



中华人民共和国国家标准

GB/T 11376—2020
代替 GB/T 11376—1997

金属及其他无机覆盖层 金属的磷化膜

Metallic and other inorganic coatings—
Phosphate conversion coating of metals

(ISO 9717:2017, MOD)

2020-06-02 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 需方应向供方提供的信息	1
5 磷化膜的类型及标记	2
5.1 磷化膜的类型	2
5.2 磷化膜的标记	2
6 磷化膜	3
6.1 外观	3
6.2 磷化膜的单位面积质量	3
6.3 后处理	3
6.4 磷化膜的厚度	3
7 热处理	4
附录 A(资料性附录) 一般信息	5
附录 B(资料性附录) 磷化膜的鉴定	8
附录 C(规范性附录) 磷化膜耐中性盐雾性的测定	10
参考文献	12

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 11376—1997《金属的磷酸盐转化膜》。本标准与 GB/T 11376—1997 相比,主要技术变化如下:

- 修改了“规范性引用文件”(见第 2 章,1997 年版的第 2 章);
- 增加了“术语和定义”(见第 3 章);
- 修改了“需方应向供方提供的信息”(见第 4 章,1997 年版的第 3 章);
- 修改了“磷化膜的类型及标记”(见第 5 章,1997 年版的第 4 章);
- 修改了“磷化膜”(见第 6 章,1997 年版的第 6 章);
- 修改了附录;
- 增加了“参考文献”。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 9717:2017《金属及其他无机覆盖层 金属的磷酸盐转化膜》。

本标准与 ISO 9717:2017 的技术性差异及其原因如下:

——关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下:

- 用等同采用国际标准的 GB/T 3138 代替 ISO 2080(见第 3 章);
- 用等同采用国际标准的 GB/T 4955 代替 ISO 2177(见 6.4);
- 用等同采用国际标准的 GB/T 4956 代替 ISO 2178(见 6.4);
- 用修改采用国际标准的 GB/T 9792 代替 ISO 3892(见 6.2);
- 用等同采用国际标准的 GB/T 10125 代替 ISO 9227(见 6.3);
- 用等同采用国际标准的 GB/T 12609 代替 ISO 4519(见第 4 章);
- 用等同采用国际标准的 GB/T 16921 代替 ISO 3497(见 6.4)。

本标准做了下列编辑性修改:

——按标准正文中提及的先后顺序,调整了附录 A、附录 B、附录 C 的编号。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会(SAC/TC 57)归口。

本标准起草单位:武汉材料保护研究所有限公司、武汉材保表面新材料有限公司、肇庆学院、合兴汽车电子股份有限公司、温州瑞明工业股份有限公司、佛山科富科技有限公司。

本标准主要起草人:李新立、钟萍、苏会、易娟、吴小松、曾欢、袁兴、夏敬忠、许朝玉、谭伍永、林娟、周槩、何德道、李妮、路洋。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 11376—1989、GB/T 11376—1997。

引 言

磷化膜应用于黑色金属、铝、锌、镉及其合金上(包括镀锌钢板、镀锌合金钢板),既可当作最终精饰层,也可作为其他覆盖层的中间层,其作用在于:

- 增强耐蚀性;
- 提高基体与涂层或其他有机精饰层间的附着力;
- 改善材料的冷加工性能,如拉丝、拉管、挤压等;
- 改进表面摩擦性能,以促进其滑动。

利用以磷酸二氢盐为主要成分的溶液进行处理可获得磷化膜,磷化膜主要应用于黑色金属和锌。下列因素会影响磷化膜的单位面积质量和表观密度:

- 工件的材质及表面状态;
- 早期的机械和化学处理方式等;
- 所采用的磷化工艺。

所有的磷化膜或多或少都有孔隙,但是采用后续封闭工艺基本能予以封闭。

金属及其他无机覆盖层 金属的磷化膜

警示——本标准要求使用的一些物质和工艺,若不采取合适的措施,会对健康产生危害。本标准没有讨论使用过程中涉及的任何健康危害、安全或环境的事项。本标准的制定者、购买者和/或使用者的责任建立合适可行的健康、安全和环境条例,并采取适当措施。

1 范围

本标准规定了确定磷化膜要求的方法。

本标准适用于黑色金属、铝、锌、镉及其合金(见附录 A)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3138 金属及其他无机覆盖层 表面处理 术语(GB/T 3138—2015,ISO 2080:2008,IDT)

GB/T 4955 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法(GB/T 4955—2005,ISO 2177:2003,IDT)

GB/T 4956 磁性基体上非磁性覆盖层 覆盖层厚度测量 磁性法(GB/T 4956—2003,ISO 2178:1982,IDT)

GB/T 9792 金属材料上的转化膜 单位面积膜质量的测定 重量法(GB/T 9792—2003,ISO 3892:2000,MOD)

GB/T 10125 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验(GB/T 10125—2012,ISO 9227:2006,IDT)

GB/T 12609 电沉积金属覆盖层和相关精饰 计数检验抽样程序(GB/T 12609—2005,ISO 4519:1980,IDT)

GB/T 16921 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 X射线光谱法(GB/T 16921—2005,ISO 3497:2000,IDT)

ISO 27830 金属及其他无机覆盖层 规范化指南(Metallic and other inorganic coatings—Requirements for the designation of metallic and inorganic coatings)

3 术语和定义

GB/T 3138 界定的术语和定义适用于本文件。

ISO 和 IEC 维护的用于标准化的术语数据库地址如下:

——IEC 电子开放平台:<http://www.electropedia.org/>;

——ISO 在线浏览平台:<http://www.iso.org/obp>。

4 需方应向供方提供的信息

需方应提供下列信息:

- a) 按本标准规定对磷化膜的描述(见 5.2)。
- b) 对于抗拉强度不小于 1 000 MPa 的钢铁制件,或者局部存在表面硬化、冷成型或焊缝的工件,消除氢脆是非常重要的,磷化应在消除氢脆后进行;供需双方协商使氢脆风险最小的技术措施,任何热处理都不能保证完全消除氢脆,供方应说明所采用的热处理工艺。
- c) 选用的抽样程序、所要求的合格质量水平或其他任何不同于 GB/T 12609 的要求和试验。
- d) 表面处理或磷化。
- e) 表面外观。
- f) 耐蚀性。
- g) 影响磷化膜成膜性和/或外观的基体金属的性质、外观和状态。
- h) 适用时,根据用户要求使氢脆风险最小的技术措施。

5 磷化膜的类型及标记

5.1 磷化膜的类型

磷化膜的类型见表 1。

表 1 磷化膜的类型

检出的元素	磷化膜的类型及符号
Fe(Ⅱ)	Fe ₂ P
Mn	Mn ₂ P
Zn(无 Ca)	Zn ₂ P
Zn 和 Ca	ZnCa ₂ P

还有加入铁和/或镍和/或锰形成的改进锌系磷化膜,改进金属通常以复盐的形式存在,如 $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$,其中 Me 代表铁(Ⅱ)、镍或锰。锌是改进锌系磷化膜的主要金属元素,为避免产生混乱没有分开标记这类膜。注意:基体材料中的金属会参与成膜。

磷化膜的类型及特性参见附录 A,磷化膜的鉴定方法参见附录 B。

5.2 磷化膜的标记

磷化膜的标记由下列信息组成:

- a) 本标准编号“GB/T 11376”和“磷化膜”。
- b) 连字符“-”。
- c) 基体材料的标记,用基体材料的化学符号(或主要合金元素的化学符号)。
- d) 斜线“/”。
- e) 磷化膜的类型符号。
- f) 斜线“/”。
- g) 表示磷化膜用途的符号:
 - 1) e——电绝缘;
 - 2) g——减少摩擦(促进滑动);
 - 3) r——提高附着力和/或增强耐蚀性;
 - 4) z——促进冷成型。
- h) 斜线“/”。

i) 表示单位面积上磷化膜层的质量,单位: g/m^2 ,误差: $\pm 30\%$ 。

若磷化膜进行了后处理,标记中应加入下列信息:

j) 斜线“/”。

k) 表示磷化膜后处理的符号(见表 2)。

如有必要,按以下原则进行附加信息的标记:

斜线“/”用于分隔标记中的数据字段。双分隔符或多条斜线表示此过程中的一个步骤不需要或已被删除(见 ISO 27830)。

6 磷化膜

6.1 外观

锌系磷化膜、锌钙系磷化膜和锰系磷化膜应均匀覆盖在金属表面,无白色残渣、无腐蚀产物或指纹。

注:基体材料表面的差异或磷化过程中与挂具接触的挂点周围,外观轻微的变化是常见的,这不能成为拒收的理由。

6.2 磷化膜的单位面积质量

磷化膜的单位面积质量按 GB/T 9792 中的规定进行测量。

6.3 后处理

恰当的后处理能提高磷化膜的耐蚀性,磷化膜后处理的符号见表 2。

表 2 磷化膜后处理的符号

符号	磷化膜后处理类型
T1	涂清漆或有机涂料、无机或非成膜有机密封剂
T2	涂无机或有机封闭剂
T3	涂染色剂
T4	涂油、脂或其他润滑剂
T5	涂蜡
T6	涂肥皂

按需方规定的腐蚀试验检测经后处理的工件的耐蚀性。若未指定试验方法,应按 GB/T 10125 所述的中性盐雾试验(NSS)和附录 C 进行试验。合同双方通过协商确定盐雾试验周期。应达到需方规定的首次出现腐蚀产物的最短试验周期。

用在黑色金属上的锌系磷化膜 Znph,功能为增强耐蚀性,单位面积质量为 $3 \text{ g}/\text{m}^2 \pm 0.9 \text{ g}/\text{m}^2$,先后经封闭剂(T2)和涂料(T1)后处理,其标记如下:

磷化膜 GB/T 11376-Fe/Znph/r/3/T2/T1

6.4 磷化膜的厚度

磷化膜的厚度可采用如下方法测量:

——溶解法,按 GB/T 4955 中的规定测量;

——磁感应法,按 GB/T 4956 中的规定测量;

——X 射线法,按 GB/T 16921 中的规定测量。

7 热处理

热处理温度超过 120 °C 时会破坏磷化膜,不推荐磷化后进行热处理。

库七七 www.kqgw.com 提供

附录 A

(资料性附录)

一般信息

A.1 概述

利用主要成分如表 A.1 所列的溶液进行处理可获得磷化膜,通常用于处理黑色金属、铝、锌和镉。下列因素会影响磷化膜的单位面积质量和表观密度。

- a) 工件的材质及表面性质;
- b) 机械和化学预处理方式;
- c) 所采用的磷化工艺。

磷化膜或多或少都有孔隙,但是采用适当的后处理能予以封闭。

表 A.1 磷化膜的类型及特性

磷化液的主要成分	磷化膜的类型	磷化膜的符号	磷化膜的外观	磷化膜的单位面积质量 g/m ²			
				铁材料	铝	锌	镉
Zn(H ₂ PO ₄) ₂	锌系磷化膜	Znph	浅灰至深灰色	1~30	0.3~10	1~20	
Zn(H ₂ PO ₄) ₂ Ca(H ₂ PO ₄) ₂	锌钙系磷化膜	ZnCaph	浅灰至深灰色	1~30	—	1~10	—
Mn(H ₂ PO ₄) ₂	锰系磷化膜	Mnph	深灰至黑色	1~30	—	—	—
Me(I)H ₂ PO ₄ ^a	被处理金属的磷化膜(如果是铁材料还有铁的氧化物)	Feph	膜层质量 0.1 g/m ² ~ 1 g/m ² 的:非晶态彩虹色膜,例如浅黄至浅蓝灰色; 膜层质量超过 1 g/m ² 的:呈灰色	0.2~1.5	<0.5	0.2~2	—
^a Me(I)表示碱金属阳离子或 NH ₄ ⁺ 。							

A.2 预处理和磷化

采用合适的预处理方法除去工件表面上的垢、油、脂和腐蚀产物。

磷化处理一般是将工件浸入磷化槽中或以多种方式将磷化液喷淋或涂刷在工件上完成的,如有必要,可以采用循环磷化液。处理带材时,可用卷轴输送通过磷化槽。

A.3 磷化膜的应用

A.3.1 促进冷成型

锌系磷化膜是促进冷成型用途的首选。针对不同冷成型用途所建议的磷化膜单位面积质量见表 A.2。

采用恰当的润滑剂可提高变形速率。

表 A.2 促进冷成型的锌系磷化膜单位面积质量

用途	磷化膜的单位面积质量 g/m ²
钢丝拉拔	5~15
焊接钢管的拉拔	3~10
精密钢管的拉拔	2~10
冷锻和冷挤压	5~20
无壁厚变化的深挤压	2~5
有壁厚变化的深挤压	5~15

A.3.2 促进滑动

锰系磷化膜通常是促进滑动用途的首选。针对不同促进滑动用途所建议的磷化膜单位面积质量见表 A.3。

注意以下几点：

- 锰系磷化膜通常是促进滑动用途的首选,但其他类型的磷化膜,特别是在磷化膜的单位面积质量要求较低时,锌系磷化膜也可用于促进滑动。根据工件在最终使用环境下的受力情况,选择磷化膜的类型。
- 工件尺寸配合公差的要求。
- 应用中一般与适当的润滑剂联合使用。

表 A.3 促进滑动的锰系磷化膜单位面积质量

用途	磷化膜的单位面积质量 g/m ²	要点
具有小配合间隙的零件,如冰箱压缩机活塞	2~5	磷化膜主要含磷酸锰盐
具有大间隙的零件,如变速箱齿轮	5~20	磷化膜主要含磷酸锰铁盐(槽中含铁)

A.3.3 磷化膜在防腐蚀方面的应用

磷化膜在防腐蚀方面的应用见表 A.4。

表 A.4 磷化膜在防腐蚀方面的应用

基体金属	磷化膜		后处理	典型应用和实例
	磷化膜的类型	磷化膜单位面积质量 g/m ²		
黑色金属	Znph Mnph Feph	>5,优选>10	磷化膜干燥后按要求涂防锈油或蜡	转运和/或储存中防护
	ZnCaph	>5		在干燥(无凝露)环境中防护; 在有遮盖条件的户外临时防护

表 A.4 (续)

基体金属	磷化膜		后处理	典型应用和实例
	磷化膜的类型	磷化膜单位面积质量 g/m ²		
黑色金属 锌 铝 镉	Znph ZnCaph	1~10	色漆、清漆和有关涂料	汽车车身,冰箱和洗衣机外壳
锌	Znph	1.5~4.5		涂有机涂料后,有变形加工特别是弯曲的汽车车身、板材和带材
黑色金属	Feph Znph	0.2~1.5 1.5~4.5	无	在干燥(无凝露)环境中临时防护; 机器零件在厂房内短期存放(<24 h)

附 录 B
(资料性附录)
磷化膜的鉴定

B.1 概述

本附录叙述了鉴定磷化膜类型的方法,这些方法适用于含磷、铁、锰、锌和钙的膜,不适用于含铁或锌的基体金属的检测。

B.2 方法 1

B.2.1 原理

用氢氧化钠溶液处理除去试件的磷化膜;用适当的仪器和技术,例如原子吸收光谱仪分析溶液中含有的元素。

B.2.2 试剂

在分析过程中应采用分析纯试剂和去离子水(或相当纯度的水)。

B.2.2.1 氢氧化钠溶液,50 g/L。

B.2.3 仪器

采用一般实验室以及任何适宜的仪器。适当配备能测定磷、锰、锌和钙等的设备,例如测定金属用的原子吸收光谱仪。

B.2.4 试片

试片的磷化膜的总面积约 100 cm²。

B.2.5 规程

将 B.2.4 规定尺寸的试片浸入 100 mL 氢氧化钠溶液(B.2.2.1)中,保持温度 80 ℃~90 ℃,直到膜层褪去或至少出现明显腐蚀。必要时,可用橡皮擦去膜层,用适当的分析仪器(B.2.3),测定溶液中的磷、锰、锌和钙等元素。

B.3 方法 2

本方法替代方法 1(见 B.2),用装有能量散射光谱附件的扫描电子显微镜(EDS)直接检测膜中金属元素。

B.4 结果分析

根据检出的元素,利用表 B.1 确定磷化膜的类型。

表 B.1 磷化膜类型的鉴定

检出的元素	磷化膜的类型
磷	磷酸盐
锰	Mnph
锌(无钙)	Znph
锌和钙	ZnCaph

如果是钢铁基体材料,磷化膜中又不含锰或锌,则说明此膜几乎可以确定是由铁(Ⅱ)的磷酸盐所组成(Feph)。

注:可通过以下方法推测磷化膜是否存在:

- a) 用细钢丝棉摩擦处理过的表面,呈现金属光泽的表示没有磷化膜,否则就表示有磷化膜;
- b) 用钝刀子刮一下表面,可见白色刮痕的表示有磷化膜,否则就表示没有磷化膜;
- c) 用尖刀刮一个小的区域,有磷化膜的表面会产生浅灰色粉末。

方法 b)和 c)不一定能给出非常明确的指示。

附 录 C
(规范性附录)
磷化膜耐中性盐雾性的测定

C.1 耐蚀性的测定

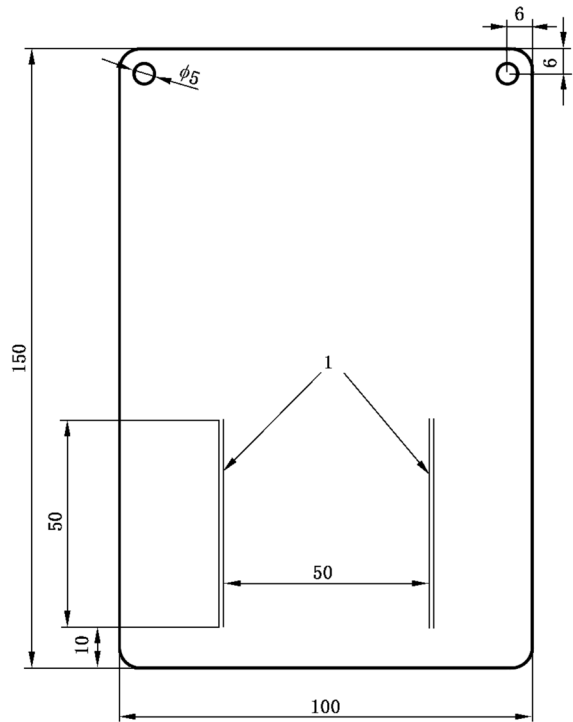
按照 GB/T 10125 中的规定进行中性盐雾试验(NSS)。必要时,合同双方亦可协商采用其他测试方法。试验时,应采用工件进行。

若试验不能用工件进行,可以用特定的试板代替。如果试验中采用试板代替工件,则试板与工件应有相同的性质、表面状态、材料和冶金状态,试板与工件同时进行磷化和/或后处理。试板或工件也可用于涂层体系的试验。

盐雾试验提供了评价磷化膜的连续性和质量的方法。

试板尺寸约 150 mm×100 mm(见图 C.1)。在其中一短边的两角,距离试板两边各 6 mm 处为圆心分别钻一个直径为 5 mm 的小孔,以确保测试过程中试板垂直悬挂。所有切割的边和角要轻轻地磨圆磨平。

单位为毫米



说明:
1——划痕。

图 C.1 试板

C.2 未经后处理或无有机涂层的磷化膜耐中性盐雾性的测定

中性盐雾试验提供了评价磷化膜的连续性和质量的方法。用户或需方应明确规定试验周期。

C.3 经防腐蚀介质后处理的磷化膜耐中性盐雾性的测定

C.3.1 原理

用适当的防腐蚀介质(例如:防锈油),在给定条件下处理磷化试样,再用处理后的磷化试样进行中性盐雾试验(见 GB/T 10125),该试验既可用于评估由磷化膜和防锈油、脂或蜡组成的涂层体系,也可用于不同磷化膜涂同一种防腐蚀介质后进行对比试验。

C.3.2 后处理

C.3.2.1 评价涂层体系试验的后处理

按产品操作规程将磷化工件或试样小心浸入防腐蚀介质中,保证在磷化表面形成无气泡、连续的液态膜、半固态膜或蜡膜。

盐雾试验前,经处理后的试样应在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不超过 65%、尽量无灰尘、不通风的条件下,至少悬挂 24 h,以除去多余的防腐蚀介质,并使溶剂挥发掉。

C.3.2.2 对比试验的后处理

将经过干燥处理($100\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,然后自然冷却到室温)的磷化试样,挂在塑料挂钩或涂敷塑料的钢铁挂钩上,垂直浸入后处理槽中。工艺条件为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,浸泡 1 min。在浸泡过程中,轻轻地在槽中摆动试样。然后在 30 s 内将试样缓慢地从槽中吊起,以避免产生不连续膜或气泡。

盐雾试验前,处理后的试样应在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不超过 65%、尽量无灰尘、不通风的条件下,至少悬挂 24 h。

C.3.3 盐雾试验

用经后处理的工件或试样(见 C.3.2)进行中性盐雾试验(见 GB/T 10125)。

试验用于测定涂层体系首次出现腐蚀产物的试验周期。

按预定的时间间隔取出试样并目测腐蚀产物。在检查工件或试样前,是否去除后处理膜层应经相关方协商决定。

对于具体的磷化膜,首次出现腐蚀产物的盐雾时间不同,这取决于后处理介质(防锈油、脂、蜡)的种类、成分和磷化膜的单位面积质量。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6461 金属基体上金属和其他无机覆盖层 经腐蚀试验后的试样和试件的评级 (GB/T 6461—2002, ISO 10289:1999, IDT)
 - [2] GB/T 26107 金属与其他无机覆盖层 镀覆和未镀覆金属的外螺纹和螺杆的残余氢脆试验斜楔法 (GB/T 26107—2010, ISO 10587:2000, IDT)
 - [3] ISO 4536 Metallic and non-organic coatings on metallic substrates—Saline droplets corrosion test (SD test)
 - [4] ISO 27830 Metallic and other inorganic coatings—Guidelines for specifying metallic and inorganic coatings
 - [5] ASTM E527 Standard practice for numbering metals and alloys in the Unified Numbering System (UNS). Available from ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvania, USA
 - [6] ASTM B117 Standard practice for operating salt spray(fog)—Apparatus
 - [7] Defence Standard 03-11 Phosphate treatment of iron and steel, UK Defence Standardization, Kentigern House, 65 Brown Street, Glasgow G2 8EX, Scotland
 - [8] RAY G.P. Thickness testing of electroplated and related coatings, 2nd edition, 1993, Electrochemical Publications Ltd, Isle of Man, ISBN 0 901150 27 4
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
金属及其他无机覆盖层
金属的磷化膜

GB/T 11376—2020

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2020年6月第一版

*

书号: 155066 · 1-65165

版权专有 侵权必究



GB/T 11376-2020