2~2.5小时）。

到第一次世界大战开始时，已经奠定了近代磷化工业的基础。但磷化技术得到最迅速的发展则是在两次世界大战之间。

两次世界大战之间

直到1914年时，磷化技术的主要发展还都集中发生在美国中部的一小片地区。第一次世界大战时，重点转向了美国，在那里，Clarke W. Parker和Wynne C. Parker创建了帕克防锈公司(Parker Rustproof Co.)，专门从事开发专利磷化工艺。Coslett和Richards磷化液的一个明显缺点是不易控制其工作平衡状态。为了克服这一缺点，使磷化处理槽液中游离磷酸和酸式磷酸盐之间处于一平衡状态，W.H.Allen在所谓帕克法(Parkerizing)磷化槽液的配制和工作中部使用了磷酸二氢锰晶体。将锰铁溶于80~70%的磷酸中，经过滤、冷却即制成了固体的“帕克粉剂”(Parco Powder)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。用这种方法配制和补充的处理槽液易于维持游离磷酸和酸式磷酸盐之间的平衡，易于控制和操作。但是磷化膜约需1小时才能形成，这就限制了这种工艺在批量生产中的应用。不过，到1931年时，帕克粉在美国的年消耗量仍达2,000,000磅。

1914年，James Harvey Gravell在美国创建了American Chemical Paint公司，以Granodine为产品商标。20年代，Parker Rust Proof公司（现名Parker Chemical公司）与德国Metallgesellschaft AG公司、日本Nihon Parkerizing公

司、法国Société Continental Parker公司和英国Pyrene公司形成了联合。American Chemical Paint公司(现产品商标为Amchem Products)则与德国Coflardin公司、法国CFPI公司、日本Nippon Paint公司和英国Nobel Chemical Finishes公司(后来为ICI)等组成了联合。这些技术联号关系已持续到了80年代, Parker和Amchem这两大“家族”多年来轮流在磷化技术的发展中起着先导作用。

早在1928年,虽然人们已经认识到在经过磷化处理的钢材表面上涂覆油漆能提高漆膜的附着力和耐久性,但工业应用却十分有限。磷化膜在这方面应用遇到的主要困难是成膜需要很长的时间。1929年有人发现添加少量的铜盐能将锌盐磷化膜的成膜时间从1小时减少至10分钟^[16]。这就是早期邦德法(Bonderizing)的基础,这种处理工艺很快就作为钢材的油漆前处理措施得到广泛使用。由于处理时间较短,可以将工件悬挂在输送链上通过磷化处理槽进入油漆工序,从而实现了全机械化。

尽管到1930年时,已经完全确认了磷化膜作为油漆底层的应用,但很显然,要满足所有工业开发应用的需要尚需进一步减少处理时间。1931年的一项发明使人们看到,在处理液中添加氧化剂,比如硝酸盐,可防止在金属表面产生氢气,从而加快了磷化膜的形成^[20]。使用这类促进剂的磷化工艺于1931年投入实际应用后,作为油漆底层的磷化膜只需5分钟即能形成。从含有氧化剂的磷化工艺得到的启示促进了磷化工艺的进一步发展:增加磷化液中成膜金属离子(比如锌离子)与磷酸根离子的比例使成膜所需的时间减少到2~5分钟^[21]。较短的处理时间意味着产量的提高,同时减少了设备和占地空间。

磷化技术的工业性应用在1934年取得了一项重大进展,不是将工件浸入磷化槽中,而是将磷化液喷淋于工件上。这一应用技术使磷化膜有可能在更短的时间内形成(60~90秒),同时磷化液浓度和处理温度也比浸渍式工艺低。磷化液喷淋到工件上后又流回液槽中,从而可以循环的方式连续喷淋^[22]。由于缩短了成膜所需的处理时间,因而喷淋法的设备尺寸和占地空间得以进一步减少。此外,喷淋法还适用于大型工件的处理,比如冷柜机壳、汽车车身。喷淋法产生的磷化膜呈晶粒细小的晶体结构,非常适合于作油漆底层。

磷化膜作为油漆前处理的另一重大进展是在1937年,研究出了所谓“不入膜”磷化工艺。这类处理液的主要成分是钠或铵的磷酸盐,而不含成膜金属离子,比如锌、铁或锰^[23]。在钢材表面形成的磷化膜为非晶体状的,系由氧化铁和磷酸铁组成。这类磷化膜的防锈性能不如镀锌磷化膜,但作为油漆底层仍是十分理想的。

二次大战之前,磷化膜作为防锈保护层和油漆底层在美国和欧洲都已获得广泛、成功的应用,这二方面的应用垄断了磷化技术的前30年历史。1934年,Fritz Singer博士发现“金属氧化物或金属盐的致密结晶状薄层,其晶体以多相结晶状与金属基材结合在一起”,对所有形式的金属冷挤压加工作业都有很大意义^[24]。这项发现为磷化膜在拉丝、拉管和冷挤压加工领域的广泛应用打开了大门。但是,Singer博士的这一意义重大的发现得以全面开发却是在第二次世界大战的刺激作用下实现的。

第二次世界大战期间

第二次世界大战时期的经济条件促使磷化膜以其新的角色,即在辅助金属成形方面

的应用,在德国迅速超过了以往在防锈方面的应用。大战结束前,德国的大部分磷化制剂都是用于拉丝、拉管、深拉延和冷挤压加工方面的。大战期间,磷化技术在德国受到了全面的、极大的关注,有关这一专题较为重要的著作大多出现在德国,包括Maccia⁽¹⁾和Machu⁽²⁾引的重要专著。作为战时研究的一项成果,德国人发明了低温磷化法,但在当时并未获得广泛应用。

另一重要的战时发明是由Jernstadt1943年在美国研究出的,他发现用以特殊方法制成的含钛磷酸二钠溶液对工件进行预浸处理对后续形成的磷化膜有显著的影响,可使之更为均匀,而且晶粒细小⁽³⁾。产生这一发明的经历十分有趣:先是在使用某特定供货商的磷酸钠时观察到了这种效应,后来终于弄清楚,原来其中含有微量杂质——钛。在美国,还发明了处理铝材用的专用磷化液,其基本成分仍是磷酸锌,但另添加有简单和配位氟化物⁽⁴⁾。

大战期间,由于来自马来西亚和远东的供应被切断,造成锡材短缺,因此磷化膜层被大量用来代替镀锡技术,特别是对于食品罐头盒。

磷化膜作为护油介质(用于支承面或滑动面,促进跑合运转,消除咬接、卡死和胶合)战前即发明于美国,但大规模的应用和具有特殊优点的锰盐磷化膜的开发都是发生在大战期间。⁽⁵⁾⁽⁶⁾

磷化膜作为其最初在防锈方面的应用在战时可能可以说是达到了空前的全盛时期,尤其是在英、美两国。武器部件经磷化处理后使用寿命大大延长。

战后发展

大战一结束,磷化技术的新应用就在美、英两国得到了迅速广泛的推广,而同时旧的应用技术也开始在其它许多国家出现。战后磷化技术的发展史可以归结为重大突破极少,保持稳步前进。

战后获得的进展包括逐步降低了处理温度,使用改良剂控制磷化膜重量和研制成功了用于卷材连续生产的高速处理工艺(处理时间只需5秒)。

虽然在战时德国就发明了低温磷化处理液,但在能源供应较为充足的当时并未被大规模采纳,这可能还由于处理液浓度较高,以及虽然能实现低温磷化处理,但低温清洗仍十分困难。50年代末,出现了清洗和磷化都为50℃的喷淋法。同期还出现了一些控制磷化膜重量的技术,包括在处理槽液中添加磷酸盐浓缩液⁽⁷⁾、有机酸⁽⁸⁾,或使用混合型锌钙盐磷化液。⁽⁹⁾

60年代初,研究出了工作温度为25~35℃的喷淋处理工艺⁽¹⁰⁾和清洗剂⁽¹¹⁾,但并未得到大规模使用。这种情况一直持续到70年代中期发生能源危机时,这时采用新技术而节约的能源费用要多于所增加的化学制剂费用。表面活性剂技术的发展导致了低温清洗技术的进步,清洗效果甚至比前些年使用的高温清洗剂更佳。

最近十年的研究工作主要集中于改进质量,特别是与有机涂装和润滑技术的最新进展联系在一起,在后续的章节中将对对此作全面的探讨。Bender、Cheever和Wojtkowiak⁽¹²⁾在最近的一篇文章中有一完善的概述。

第二章 理论探讨

反应机理

磷酸和磷酸盐

正磷酸(H_3PO_4)是一种三价酸,即含有三个可置换的氢原子,能与金属生成三种盐。下面是Van Wazer^[6]提供的三个氢原子在25℃时的离解常数:

$$K_1 = 0.7101 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = 7.99 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$$

因此,只有第一个氢原子容易发生离解。

一价金属M的三种磷酸盐相应为下列形式:



一代



二代



三代

还有其它形式的酸式和碱式盐。

碱金属一代磷酸盐的水解呈酸性反应,二代磷酸盐呈弱碱性反应,三代磷酸盐呈强碱性反应。钠的三种正磷酸盐在25℃、10克/升条件下所显示的pH值如下:

	盐	pH
一代	NaH_2PO_4	5.6
二代	Na_2HPO_4	8.3
三代	Na_3PO_4	11.9

二价金属磷酸盐呈下列相应形式:



一代



二代



三代

金属表面晶体状磷化膜的形成取决于铁、锰、锌磷酸盐的溶解特性。一般来说,这些金属的一代磷酸盐是溶于水的,二代磷酸盐呈不稳定性或不溶解性,三代磷酸盐不溶于水。

锌系正磷酸盐

Salmon和Terrey^[66]提出了下面5种锌系磷酸盐:

1. 二磷酸一代磷酸盐, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ 。
2. 二水合一代磷酸盐, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
3. 一水合二代磷酸盐, $\text{ZnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。
4. 三水合二代磷酸盐, $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。
5. 四水合三代磷酸盐, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

其中,只有4、5是稳定的。实际上,四水合三代磷酸盐是以磷锌矿石的形式存在的。在一代磷酸稀溶液的中和过程中,四水合三代磷酸盐通常为沉淀物。

锰系磷酸盐

一代磷酸锰 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 以无水盐和含2.5分子结晶水的形式存在。除三水合二代

磷酸盐 $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ 和几种三代磷酸盐 $Mn_3(PO_4)_2$ 水合物外, 还有一种稳定的二代—三代磷酸盐 $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2MnHPO_4 \cdot 5H_2O$ 存在。二代—三代磷酸盐通常从稀溶液中分离出, 具有负溶解性。^[36]

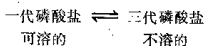
铁系磷酸盐

铁的三种化合价状态使其具有二种系列盐。磷酸亚铁包括以蓝铁矿石 (vivianite) 形式存在的八水合三代磷酸盐 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, 和一水合二代磷酸盐 $FeHPO_4 \cdot H_2O$ 、双水合一代磷酸盐 $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 。

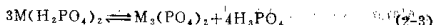
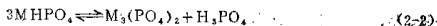
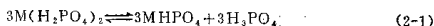
三价铁磷酸盐是不溶性的, 但在酸性溶液中会分离出三代磷酸盐 $FePO_4$ 。还有一种一代盐 $Fe(H_2PO_4)_3$ 。^[37]

磷化膜的形成

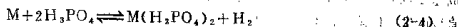
磷化膜的形式机理是相当复杂的, 但对所有基于重金属磷酸盐溶液的工艺来说都取决于下列基本平衡:



重金属一代磷酸盐溶液的离解会生成二代和三代盐及游离磷酸, 在温度或 pH 值升高的影响下尤为如此。



温度越高, 反应式 2-3 的平衡越是由左指向右。假如有金属 M (可能与磷酸盐中的金属相同或不同) 与一代盐溶液接触, 将会与游离磷酸发生反应:

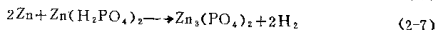
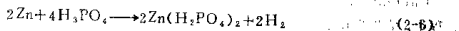
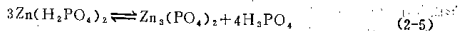


反应式 2-4 中的磷酸消耗使得 2-1~2-3 式中的平衡转向右边, 不溶性的二代磷酸盐和 (或) 三代磷酸盐沉积在金属与溶液的接触界面上。尽管有些不溶性磷酸盐可能作为淤渣从溶液中沉淀出来, 但多数沉积并化学结合在金属表面上。

在重金属磷酸一代盐溶液中必须始终有一定量的游离磷酸存在以便抑制水解反应, 保证磷化槽液的稳定。温度升高会增加离解度, 因此温度较高时, 必须相应有较多的游离磷酸存在, 以防止在整个液槽内大量产生三代磷酸盐沉淀。

此外, 离解平衡还取决于浓度, 浓度越低离解度越高。如果槽液中有过多的游离磷酸, 则在界面处中和这些过量磷酸需要较长的时间, 同时从工件上溶解的金属超出了所需要的量。因此磷化槽液的设计应使含有的磷酸量恰好足以维持槽液在工作温度及浓度条件下的离解平衡。这样的槽液被称之为处于“平衡中”。

最简单的情形是在锌表面上形成锌盐磷化膜的过程, 反应式如下:



当金属 M^1 在另一金属 M^2 的一代磷酸盐溶液中进行磷化处理时,金属 M^2 的磷酸盐 $(M^2)HPO_4$ 或 $(M^2)_2(PO_4)_3$ 会与少量 M^1 磷酸盐一起进入磷化膜。此外,根据反应式2-4,液槽中的 M^1 一代磷酸盐会逐渐增加。因此,如果不考虑混盐、碱式盐和复盐的存在,可以有以下几种盐:

二价铁也是起作用的金属之一，而且它的存在使得情况更为复杂化，在溶液和磷化膜中都是如此：

Van Wazer⁽⁸⁸⁾用下列反应式说明了锌盐磷化膜在钢铁表面形成的大致情形:

铁、锰、锌的一代磷酸盐处理液都会产生 $15\sim 35\text{g/m}^2$ 粗晶粒磷化膜。

锌盐磷化膜在未加促进剂的处理液中沉积速度要比铁或锰盐磷化膜快，而后的形成速度也都是很可观的。这可能是由于二代磷酸锌的不稳定性：一代磷酸锌的水解或是直接产生三代磷酸锌（反应式2-3），或是极快地完成从反应式2-1到2-2的过程。而对于铁盐磷化来说，后者的反应过程要相对慢些。

磷化实质上是一种电化学现象。磷化过程中,微阳极发生金属溶解,而微阴极释放出氢气并随之出现不溶性磷酸盐的水解和沉积。(见图2-1)

Cupr和Pelikan⁽⁴³⁾注意到了二代磷酸盐离子可能起到的作用。例如, 在锌盐磷化过程中, 它出现在下列反应式中:

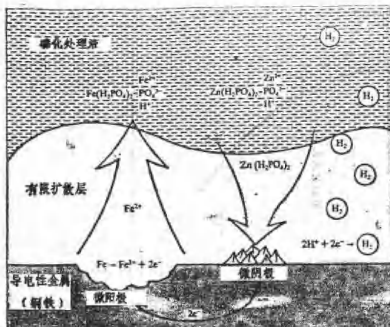
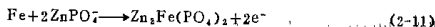


图2-1 磷化反应过程图示说明

在阳极表面发生如下反应:



铁的进一步阳极溶解能够穿过磷酸锌铁层,并促进附加膜的增长。在微阴极区,酸度降低, ZnPO_4^{2-} 浓度增加,而且 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 的沉积会超过 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶解物,沉积物形式为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (磷锌矿 hopeite)。

在镀锌磷化膜中存在磷酸锌铁 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (磷叶石 phosphophyllite), 这一点已被多人证明,其中包括 Cheever^[44],他指出 hopeite 和 phosphophyllite 的有关特性受搅拌程度的影响很大。搅拌最弱时,在钢铁与溶液的界面上会积累高浓度的二价铁离子,而这又有助于磷酸锌铁的再沉积。

Ghali 和 Potvin^[46]把电势—时间关系与磷化膜的性能联系起来,并得出磷化膜的形成分四个阶段的结论(图2-2):

1. 钢铁表面的电化学反应。
2. 非晶态沉积。
3. 结晶及晶体生长。
4. 晶体重新排布。

Lakeman, Gabe 和 Richardson^[46]也作了电势研究,他们对 Ghali 和 Potvin 模型的某些方面有不同看法,并假设没有一个溶解—再沉积过程发生,由此膜层与溶液界面处的 phosphophyllite 转换成 hopeite。有关磷化膜的化学成分下面将作更详尽的讨论。

图2-3是在扫描电子显微镜(SEM)下观察到的磷化膜形成过程的各个阶段。随着晶体成长可在金属上观察到点状侵蚀过程。如果将已形成的磷化膜完全去除,重现的金属表面要比未进行磷化时粗糙。

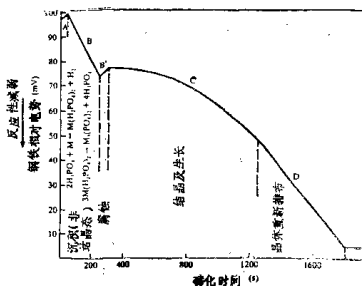


图2-2 磷化过程的各个阶段: A, 电化学腐蚀; B, 非晶体积; C, 结晶及晶体生长; D, 晶体重新排布(Ghali和Potvin提供⁽¹⁾)。

成磷化膜。阳极与阴极数目之比值取决于被处理的金属材料, 是金属材料晶粒间界、所含杂质和加工情况的函数, 添加少量铜(甚至仅以可溶盐的形式添加0.002~0.004%的铜)会大大提高反应速度。据称, 钢铁表面磷化膜的形成速度最高可增加6倍。几乎可以肯定, 铜所起的作用是微量金属铜的扩散沉积提供了更多的微阳极区。必须避免添加过量的铜, 否则所期望的磷化膜会被金属铜膜完全取代。镍盐也有类似效应, 但作用机理可能有所不同, 镍看来对不溶性磷酸盐沉积的初期胶体形态有影响。大量添加镍并无有害影响。实际上添加镍还可增加磷化膜的抗腐蚀性。

氧化促进剂

化学促进剂主要可分为氧化促进剂和去极化促进剂二类。这些促进剂与反应式2-4, 2-6, 2-7和2-8中产生的氢发生反应, 防止被磷化处理的金属极化。

去极化促进剂又可进一步分为能完全氧化溶液中二价铁的⁻¹类和根本不能氧化铁或只能部分氧化铁的一类。因此, 这些促进剂具有控制溶液中铁含量这样一种重要的第二效应。

除了促进磷化膜的形成和控制溶液的铁含量外, 氧化促进剂还有一个作用, 即可与初生态氢迅速发生反应, 将未加促进剂工艺中会出现的工件氢脆现象减至最少。

最常用的促进剂有硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、过氧化物和有机硝基化合物, 即可单独也可以不同混合形式使用。其中亚硝酸盐、氯酸盐和过氧化物易于氧化处理液中的二价铁。强氧化剂不可作为磷酸亚铁型槽液的促进剂, 实际上, 这类槽液通常不添加促进剂或只添加重金属盐促进剂。某些较强的氧化剂对锰盐磷化液可能会有副作用, 这些氧化剂通常只限于锌盐磷化系统。还有其它一些氧化促进剂, 但尚未得到普遍使用。

促进剂

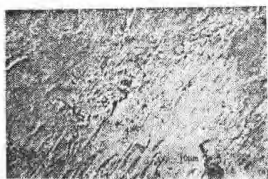
在实际处理过程中, 微阴极部分反应生成氢气而引起的极化使得磷化反应速度渐趋缓慢。为了在一合适的时间内完成磷化膜的形成, 必须采取一些加速促进措施。

促进磷化膜形成的措施可分为三类:

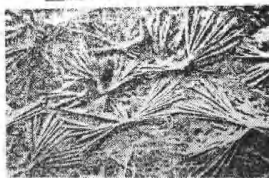
1. 添加重金属盐, 特别是铜盐、镍盐。
2. 添加氧化剂。
3. 物理措施。

铜和镍促进剂

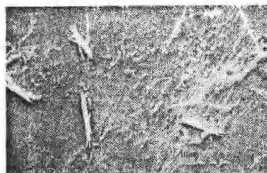
根据 Machu⁽²⁾ 的观点, 金属表面微阳极发生金属溶解时, 微阴极即开始形



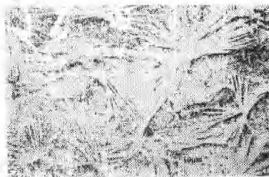
(a)



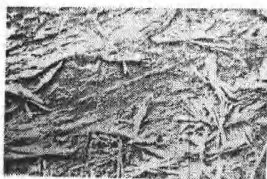
(c)



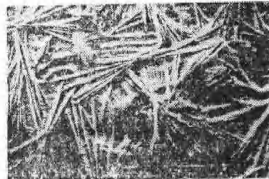
(b)



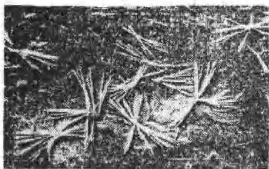
(f)



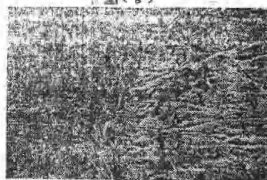
(d)



(g)

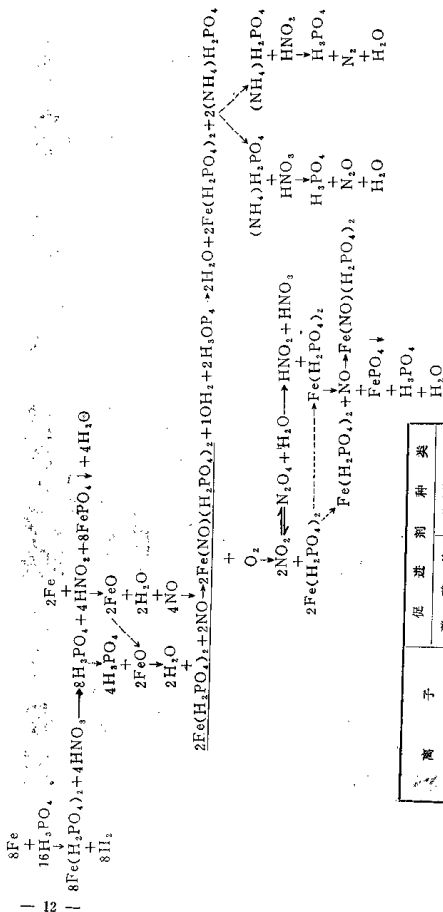


(e)



(h)

图2-3 锌盐磷化膜形成过程的扫描电子显微照片(冷轧钢, 喷淋法):
(a)冷轧钢表面; (b)~(g)依次为喷淋处理5、10、15、20、30、60秒后的表面; (h)去除磷化膜后的表面。



离子	促进剂种类		
	硝酸盐	亚硝酸盐-硝酸盐	界面处
二价铁(Fe ²⁺)	溶液中	溶液中	界面处
亚硝酸盐(Fe(NO) ²⁺)	存在	不存在	存在
亚硝酸盐(NO ₂ ⁻)	存在	存在	不存在
硝酸盐(NO ₃ ⁻)	存在	存在	存在

图2-4 磷化液中促进剂的化学反应 (Gilbert⁽¹⁾提供)