

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.08.003

齿轮用45钢锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的性能比较

赵利民^{1*}, 王树凤²

(1.扬州工业职业技术学院,江苏扬州 225017; 2.扬州力创机床有限公司,江苏扬州 225017)

摘要: 在含有聚四氟乙烯(PTFE)颗粒的磷化液中,通过共沉积在齿轮用45钢表面制备了锰系复合磷化膜,比较了锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的微观形貌、成分、膜重、结合力、硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能。结果表明,锰系复合磷化膜中含有Mn、P、Fe、O、C和F六种元素,与锰系磷化膜相比多了F元素,证实了一定量的PTFE颗粒通过共沉积进入磷化膜中。锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的膜重接近,均为16 g/m²左右,且锰系磷化膜和锰系复合磷化膜均与基体结合良好。与锰系磷化膜相比,锰系复合磷化膜的硬度略有提高,硬度值约为253.4 HV,耐磨性能和耐腐蚀性能都明显改善。PTFE颗粒主要填充在磷化膜晶粒间隙处,形成固体润滑膜起到减轻摩擦的作用,同时有效阻止了腐蚀溶液的渗透,故锰系复合磷化膜表现出相对较高的硬度以及更好的耐磨性能和耐腐蚀性能。

关键词: 锰系磷化膜; 锰系复合磷化膜; 齿轮用45钢; 耐腐蚀性能; 耐磨性能

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

Comparison of Properties of Manganese Phosphating Film and Manganese Composite Phosphating Film on 45 Steel for Gear

ZHAO Limin¹, WANG Shufeng²

(1. Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225017, China; 2. Yangzhou Super Machine Tool Co. Ltd., Yangzhou 225017, China)

Abstract: The manganese composite phosphating film was prepared by co-deposition on the surface of 45 steel for gear from the phosphating solution containing poly tetra fluoroethylene (PTFE) particles. The microstructure, composition, weight, adhesion, hardness, wear resistance and corrosion resistance of manganese phosphating film and manganese composite phosphating film were compared. The results showed that manganese composite phosphating film was composed of Mn, P, Fe, O, C and F elements. Compared with manganese phosphating film, F element was detected in manganese composite phosphating film, which proved that a certain amount of PTFE particles entered the phosphating film by co-deposition. The weight of manganese phosphating film and manganese composite phosphating film were close, and the values were all about 16 g/m². Both of manganese phosphating film and manganese com-

收稿日期: 2020-04-05

修回日期: 2020-04-25

通讯作者: 赵利民, Email: zhaolimin_225017@126.com

基金项目: 国家高等职业教育创新发展行动计划机械设计与制造骨干专业建设项目(SM1)

posite phosphating film had better adhesion with the substrate. Compared with manganese phosphating film, the hardness of manganese composite phosphating film was slightly increased, which was about 253.4 HV, and the wear resistance and corrosion resistance were obviously improved. PTFE particles were mainly filled in the grain gap of phosphating film to form a solid lubricating film to reduce friction and effectively prevent the penetration of corrosion solution. Therefore, manganese composite phosphating film showed relatively high hardness, better wear resistance and corrosion resistance.

Keywords: manganese phosphating film; manganese composite phosphating film; 45 steel for gear; corrosion resistance; wear resistance

在国家倡导节能减排的背景下,常温和中低温磷化受到了广泛关注,并取得了一些可喜的成果^[1-3]。然而,在某些应用场合,常温和中低温磷化无法满足要求,例如,齿轮、拉杆、缸体和链条等应用在高温或中高载荷环境下的零件。为了获得较佳的耐腐蚀性能和耐磨性能,这些零件仍然采用高温磷化进行表面处理^[4]。到目前为止,高温磷化工艺中研究和应用较多的是高温锰系磷化。研究表明,锰系磷化膜为镶嵌结晶的微孔结构,存在晶粒间隙较大的问题,这些间隙容易成为腐蚀介质渗入锰系磷化膜内部的通道,从而诱发局部腐蚀,同时也会降低锰系磷化膜的其它性能(如耐磨性能)^[5]。为了尽可能消除晶粒间隙较大对锰系磷化膜性能造成的不利影响,普遍采用的方法是在磷化前对基体进行表调处理,并在磷化后对锰系磷化膜进行封闭处理。该方法表现出一定的有益效果,但缺点是工序较多。

在磷化液中添加不溶性颗粒,通过共沉积使颗粒进入锰系磷化膜中,为解决锰系磷化膜晶粒间隙较大的问题提供了另一种方法。目前,这方面的研究报道还较少。笔者在磷化液中加入聚四氟乙烯(PTFE)颗粒,通过共沉积在齿轮用45钢表面制备了锰系复合磷化膜,比较了锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的性能,并分析了PTFE颗粒在磷化膜中的作用。

1 实验

1.1 锰系磷化膜和锰系复合磷化膜制备

配制800 mL磷化液(磷酸二氢锰30~40 g/L、磷酸3~5 mL/L、硝酸钠4~8 g/L、促进剂和稳定剂适量)等分成两份,采用浸渍方式在45钢基体上分别制备锰系磷化膜和锰系复合磷化膜。基体为未调

质态,先用橡胶磨轮打磨去掉表面的氧化层,然后放入CF-400型除油剂中在60℃下浸泡20 min,取出用去离子水洗净后,再放入酸洗液(150 mL/L HCl)中,2 min后取出用去离子水洗净。

制备锰系磷化膜时,直接使用配好的磷化液,加热至82℃并保温30 min后,将表调处理(胶钛表调剂中浸泡30~40 s)后的基体放入其中,磷化时间为18 min。制备锰系复合磷化膜时,先将经分散处理的PTFE颗粒水性分散液(60 mL/L)加入配好的磷化液中搅拌均匀,分散液中含PTFE颗粒60%±2%,颗粒粒径为0.2~0.3 μm,并含有用于提高PTFE颗粒分散能力的氟碳型表面活性剂6%±1%。再将表调处理后的基体放入含有PTFE颗粒的磷化液中,磷化液温度控制在82℃,磷化时间为18 min。

1.2 锰系磷化膜和锰系复合磷化膜性能测试

1.2.1 膜重测量

参照GB/T 9792—2003配制退膜液(三氧化铬50 g/L),分别测量锰系磷化膜和锰系复合磷化膜膜重。

1.2.2 微观形貌和成分

采用配备了能谱仪的VEGA3型扫描电镜分别观察锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的微观形貌,同时进行成分分析。

1.2.3 结合力

参照GB/T 9286—1998分别测试锰系磷化膜和锰系复合磷化膜与基体的结合力。

1.2.4 硬度和耐磨性能

在锰系磷化膜和锰系复合磷化膜表面随机各取5个点,采用XH-1000型硬度计进行硬度测量。在无任何润滑条件下测试锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的耐磨性能,施加载荷为0.98 N,转速为100 r/min,摩擦时间为8 min。

1.2.5 耐腐蚀性能

参照 GB/T 6807—2001 配制检测溶液(硫酸铜 41 g/L、氯化钠 35 g/L、0.1 mol/L 盐酸 13 mL/L),分别测量锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的耐硫酸铜点滴时间。

采用 PARSTAT 2273 型电化学工作站分别测量锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的极化曲线,采用三电极体系,工作电极为锰系磷化膜和锰系复合磷化膜试样(裸露区域的面积均为 100 mm²),辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。电解液为 3.5% NaCl 溶液,温度为 30±1 ℃,测量时电位扫描速率为 1 mV/s。

2 结果与分析

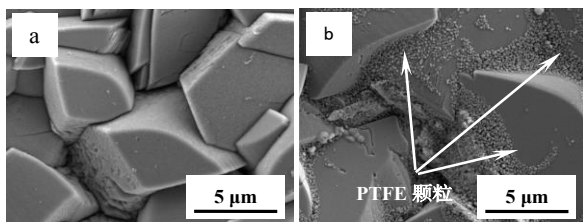
2.1 磷化膜的成分、微观形貌、膜重和结合力

表 1 为锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的成分分析结果。由表 1 可知,锰系复合磷化膜中含有 Mn、P、Fe、O、C 和 F 六种元素,与锰系磷化膜相比多了 F 元素,且 F 元素质量分数为 5.18%,这说明一定量的 PTFE 颗粒通过与锰离子、磷酸根离子共沉积进入磷化膜中。图 1(a)所示为锰系磷化膜的微观形貌,可见晶粒间隙较大。图 1(b)所示为锰系复合磷化膜的微观形貌,可见细小的 PTFE 颗粒主要填

表 1 两种磷化膜的成分

Table 1 Composition of two kinds of phosphating film

磷化膜	元素含量/(wt%)					
	Mn	P	Fe	O	C	F
锰系磷化膜	26.14	20.26	5.37	42.71	5.52	—
锰系复合磷化膜	26.37	16.79	10.25	37.05	4.36	5.18



(a) 锰系磷化膜

(b) 锰系复合磷化膜

图 1 两种磷化膜的微观形貌

Fig.1 Micro-morphologies of two kinds of phosphating film

充在晶粒间隙处,间隙基本被填平,不再成为明显的缺陷,这对提高磷化膜的性能非常有利。

膜重测试结果表明,锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的膜重接近,分别为 15.4 g/m²和 16.1 g/m²。虽然锰系复合磷化膜中含有一定量的 PTFE 颗粒,但 PTFE 颗粒对膜重影响不大,两种磷化膜都属于重量级磷化膜。

参照 GB/T 9286—1998 的两种磷化膜与基体的结合力测试结果表明,锰系磷化膜和锰系复合磷化膜与基体的结合力等级都为 0~1 级,样品切口边缘和切割线交叉处都比较平滑,被分割成网格状的锰系磷化膜和锰系复合磷化膜没有明显的脱落现象,与基体结合良好。良好的结合力是保证锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的物化和力学等性能的基本前提。

2.2 磷化膜的硬度

表 2 为锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的硬度测试结果。由表 2 可知,锰系复合磷化膜的硬度为 253.4 HV,与锰系磷化膜相比略有提高。硬度是衡量材料抵抗弹塑性变形和残余变形的能力^[6],测量磷化膜硬度时,金刚石压头在恒定载荷作用下压入磷化膜表层,在这个过程中磷化膜局部会发生弹性和塑性变形,并可能伴随着裂纹或开裂现象。分析认为,锰系复合磷化膜的硬度略高于锰系磷化膜主要归因于细小的 PTFE 颗粒填充了晶粒间隙,使局部变形受阻。锰系复合磷化膜具备了相对较好的抵抗弹塑性变形的能力,故表现出相对较高的硬度。

表 2 两种磷化膜的硬度

Tab.2 Hardness of two kinds of phosphating film

试样	测量值/HV					平均值/HV
	测点1	测点2	测点3	测点4	测点5	
锰系磷化膜	237.5	252.1	244.6	253.0	231.2	243.7
锰系复合磷化膜	245.7	241.4	262.0	257.4	260.3	253.4

2.3 磷化膜的耐磨性能

图 2 为两种磷化膜的磨损失重和摩擦系数。可见锰系磷化膜的磨损失重和摩擦系数分别为 0.44 mg 和 0.52,锰系复合磷化膜为 0.39 mg 和 0.41。

磨损失重和摩擦系数明显降低说明了锰系复合磷化膜的耐磨性能优于锰系磷化膜。

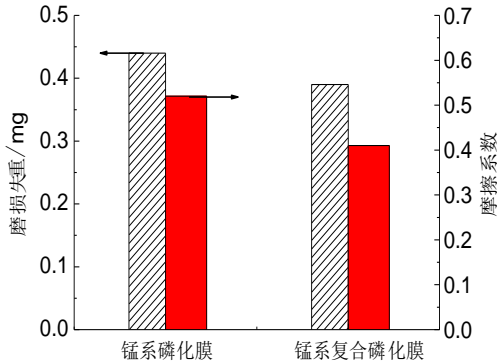


图2 两种磷化膜的磨损失重和摩擦系数

Fig.2 Wear weight loss and friction coefficient of two kinds of phosphating film

锰系磷化膜的磨痕形貌如图3(a)所示,可见锰系磷化膜表面出现了宽而深的凹坑,呈块状和细小颗粒状的磨屑散落在摩擦接触表面,出现了局部堆积现象。锰系复合磷化膜的磨痕形貌如图3(b)所示,可见锰系复合磷化膜表面的凹坑较浅,磨屑也呈块状和细小颗粒状,主要分布在凹坑周围,未出现局部堆积现象。

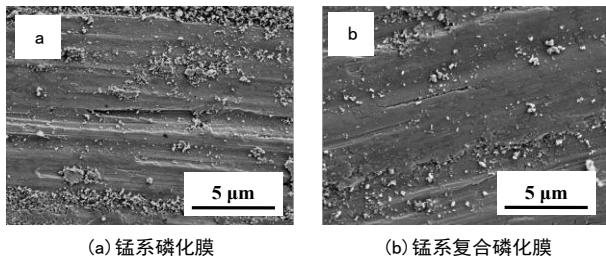


图3 两种磷化膜的磨痕形貌

Fig.3 Wear morphology of two kinds of phosphating film

众所周知,摩擦过程中会产生热量,这使得填充在晶粒间隙的PTFE颗粒受热膨胀^[7]。随着晶粒被刮磨逐渐损耗,受热膨胀的PTFE颗粒在挤压作用下变形并被刮磨转移至摩擦副之间。由于PTFE颗粒具有自润滑特性,在摩擦副之间会形成固体润滑膜,起到减轻摩擦的作用^[8]。因此,锰系复合磷化膜表现为轻度磨损。而锰系磷化膜由于在无任何润滑条件下持续干摩擦,必然引起表面擦伤和局部受挤压变形而剥落,表现为较严重磨损。

2.4 磷化膜的耐腐蚀性能

图4为两种磷化膜的极化曲线,可见锰系复合

磷化膜的极化曲线位置偏向于左上方,这说明锰系复合磷化膜的腐蚀电位较锰系磷化膜正移,腐蚀电流密度也降低。表3示出了锰系磷化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为-0.59 V和54.2 μA/cm²,锰系复合磷化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为-0.52 V和20.4 μA/cm²。分析认为,锰系复合磷化膜的耐腐蚀性能优于锰系磷化膜主要归因于细小的PTFE颗粒填充了晶粒间隙,有效阻止了腐蚀溶液的渗透,起到较佳的物理隔离作用,从而减弱了腐蚀倾向。

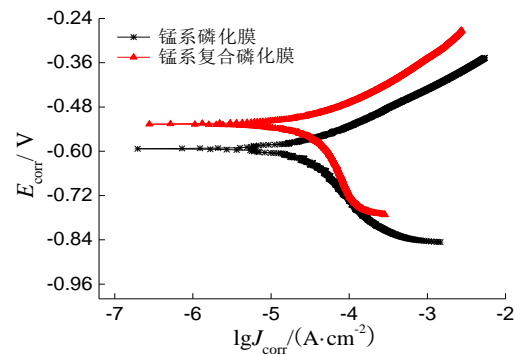


图4 两种磷化膜的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of two kinds of phosphating film

表3 两种磷化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion potential and corrosion current density of two kinds of phosphating film

磷化膜	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
锰系磷化膜	-0.59	54.2
锰系复合磷化膜	-0.52	20.4

锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的耐硫酸铜点滴时间分别为478 s、530 s,可知锰系复合磷化膜的耐硫酸铜点滴时间更长。硫酸铜点滴实验作为非电化学测试方法^[9],其测试结果同样具有很强的可比性和说服力。因此,锰系复合磷化膜的耐腐蚀性能优于锰系磷化膜。

3 结论

(1)在含有PTFE颗粒的磷化液中,通过共沉积在齿轮用45钢表面制备出锰系复合磷化膜。PTFE颗粒主要填充在磷化膜晶粒间隙处,能起到减摩和阻止腐蚀溶液渗透的作用,从而使锰系复合磷化膜具备更好的性能。

(2) 锰系磷化膜和锰系复合磷化膜都属于重量级磷化膜, 两者的膜重接近, 且都与基体结合良好。锰系复合磷化膜的硬度为 253.4 HV, 略高于锰系磷化膜。锰系磷化膜的磨损失重、摩擦系数、腐蚀电位、腐蚀电流密度和耐硫酸铜点滴时间等指标都优于锰系磷化膜, 说明其耐磨性能和耐腐蚀性能都明显改善。

参考文献

- [1] 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).
- [2] 江静华, 李凌, 胡建新, 等. 冷轧 A3 钢薄板的稀土复合锌系低温磷化[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 79-81.
Jiang J H, Li L, Hu J X, et al. New zinc-phosphating process with RE catalyzer at low temperature for painting pretreatment of cold-rolling A3 steel sheet [J]. Surface Technology, 2007, 36(4): 79-81 (in Chinese).
- [3] Fang F, Jiang J H, Tan S Y, et al. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(15): 2381-2385.
- [4] 巨根利. 高温磷化处理工艺的优化[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(6): 35-36.
- Ju G L. Optimization of high temperature phosphating treatment process [J]. Electroplating & Finishing, 2012, 31(6): 35-36 (in Chinese).
- [5] Zhang J, Li H W. Influence of manganese phosphating on wear resistance of steel piston material under boundary lubrication condition [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 304(25): 530-536.
- [6] 薄鑫涛. 硬度与强度的差别[J]. 热处理, 2013(6): 73.
Bo X T. Difference between hardness and strength [J]. Heat Treatment, 2013(6): 73 (in Chinese).
- [7] 施梅勤. PTFE 基金属复合材料的摩擦磨损性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
Shi M Q. The friction and wear properties of PTFE-based metal composites [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2004 (in Chinese).
- [8] Chen Y, Lu X P, Blawert C, et al. Formation of self-lubricating PEO coating via in-situ incorporation of PTFE particles [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337(15): 379-388.
- [9] 张春燕. 铝管表面无铬钝化及质量检测方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
Zhang C Y. Study on chromium-free passivation of aluminum tube surface and quality test method [D]. Changsha: Central South University, 2011.