

灰铸铁磷化工艺研究

邹庆治, 黄根良

江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013

摘要:灰铸铁经成分不同的中温磷化液处理后, 磷化膜层的结晶形态差别较大. 分析认为 Zn - Ca 系比较适合用于灰铸铁的磷化, 所处理的工件色泽呈深灰到黑色, 耐蚀性好, 溶液稳定, 沉渣少.

关键词:灰铸铁; 磷化; 结晶形态

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)05-0292-03

PHOSPHATING PROCESS OF A GRAY CAST IRON

ZOU Qing-zhi, HUANG Gen-liang

School of Materials Science and Engineering of Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

ABSTRACT: After treatment in phosphate solutions with different compositions at moderate temperature, the surface morphologies of the gray phosphate films formed on a gray cast iron are quite different. It is considered that the phosphate solution of Zn - Ca system is suitable for the gray cast iron. The treated samples show appearance of deep - gray or black and are good of corrosion resistance. The solution shows good stability with less deposit.

KEY WORDS: grey cast iron; phosphating; crystal morphology

磷化作为一种有效的表面防腐、减摩处理技术, 在工业生产上广为应用^[1]. 但大多应用于钢基体, 而在铸铁上应用较少. 铸铁与钢的化学成分和组织有很大的不同, 铸铁的含碳量比钢高得多, 且铸铁中的碳多以石墨形式存在. 因此, 铸铁的磷化过程与钢基体的磷化过程也将有所不同. 但目前对铸铁磷化的研究比较少^[2]. 所以研究铸铁磷化的规律, 对于扩大磷化在铸铁材料上的应用, 以及在铸铁表面获得高质量的磷化膜, 是很有价值的.

1 实验方法

试验材料是 250 kg 感应炉熔炼的灰口铸铁, 成分为 (mass %) : 3.4 C, 1.8 Si, 0.9 Mn, 0.12 P, 0.10 S. 试样的原始组织基体是 P + F, 石墨呈细条状.

比较了中温磷化和低温磷化的优缺点. 低温磷化工艺耗能少, 但磷化液成分较复杂, 影响因素多, 膜层薄, 比较适合于作为涂装底层^[3]; 而中温磷化虽耗能多些, 但无论是在膜层质量, 及磷化液的稳定性等方面都较好, 作为机器零件表面的磷化处理较

为合适. 所以确定选用中温磷化. 工艺流程为: 化学除油 - 热水洗 - 冷水洗 - 酸洗 - 冷水冲洗 - 冷水洗 - 磷化 - 冷水洗.

2 实验结果

磷化液成分不同, 处理后的磷化膜的形态各不相同^[4]. 图 1 所示是几种典型的中温磷化膜形态.

Zn - Mg 系磷化膜的外观为深灰色, 均匀致密. 表面结晶形态呈无定型微胞状. 其磷化膜的耐蚀性, 在磷化时间小于 7 分钟时, 随着时间的延长而明显提高. 超过 7 分钟后, 虽然膜层仍继续加厚, 但耐蚀性则变化不大. 这是由于磷化初期形成的膜比较致密, 而后期形成的膜层比较粗糙. Zn - Mg 系磷化膜的主要组成是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和少量 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Zn 系磷化膜形态呈短棒状, 多数短棒状晶体相聚于晶核处. 分析发现 $(\text{PO}_4^{3-})/(\text{NO}_3^-)$ 的值影响很大, 随着比值的提高, 膜重先上升后下降, 耐蚀性则呈下降趋势. 此外, Ni^{2+} 的含量对磷化膜的耐蚀性也有较大影响. Ni^{2+} 含量增高, 晶粒尺寸变小, 耐蚀性提高. 分析认为这是因为 Ni^{2+} 为磷化提供了更多的活性生长点, 形核速度加快.

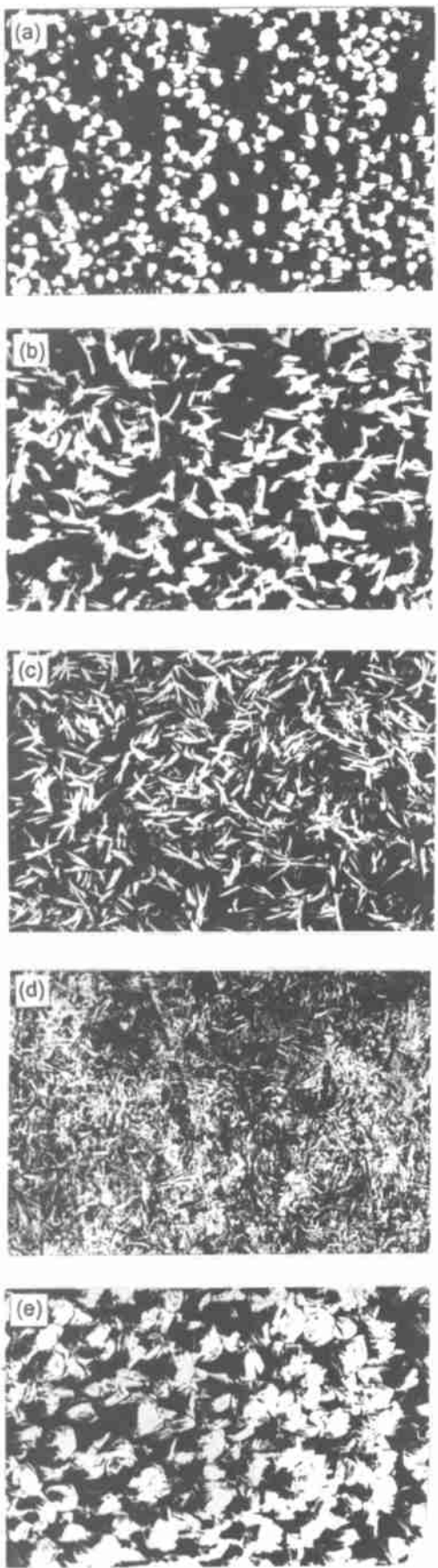


Fig. 1 Surface morphology of phosphatized gray cost iron with different solutions. a. Zn - Mg ,b. Zn ,c. Zn - Ni ,d. Mn , e. Zn - Ca

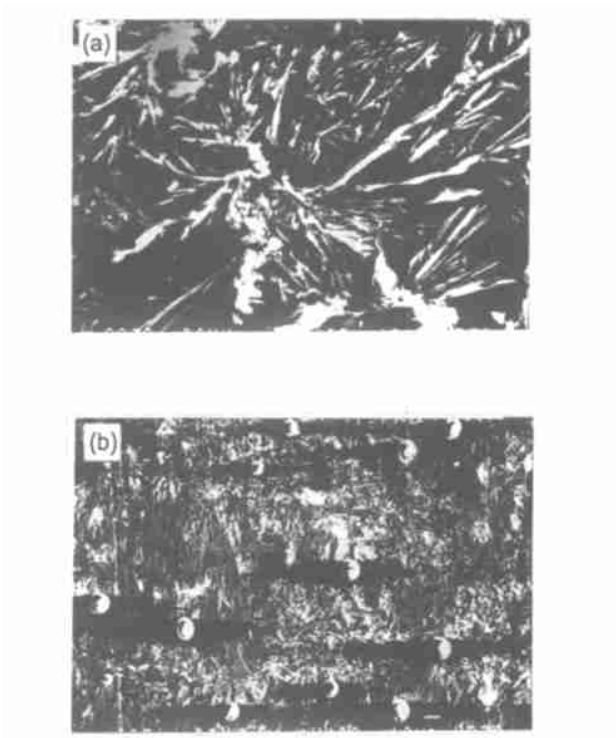


Fig. 2 Surface morphology of phosphating films formed with different solutions without pre - treatment by oxalate
a. Zn - Ni system ;b. Zn - Mg system

Zn - Ni 系 磷化膜均匀细致,呈松枝.但若未经表面调整处理,晶粒生长时以形核点为核心向四周多个方向辐射长大,每个方向上都有几簇针状磷化晶体.这说明,磷化膜的生长有一定的方向性.

Mn 系磷化膜颗粒均匀细小,完整致密.晶体密集堆积,呈柱状结构.膜的主要组成是 $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2MnHPO_4 \cdot 4H_2O$ 和 $FeHPO_4 \cdot 4H_2O$. 外观深灰色,有较好的耐蚀性能.

经过多次反复的试验和筛选,所开发的 Zn - Ca 系磷化液,性能稳定.其形态与 Zn 系相比,不再呈松枝状,而呈棉花状.结晶细致,排列紧密,空隙少.耐蚀性好,特别是抗碱性优于其他磷化膜^[5].主要组成是 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

图 2a、b 是未经表面调整,分别用 Zn - Ni 系和 Zn - Mg 系处理的磷化膜形态.可见,未经表面调整的磷化膜晶体或者粗大,或者呈杂乱的无定型晶体,形核点少.这种形态的磷化膜晶体耐蚀性较差.

3 讨论

磷化是一个十分复杂的过程.它不仅是一个化

学过程,更是一个电化学过程^[6]。当金属浸入磷化液中,阳极首先发生: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。由于基体金属的溶解,引起阳离子浓度升高,使可溶性的重金属磷酸盐离解成不溶性的磷酸盐,如:



其中一部分沉积在金属表面,并与金属发生化学结合。而阴极上则发生: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。可见,影响磷化过程的进行,除了磷化液成分外,金属表面的阴阳极比例也有很大作用。

在铸铁中,石墨电位最正,铁素体电位最负,渗碳体介于二者之间。石墨是微阴极,在电化学反应中只传递电子,不参加反应。铁素体是阳极。至于渗碳体,则情况较复杂。若它与石墨组成一对电极,是微阳极;若与铁素体组成一对电极,则是微阴极。在钢中,由于没有石墨,渗碳体均作为微阴极存在。对组织是珠光体基体的灰铸铁而言,由于渗碳体与铁素体成层状交替排列,所以它们构成一对电极的可能性大,更有可能作为微阴极。因此,珠光体基体的灰铸铁中微铁素体阳极相对是较少的,而微阴极则较多。实际磷化过程显示,铸铁磷化是相当快的,甚至比同槽处理的轴承钢还快。这说明,还有其它的微阳极存在,如晶界。晶界活泼,电极电位负。另外,铸铁磷化过程快,还与组织中一般有较多杂质有关,如氧化物,硅化物,磷共晶等,而钢中这些组织一般是不

存在的。

4 结论

经不同磷化液处理后,磷化膜呈现不同的形态,并表现出不同的耐腐蚀性能;Zn - Ca 系处理,磷化膜色泽呈深灰到黑色,耐蚀性好,且溶液稳定,沉渣少,适合大批量生产;灰铸铁的磷化反应同钢相似,但由于组织中有石墨存在,所以磷化反应的速度、磷化膜的易生长点等都与钢有所不同;铸铁组织中石墨的形态、大小、分布和数量以及基体组织对磷化膜的形成速度、形态等都有很大影响。

参考文献:

- [1]周谟银,方肖露. 金属磷化技术[M]. 北京:中国标准出版社, 1999. 6.
- [2]杨建华,刘志强,沈永秋,等. 铸铁件活塞环中温黑色磷化工[J]. 材料保护, 1996, 29(4): 16.
- [3]黄根良. 农用运输车车身低温磷化工艺[J]. 农业工程学报, 1997, 13(4): 109.
- [4]戚怡群. 磷化形成过程的电镜观察与讨论[J]. 材料保护, 1992, 25(4): 36.
- [5]王秋景,唐耀胜. 单组份环保型中温锌钙系磷化液的研究[J]. 电镀与环保, 2002, 22(2): 19.
- [6]D B Freeman 著;侯钧达,吴哲译. 磷化与金属预处理[M]. 北京:国防工业出版社, 1989. 12.

欢迎订阅 2004 年度《腐蚀与防护》杂志

《腐蚀与防护》杂志由上海市腐蚀科学技术学会与上海材料研究所主办、上海材料研究所承办。杂志创刊于 1980 年,属应用技术类,内容适合国民经济各领域的科技人员和管理人员。重点报道国内腐蚀科学、表面科学及针对腐蚀的防护技术方面的基础研究及应用成果,包括:各种环境腐蚀、电化学腐蚀、应力腐蚀、各类腐蚀,金属与非金属耐蚀材料,电化学保护,缓蚀与防护技术,表面改性及覆盖技术(电镀、涂料与涂装、化学转化膜等),建筑工程防腐蚀,腐蚀监测与评价,失效分析及腐蚀控制,腐蚀经济学等。

主要栏目有:“试验研究”、“专论”、“应用技术”、“专题综述”、“标准化”、“实践经验”、“专题讲座”、“失效分析”、“知识介绍”,以及国内外研究与学术活动动态等。

本刊为月刊,大 16 开本,每月 15 日出版,由邮局征订,向国内外公开发行人。邮发代号:4 - 593,每期定价 6 元,全年 12 期,共 72 元。

编辑部地址:上海市邯郸路 99 号 邮编:200437

电话:(021) 65556775 * 361 传真:(021) 65544911

E - mail:cp @mat - test.com 或 mppnc @81890.net