

文章编号: 1001-3849(2009)11-0024-04

# 三种汽车零部件的磷化工艺

陈 果

(东风汽车有限公司 工艺研究所, 湖北 十堰 442001)

**摘要:** 介绍了磷化技术的特点及该技术在汽车工业中的应用与未来发展方向。详细论述了活塞环、螺栓和车桥齿轮三种零件的磷化工艺及规范。讨论了活塞环磷化工艺控制的改进对提高磷化膜质量的影响, 对不同零件对磷化膜的要求进行了分析, 综述了三种工艺的不同之处。

**关键词:** 活塞环; 螺栓; 齿轮; 磷化工艺; 磷化膜

**中图分类号:** TG174.45      **文献标识码:** B

## Phosphating Technology for Three Types of Automobile Parts

CHEN Guo

### 引 言

随着我国汽车工业的飞速发展, 对汽车零部件外观和耐蚀性的要求也日益提高, 各种传统的汽车零部件的表面处理技术也遇到了更大的挑战。所以, 不断提高表面处理技术的使用性能, 保持表面处理技术与汽车工业的同步发展是一项长期的任务。

磷化技术自诞生以来已经过了上百年的发展。作为一种传统的表面处理技术, 磷化处理在汽车表面处理中有着极其重要的地位, 其独特的使用性能和经济性使它在汽车行业的表面处理中有着不可替代的作用。磷化膜不仅广泛地用作防护装饰性涂装底层和防腐蚀涂油底层, 还在冷加工润滑以及减摩润滑方面具有特殊的功效。

磷化膜是由一系列大小不同的晶体组成, 在晶体的连接点上形成细小裂纹的多孔结构。这种多孔的晶体结构使钢铁表面的耐蚀性、吸附性及耐磨性得以改善和提高。同时, 磷化膜与金属表面结合牢固, 磷化膜中的细孔可以增加涂漆膜的附着力, 减少涂漆膜下的金属腐蚀电流。由于磷化膜的上述特

点, 使其在汽车工业中的应用十分广泛<sup>[1]</sup>。磷化工艺正朝着更低的温度、更短的处理时间、更短的工艺流程及采用更加环保的工艺和材料的方向发展<sup>[2]</sup>。

某公司许多零部件, 如活塞环、车桥齿轮及紧固件等的表面处理都使用了磷化工艺。

### 1 活塞环磷化

活塞环磷化是为了提高活塞环的防锈和储油性, 改善活塞环初期的磨合性能, 使活塞环具有优良的不粘结性, 要求磷化膜耐蚀耐磨<sup>[3]</sup>。2007年以前, 公司活塞环的磷化工艺分两大类型: 高温磷化和中温磷化。高温磷化膜层较厚, 具有较高的耐磨性, 适用于高耐磨要求的活塞环。中温磷化膜层结晶细致, 能量消耗和槽液蒸发量少, 适用于铸铁活塞环的磷化。两种工艺在同一条生产线上进行操作, 槽液相互干扰, 使磷化过程的控制比较困难。

活塞环磷化的缺陷集中在磷化膜的外观方面: 结晶粗糙, 色泽不均, 有挂灰, 表面粗糙度难以达到产品的要求。活塞环磷化工艺存在的主要问题是: 为保证磷化膜的较黑色泽, 只有强烈的酸蚀, 严格控制酸蚀程度才能满足, 这样就造成磷化膜色泽不均,

收稿日期: 2009-02-24      修回日期: 2009-06-15

作者简介: 陈果 (1985-), 男, 重庆人, 东风汽车有限公司工艺研究所助理工程师。

表面粗糙度达不到要求,同时还有可能造成环高过薄或过厚。这层膜颜色较深主要是酸蚀过度,析出的石墨造成的。当酸蚀不到位时,磷化膜色泽不均,酸蚀过强时,有可能造成环高减薄,或磷化膜结晶粗糙而表现出环高过厚。此外铸铁活塞环磷化槽液成分较多,调整和维护较复杂、困难。

### 1.1 磷化工艺的改进

由于整个磷化线工艺设备状况难以满足高质量、高水平活塞环磷化的要求,所以对磷化线进行了工艺改进。根据现有生产状况,新建了一条中温磷化生产线,同时对先前的工艺做了较大的改进和完善,以达到提高产品质量的目的。

#### 1.1.1 前处理工艺

使用超声波清洗除油设备,增加油液分离设备,以提高除油效果,防止再污染。除油采用含表面活性剂的高效除油溶液,减少除油槽液的碱度,有利于磷化膜结晶细致,外观色泽均匀一致。

酸蚀增加了抖动装置,以提高酸蚀的质量。酸蚀液采用磷酸溶液,减少酸度高对磷化膜结晶的影响以及对环高的影响。

#### 1.1.2 表面调整

表调采用无油、无水压缩空气进行搅拌,以使表调剂处于悬浮状态,提高活化质量,增加活塞环表面的活性中心,从而使磷化膜结晶细致、均匀,同时磷化膜厚度较薄。

#### 1.1.3 磷化槽液

采用帕卡赖精 PF-M1 A磷酸锰系磷化剂。磷化液总酸度 40~70点,游离酸度 4~9点,  $\theta$  为 85~95℃, 为 10 min。为了提高槽液的稳定性,需要及时正确地补加磷化剂,并定期更换老化槽液。每天补加 4次磷化剂,每次 5 kg。每 4 d除渣一次。经过以上的改进和维护,克服了磷化膜质量存在的缺陷,从根本上保证了产品质量。改进后磷化液调整和维护方便,对不同材质的活塞环的适应性较好。磷化膜外观呈灰黑色、黑色,色泽均匀一致,无挂灰。

磷化采用槽外加温,连续循环过滤装备,同时增加抖动装置。采用槽外加温,通过槽液的不断循环,保证槽液温度和浓度的均匀性,同时槽外加温,减少了磷化槽内的沉渣,提高了磷化膜的质量。

#### 1.1.4 生产工艺的控制

1) 磷化槽液酸度的监控分析与调整 在生产

前分析磷化液的游离酸度与总酸度,保持在工艺范围内,如果超出,补加磷化浓缩液。每班分析一次。

2) 细化槽液的监控分析与调整 在每班生产前测定细化剂槽液  $\text{pH}$  在 7~9。在新配细化槽液时对细化剂进行悬浮性检验,配制的细化剂处理液应是悬浮液,静置 24 h后观察悬浮液不应变得澄清透明。每天根据生产量和消耗量及时补加细化剂。

3) 除油及酸蚀槽液的分析与调整 超声波除油采用含表面活性剂的碱性除油剂,  $\theta$  为 70~80℃, 为 5~6 min,将活塞环表面的油污除净。每班生产前分析除油槽液的游离碱度和总碱度,当超出工艺范围后补加调整。酸蚀采用磷酸槽液,每班分析槽液的游离酸度和总酸度,及时更换和补加酸液。

4) 磷化槽液除渣的控制 沉渣附着在活塞环表面会产生挂灰,影响磷化膜外观质量,因此增加了槽液循环过滤除渣装置,一方面可以提高磷化后产品的外观质量,减少了磷化膜挂灰的现象;另一方面还可以减少槽液的消耗,延长槽液的使用寿命,降低成本。

活塞环表面磷化膜 SEM照片见图 1和图 2。

工艺改进后,活塞环磷化膜的质量有明显的提高。尤其是外观,磷化膜结晶细致,色泽均匀一致,无挂灰,颜色较深,呈灰色或灰黑色。

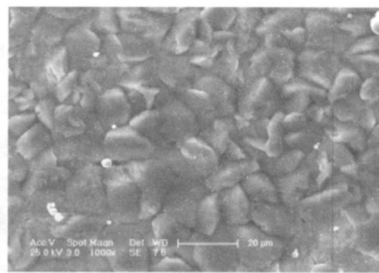


图1 工艺改进前活塞环磷化膜的表面形貌

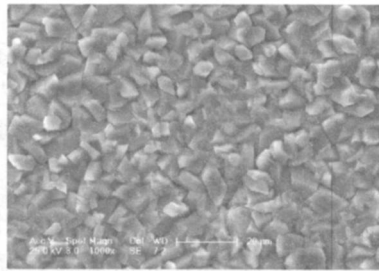


图2 工艺改进后活塞环磷化膜的表面形貌

## 1.2 磷化工艺流程

改进后磷化工艺流程为:装挂→超声波除油→

热水洗→水洗→酸蚀→水洗→水洗→细化→磷化→水洗→水洗→钝化→水洗→水洗→热水洗→烘干→卸挂。

改进后的工艺操作性好,易调整维护,成本较低。活塞环磷化工序的工艺如下:

脱脂	
清洗剂	40~50 g/L
氢氧化钠	30~40 g/L
θ	60~80℃
t	5~10 min
除锈	
除锈剂	180~200 g/L
t	0.5~5.0 min
细化	
细化剂	4~6 g/L
θ	室温
t	0.5~1.0 min
磷化	
总酸度	40~70点
游离酸度	4~9点
θ	85~95℃
t	5~15 min
皂化	
皂化剂	
θ	70~80℃

2 紧固件磷化

紧固件磷化主要是用于螺栓的表面处理。其主要作用是减摩润滑、稳定摩擦系数及提高螺栓的防锈性能。螺栓磷化线为全自动设计,只在上料和下料时需要人去操作。采用滚筒式生产线,生产效率比较高。

螺栓磷化采用锌盐高温磷化工艺,以在零件表面形成细致均匀的黑色多孔磷化膜。工艺流程为:上料→脱脂→热水洗→水洗→酸洗→水洗→细化→磷化→热水洗→防锈→甩烘干→浸防锈油→下料。

螺栓锌盐高温磷化的槽液组分有:磷化浓缩液A剂,配制磷化槽液;B剂补充游离酸;C剂清除磷化槽液中过高的铁离子,络合稳定剂采用三乙醇胺,亚硝酸钠为成膜促进剂,细化剂为CT-3。

磷化件分为两类,一类是成品磷化件,需要经过

以上流程的所有工序,磷化后送涂胶及其它涂覆等;另一类是半成品件不经过防锈油工位,甩烘干后直接下料。

酸洗工序采用盐酸作为酸洗液,盐酸对金属氧化物具有较强的化学溶解作用,其除锈能力几乎与浓度成正比,在浓度和温度相同时,盐酸的浸蚀速度比硫酸快1.5~2.0倍,浸蚀后的紧固件表面残渣较少,酸洗表面呈灰白色,均匀光洁,便于磷化。且盐酸不易破坏零件基体,还能活化零件表面。但是在随后的水洗工序中一定要把盐酸清洗干净,防止Cl<sup>-</sup>进入磷化槽,以提高膜的防锈效果且避免在表面生成黄斑。

表调是锌系磷化不可缺少的工序,目前采用的表面调整工序,可进一步提高磷化膜质量(膜层致密细致,防锈性好),表调工序对汽车紧固件磷化尤为重要。

磷化液的总酸度与游离酸度的比例对磷化膜的成膜质量具有重要的影响。磷化槽总酸度应控制在30~50点,游离酸控制在3~5点,铁离子应小于2 g/L。每天生产前应分析槽液中总酸度和游离酸度,根据分析结果对总酸度、游离酸度进行调整。当磷化槽液中总酸度及游离酸度偏高时,将磷化槽液的1/5抽出至储备槽,然后向磷化槽中加水稀释,分析总酸度、游离酸度在工艺范围内后,再进行生产。游离酸度/总酸度控制在1/10左右为好,不能高于1%。铁离子每天分析一次。当槽液中铁离子质量浓度超出工艺范围时,向槽液中加入计算量的C剂,降低铁离子的含量。图3是在LEO1450型扫描电子显微镜下观察的螺栓表面磷化膜形态的照片。

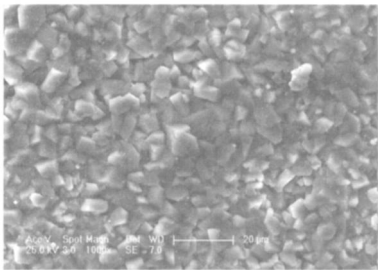


图3 螺栓磷化膜的表面形貌

从显微照片可看出,磷化膜结晶细致、致密,可以起到稳定摩擦系数的作用。同时晶粒之间的空隙可以储油,涂防锈油后可大幅提高防锈性能。

### 3 车桥齿轮磷化

车桥齿轮采用锰盐高温磷化工艺,在齿轮表面上形成一层均匀的深灰色磷化膜,能够使两个滑动摩擦面表面光滑,降低摩擦系数,有助于齿轮的顺利装配磨合,同时还能降低噪音。锰盐磷化的特点使其在齿轮表面处理中应用十分广泛。

车桥齿轮的磷化工艺流程为:上料→除油→水洗→酸洗→磷化→水洗→烘干→下料。

车桥齿轮磷化要求得到均匀厚实的黑色磷化膜,对磷化膜晶粒的细密性要求不高,所以磷化工艺流程中没有表调这一工序。

磷化液组成及操作条件:

磷酸锰铁盐	25~35 g/L
硝酸锌	20~30 g/L
酒石酸	5 g/L
亚硝酸钠	4~8 g/L
磷酸	1~3 mL/L
总酸度	30~35点
游离酸度	3.5~5.0点
$\theta$	85~95℃
t	10~12 min

该工艺磷化后可得到深灰色的磷化膜。在LEO1450型扫描电子显微镜下观察齿轮表面的磷化膜形态,从磷化膜的显微照片(见图4)可看出,磷化膜晶粒比较粗大,具有疏松多孔的特性。所以其储油减摩作用良好,达到了较好的使用效果。

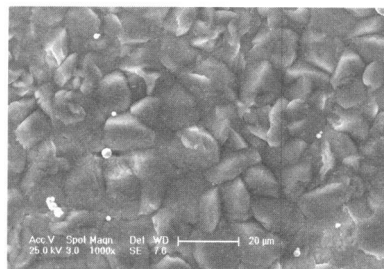


图4 车桥齿轮磷化膜的表面形貌

### 4 总结

综上所述,不同汽车零件的磷化都是根据自身表面处理的要求选择合适的磷化液及磷化工艺,满足对零部件表面性能的要求,形成各自的特点。

活塞环磷化不仅要具有减摩润滑和防腐储油的作用,而且要求耐磨、耐高温及耐腐蚀。因对膜层的晶粒、外观要求较高,对磷化工艺控制的比较严格,要求外观油污少、无锈蚀或氧化皮,色泽一致,环高尺寸均匀一致,且要尽可能地减少前处理造成的对磷化膜外观和结晶的不良影响,故活塞环磷化槽液的成分比较复杂,含有多种添加剂,以改善磷化膜质量。磷化工序比较多,物料及能量的消耗比较大。活塞环磷化对零件表面状态、前处理质量、总酸度与游离酸度的比例、槽液杂质含量及工艺时间等有严格的要求,需要对磷化各工序进行非常细致严格的维护。

紧固件磷化主要作用是减摩防腐,稳定摩擦系数,对磷化膜的均匀性、膜层的晶粒致密度,特别是耐蚀性有较高的要求,所以磷化后一般要浸涂防锈油。磷化膜的储油性能和防锈油的质量对最终使用性能有较大影响。但相对于活塞环磷化来说,紧固件磷化的槽液组分更加简单,添加剂主要有除杂剂和络合剂两种。磷化工艺范围相对更宽,主要对前处理质量、总酸度与游离酸度的比例和槽液杂质含量有较高的要求,工艺维护的时间和成本更少。

车桥齿轮磷化的作用主要是减摩降噪,对磷化膜的性能要求相对要低,对晶粒大小的控制不严格。车桥齿轮的磷化液成分较简单,采用自己配制的锰系磷化液,添加剂主要为络合剂。在装配后的车桥中由于加入润滑油,润滑油会覆盖在齿轮表面,储存在磷化膜的空隙处,所以可提供较好的防锈性能。在装配后的车桥中由于加入润滑油,润滑油会覆盖在齿轮表面,储存在磷化膜的空隙处,所以可提供较好的防锈性能。车桥齿轮磷化对前处理质量、槽液杂质含量及工艺时间等参数的控制不那么精细,总酸/游离酸的检测要频繁一些,车桥齿轮磷化工艺流程最为简短,维护和操作相对更加简单。

### 参考文献

- [1] 李新立, 李安忠, 万军. 金属磷化技术的回顾与展望[J]. 材料保护, 2000 33(1): 71-73.
- [2] 姜泽, 牛丽媛. 汽车零件磷化膜质量及磷化发展趋势[J]. 汽车工艺与材料, 2006 (7): 9-11.
- [3] 杨代华, 牛龙江. 内燃机活塞环磷化的研制和应用[J]. 电镀与涂饰, 1999 18(3): 27-29 55.