

中华人民共和国第六机械工业部

部 指 导 性 技 术 文 件

CB/Z 94-68

代替

89

黑色金属磷化技术条件

一、引 言

1. 本文件适用于黑色金属——船体钢板, 船舶附件以及各种机械零件的磷化处理。
2. 上述材料的零件经磷化处理后, 在零件表面生成一层完整的磷化膜, 该磷化膜作为油漆的底层可显著地提高漆膜与基金属的粘附力; 改善材料, 零件的防锈性能。如表面经浸油后可使零件进一步增强防锈性能。
3. 机械摩擦零件经磷化后, 可显著减小两摩擦偶之间的摩擦系数。
4. 磷化膜外观呈淡灰, 灰褐色(特殊合金材料)略带棕色; 在阳光下, 有肉眼可见的晶粒。
磷化膜的特性: 机械强度差, 不耐摩擦, 性脆而不允许受弯折。

二、磷 化 规 范

5. 磷化溶液的主要成分是玛日夫盐, 它是白色或微带红色的结晶粉末状固体, 配制磷化溶液时将玛日夫盐溶解于沸水内, 煮2小时, 然后冷却, 析出沉淀物即成。磷化溶液使用前, 必须预先加热, 使磷酸铁与磷酸锰水解。当零件浸入磷化溶液后, 溶液中铁离子增加并大量析出气体, 此时溶液中的磷酸根与金属离子形成不溶化合物沉积于零件表面上, 结晶成磷化膜。磷化规范定为下列数种:

(1) 普通碳素钢。

玛日夫盐	30~35克/升
总酸度	28~32(滴度)
游离酸	4~5(滴度)
$\frac{\text{总酸度}}{\text{游离酸度}}$	6~7
$\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$	10~18
温度(°C)	96~100
时间(分)	30~40

(直至零件周围的气泡停止析出)

(2) 铬、钼、锰、矽合金钢。

玛日夫盐	30~40克/升
总酸度	30~42(滴度)
游离酸	4~7(滴度)
温度(°C)	98~110
时间(分)	45~60

(直至零件周围气泡停止析出)

(3) 合金铸铁。

玛日夫盐	30~35克/升
总酸度	36~38(滴度)

第六机械工业部 发布
提出

1968年7月1日 批准
起草

游离酸	5~6(滴度)
温度(°C)	96~100
时间(分)	30~40
(直至零件周围气泡停止析出)	

(4) 快速磷化。

玛日夫盐	30~35克/升
硝酸锌	25~30克/升
总酸度	40~50(滴度)
游离酸	2.5~5.5(滴度)
Mn	≤4克/升
Fe	≥1.5克/升
Zn	~10克/升
温度(°C)	96~99
时间(分)	20~30

(5) 冷磷化。

玛日夫盐	30~35克/升
硝酸锌	60~80克/升
氧化锌	8~15克/升
硝酸钠	4~5克/升
磷酸	1克/升
总酸度	40~60(滴度)
游离酸	0.8~1.9(滴度)
PH	2.9~3.2
温度(°C)	18~32

(至零件周围气泡停止析出后, 还保持 20 分钟左右)

(6) 冷磷化。

玛日夫盐	64克/升
硝酸锌	80克/升
氟化钠	6克/升
氧化锌	8克/升
总酸度	70~72(滴度)
游离酸	28~30(滴度)
总酸度	~10
游离酸度	
温度(°C)	18~42
时间(分)	45~60

(7) 硝酸锌中温磷化。

玛日夫盐	60克/升
硝酸锌	60克/升
氧化锌	7克/升
氟化钠	3克/升
温度(°C)	70~73
时间(分)	40

注: ① 关于船用板材, 附件的磷化规范不作硬性规定, 上述数种规范各厂可根据不同产品技术要求, 加以选择, 分别对待。

三、主要技术条件

6. 钢铁零件磷化前的准备工序,一般根据零件本身要求和原始表面氧化皮锈蚀情况,按下列二个方案进行。

第一方案:

毛坯零件,无公差光洁度要求,表面有严重锈蚀氧化皮;零件本身厚度大于2毫米,则可进行喷丸清理,也允许于密封室或密封柜内进行喷砂,然后磷化。

第二方案:

化学清洗(包括磷化工艺步骤)

步骤:

- | | |
|--------------|-----------------|
| (1) 去封,化学脱脂; | (7) 磷化(按前任意配方); |
| (2) 热水清洗; | (8) 热水清洗; |
| (3) 冷水清洗; | (9) 干燥; |
| (4) 酸洗; | (10) 重铬酸盐处理; |
| (5) 冷水清洗; | (11) 检验; |
| (6) 中和浸肥皂液; | (12) 补充处理。 |

7. 化学脱脂规定。

氢氧化钠(NaOH)	80~120克/升
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	45~50克/升
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)	5~10克/升
温度(°C)	96~100
时间	直至油污完全除净

8. 酸洗规定。

工业硫酸(H ₂ SO ₄)	10~15%(容积比)
若 丁	1~1.5克/升
硫酸亚铁(FeSO ₄)	<150克/升
温度(°C)	18~65
时 间	直至锈斑氧化皮完全除净

或

工业硫酸(H ₂ SO ₄)	10%(容积比)
工业盐酸(HCl)	15%(容积比)
若 丁	1.5~3克/升
温度(°C)	18~40
时 间	直至锈斑氧化皮完全除净

注:② 有公差要求的精加工零件,尽可能不进行酸蚀,或用H₂SO₄3-5%酸液弱腐蚀代替之。

9. 中和、浸肥皂液规定。

碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	5%
肥 皂	5%
温度(°C)	70~75
时间(分)	2~15

注:③ 有公差要求的零件,冷水清洗完后用压缩空气干燥,然后用洁净的纱布蘸以航空滑油或甘油拭擦需磷化表面,以使零件表面有一层微薄的油膜(改善零件初始磷化膜的形成防止过度腐蚀)然后直接进行磷化。

10. 重铬酸盐处理规定。

重铬酸钠(Na ₂ Cr ₂ O ₇)	6~8%
温度(°C)	70~72

- 时间(秒) 15~30
11. 补充处理规定。
- 航空滑油, 或锭子油
- 温度(°C) 100~110
- 时间(分) 15~30
- 或
- 涂以一层保护干性油剂
- 干性油(亚麻仁油或梓油) 10%
- 汽油或松香水 90%

12. 磷化溶液的调整。

磷化溶液的酸度必须符合于工艺规范, 如溶液中酸度低, 则可用玛日夫盐、磷酸二氢锰来调正之。反之, 如果溶液中酸度过高, 则可用碳酸锰或氧化锌来调正之。调正工作可以在磷化槽内直接进行, 为此应把溶液加热到 80°C 左右。调正以后的溶液应先澄清一下, 然后再进行磷化。

13. 磷化溶液的分析按表 1 规定。

表 1

分 析 内 容	分 析 周 期	允 许 含 量 (克/升)	备 注
总 酸 度	每 班	与标准允许偏差10%	
游离酸度	每 班	与标准允许偏差10%	
Mn, Fe, Zn	每 周	$\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}} 10-13$	Mn<1克/升, Fe>1.6克/升
SO ₄ ²⁻	每 季	微 量	酸根极微量
Pb, Al, Cu	每 季	微 量	

14. 非磷化表面之绝缘。

为保证非磷化表面不产生磷化膜, 因此于磷化之前, 必须作适当的绝缘涂料。绝缘材料采用聚苯乙烯。配制时以二甲苯作为溶剂, 并适当地加入乙酸乙酯, 其配方如下:

聚苯乙烯	1 份
二甲苯	1 份
乙酸乙酯	1 份

配制过程: 先称取二甲苯, 然后加入所需量的聚苯乙烯搅拌混合均匀, 最后加入乙酸乙酯, 待聚苯乙烯完全溶解后方可使用, 在使用过程中如感粘度太大, 可适量加入乙酸乙酯稀释之。

绝缘工作于磷化前 1 小时进行, 以使绝缘层完全干燥。

四、验收规则和方法

15. 磷化膜质量验收必须符合下列规定验收项目, 其中船体钢板、附件质量要求只需通过(1), (4)的规定即可验收。

(1) 外观检查。零件经磷化处理后, 首先应符合外观质量检查的要求, 然后再进行其余性能的检查。白天可在自然光线下观察, 夜间在距离 300~400 毫米, 100 瓦灯光下进行检查。磷化膜应完整, 外观呈灰色、深灰到黑色, 并允许有下列情况:

- a. 由于钢号不同所引起的棕黑色;
- b. 少数小斑点和严重的白灰;
- c. 夹具接触部位, 棱角处有轻微的磨损;
- d. 磷化前腐蚀及喷砂难喷到的地方呈现花纹或不均匀的现象;
- e. 经过不同热处理, 致使金属组织不同而造成色彩不一致;
- f. 用铬, 锰, 硅, 钒, 钨等元素含量较高的钢材制品, 呈现花纹或不同色彩;
- g. 用特殊焊条焊接处未得到完整磷化层。

磷化膜不允许有下列情况:

- a. 由于未磷化到而露出底金属;
- b. 严重的斑点和晶粒显著不均匀;
- c. 零件基体材料明显腐蚀;
- d. 热水洗净后出现黄锈痕迹。

(2) 耐磨性。油漆零件可以免去此项要求, 如磷化后表面裸露于外, 并经常接触摩擦的部分, 应做此项检查。检查方法, 用白布蘸以锭子油, 人工拭擦磷化膜 1~3 分钟, 白布表面不允许有发黑现象。抽验数量为每批零件的 1%。

(3) 磷化膜的厚度。精加工以及有配合要求的机械零件抽 3~5% 进行磷化膜厚度检查, 一般零件不必进行检查。检查方法可通过量具测定和金相切片的方法。

磷化膜的厚度可列为下面二种:

机械零件	5~30 微米
船体钢板, 附件	30~80 微米

配合零件, 由于公差要求, 所以遇有尺寸超差的, 但情况并不过份严重的, 则允许作适当研磨修正。

(4) 耐腐蚀性能。

磷化膜耐腐蚀性能的检查, 均于浸油, 浸漆前进行。检查数量为每批零件的 1~3% (允许用相应试样测定)。

检查方法:

- a. 盐水腐蚀。

把磷化后的零件或试样(已降到室温)放在 3% 氯化钠(NaCl)溶液中, 于室温状态下, 浸渍 2 小时, 不允许出现锈点。

- b. 点滴法。

试液成分:

0.1N 盐酸(HCl, 1.19)	0.8 毫升
0.4N 硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	40 毫升
10% 氯化钠(NaCl)	20 毫升
水	1 升

用吸管将上述溶液点滴于被测定的表面上, 根据跑表或手表秒针观察颜色的变化, 由初始蔚蓝色变到黄色或红色。

质量评定根据颜色转换的时间确定, 分为四种等级, 按表 2。

零件质量验收以 1, 2, 4 类为合格标准。

(5) 工序检查。

磷化膜质量检查, 除了上述各项要求外, 为了保证产品质量, 还必须进行严格的工序检查; 包括操作程序, 操作温度, 磷化终点时间, 磷化溶液的总酸度和游离酸度。

表 2

序 号	颜 色 转 换 时 间 (分)	防 护 能 力 等 级	备 注
1	>5	优	冷磷化
2	3~5	中	
3	<3	劣	
4	>1.2	合	