

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 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn_2F(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和少量 $M_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 。

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 $(PO_4^{3-}) / (NO_3^-)$ 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。

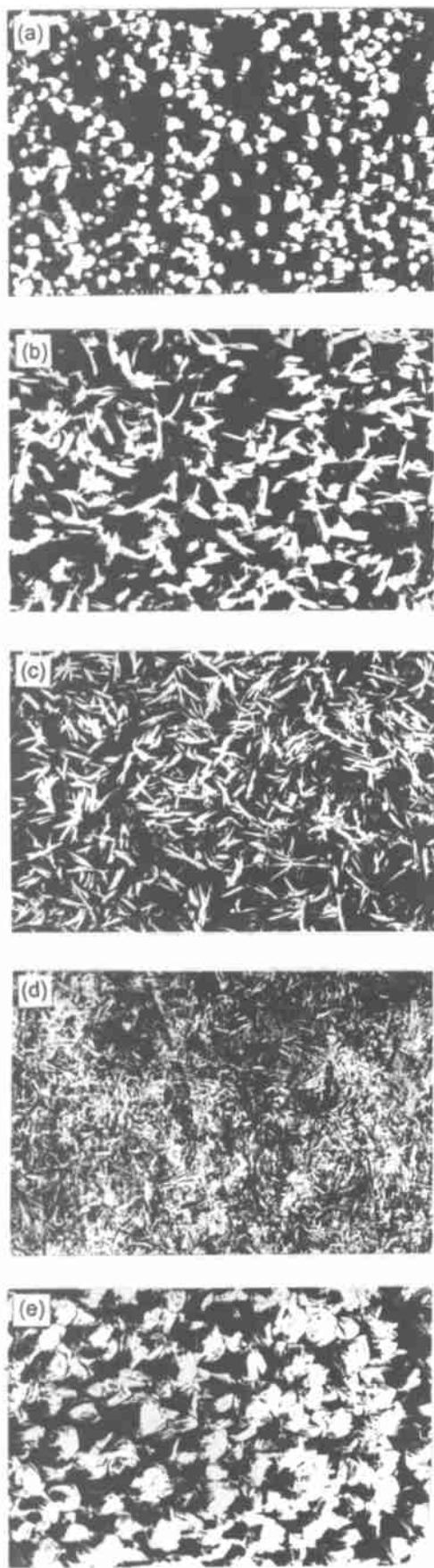


Fig. 1 Surface morphology of phosphatized gray cast iron with different solutions. a. Zn - Mg ,b. Zn ,c. Zn - Ni ,d. Mn ,e. Zn - Ca

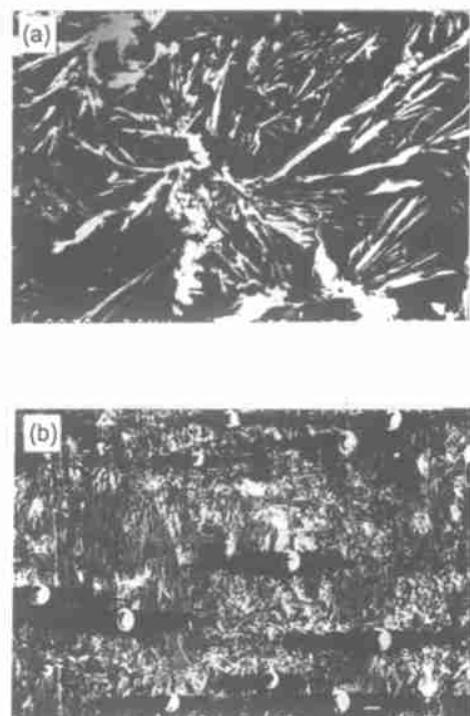


Fig. 2 Surface morphology of phosphating films formed with different solutions without pre-treatment by oxalate
a. Zn - Ni system ;b. Zn - Mg system

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]周漠银,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。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