

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.05.006

锰系磷化处理对汽车传动件材料耐腐蚀性能的影响

张庆华^{1*}, 张正旭¹, 赵琦²,

(1. 甘肃机电职业技术学院 车辆工程系, 甘肃 天水 741001; 2. 空军工程大学 防空反导学院, 陕西 西安 710043)

摘要: 为了提高汽车传动件常用材料 42CrMo 钢的耐腐蚀性能, 对 42CrMo 钢进行锰系磷化处理, 并考察了表面调整和磷化液温度对磷化膜耐腐蚀性能的影响。结果表明, 表面调整后形成的磷化膜结晶细致均匀, 晶粒大小较均一, 较未表面调整直接形成的磷化膜的耐腐蚀性能有一定的提高; 磷化液温度对磷化膜的微观形貌、成分和耐腐蚀性能有较大影响, 随着磷化液温度从 78 ℃ 升高到 94 ℃, 晶粒先细化后粗化, 磷化膜致密性先变好后变差; 磷化膜中 Mn 元素质量分数先升高后降低, Fe 元素质量分数先降低后升高, 而 P 和 O 元素质量分数变化不大; 磷化膜的腐蚀电位先正移后负移, 腐蚀电流密度先降低后升高; 表面调整后在 86 ℃ 下形成的磷化膜具有良好的耐腐蚀性能, 其腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -527.46 mV、 1.997×10^{-5} A/cm², 对 42CrMo 钢的保护效率为 73.2%, 能有效提高 42CrMo 钢的耐腐蚀性能。

关键词: 锰系磷化处理; 42CrMo 钢; 表面调整; 磷化液温度; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Effect of Manganese Phosphating Treatment on Corrosion Resistance of Materials Used for Automotive Transmission Parts

ZHANG Qinghua^{1*}, ZHANG Zhengxu¹, ZHAO Qi²

(1. Department of Vehicle Engineering, Gansu Institute of Mechanical & Electrical Engineering, Tianshui 741001, China; 2. Air Defense and Antimissile Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710043, China)

Abstract: 42CrMo steel which was commonly used for automotive transmission parts was treated by manganese phosphating in order to improve its corrosion resistance. The influence of surface conditioning and phosphating solution temperature on the corrosion resistance of phosphating film was investigated. The results show that the phosphating film formed after surface conditioning has fine and even crystals, and the grain size is relatively uniform. Compared with the phosphating film directly formed without surface conditioning, the corrosion resistance of the phosphating film formed after surface conditioning is improved. The phosphating solution temperature has obvious influence on the micromorphology, composition and corrosion resistance of phosphating film. With the rise of phosphating solution temperature from 78 ℃ to 94 ℃, the grains were first refined and then coarsened, and the densification of phosphating film became better first and then worse. The mass fraction of Mn increased first and then decreased, the

收稿日期: 2020-03-18

修回日期: 2020-04-06

通信作者: 张庆华, email: zhang_shu0208@126.com

基金项目: 甘肃省教育厅课题(2019B-274)

mass fraction of Fe decreased first and then increased, while the mass fraction of P and O did not change much. The corrosion potential of phosphating film moved forward and then moved negatively, and the corrosion current density first decreased and then increased. The optimal phosphating film formed at 86 °C after surface conditioning has excellent corrosion resistance, the corrosion potential and corrosion current density were -527.46 mV and 1.997×10^{-5} A/cm², respectively. The protection efficiency of optimal phosphating film on 42CrMo steel was 73.2%, indicating that the optimal phosphating film can effectively improve the corrosion resistance of 42CrMo steel.

Keywords: manganese phosphating treatment; 42CrMo steel; surface conditioning; phosphating solution temperature; corrosion resistance

42CrMo钢调质后具有优良的综合力学性能,是制造平衡轴、曲轴、连接杆等汽车传动件常用的材料^[1]。但是42CrMo钢的耐腐蚀性能不太理想^[2],在潮湿环境中容易形成原电池而被腐蚀,另外,与含有氯离子的溶液长时间接触也容易发生电化学腐蚀。为了改善42CrMo钢的耐腐蚀性能,多种表面处理方法得到了应用,如化学镀、激光强化、磷化、渗氮等^[3-6]。

磷化是金属材料(尤其是钢铁材料)表面处理方法中常用的一种,具有工艺稳定、成本较低、对环境友好等优点。磷化膜既可以作为涂装底层,提高漆膜或粉末涂层与金属基体的结合强度,也可直接用作防腐蚀层和减摩耐磨层,如锌-锰系磷化膜、锰系磷化膜等^[7]。相比较来说,锰系磷化膜在工业中应用更广泛。目前,关于锰系磷化在汽车传动件材

料上应用的报道较少。本文对42CrMo钢进行锰系磷化处理,并考察了表面调整和磷化液温度对磷化膜耐腐蚀性能的影响,以期通过锰系磷化处理来提高42CrMo钢的耐腐蚀性能。

1 实验

1.1 实验材料及前处理方法

实验用42CrMo钢的化学成分见表1。材料前处理方法如下:(1)使用不同目数的砂纸(1000~2000目)进行机械抛光,达到表面光滑的效果;(2)将抛光后的42CrMo钢分别在除油剂、无水乙醇和去离子水中超声清洗;(3)将除油后的42CrMo钢分别在10% HCl、去离子水中浸洗;(4)将酸洗后的42CrMo钢置于干燥箱中备用。

表1 42CrMo钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 42CrMo steel

| 元素 | C | Mn | Mo | P | Cu | Si | Cr | S | Ni | Fe |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|------|-----------|-----------|-------|------|------|
| 含量/(wt.%) | 0.38~0.45 | 0.50~0.80 | 0.15~0.25 | 0.035 | 0.03 | 0.17~0.37 | 0.90~1.20 | 0.035 | 0.03 | Bal. |

1.2 磷化方法

用硝酸锰、磷酸二氢锰、磷酸二氢铁和去离子水配制锰系磷化液,用水浴加热方式使磷化液温度保持在设定值,实验分成两组:第一组,前处理后的42CrMo钢未进行表面调整直接放入磷化液中,改变磷化液温度,分别在78、86和94 °C下进行实验;第二组,前处理后的42CrMo钢放入含有胶体钛系表调剂(浓度为3~4 g/L)的溶液中进行表面调整,溶液温度保持在25 °C,摆动30~35 s后再放入磷化液中,分别于78、86和94 °C下进行实验。两组实验的磷化时间相同,实验结束后,用去离子水清洗试样,

随后干燥。

1.3 测试方法

1.3.1 微观形貌和成分测试

采用扫描电镜(SEM, Quanta450 FEG)观察试样微观形貌,并用能谱仪(EDS, X-MAX50)分析试样成分。

1.3.2 耐腐蚀性能

电化学方法:采用电化学工作站(AUT86832)在室温下测量试样的极化曲线和交流阻抗谱,工作电极、参比电极和辅助电极分别为试样、饱和甘汞电极、铂电极,电解液为3.5% NaCl溶液。待开路电

位稳定后测量极化曲线,扫描速率为0.5 mV/s。交流阻抗谱测量信号幅值为10 mV的正弦波,频率范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。

点滴法:依照GB 6807-86采用点滴法对试样的耐腐蚀性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

2.1.1 表面调整对磷化膜微观形貌的影响

磷化液温度为86 ℃时,未表面调整直接形成的磷化膜微观形貌如图1(a)所示,表面调整后形成的磷化膜微观形貌如图1(b)所示。

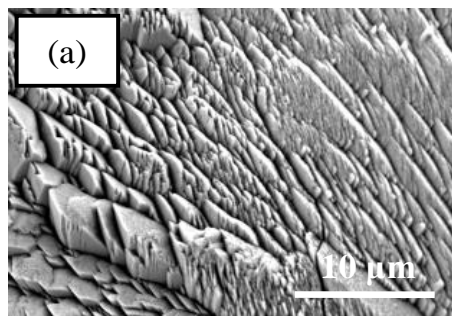
从图1(a)可见,未表面调整直接形成的磷化膜晶粒形状不规则且大小不均匀,但晶粒堆积较紧凑,沿某一方向生长。从图1(b)可见,表面调整后形成的磷化膜晶粒形状较规则且大小较均一,平均晶粒尺寸不到5 μm 。相比较而言,表面调整后形成的磷化膜结晶细致均匀,晶粒大小较均一,这是由于表面调整剂以物理吸附的方式附着在基体表面,填补了前处理后在基体表面形成的蚀点^[8],并提供大量的、分布均匀的晶核,因此表调处理后形成了结晶致密均匀的磷化膜。

2.1.2 磷化液温度对磷化膜微观形貌的影响

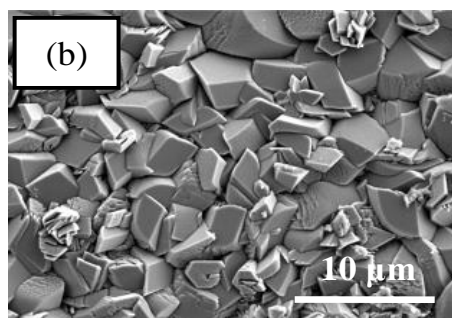
磷化液温度分别为78、86和94 ℃时,表面调整后形成的磷化膜微观形貌如图2所示。从图2可见,磷化液温度为86 ℃时,磷化膜微观形貌最好,晶粒较细且大小较均一,紧密堆积。然而,磷化液温度较低或过高时,磷化膜的晶粒尺寸明显增大,均一性也较差,晶粒之间的空隙也较大。例如,磷化液温度为94 ℃时,磷化膜的晶粒尺寸接近10 μm ,晶粒错位堆积形成较大的空隙。

综合以上分析可知,磷化液温度对磷化膜的形貌质量有明显的影响。一般来说,磷化液温度较低时,磷化反应平衡常数较小,形核速度慢,这导致磷化膜致密性较差。随着磷化液温度升高,磷化反应平衡常数增大,促进了形核使结晶细致。但磷化液温度到一定限度时,再继续升高会破坏已形成的磷化膜表面均匀性,导致磷化膜结晶较粗。

不同磷化液温度下形成的三种磷化膜成分见图3。由图3可知,随着磷化液温度从78 ℃升高到94 ℃, Mn元素质量分数先升高后降低, Fe元素质量



(a) 未表面调整



(b) 表面调整后

图1 两种磷化膜的微观形貌

Fig.1 Micromorphology of two kinds of phosphating films

分数先降低后升高,而P和O元素质量分数变化不大。磷化液温度为86 ℃时,磷化膜中Mn和P元素质量分数最高,分别达到31.76%和22.68%。Mn和P元素是形成锰系磷化膜必不可少的重要元素,李天统等^[9]研究表明,Mn元素质量分数升高可以在一定程度上改善磷化膜的结晶状态,有利于提高磷化膜的耐腐蚀性能。

2.2 耐腐蚀性能

2.2.1 表面调整对磷化膜耐腐蚀性能的影响

磷化液温度为86 ℃时,未表面调整直接形成的磷化膜和表面调整后形成的磷化膜在3.5% NaCl溶液中的极化曲线如图4所示。

利用塔菲尔外推法得到腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J_{corr} (见表2)。未表面调整直接形成的磷化膜腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为-544.53 mV和 2.78×10^{-5} A/cm²,表面调整后形成的磷化膜腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为-527.46 mV和 2.00×10^{-5} A/cm²。腐蚀电位和腐蚀电流密度是重要的腐蚀热

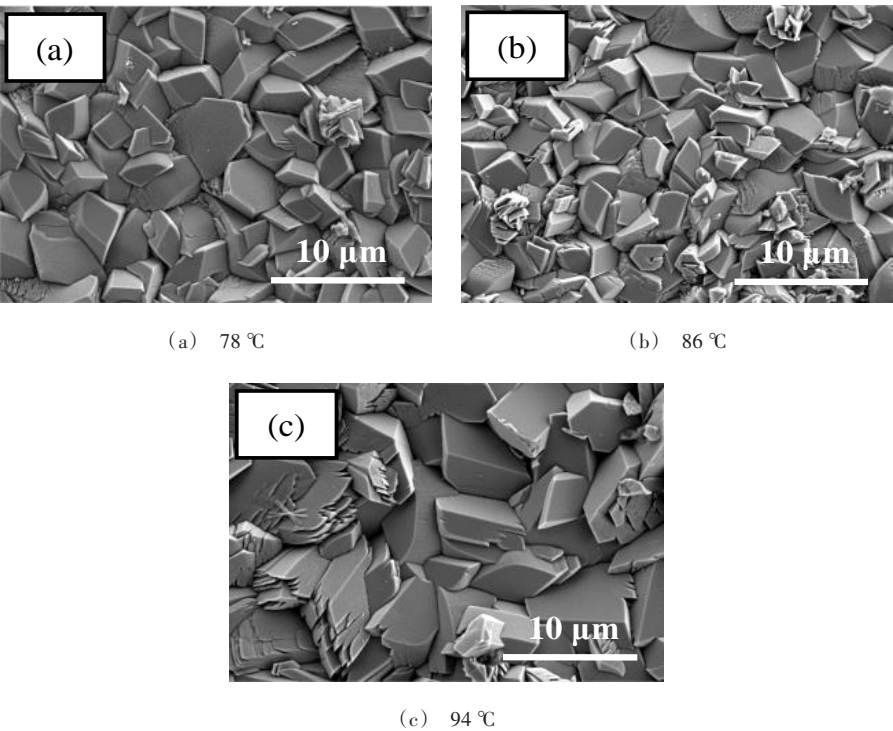


图 2 不同磷化液温度下形成的磷化膜微观形貌

Fig.2 Micromorphology of phosphating films formed at different phosphating solution temperature

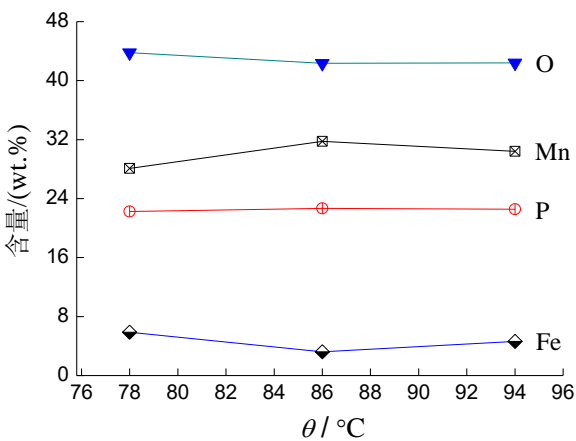


图 3 不同磷化液温度下形成的磷化膜成分

Fig.3 Composition of phosphating films formed at different phosphating solution temperature

力学和动力学参数,前者用于评价腐蚀倾向,后者用于评价腐蚀速率^[10]。由表 2 可知,腐蚀电位正移和腐蚀电流密度降低说明表调处理可以减弱磷化膜的腐蚀倾向,降低腐蚀速率。这是由于表调处理后形成了结晶致密均匀的磷化膜,具有较好的抵抗电化学腐蚀能力。

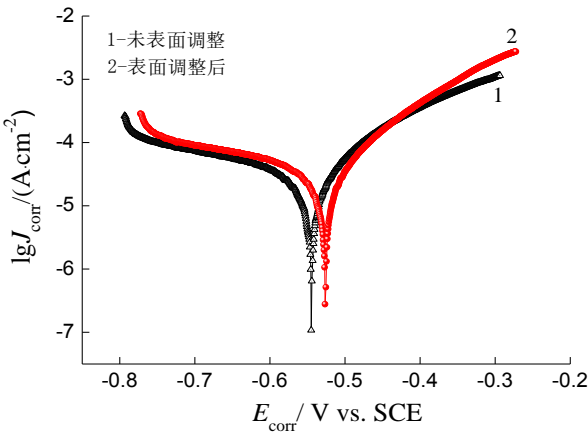


图 4 两种磷化膜在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of phosphating films in 3.5% Na-Cl solution

表 2 两种磷化膜的腐蚀参数

| 腐蚀参数 | E_{corr}/mV | $J_{corr}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|-------|----------------------|--|
| 未表面调整 | -544.53 | 2.78×10^{-5} |
| 表面调整后 | -527.46 | 2.00×10^{-5} |

此外,点滴实验测试发现,未表面调整直接形成的磷化膜耐硫酸铜点滴时间为436 s,表面调整后形成的磷化膜耐硫酸铜点滴时间延长到502 s。该结果证实了表调处理后形成了结晶致密均匀的磷化膜,耐腐蚀性能相对更好。

2.2.2 磷化液温度对磷化膜耐腐蚀性能的影响

磷化液温度分别为78、86和94℃时,表面调整后形成的磷化膜在3.5% NaCl溶液中的极化曲线如图5所示。

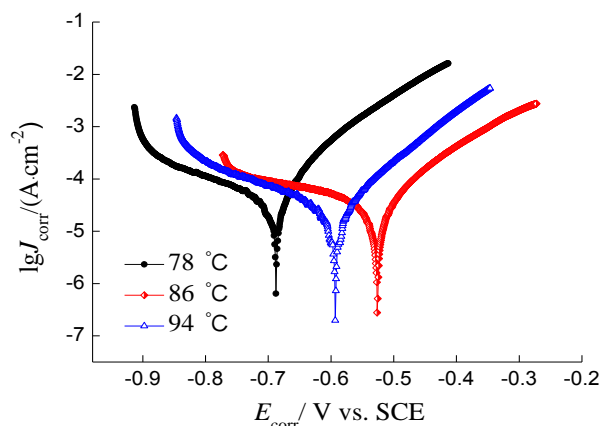


图5 三种磷化膜在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curve of three kinds of phosphating films in 3.5% NaCl solution

利用塔菲尔外推法得到腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J_{corr} ,见表3。随着磷化液温度的升高,腐蚀电位先正移后负移,腐蚀电流密度先降低后升高。磷化液温度为86℃时,腐蚀电位最正,腐蚀电流密度也最低,说明此时的磷化膜发生腐蚀倾向最弱,腐蚀速率最低。

表3 三种磷化膜的腐蚀参数

Tab.3 Corrosion parameters of three kinds of phosphating films

| 磷化液温度/℃ | $E_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|---------|-----------------------------|---|
| 78 | -687.42 | 3.94×10^{-5} |
| 86 | -527.46 | 2.00×10^{-5} |
| 94 | -592.91 | 5.36×10^{-5} |

磷化液温度分别为78、86和94℃时,表面调整后形成的磷化膜耐硫酸铜点滴时间如图6所示。由图6可知,随着磷化液温度从78℃升高到94℃,耐硫酸铜点滴时间先延长后缩短,磷化液温度为

86℃时,耐硫酸铜点滴时间达到最长502 s。磷化液温度较低时,由于磷化膜致密性较差,而磷化液温度升高到一定程度时,由于磷化膜表面均匀性遭到一定程度破坏,耐硫酸铜点滴时间都相对缩短。点滴法测试结果与电化学方法测试结果相吻合,证实了磷化液温度对磷化膜的耐腐蚀性能有较大影响。

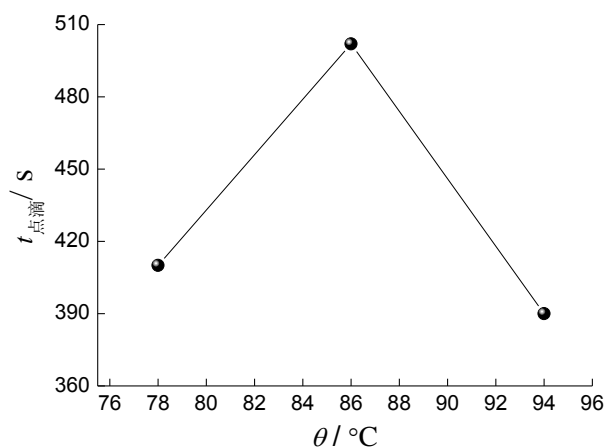


图6 磷化膜耐硫酸铜点滴时间

Fig.6 Corrosion-resistance time to copper sulfate drop-ping of phosphating films

2.3 最优磷化膜与42CrMo钢的耐蚀性能比较

综合以上分析得知,表面调整后在86℃下形成的磷化膜(以下称为最优磷化膜)具有良好的耐蚀性能。根据公式(1)得到最优磷化膜的保护效率 η 为73.2%,说明最优磷化膜能对42CrMo钢起到较好的保护作用。

$$\eta = \left(1 - \frac{J_{\text{best}}}{J_{\text{bare}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: J_{best} 为最优磷化膜的腐蚀电流密度, A/cm^2 ; J_{bare} 为42CrMo钢的腐蚀电流密度, A/cm^2 。

通过交流阻抗谱测试,进一步比较了最优磷化膜和42CrMo钢的耐蚀性能。从图7可见,最优磷化膜和42CrMo钢的Nyquist图都呈现单一容抗弧,但两个容抗弧的半径相差较大。容抗弧半径可以表征待测材料的阻抗值,容抗弧半径越大,表明待测材料抗均匀腐蚀的能力越强。42CrMo钢经过锰系磷化处理后,结晶细致均匀的磷化膜沉积在42CrMo钢表面作为阻挡层能将腐蚀介质有效隔离开,阻碍腐蚀介质通过磷化膜的空隙向内部渗透,从而提高了42CrMo钢的耐蚀性能。

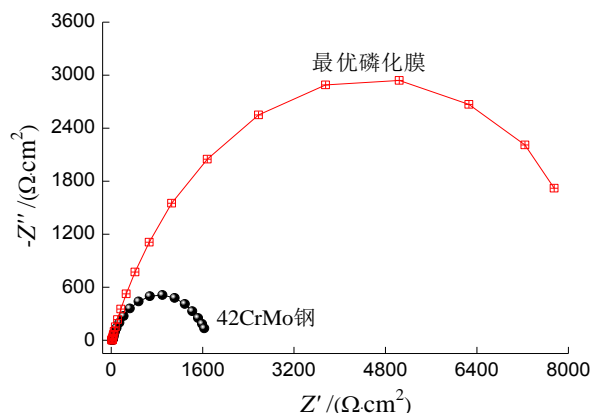


图7 最优磷化膜和42CrMo钢的Nyquist图

Fig.7 Nyquist plot of the optimal phosphating film and 42CrMo steel

3 结论

(1)表面调整对磷化膜的微观形貌和耐腐蚀性能有一定的影响,表面调整后形成的磷化膜结晶细致均匀,较未表面调整直接形成的磷化膜耐腐蚀性能有一定的提高。

(2)磷化液温度对磷化膜的微观形貌、成分和耐腐蚀性能有较大影响,随着磷化液温度从78℃升高到94℃,Mn元素质量分数先升高后降低,Fe元素质量分数先降低后升高,而P和O元素质量分数变化不大。磷化膜的晶粒尺寸和致密性随着磷化液温度升高发生变化,导致抗腐蚀能力存在明显差异,总体上表现为磷化膜的耐蚀性能先变好后变差。

(3)表面调整后在86℃下形成的磷化膜微观形貌最好,Mn和P元素质量分数分别达到31.76%、22.68%,具有良好的耐腐蚀性能,能对42CrMo钢起到较好的保护作用。

参考文献

- [1] 黄建斌. 42CrMo轴淬火断裂原因分析及工艺改进[J]. 金属加工(热加工), 2013(13): 36-38.
Huang J B. Cause analysis and process improvement of 42CrMo shaft quenching fracture [J]. Metal Working, 2013(13): 36-38 (in Chinese).
- [2] 刘扬泰, 黄玉萍, 杨胜敏. 42CrMo钢气体多元共渗[J]. 金属热处理, 2015, 40(3): 212-213.
Liu Y T, Huang Y P, Yang S M. Gas multicomponent co-

diffusion of 42CrMo steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(3): 212-213 (in Chinese).

- [3] Doan V T, Kusmic D, Pospichal M. The change of surface parameters of 42CrMo4 steel treated by surface technologies[J]. ECS Transactions, 2015, 70(1): 137-144.
- [4] 李传君, 李凯, 黄婉婉, 等. 激光冲击强化对42CrMo钢耐高温腐蚀性能的影响[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2018, 39(2): 217-221.
Li C J, Li K, Huang W W, et al. Influence of laser shock processing on high temperature corrosion behavior of 42CrMo alloy steel [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2018, 39(2): 217-221 (in Chinese).
- [5] Kukla M, Panfil D, Michalaki J, et al. The effects of laser surface modification on the microstructure and properties of gas-nitrided 42CrMo4 steel[J]. Optics & Laser Technology, 2016(82): 203-219.
- [6] 武计强, 李景才, 魏伟, 等. 离子后氧化对42CrMo钢渗氮组织与耐蚀性的影响及机理分析[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(5): 575-579.
WU J Q, Li J C, Wei W, et al. Surface modification of nitrided AISI 4140 steel by pulsed air plasma oxidation and improved corrosion-Resistance [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(5): 575-579 (in Chinese).
- [7] 张圣麟, 陈华辉, 李红玲, 等. 常温磷化处理技术的研究现状及展望[J]. 材料保护, 2006, 39(7): 42-47.
Zhang S L, Chen H H, Li H L, et al. Current state and prospect of ambient phosphating technique [J]. Materials Protection, 2006, 39(7): 42-47 (in Chinese).
- [8] 王绍明. 新型磷化表面调整剂[J]. 电镀与环保, 2005, 25(6): 19-20.
Wang S M. A novel surface conditioning agent for phosphating [J]. Electroplating & Pollution Control, 2005, 25(6): 19-20 (in Chinese).
- [9] 李天统, 陈义庆, 徐小连, 等. 冷轧汽车板表面状态对磷化膜质量的影响[J]. 鞍钢技术, 2010(3): 13-16.
Li T T, Chen Y Q, Xu X L, et al. Effect of surface status of cold rolled automobile steel sheet on quality of phosphating film [J]. Anagng Technology, 2010(3): 13-16 (in Chinese).
- [10] Shavlov A V, Pisarev A D, Ryabtseva A A. Corrosion dynamics of electric conductivity of metal films in ice under its structural and phase transformations [J]. Crystallography Reports, 2008(53): 121-129.