

耐磨复合磷化的研究

司艺¹, 宋也黎², 李长生¹

(1. 江苏大学材料学院, 江苏 镇江 212013; 2. 许昌职业技术学院, 河南 许昌 461000)

[摘要] 传统的磷化膜主要用于耐腐蚀。主要研究一种耐磨性磷化膜, 目的是提高磷化膜的耐磨性, 使磷化膜可以作为一种固体润滑膜独立使用。按磷化的成膜机理, 设计了耐磨复合磷化液配方。研究了磷化液主要成分的含量、温度、时间、酸比等工艺参数对磷化成膜的影响, 并研究了复合磷化膜的耐磨性。结果表明: 最佳磷化工艺为 20g/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、60g/L 马日夫盐、15g/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、1g/L 酒石酸, 少量添加剂, 温度 60~70℃, 时间 10~15min。复合磷化膜为深灰黑色, 细密针状结晶, 孔隙分布均匀。磷化前的表面调整能提高磷化质量。复合磷化膜能有效降低摩擦副表面的摩擦因数, 从原来的 0.8 降到 0.2, 提高了耐磨性。

[关键词] 磷化处理; 复合磷化膜; 耐磨性

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0061-03

Wear Resistant Composite Phosphating

SI Yi¹, SONG Ye-li², LI Chang-sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Xuchang Vocational Technical College, Xuchang 461000, China)

[Abstract] Compared with traditional erosion resistant phosphating, a kind of wear resistant phosphating was studied to improve the wear resistance of phosphate coating. Wear resistant phosphate coating can be used as a solid lubrication film. A composite phosphating solution was developed according to the mechanism of phosphating film forming. The effect of process parameters on phosphate coating were investigated including various metal ions, temperature, time, acid rate etc. Wear resistance of composite phosphate coating was investigated too. It can be found from the testing results that the best phosphating process is $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 20g/L, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 60g/L, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 15 g/L, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 2 g/L, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2 g/L, tartaric acid 1g/L, some addition, 60-70℃, 10-15 min. Composite phosphate coating is a black film with fine acicular crystal. Surface-adjust before phosphating can improve the quality of phosphate coating. Composite phosphate coating significantly decreases the friction coefficient from 0.8 to 0.1 and increases the wear resistance of materials.

[Key words] Phosphating; Composite phosphate coating; Wear resistance

0 引言

磷化是一种通过化学和电化学反应形成磷酸盐化学转化膜的过程, 是为了达到给基体金属材料提供保护的目的。耐磨磷化能够提高零件的耐磨性, 防止擦伤融合, 延长零件的使用寿命, 解决滑动金属工作表面油膜保持性差及早期磨损的问题。以往对钢铁表面的磷化处理多用于防腐, 特别是中、低温锌系磷化, 对于耐磨的应用研究很少。近年来, 人们开始研究将磷化处理用于耐磨方面。一般认为颗粒细小而致密的磷化膜耐磨减摩效果好, 而有关研究表明颗粒较粗大、疏松的锰系磷化膜的耐磨性反而更好^[1]。但锰系磷化存在磷化温度过高、膜耐蚀性差、晶粒过于粗大、结合力不高、处理时间长、沉渣多、不易控制等缺

点。复合磷化结合锌系磷化和锰系磷化的优点, 再添加一定量的其它助剂, 通过调节工艺可以得到较理想的复合磷化膜。这种复合磷化膜能有效地降低摩擦副表面的摩擦因数, 防止咬合或擦伤, 减小运动阻力和噪声。这种以提高耐磨性为主的磷化处理工艺现已广泛应用于汽车、轻工、化工、电器、军事工业等领域的摩擦零件。

本文主要对复合磷化液的优化和复合磷化膜的耐磨性能方面进行研究和探讨。

1 试验

1.1 复合磷化处理

1) 复合磷化处理试样的材料为铸铁, 尺寸为 $\phi 15\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。

2) 复合磷化液配方为: 10~25g/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、40~70g/L 马日夫盐、15g/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、

[收稿日期] 2008-06-30

[作者简介] 司艺(1983-), 女, 江苏盐城人, 硕士, 研究方向为固体润滑。

1g/L 酒石酸、少量添加剂,温度 60 ~ 70℃,时间 10 ~ 15min。

3) 磷化工艺为脱脂→水洗→除锈→水洗→表面调整→磷化→水洗→干燥。

1.2 磷化膜评价

- 1) 磷化膜外观和致密性采用肉眼观察。
- 2) 磷化膜显微结构采用扫描电镜进行测试。
- 3) 磷化膜厚度由 HCC-24 电脑涂层厚度测量仪进行测量。
- 4) 耐磨试验在 UMT-2 型摩擦试验机上进行。球盘式摩擦,上试样是 440C 不锈钢(62HRC),下试样是被测件,试验时载荷为 400g,转速为 200r/min,干性摩擦。

2 结果和讨论

2.1 磷化液各组分的影响

2.1.1 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 含量的影响

Zn^{2+} 作为成膜的主要物质,其含量对磷化膜的影响很大^[2]。实践证明: Zn^{2+} 含量过高时,磷化膜结晶粗大,膜脆,易挂灰; Zn^{2+} 含量过低时,磷化膜变薄,不利于磷化膜的形成,磷化时间长。固定其它成分不变,试验结果见表 1,可看出: Zn^{2+} 含量为 20g/L 时,膜呈深灰黑色且细密均匀。

表 1 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 含量对磷化膜的影响

Table 1 Effect of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -content on phosphate coating

| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 含量/(g · L ⁻¹) | 膜厚/μm | 磷化膜外观 |
|--|-------|-----------|
| 10 | 5.2 | 灰色,不均匀 |
| 15 | 8.4 | 灰黑色,粗糙 |
| 20 | 16.2 | 深灰黑色,均匀细密 |
| 25 | 16.0 | 深灰色,粗糙,挂灰 |

2.1.2 马日夫盐含量的影响

由于 Mn^{2+} 对成膜起促进作用,同时加入马日夫盐会使磷化膜颜色变深。 H_2PO_4^- 是与金属离子形成磷酸盐的成膜物质,其含量会直接影响磷化膜的质量。含量过高时,游离酸度就会增加,磷化膜易返锈;含量过低时,槽液的稳定性会降低,磷化沉渣会增加,甚至磷化不上^[2]。

固定其它成分不变,其试验结果见表 2。实践证明,马日夫盐的含量为 60g/L 时,磷化膜的质量最好。

表 2 马日夫盐含量对磷化膜的影响

Table 2 Effect of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -content on phosphate coating

| 马日夫盐含量/(g · L ⁻¹) | 膜厚/μm | 磷化膜外观 |
|-------------------------------|-------|-----------|
| 40 | 6.0 | 深灰色,不均匀 |
| 50 | 10.1 | 灰黑色,均匀 |
| 60 | 16.2 | 深灰黑色,均匀细密 |
| 70 | 15.8 | 灰色,膜粗 |

2.1.3 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的作用

在磷化液中加入一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 既可以提高膜的抗腐蚀性,也能增加膜的厚度。这是由于槽中的 Ni^{2+} 在钢基体上发生反应 $\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$,形成很细的金属镍结晶核取代初始的反应($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)^[2],随溶液 pH 的降低更易生成镍结晶核。添加 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 可以降低 pH 值,提高总酸度和游离酸

度。因此,可以形成更多的结晶核,膜重增加。但是考虑到环保因素,本配方只添加少量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,质量浓度为 2g/L。

2.1.4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的作用

Ca^{2+} 是最好的阳离子细化剂,即使是强酸、强碱处理的工件在锌钙系磷化液中磷化,结晶也不会变粗^[2]。鉴于锌钙系磷化液的优点,本磷化液中也添加少量 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 以细化晶粒,质量浓度为 2g/L。

2.1.5 酒石酸的作用

稳定剂在磷化中起络合作用,它与 Fe^{2+} 形成稳定的络合物,能有效防止沉渣生成,提高槽液的稳定性,使磷化膜结晶细化均匀^[3]。通过试验、实践得知,加入 1g/L 的酒石酸能得到结晶细密的磷化膜,同时使磷化沉渣大大减少。

2.2 磷化工艺的影响

2.2.1 温度的影响

钢铁磷化过程是一个很复杂的电化学过程。从动力学角度考虑,各类磷化反应平衡常数都是温度的函数,一般来说,难溶磷酸盐的溶度积随温度的升高而下降。所以温度升高,结晶析出量增加,有利于晶核形成及磷化膜的生长;同时,温度升高,氧化剂氧化速率增加,即去极化速度增加,可促进金属溶解,使成膜的诱导期缩短。低温下形成的磷化膜薄,多孔,耐腐蚀性差,而且低温使成膜速度减慢,磷化膜不完整;温度过高,反应速度过快,不利于磷酸盐在金属表面沉积,易产生大量沉淀,膜结晶粗大,所以应选择适当的温度。由图 1 可见,复合磷化膜膜厚的增长随温度的变化较大。

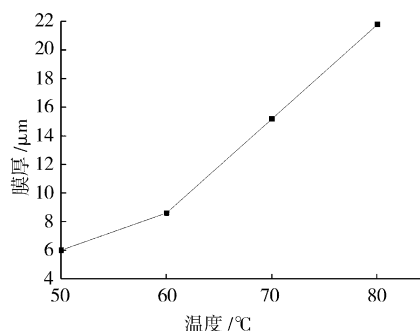


图 1 膜厚与温度的关系(磷化 15min)

Figure 1 Phosphate coating thickness after 15 min phosphating vs temperature

本磷化液经过多次的实践证明:温度低时,磷化时间长或不上膜,工件用手摸易掉黑,而温度高达 75℃ 以上时,槽液中易出现大量沉渣,工件上挂白灰。将磷化温度控制在 60 ~ 70℃ 时,既能保证适当的磷化速度和磷化质量,还能减少沉渣产生。

2.2.2 时间的影响

在正常处理条件下,磷化膜的膜厚和防护性随磷化时间的延长而提高,这是因为随磷化时间的延长,膜重不断增加,孔隙越来越小,直到膜厚和孔隙不再变化,此时的防护性达到最大值。但时间不能过长,因为膜已将金属表面覆盖,不能再继续反应,膜不再增厚,延长时间只是浪费药品,产生更多的沉淀。磷化时间在 10 ~ 15min 内为最佳。

2.2.3 总酸度、游离酸度和酸比的影响

由磷酸二氢盐的水解反应: $3\text{M}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{M}_3(\text{PO}_4)_2 +$

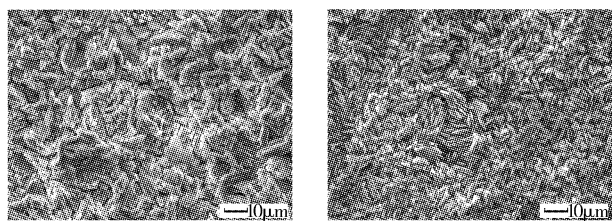
$4\text{H}_3\text{PO}_4$ 可知,反应平衡常数 $K \approx C[\text{M}_3(\text{PO}_4)_2] \text{FA}^4/\text{TA}^3$ [4]。由此可得,磷化液的总酸度、游离酸度及其比值是影响磷化质量的重要因素。总酸度过高,能加快磷化反应速度,但磷化膜易挂白灰;总酸度过低时,生成的磷化膜薄,膜颜色浅,磷化膜用手摸易掉黑,耐蚀性不够。实践证明,此磷化液总酸度应控制在 40 ~ 55 点,游离酸度在 3 ~ 6 点,酸比为 10 ~ 13。

2.3 磷化膜的结构和耐磨性

2.3.1 复合磷化膜的显微结构

按最佳磷化工艺处理试样,测得其膜厚为 15 ~ 20 μm ,并用扫描电镜观察其显微结构。

图 2 为复合磷化膜的显微结构,可见,膜层由磷酸锰和磷酸锌等混合组成,呈针状结晶,孔隙分布均匀,可牢固地附着在钢铁基体表面。表面调整后的磷化膜比未经表面调整的磷化膜均匀细密,这是因为经酸洗和碱洗后,会引起磷化膜的粗化,通过表面调整可细化膜层晶粒。表面调整最重要的作用是使磷化膜在有利的方向结晶,使金属表面活化,形成大量分布均匀的晶核,因生成均匀、致密、与基体结合牢固、防护性强的磷化膜。



a 未表面调整的复合磷化膜 1000 \times b 表面调整后的复合磷化膜 1000 \times

图 2 复合磷化膜的显微结构

Figure 2 The microstructure of composite phosphate coating

2.3.2 复合磷化膜的耐磨性

由图 3 可见,未磷化试样的摩擦因数约为 0.8,磷化后试样的摩擦因数降低到 0.2 左右。经表面调整后的磷化试样较未表面调整的磷化试样摩擦因数小,表现出良好的耐磨性。分析结果表明,表面调整细化晶粒,使膜与基体材料的结合加强,减少了由于膜层离子脱落导致的磨粒磨损。因此,磷化前对基体金属进行表面调整有助于摩擦副的耐磨性提高。

磷化膜有减摩作用是因为磷化膜覆盖在金属表面,改变了表面的物理化学特性。磷化膜可以阻止粘着发生,且改变近表面的位错特征,使得表面的屈服强度提高,从而提高了摩擦性能 [5]。由图 3d 可见,磷化膜是一层不导电的膜,完全覆盖在金属表面,改变了表面的摩擦性能。此外,磷化膜为多孔结构,能有效吸收摩擦过程中引起的振动和噪音。多孔结构还能有效吸收润滑剂,进一步防止咬合和擦伤,提高摩擦性能。

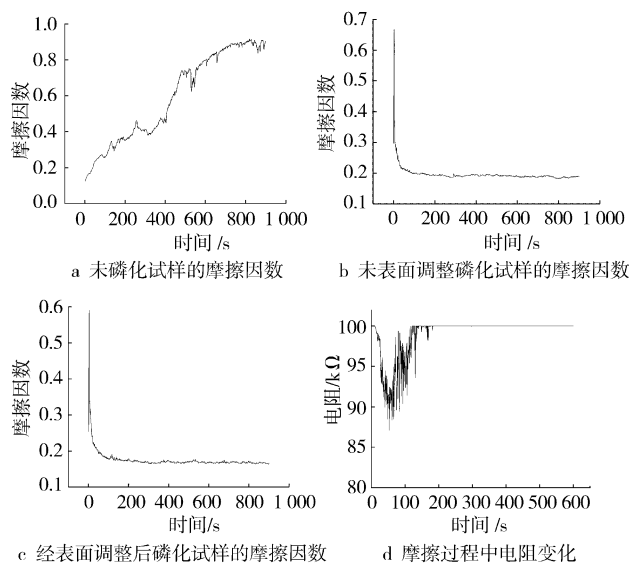


图 3 复合磷化膜的耐磨性

Figure 3 Wear resistance of composite phosphate coating

3 结 论

- 1) 磷化液的组成和工艺条件为:20g/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、60g/L 马日夫盐、15g/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、1g/L 酒石酸、少量添加剂,温度 60 ~ 70 $^\circ\text{C}$,时间 10 ~ 15min。
- 2) 复合磷化膜为深灰黑色,细密针状结晶,孔隙分布均匀,与基体结合牢固,厚度约为 15 ~ 20 μm 。
- 3) 复合磷化膜能有效地降低摩擦副表面的摩擦因数,并因其表面的多孔性可有效防止咬合或擦伤、减小运动阻力和噪声。
- 4) 磷化前的表面调整有利于细化磷化膜结构和提高耐磨性。

[参 考 文 献]

- [1] 刘复兴,夏正才,刘俊. 磷化晶型的电镜分析[J]. 材料保护,1995,28(12):24-26
- [2] 周谟银,方肖露. 金属磷化技术[M]. 北京:中国标准出版社,1999. 106-113
- [3] 徐桂英,周晓霜. 紧固件的黑化处理[J]. 表面技术,2003,32(4):46-47
- [4] 郝海燕,赵文轸,戴中华. 耐磨复合磷化膜的研制[J]. 材料保护,2003,36(1):37-38
- [5] 温诗铸. 纳米摩擦学[M]. 北京:清华大学出版社,1998. 85-97
- [6] 李学军,李学军. 磷化膜的摩擦学性能[J]. 表面技术,2003,32(4):48-50
- [7] 曹立新,于元春,江杉. 铸钢件黑色磷化工艺的研究[J]. 电镀与环保,2007,27(1):23-26
- [8] 向鸿照,陈伟,陈天朗,等. Zn-Mn-Ca-Ni 系中温磷化液的研究[J]. 材料保护,2004,37(5):13-15
- [9] 吴孟强,张其翼. 黑色金属常温磷化发黑[J]. 材料保护,2002,35(1):24-25
- [10] 罗宏,李兴跃,古帮宁. 钢铁常温发黑剂的研究[J]. 四川轻化工学院学报,2003,16(4):63-66
- [11] 王国华. 铸铁件发黑磷化液的研究[J]. 表面技术,2006,35(5):43-44
- [12] Niu L Y, Jiang Z H, Li G Y, et al. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3 021-3 026
- [13] Noboru N Satoh. Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet[J]. Surface and Coatings Technology, 1987, 30(2):171-181

(上接第 54 页)

面技术,2003,32(4):48-50

- [4] 曹立新,于元春,江杉. 铸钢件黑色磷化工艺的研究[J]. 电镀与环保,2007,27(1):23-26
- [5] 向鸿照,陈伟,陈天朗,等. Zn-Mn-Ca-Ni 系中温磷化液的研究[J]. 材料保护,2004,37(5):13-15
- [6] 吴孟强,张其翼. 黑色金属常温磷化发黑[J]. 材料保护,2002,35(1):24-25
- [7] 罗宏,李兴跃,古帮宁. 钢铁常温发黑剂的研究[J]. 四川轻化工