

钢铁的磷化处理

第一节概述

钢铁零件在含有锌、锰、钙、铁或金属磷酸一代盐溶液中进行化学处理，在其表面上形成一层不溶于水的磷酸盐膜的过程叫做磷化处理法，其膜叫磷化膜。磷化膜分为假转化膜和转化膜两类。假转化膜是靠磷化液中本身含有的阳离子来成膜的，其膜是结晶型的；转化膜型则是靠铁基体有限的腐蚀产生的铁离子来成膜的，加入的碱金属离子不参与成膜，其膜为无定型的。

一、磷化膜的组成和性质

根据基体材质、零件表面状态、磷化液组成及工艺条件，可得到不同组成，不同结构、不同厚度、不同颜色、不同用途的磷化膜。磷化膜的分类及性质，列于表 9—2—1。

表 9—2—1 磷化膜的分类及性质

分类	磷化液的主成分	磷化膜的主要组成	外 观	膜重/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$
锌系	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	磷酸锌 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 磷酸锌铁 $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	浅灰至深灰结晶状	1 ~ 60
锌钙系	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	磷酸锌钙 $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 磷酸锌铁 $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	浅灰至深灰结晶状	1 ~ 15
锌锰系	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	磷酸锌、锰、铁混合物 $[\text{ZnFeMn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	灰色至深灰色结晶状	1 ~ 60
锌镍锰系	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	磷酸锌、锰、铁、镍混合物	灰色至深灰色结晶状	1 ~ 6
锰系	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	磷酸锰铁 $[\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	灰色至黑灰色结晶状	1 ~ 60
铁系	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	磷酸铁 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	深灰结晶状	5 ~ 10
轻铁系	NaH_2PO_4 或 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	三氧化二铁 Fe_2O_3 磷酸铁 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	暗灰彩虹无定型	0.5 ~ 1

磷化膜是由一系列大小不同的晶体所组成，在晶体的连结点形成细小裂纹的多孔结构。这种多孔的晶体结构使钢铁表面的耐蚀性、吸附性、耐磨性得以改善和提高。

磷化膜化学稳定性差，既可溶于酸，也可溶于碱，孔隙率高易吸附污物和受腐蚀介质的侵蚀，所以不经后处理的磷化膜耐蚀性差。

磷化后其基体金属的硬度、磁性等均保持不变，但对于高强度钢(强度 $\geq 1000\text{N} / \text{mm}^2$)磷化后必须进行除氢处理(130℃~200℃下处理 1h~4h)。

磷化膜除按体系分以外还可按膜质量分为次轻量级、轻量级、次重量级、重量级四种。次轻量级(仅 $0.4\text{g} / \text{m}^2 \sim 1\text{g} / \text{m}^2$)，一般为无定型轻铁系膜，适作油漆、喷粉底层，尤其作变形大的零件涂装打底好；轻量级($1.1\text{g} / \text{m}^2 \sim 4.5\text{g} / \text{m}^2$)，广泛用作涂装底层；次重量级($4.6\text{g} / \text{m}^2 \sim 7.5\text{g} / \text{m}^2$)可作为防腐及冷加工减磨润滑；重量级(大于 $7.5\text{g} / \text{m}^2$)作防腐、绝缘和冷加工减磨。

按磷化处理温度分为常温(15℃~35℃)；低温(35℃~45℃)；中温(50℃~70℃)；高温(>80℃)。

按操作方法可分为刷涂法、浸渍法、喷淋法、半浸半喷法及流动法等。

二、磷化膜的用途

(一)作防护——装饰涂装底层

磷化膜主要用作油漆、电泳、静电喷涂、喷粉的底层，以增强铁基体与磷化膜的结合力和提高其耐蚀性，膜重一般为 $0.4\text{g}/\text{m}^2\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ ，膜厚 $0.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ ，微晶谷粒状、球状结晶最好。

在磷化膜上涂装比涂油耐蚀性提高 10 倍以上，而且比油漆本身的耐蚀性提高 12 倍(见表 9—2—2)。由于磷化膜是从基体上直接生成的氧化物——磷酸盐混合膜，在其上再长成磷化结晶体，其间无明显界限，所以磷化膜与基体结合力很强。磷化膜上涂漆耐蚀性高可作如下解释：磷化膜绝缘电阻高达 $5\times 10^7\Omega$ ($10\mu\text{m}$ 厚)，因而可以防止锈从被破坏的区域展开来。当金属涂层被破坏时，在该处发生微电池腐蚀，由于金属导电，也由于膜与基体之间的毛细管现象把膜下的电解液吸出来，腐蚀就向四面八方扩展，引起金属的膜下腐蚀和防护层起泡。如果金属上有磷化层则不同，腐蚀仅局限于遭到破坏的区域，这是由于其金属表面为不导电的磷化膜所隔绝，这些磷化膜牢固地附着在基体上，防止了电解液的横向扩展，故可有效地抑制膜下腐蚀。

表 9—2—2 钢铁上防护层耐蚀性比较

防 护 层	3% NaCl 喷雾至出现 第一个锈点的时间/h	防 护 层	3% NaCl 喷雾至出现 第一个锈点的时间/h
无保护层	0.1	磷化后涂油	100
钢上磷化层	0.5	磷化后电泳阳极电泳漆	400
磷化后涂蜡	60	磷化后电泳阴极电泳漆	900

(二)作防腐涂油底层

作防腐磷化层采用锌系或锰系，磷化膜重必须大于 $10\text{g}/\text{m}^2$ ，磷化后涂防锈油、防锈脂、防锈蜡等。

经磷化处理后涂油，中性盐雾试验出现第一个锈点时间为：

钢铁件上直接涂防锈油	15h
钢铁件+磷化锌膜 ($16\text{g}/\text{m}^2$)+防锈油	550h
钢铁件+磷化锌膜 ($40\text{g}/\text{m}^2$)+防锈油	800h

(三)作冷加工润滑用磷化膜

采用锌系磷化膜有助于冷加工成型，单位面积膜重依使用目的而定；用于钢丝、焊接钢管的拉拔，磷化膜 $5\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ；精密钢管拉拔，磷化膜 $4\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ；冷挤压成型，磷化膜 $>10\text{g}/\text{m}^2$ ；非减壁深冲成型，磷化膜 $1\text{g}/\text{m}^2\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ ；减壁深冲成型，磷化膜 $4\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

(四)减磨润滑用磷化膜

磷化膜可使两个滑动表面润滑，降低摩擦系数，常用锰系膜。对于较小动配合间隙零件，膜重选 $1\text{g}/\text{m}^2\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ ；对于较大动配合间隙零件膜重选 $5\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 。

(五)电绝缘用磷化膜

电机及变压器用的硅钢片经磷化处理可提高电绝缘性能，击穿电压 $240\text{V}\sim 380\text{V}$ ，涂绝缘漆之后可提高到 1000V ，且不影响其磁性能。

三、现代涂装底层磷化发展趋势

随着科技发展和人们生活水准的提高，对涂装的防护-装饰性提出了更高的要求，特别是以汽车为中心的高耐蚀、高结合力、高装饰性要求。涂装施工方法由浸、喷改为阴极电泳、静电喷涂和粉末喷涂为主，因而对磷化底层的质量提出了更高的要求，促使磷化技术发生了深刻的变化。

(一)由粗晶厚膜改变为微晶薄膜型

过去高、中温磷化结晶粗大，膜重 $10\text{ g/m}^2 \sim 40\text{ g/m}^2$ ，膜厚 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ ，膜电阻大，不适合电泳和喷粉。现多用常(低)温快速磷化，能获得膜重 $1\text{ g/m}^2 \sim 4\text{ g/m}^2$ ，膜厚 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜，呈树枝、球状及谷粒状结构，与树脂粉末能产生强大的剪刀力，大大改善了涂装外观质量和结合力。

(二) 由高浓度向低浓度转化

高、中温磷化金属离子浓度高达数十克每升，总酸度 $40 \sim 100$ (点)，导致药品消耗多、能耗大、沉渣多，现在多采用 $1.5\text{ g/L} \sim 5\text{ g/L}$ 低浓度，总酸度 $15 \sim 35$ (点)，沉渣少，药品利用率高，成本降低。

(三) 由高、中温向常(低)温磷化发展

传统的 70% 以上的高、中温磷化后被 $45^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的中、低温磷化所替代，继而向 $35^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 的低温磷化过渡，而现在已广泛重视开发和应用 $15^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 的常温快速磷化，节能效果明显，生产效率大为提高。

(四) 由单一促进剂向多组分加速剂发展

高温磷化由热能驱动化学反应，可不加任何促进剂，中温快速磷化用单一的氧化剂如硝酸盐可满足要求。低温低浓度磷化液，化学反应的活化能低，必须加多种组合促进剂，以提供足够强的化学反应内动力。虽然成本有所增加，但由此而带来的快速、优质、低能耗、低消耗的综合经济效益要高得多。

(五) 锌系磷化膜的 P 比值是保障电泳涂装质量的重要指标

锌系磷化膜的主成分是 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (简称 P)， $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (简称 H)。 $P/P+H > 0.8$ 时，膜层的耐碱性好，在阴极电泳时不致于溶解，适合于阴极电泳。为此锌离子浓度要低于 2 g/L ，并加入像 Ni、Mn 等离子。

(六) 必须进行表面调整。活化金属表面

现在常温磷化(有时也用于中、低温磷化)前要进行表面调整，以消除强碱、强酸前处理造成的表面缺陷，增加磷化反应活性点，并可作为磷化晶核，从而可加速磷化，实为磷化过程提供了外动力。

四、常规高、中温磷化与常温快速磷化在机理上的异同点

工业上磷化剂尽管多种多样，其中都必定含有如下三个基本成分：

(1) 游离磷酸，以维持一定的氢离子浓度；

(2) 磷酸一代盐 $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ，Me 代表 Zn、Mn、Fe、Ca 等；

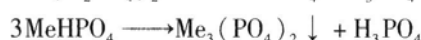
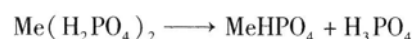
(3) 除高温磷化外，绝大多数磷化剂至少含有一种以上的加速剂，以提高磷化速度和改善磷化膜的质量。

关于磷化机理虽然提出了多种见解，但都认为是一个电化学反应过程。当金属零件浸入磷化液中，在其表面上就形成了许多腐蚀微电池，此时铁素体是微阳极区，而珠光体、碳粒、合金元素，以及应力集中部位的电位比铁素体正，是微阴极区。

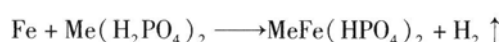
微阳极区被氧化而溶解 $\text{Fe} - e \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

微阴极区氢离子得到电子而还原 $2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$

由于酸的浸蚀作用，钢铁表面附近液层中铁离子浓度升高，pH 值亦升高，磷酸一代盐水解成磷酸根，当 PO_4^{3-} 和入膜离子 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等浓度达到相应溶度积时，磷化膜就在零件表面微阴极区结晶析出



铁基与磷酸一代盐也可直接产生化学反应：



以上简单描述了通常所说的磷化膜形成机理。然而在常温、低浓度、低酸度下，金属的

氧化能力弱，磷化反应靠铁溶解放出的热量作驱动是远远不够的。横井茂树提出了常温下快速磷化的新见解：常温磷化时钢铁表面进行了全面的电化学反应，即钢铁表面的混合电位低于氧化促进剂的电极电位。例如磷化液 pH=2.3~2.7 时，氢电极电位等于 0.14V~0.16V，H⁺氧化能力弱，所以磷化困难，必须有足够的氧化剂来提供常温磷化化学反应的内动力，亦即氧化剂的电位应大于钢表面的混合电位。这就是常温磷化与高、中温磷化的差异。这个理论提供了常温磷化选择促进剂的理论依据。

按照马丘的磷化加速理论，凡有利于阴极极化，扩大阴极区的物质都可起加速磷化的作用，并为实验所证实。这样加速磷化的着眼点不仅仅是选择氧化剂，还有许多物质如还原剂、金属盐及有机杂环化合物等可供选择。

第二节 高、中温磷化

一、高、中温磷化工艺特点

(一) 高温磷化

在 90℃~98℃ 下进行，处理时间为 10min~30min。其优点是膜层耐蚀性、结合力、硬度和耐热性较好。缺点是高温操作，能耗大、挥发量大，成分变化快，磷化膜容易夹杂沉淀物、结晶粗细不均。

高温磷化主要用于防锈、耐磨减磨磷化。所用主盐是锰系、锌系或锌锰系。锰系磷化作防锈磷化具有最佳性能，微观结构呈颗粒密堆集状。锰系膜还具有较高硬度和热稳定性，故也用于起减磨润滑作用，广泛用作活塞环、轴承支座、压缩机等零件的减磨耐磨磷化。

(二) 中温磷化

在 50℃~70℃ 下进行，处理时间为 10min~15min。其优点是膜层耐蚀性接近高温磷化膜，溶液稳定，磷化速度快，生产效率高，是应用很广泛的工艺。为实现快速优质磷化常在磷化前进行表面调整或加入组合促进剂。中温磷化采用锌系、锌锰系和锌钙系居多。中温厚膜磷化用于防锈、冷加工润滑、减磨等；其薄膜磷化用于涂装底层。

二、高、中温磷化工艺

(一) 高、中温磷化工艺规范(见表 9—2—3 和表 9—2—4)

市场上已有成熟的锰系磷化产品销售，使用温度比传统锰系工艺低 20℃~30℃。其耐蚀性也高于传统工艺。

表 9—2—3 高温磷化工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	配方	1(传统锰系)	2	3	4	5
马日夫盐(XFe(H ₂ PO ₄) ₂ · YMn(H ₂ PO ₄) ₂)		30 ~ 40	30 ~ 35			
磷酸二氢锌(Zn(H ₂ PO ₄) ₂)				30 ~ 40	28 ~ 36	
硝酸锌(Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)			55 ~ 65	55 ~ 65	42 ~ 56	15 ~ 18
硝酸锰(Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)		15 ~ 25				
硝酸HNO ₃						
磷酸(H ₃ PO ₄)					9.5 ~ 13.5	0.98 ~ 2.74
磷酸二氢铵(NH ₄ H ₂ PO ₄)						7 ~ 9
硝酸钙(Ca(NO ₃) ₂)						11 ~ 15
氯化锌(ZnCl ₂)						3.5 ~ 4.5
游离酸/点		3.5 ~ 5	5 ~ 8	6 ~ 9	12 ~ 15	1 ~ 2.8
总酸度/点		36 ~ 50	40 ~ 60	40 ~ 58	60 ~ 80	20 ~ 28
温度/℃		94 ~ 98	90 ~ 98	88 ~ 95	92 ~ 98	85 ~ 95
时间/min		15 ~ 20	15 ~ 20	8 ~ 15	10 ~ 15	6 ~ 9
注:配方4 适合于冷挤压加工磷化						

表 9—2—4 中温磷化工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	配方	1	2	3	4	5	6	7
马日夫盐[XFe(H ₂ PO ₄) ₂ · YMn(H ₂ PO ₄) ₂]		30 ~ 40		30 ~ 40	40			
磷酸二氢锌[Zn(H ₂ PO ₄) ₂]				30 ~ 40				
硝酸锌[Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]		70 ~ 100	80 ~ 100	80 ~ 100	120			
硝酸锰[Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]		25 ~ 40			50			
亚硝酸钠 NaNO ₂				1 ~ 2				
EDTA					1 ~ 2			
MP882 型磷化液						100mL/L		
促进剂 C/Y - 836 锌钙磷化液							170mL/L ~ 210mL/L	
DFL - 3 磷化液								200mL/L
游离酸/点		5 ~ 8	5 ~ 7.5	4 ~ 7	3 ~ 7	5 ~ 6	4 ~ 4.5	5 ~ 7
总酸度/点		60 ~ 100	60 ~ 80	60 ~ 80	90 ~ 120	50 ~ 60	55 ~ 65	60 ~ 80
温度/℃		60 ~ 70	60 ~ 70	50 ~ 70	55 ~ 65	60 ~ 70	65 ~ 70	70
时间/min		7 ~ 15	10 ~ 15	10 ~ 15	20	4 ~ 7	4 ~ 6	5 ~ 10
注:配方4 可获得厚膜(20μm),磷化后无需钝化,作防锈用;MP882 型长春第一汽车制造厂汽车工艺研究所,防锈、冷加工、减磨用;DFL - 3 磷化液,上海东风磷化厂,用于防锈或冷加工;Y - 836 锌钙磷化液,上海仪表烘漆厂								

(二) 高、中温磷化液的配制和调整

(1) 磷化液的配制。在槽中加入总体积 2 / 3 的水,加入计算量的各种药品(酸性物先加)搅拌溶解,必要时加热促溶,加水到工作液面后搅匀。加入已经除油锈的铁屑,以增加一定的亚铁离子。铁屑也可反复进行酸洗—水洗—再磷化,直至用小试验检验磷化正常后再投产,这时溶液变成稳定的棕绿色或棕黄色。

对于商品浓缩磷化液,只要按使用说明冲稀若干倍,加入中和剂、促进剂搅拌均匀即可。

(2) 游离酸、总酸度及酸比值的意义和调整。游离酸是表示游离磷酸含量的特征参数，亦表示溶液酸度的强弱及对钢铁浸蚀的强弱。高温磷化游离酸比中温磷化偏高，具体控制数依溶液组成和操作温度有关。游离酸太高磷化困难，结晶粗糙疏松，耐蚀性差；过低则泥渣多，并产生粉末状白色附着物。

总酸度表示磷酸一代盐和游离磷酸浓度的特征参数。它反映磷化内动力的大小，总酸度高磷化动力大，速度快，结晶细，而过高则产生的泥渣多和粉末附着物；过低磷化慢、结晶粗。高温磷化总酸度一般控制在 40—100(点)，中温磷化控制在 30—100(点)。“点”的含义是 10mL 磷化工作液分析滴定时消耗 0.1molNaOH 标准液的毫升数。

酸比值是磷化必须控制的重要参数。它是总酸(点)游离酸(点)的比值，亦即表示总酸和游离酸的相互关系。酸比小意味着游离酸太高，反之意味着游离酸低。高温磷化酸比值控制在 7—8；中温磷化控制在 10—15。一般规律是随操作温度升高酸比值变小；随温度降低而酸比增大。

游离酸和总酸度的调整方法：当游离酸降低时，可加入磷酸二氢锌或马日夫盐(磷酸铁锰盐) 5g / L~6g / L，游离酸升高 1 “点”，同时总酸升高 5 “点”左右；若游离酸高，加入 0.53g / L Na_2CO_3 可降低游离酸 1 “点”。加入硝酸锌 2g / L 或硝酸锰 4g / L 总酸度可升高 1 “点”。

市售商品磷化液游离酸和总酸的调整可根据使用说明书进行。

(三) 溶液中离子浓度和温度的影响

(1) 锌离子。可加快磷化速度，使磷化膜致密，结晶闪烁有光。含锌盐的磷化溶液允许在较宽的工艺范围内工作。在含锰的磷化液在中温下不能形成磷化膜，必须有锌离子共存时才能磷化，这一点与高温磷化不同。锌含量低，磷化膜疏松发暗，磷化速度慢；锌含量过高(特别当 Fe^{2+} 和 P_2O_5 较高时)磷化膜晶粗，排列紊乱，磷化膜性脆且白粉增多。

(2) 锰离子。可提高磷化膜的硬度、附着力和耐蚀性，并使磷化膜颜色加深，结晶均匀。但中温磷化时锰含量过高则成膜困难，中温磷化时宜保持 $\text{Zn}^{2+} / \text{Mn}^{2+} = 1.5—2$ 。

(3) 亚铁离子。无论高、中、低温磷化都需要含一定量的亚铁离子才能正常磷化，所以配好的磷化液常常加铁屑“熟化处理”，增加亚铁量，有的加有铁盐(马日夫盐)，有的市售磷化液加入一定的铁离子，可免去“熟化处理”。在常温和中温磷化中保持一定的铁能提高磷化膜厚度和抗蚀性能，有利于加速磷化过程和细化结晶。 Fe^{2+} 含量过高导致磷化结晶粗大，表面有白色浮灰，耐蚀性和耐热性降低。一般中温磷化 Fe^{2+} 宜控制在 1g / L~1.5g / L，过多时可用 H_2O_2 除去，每降低 1g Fe “需加 30% H_2O_2 1mL”。

在高温磷化时 Fe^{2+} 不稳定，容易被氧化成 Fe^{3+} 并转化为磷酸铁盐沉淀，从而导致溶液浑浊，沉渣多，游离酸升高，需要经常进行调整。

(4) 磷酸根离子(以 P_2O_5 表示)。它有加快磷化速度，使磷化膜致密，晶粒闪烁发光的作用。含量低时磷化膜不致密，耐蚀性差甚至不生成磷化膜。过高时则膜结晶排列紊乱，附着力差，表面白粉多。

(5) 硝酸根。是氧化促进剂，可加快磷化速度的提高致密性，还可降低磷化处理温度。在适当条件下硝酸根与钢铁反应生成少量 NO，与亚铁形成 $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ 络合物，使 Fe^{2+} 稳定。硝酸根含量过高会导致高温磷化膜变薄；过低会使中温磷化液中亚铁聚集过多。

(6) 温度的影响。外加温可提高磷化速度、附着力、硬度、耐蚀性和耐热性，其实质是为磷化反应提供了外动力。但高温下溶液稳定性差、能耗大，除重质厚膜外，宜采用中、低温磷化。经不断改进和提高的中、低温磷化技术已能满足生产的要求。

(四) 零件材质和表面状态的影响

高、中碳钢和低合金钢容易磷化，膜层黑而厚实，但结晶较粗糙；低碳钢磷化膜颜色浅、结晶致密。如果在磷化前进行适当浸蚀，可显著提高磷化膜的质量。

冷加工零件表面有冷作硬化层，应进行强酸浸蚀去硬化层方可磷化，也可通过表面调整剂的选择来提高磷化质量。

磷化前钢质零件浸蚀或除锈处理时不宜采用若丁作缓蚀剂，因为附着在零件表面上的若丁将抑制磷化反应。

零件经浸蚀后在皂化液中处理或在草酸中处理可提高磷化速度和耐蚀性。其工艺规范如下：(1)皂化处理。

肥皂 10g / L~30g/L 温度 50℃~60℃
碳酸钠 15g / L~30g / L 时间 2min~5min

(2)草酸处理(表调)。

草酸 3g / L~5g / L 室温 浸 1min

草酸可起到表面调整作用，应用广，处理后不经水洗直接进行磷化。

(3)市场上也有专用的表调剂出售，效果也十分明显。

(五)杂质的影响

(1)硫酸根。其含量应小于 0. 5g / L。 SO_4^{2-} 阻碍磷化过程，导致磷化膜多孔易锈。过量的 SO_4^{2-} 可用硝酸钡沉淀，1g SO_4^{2-} 需用 2. 72g 硝酸钡。硝酸钡也不宜过量，否则磷化速度慢，结晶粗大，表面白灰粉增多。

(2)氯根。氯离子含量亦不得大于 0. 5g / L。其危害同 SO_4^{2-} 相似，磷化膜易生锈。过量的氯离子虽可用硝酸银除去，但成本太高。只宜采用更换部分新液以降低其浓度。

(六)高、中温磷化常见故障及纠正方法(见表 9—2—5)

表 9—2—5 高、中温磷化常见故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因及纠正方法
磷化膜结晶粗而多孔	(1) 游离酸太高； (2) 硝酸根不足； (3) Fe^{2+} 含量过高或过低，过低浸铁，过高 H_2O_2 用除去； (4) 零件表面过腐蚀
磷化膜不易生成	(1) 零件表面有冷加工存在的硬化层，用喷砂或强酸浸蚀除去； (2) 磷化液中杂质如 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 超标，更换部分磷化液； (3) 总酸度低(P_2O_5 低)补加磷酸一代盐； (4) 调整表调剂或选用好的表调剂
膜薄，无明显结晶	(1) 总酸度过高，适当稀释； (2) 零件表面有硬化层，喷砂或酸浸蚀，加强表调工序； (3) 亚铁含量过低，加马日夫盐； (4) 温度低，时间短

故障现象	可能产生的原因及纠正方法
磷化膜耐蚀性差,易生锈	(1) 磷化晶粒过粗或细而多孔,调整酸比; (2) 游离酸含量过高,用碳酸钠液中和; (3) 基体材料过腐蚀; (4) 磷酸盐含量不足; (5) 硝酸盐不足
磷化膜不均匀,发花	(1) 除油不净; (2) 磷化温度偏低; (3) 氧化促进剂过高,表面局部被钝化,提高游离酸度
冷挤压后磷化膜产生条纹脱落	(1) 皂化液中有杂质,需更换; (2) 皂化前零件表面有杂质或其白灰沉积物
磷化膜发红,抗蚀能力下降	(1) 酸浸蚀中有铁渣附在表面,加强清洗; (2) 磷化液中铜离子多,用铁屑置换除去
磷化膜上有白色附着物	(1) 磷化槽底部泥渣被搅动泛起,捞去部分沉渣; (2) 磷化后清洗不净; (3) 溶液中存在钙盐或硫酸根过高; (4) 硝酸根不足,补加硝酸盐

(七)磷化后处理

磷化后可根据零件的用途进行后处理,以提高磷化膜的抗蚀性能。磷化后处理工艺规范,列于表 9—2—6。

表 9—2—6 磷化后处理工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	配方	1	2	3	4	5
重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇)		60 ~ 80	50 ~ 80			
铬酐(Cr ₂ O ₃)				1 ~ 3		
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)		4 ~ 6				
肥皂					30 ~ 35	
锭子油或防锈油						100%
温度/℃		80 ~ 85	70 ~ 80	70 ~ 90	80 ~ 90	105 ~ 110
时间/min		5 ~ 10	8 ~ 12	3 ~ 5	3 ~ 5	5 ~ 10
注:配方 1,2,3 用于钝化;配方 4 用于皂化;配方 5 涂油,零件先充分干燥,再在热油中浸 5min ~ 10min,使磷化孔隙充分填充。若采用脱水防锈油亦可不干燥涂油,可在常温下进行						

第三节常(低)温磷化

一、常(低)温磷化的工艺特点

常温磷化是指不加热,在自然室温条件下的磷化,通常 10℃~35℃。而低温磷化指温度为 35℃~45℃下的磷化。常(低)温磷化绝大部分以轻铁系磷化、锌系磷化为主。也有在锌系磷化液中加入 Mn、Ca、Ni 等改性者,习惯上仍称为锌系磷化。

常(低)温磷化是当今研究最活跃,技术进步最快、应用面最广、也是最具保密性的磷化技术。它已完全商品化,市售的这类磷化液品牌众多,都以 10 倍~40 倍的浓缩液形式销售,使用者按其要求冲稀若干倍,加入专用促进剂即可用于生产,故而使用十分方便。

常(低)温磷化液配方设计及一般性能,列于表 9—2—7。

表 9—2—7 常(低)温磷化液配方设计及一般性能

项目 \ 磷化体系	轻 铁 系	锌 系
基础配方组成	Na^+ 、 NH_4^+ 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4	Zn^{2+} 、 H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 H_3PO_4
添加物	Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 多羟基羧酸、多聚磷酸盐、含氟化合物等	Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 多羟基羧酸、多聚磷酸盐、含氟化合物等
促进剂	钼酸盐、 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等	NO_3^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 有机硝基化合物等
槽液参数	总酸度 10~20(点) 游离酸 0.5~5(点) pH 值 2~3.5 酸比 5~20	总酸度 15~30(点) 游离酸 0.5~1.5(点) 酸比 25~50
一般工艺流程	除油→除锈→水洗→磷化 └─水洗干燥 └─不水洗自然晾干	除油除锈→水洗→表面调整→磷化→水洗→干燥
磷化膜外观	红、蓝紫、黄彩色或灰暗彩色	银灰至灰色
膜重	$<1.0\text{g}/\text{m}^2$	$1\text{g}/\text{m}^2 \sim 2.5\text{g}/\text{m}^2$
膜组成	磷酸铁盐,铁的氧化物	磷酸锌铁,磷酸锌
与涂料配套性	与粉末涂装配套最佳,与阴极电泳配套好,不适合与硝基或过氯乙烯底漆配套	与大多数涂料(电泳涂装除外)配套性均好

轻铁系磷化膜呈彩虹色或灰暗的彩虹色外观,纯用钼酸盐促进剂者得蓝紫彩虹膜;纯用 NO_3^- 或 ClO_3^- 作促进剂者得灰暗色膜;用钼酸盐和 NO_3^- 、 ClO_3^- 混合促进剂者得彩虹灰色相混的复合色膜。轻铁磷化膜很薄,膜重小于 $1\text{g}/\text{m}^2$ 。它与油漆配套的一个显著特点是使油漆的抗弯曲、抗冲击性能特别好。这种磷化液有些独特优点:(1)不需要表面调整,对基材适用性强;(2)磷化沉渣少;(3)磷化工艺范围宽,管理容易。但耐盐雾性能差。主要用于与粉末涂装、阴极电泳配套。

脱脂-磷化“二合一”轻铁系喷淋磷化的槽液基本成分与常规轻铁系相同,只是加入一些表面活性剂和消泡剂,起脱脂和消泡作用,对于有油脂而无锈的零件,可以一次完成脱脂磷化工艺。

锌系常(低)温磷化是应用十分广泛的磷化工艺,特别是在家用电器方面完全占统治地位,在汽车、摩托车和自行车行业也占有相当大的比重。常(低)温磷化工艺必须进行表面调整和加入强有力的促进剂,这是缺一不可的,由它们提高低温磷化反应的推动力。

表面调整剂一般采用胶态磷酸钛。它的均匀吸附改善零件表面状态,变成了易于磷化的均匀表面;其次钛胶粒可成为磷化结晶的活性点,成了初期磷化结晶的核心。经表面调整的零件在 30°C 下喷淋只需 $1.5\text{min} \sim 2\text{min}$,浸渍磷化只需 $4\text{min} \sim 5\text{min}$ 即可形成厚 $1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 膜重 $1.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的细密磷化膜。这种磷化膜与各种涂料都具有很好的配套性。

常(低)温磷化促进剂体系及性能,如表 9—2—8 所列。

表 9—2—8 常(低)温磷化促进剂体系及性能

促进剂体系 比较项目	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-/\text{ClO}_3^-/\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-/\text{ClO}_3^-$	$\text{NO}_3^-/\text{有机硝基化合物}$
槽中泥渣	一般	多	多	较少
槽液颜色	无色—微蓝	无色—微蓝	无色	深柠檬色
槽液补加	经常补加	经常补加	定期补加	定期补加
槽液管理	简单方便	简单方便	一般	一般
磷化成膜速度	快	快	较慢	较快

含亚硝酸盐的体系因 NO_2^- 易分解，每班要测气体点及时补加，喷淋时有 NO_2 气体溢出，污染环境； ClO_3^- 的加入使泥渣增多， Cl^- 的积累将污染磷化液； $\text{NO}_3^-/\text{有机硝基化合物}$ 槽液管理较难，但溶液很稳定，泥渣较少。

二、常(低)温磷化工艺

(一) 常(低)温锌系磷化工艺规范(见表 9—2—9)和常(低)温铁系磷化工艺规范(见表 9—2—10)

表 9—2—9 常(低)温锌系磷化工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	配方	1	2	3	4	5	6	7
磷酸二氢锌[$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$]		60 ~ 70	50 ~ 70					
硝酸锌[$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]		60 ~ 80	80 ~ 100					
氟化钠(NaF)		3 ~ 4.5						
氧化锌(ZnO)		4 ~ 8						
亚硝酸钠(NaNO_2)			0.2 ~ 1					
DP-532				50mL/L				
DP-54				7				

含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	配方	1	2	3	4	5	6	7
PZ-91 常温快速磷化 A 组分 B 组分					100mL/L 5mL/L			
GPL-1						100mL/L		
GCM-1						8		
PB-3100M							35	
AC 促进剂							0.5~1	
PL-1 低温快速磷化 A 组分 B 组分								100mL/L 10mL/L
游离酸/点		3~4	4~6	1~1.8	3~4	0.5~1	0.7~0.9	0.8~1.5
总酸度/点		70~90	75~95	28~34	35~40	25~35	16~25	22~28
气体/点							1.5~5	
温度/℃		25~30	20~35	>20	常温	20~30	常温~45	35~45
时间/min		30~40	20~40	3~5	5~12	5~8	3~5	3~5
注:配方 3 广州电器科学研究院金属防护研究所;PZ-91 武汉材料保护研究所;GPL-1 湖南大学;PB-3100M 中日合资广州帕卡瀚精有限公司;配方 3,4,5,6,7 可用于浸渍和喷淋,用于喷淋,浓度还可稀一些,时间为 1.5min~2.5min								

表 9—2—10 常(低)温铁系磷化工艺规范

含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	配方	1	2	3	4	含量 /g · L ⁻¹ 工艺规范	配方	1	2	3	4
磷酸二氢锌 [Zn(H ₂ PO ₄)]	10					GP-5				100mL/L	
						PI577					50mL/L
磷酸 H ₃ PO ₄ (85%)	10					游离酸/点		3~5		5~7	
草酸钠 (Na ₂ C ₂ O ₄)	4					总酸度/点		10~20		15~20	
草酸 (H ₂ C ₂ O ₄)	5					pH 值				2.0~2.5	2.5~3.5
氯酸钠 (NaClO ₃)	5					温度/℃		>20	5~40	10~35	15~40
BH-64			50mL/L			时间/min		>5	2~15	5~15	6~25
注: BH-64 广州市二轻研究所; GP-5 湖南大学; PI577 武汉材料保护研究所											

(二) 溶液的配制(以表 5—2—9 配方 1 为例)

在槽中放入总体积 2 / 3 的水, 将计算量的磷酸二氢锌、硝酸锌和氟化钠加入槽中, 充分搅拌溶解。用少量水将氧化锌调成糊状, 在搅拌下慢慢加入槽中, 务使氧化锌充分溶解, 最后稀至总体积搅匀即可, 加入 2dm² / L 的铁屑浸渍 24h 熟化, 也可加入适量的硝酸铁来达到熟化的目的, 经试用合格后即可生产。市售磷化剂按说明书配制和调整。

(三) 常(低)温磷化技术管理

(1)除油除锈一定要彻底。前处理不良往往是磷化不上或磷化不全或磷化膜发花(局部有油膜)的主要原因。除油最好用低碱型的;除锈不可用若丁作缓蚀剂。

(2)常(低)温磷化表面调整是必不可少的工序,以胶态磷酸钛表调剂最好,浓度为 $1\text{g/L} \sim 3\text{g/L}$, $\text{pH}=8\sim 9$,溶液要呈乳白混浊态,表调时间 $>30\text{s}$ 。如果表调液变成透明状则失效。表调液应常调整勤更换。

(3) Zn^{2+} 、 PO_4^{3-} 和促进剂是为常温磷化提供内动力的关键因素, Zn^{2+} $1.5\text{g/L} \sim 5\text{g/L}$ 、 PO_4^{3-} $15\text{g/L} \sim 25\text{g/L}$ 之间变化,喷淋偏低,浸渍磷化偏高。如果用于阴极电泳则 Zn^{2+} 应控制在 2g/L 以下,并加入少量 Ni 、 Mn 等以提高 P 比值和膜层的耐碱性。当总酸和游离酸正常时,磷化速度慢往往是促进剂不足。但促进剂过量在低酸、低温下最容易导致钢铁钝化,磷化不全,取出干燥后见到蓝彩色膜,这时略提高游离酸度即能正常工作。

(4)要正确认识和掌握游离酸、酸比、 pH 值和温度的相互关系。游离酸度高则磷化慢,甚至不上膜;游离酸低又易造成钢铁的钝化,零件上有彩色膜,磷化膜不连续或无膜。

酸比值与温度和 pH 值要相互协调。随温度升高,酸比值要降低, pH 值要小些;温度低时则相反,酸比值和 pH 值都要大些。浸渍磷化比喷淋磷化的总酸度、游离酸度高些,酸比值小些。它们的相互关系,列于表 9—2—11。

表 9—2—11 总酸、游酸、温度、酸比、 pH 值相互关系

磷化方式	总酸度/点	温度/ $^{\circ}\text{C}$	游离酸/点	酸比(总酸/游酸)	pH 值
浸渍磷化	25 ~ 30	20 以下	0.5	>50	3.5 以上
		25 ~ 30	0.5 ~ 1	30 ~ 40	3.1 ~ 3.4
		30 以上	1 ~ 2.5	10 ~ 30	2.5 ~ 3.0
喷淋磷化	15 ~ 20	30 ~ 40	0.1 ~ 1.0	20 ~ 80	3.0 ~ 3.9

在实际操作中掌握了上述关系,磷化处理就很顺利。

(5)常(低)温磷化虽可在 $10^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ 下使用。但温度太低磷化时间长、药品消耗大、磷化质量下降,因此很不合算,最好在 $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 下使用,以 $25^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 最佳。

(6)轻铁系磷化虽比锌系膜容易掌握,但需掌握膜外观与耐蚀性的关系,通常蓝色或蓝紫色膜较薄而疏松,耐蚀性差,以金黄带彩膜耐蚀性最好。其膜外观和质量同样与温度有关,温度 $<15^{\circ}\text{C}$,处理时间要 $15\text{min} \sim 25\text{min}$; $20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$,大于 10min ; $25^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$,为 $7\text{min} \sim 8\text{min}$; 35°C 以上时,为 $4\text{min} \sim 5\text{min}$ 。铁系磷化 pH 值 2.5 左右最好, pH 值 >3.2 要加浓缩液或磷酸降低。

(四)常(低)温磷化常见故障及纠正方法(见表 9—2—12)

表 9—2—12 常(低)温磷化常见故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因及纠正方法	故障现象	可能产生的原因及纠正方法
磷化不上	(1) 油和锈未除净,表面不亲水; (2) 表调液失效或未表调,检查表调液; (3) 游离酸太高,加组合促进剂降之; (4) 游离酸太低,表面有彩色钝化膜,加浓缩液适当提高; (5) 促进剂太多,钢被钝化,加浓缩液提高游离酸; (6) 温度低而磷化时间短; (7) 冷加工件表面有硬化层,强酸浸蚀除去硬化层	磷化膜不完整,发花,色泽不均	(1) 除油不净,局部残留油膜; (2) 锈或氧化皮未除净; (3) 温度低,pH 值高; (4) 表面局部钝化,略升高游离酸度
		氧化膜薄结晶不致密	(1) 总酸度低,加浓缩液提高; (2) 钢表面有硬化层,强酸浸蚀除去; (3) Fe^{2+} 含量低,加铁屑熟化; (4) 温度低而磷化时间短
		磷化膜结晶粗	(1) 促进剂太少,加组合促进剂; (2) 游离酸太高,用碳酸钠降低; (3) 钢表面过腐蚀; (4) 表调剂效果降低,加表调剂
磷化速度慢	(1) 总酸低或酸比失调,分析调整; (2) 游离酸高而温度低,加组合促进剂降之; (3) 促进剂不足,加组合促进剂; (4) 表调剂性能降低,补加表调剂	磷化膜上白粉	(1) 磷化工件搅动了沉渣附着在工件上,应过滤磷化沉渣; (2) 前处理和磷化后水洗不干净; (3) 总酸度高或酸比值大,适当冲稀

第四节其他磷化方法

一、“四合一”磷化法

所谓“四合一”磷化,就是除油、除锈、磷化和钝化四个主要工序综合在一个槽中完成。采用这种工艺可简化工序,减少设备和作业面积,缩短工时、提高劳动生产效率,对于大型机器和管道可进行刷涂,使用方便。“四合一”磷化膜大都是纯铁盐型的,故乌黑亮泽、结晶致密,膜重 $4\text{g}/\text{m}^2 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$,可作为要求不高的制品涂装打底。

“四合一”磷化与原老工艺有着本质的不同。它由磷酸、促进剂、成膜剂、络合剂和表面活性剂组成,酸度很高,因而可除重油和重锈。磷化后不水洗靠残留液继续作用成膜。这种“四合一”溶液不含重金属锌和硝酸盐、亚硝酸盐,对环境污染较小。

(一)“四合一”磷化基本原理

带油和锈的零件与“四合一”处理剂接触首先发生乳化除油,靠表面活性剂的润湿、扩散、渗透、乳化作用降低油膜的表面张力,与此同时渗透于油膜下的磷化液与锈作用,也加速油膜的剥离,脱离钢件的油珠被表面活性剂乳化,防止其重新聚结成膜。高酸度浸蚀溶解钢上的锈和氧化皮同时生成磷酸二氢铁。当油锈除净后取出零件暴露于空气中,不经水洗,溶液与铁基继续作用,酸度降低,铁的一代磷酸盐和残留的成膜剂起水解沉积,钝化剂填充于孔隙中,即形成一层致密的磷化膜。

(二)“四合一”磷化工艺规范(见表 9—2—13)

(三)“四合一”磷化注意事项

(I)对于一般含油、锈零件浸渍至锈脱去为止;对于重油蜡需先用棉纱擦去再浸渍;对油多锈重和氧化皮者要加热 40°C 左右使用;对于大件或管道要铲除表面的浮锈,刷涂时要反复进行至露出金属基体,刷涂效果比浸泡好。

表 9—2—13 “四合一”磷化工艺规范

