

灰铸铁磷化过程及其机理研究

卜金纬^{1,2}, 黄根良^{1*}

1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2. 常州工学院 机电工程学院, 常州 213002

摘要:通过对灰铸铁锌钙系磷化过程及其机理的研究, 初步确定了磷化膜在灰铸铁基体表面的形核、长大规律. 结果表明, 磷化膜晶核首先在铁素体—石墨界面等处形成, 是一个不均匀形核过程. 磷化形核需要孕育期.

关键词:磷化膜; 形核; 长大

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)05-0345-03

PROCESS AND MECHANISM OF PHOSPHATING FOR GRAY CAST IRON

BU Jin-wei^{1,2}, HUANG gen-liang¹

1. School of Materials Science and Technology of Jiangsu University, Zhenjiang 212013;

2. School of Mechanical & Electrical Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213002

ABSTRACT: The regulation of nucleation and growth of phosphate film on gray cast iron was studied for the phosphating process with a bath of Zn-Ca system. The results indicate that phosphate film forms at first at the boundaries between ferrite and graphite. This phosphating process is a non-homogenous nucleation process, which needs an incubation period.

KEY WORDS: phosphating film; nucleation; growth

磷化是指将金属经过一定的化学或电化学处理使金属表面形成一层以难溶的磷酸盐为主要成分的化学转化膜. 它包括基体金属表面的溶解和不溶性磷酸盐沉积这样二个过程. 由于磷化膜能赋予金属表面减摩、耐磨的性能, 同时与基体金属结合牢固, 在工业上应用十分广泛. 因此人们对磷化进行了大量的研究. 但研究工作大多集中在开发新的、更有效的配方或改进工艺参数方面, 对磷化反应的过程开展的研究相对较少. 特别对于在金属表面磷化膜是如何形核、长大的, 更是鲜有报道. 本文旨在对灰铸铁磷化时表面的形核、长大现象及其规律作初步探讨, 加深对磷化机理的认识, 并为改进磷化工艺提供理论依据.

1 实验方法

在已有研究工作的基础上^[1], 选用锌钙系磷化. 配方主要成分: 12 g/L ZnO, 40 g/L H₃PO₄(85%), 30 g/L Ca(NO₃)₂·4H₂O. 同时还加入必要的活化剂、稳定剂等.

操作条件: 温度 65 ℃, 游离酸度 3~5 点, 总酸度 60~70 点.

材料是 250 kg 工频感应炉熔炼的灰铸铁, 化学成分为 (mass %): 3.4 C, 1.8 Si, 0.9 Mn, 0.12 P, 0.10 S. 基体组织 F

+ P, 石墨呈细片状. 样品精车加工成 Φ8 mm × 10 mm, 试验是在自制的多孔恒温水槽内进行. 每 100 ml 磷化液处理 1 个样品. 处理时间 5 s~180 s. 样品磷化前经除油、去锈、水洗后在 68 ℃ 的蒸馏水内保温 120 s, 取出后迅速投入磷化液中, 以避免磷化升温过程对磷化时间的影响.

2 结果与讨论

2.1 磷化过程

从图示(图 1a~l)的照片可以看出, 磷化 10 s, 仅有基体组织的溶解, 无明显的磷化晶体形成. 磷化 15 s, 基体继续溶解, 但可发现已有少量的磷化晶核形成. 磷化 20 s, 形成更多的磷化晶核. 此时反应也很激烈, 有大量气泡逸出. 磷化 30 s, 在继续形核的同时, 最早形成的小晶核开始长大. 磷化 40 s, 小晶体继续长大, 形状如月牙, 两侧尖细, 中间稍厚. 磷化 50 s, 晶核继续长大, 并且有少数连接起来. 磷化 60 s, 磷化晶体继续长大成, 有的连成片. 磷化 80 s, 磷化晶体继续长大, 但此时仍有较多的磷化晶核形成. 磷化 100 s, 磷化晶体长成不太规则的条块状, 并仍有磷化晶核在生成. 这表明磷化时形核和长大在一段时间内是同时进行的. 晶体长大的驱动力来自体系自由能的降低, 这是一个自发的倾向. 随着晶体的长大, 形核数量减少. 磷化 120 s, 晶体具有短棒状的形态, 分布均匀、密集. 磷化 180 s, 晶体具有棉花状形态. 这表明磷化膜已经基本形成. 继续处理只是磷化膜加厚, 对磷化膜的形态已无大的影响.

收稿日期: 2004-07-13 初稿; 2005-09-14 修改稿

作者简介: 卜金纬(1965-), 男, 讲师, 在职硕士研究生, 主要从事复合材料及材料表面改性研究.

* Tel: 0511-8780594 E-mail: bujw@czu.cn

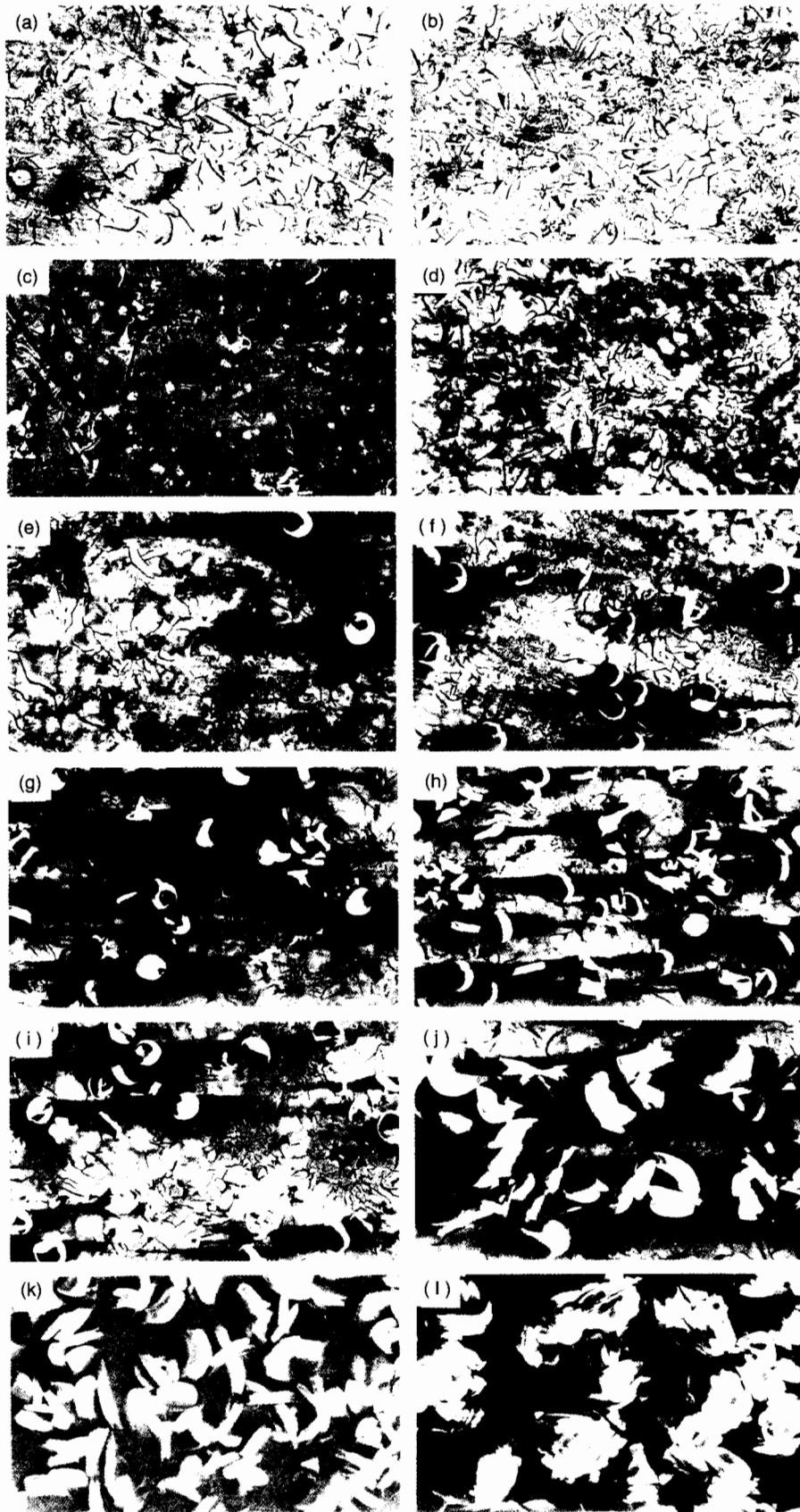


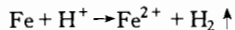
Fig.1 Surface morphology of gray cast iron phosphated for different time($\times 400$)

(a)5 s, (b)10 s, (c)15 s, (d)20 s, (e)30 s, (f)40 s, (g)50 s, (h)60 s, (i)80 s, (j)100 s, (k)120 s, (l)180 s

2.2 孕育期

从以上磷化过程可以看出,金属浸入磷化液后并不是立即生成磷化晶核的,而是要经过一段时间才形成磷化晶核.这段时间也可称为“孕育期”.

金属一浸入酸性的磷化液,就发生如下反应:



反应的结果是氢离子浓度减低, pH 值升高. 根据 Fe - H₂O 系的电位 - PH 关系^[2], 可知在一般情况下, 随着 pH 值的升高, 阳极的电位就降低, 在灰铸铁中, 铁素体电位最负, 是阳极, 这就使阴极、阳极间的电位差增大. 磷化晶核的形成需要达到一定的电位差^[3], 所以上述反应必须持续进行一段时间, 使电位差达到一定的值. 这段时间就是“孕育期”. 但由于反应较快, 所以孕育期是较短的.

同时也正是由于该反应, 界面处的阳离子浓度逐渐升高, 使可溶性的重金属磷酸盐离解成不溶性的磷酸盐.

随着磷化晶核的不断形成及小晶核的长大, 金属暴露的面积减小, 因此成膜速度逐渐下降, 也可以认为膜的形成与溶解达到了某种平衡.

磷化晶体的形貌在磷化的不同阶段是不同的, 分析认为这与晶体长大时的热力学条件、界面处的电位差、生成物的溶度积等有关. 情况比较复杂, 尚有待进一步研究.

2.3 不均匀形核

文献[4]认为磷化是一个均匀形核过程. 但对于灰铸铁的磷化, 从图示的一系列照片来看, 可以认为是个不均匀形核过程. 形核首先大多出现在石墨条的边缘, 因为在铸铁中,

石墨电位最正, 铁素体最负, 渗碳体介于二者之间. 虽然铁素体与渗碳体之间也能构成一对电极, 但它们之间的电位差要小于石墨 - 铁素体间的电位差, 所以在石墨 - 铁素体界面处易形核. 当然, 除电位差的因素外, 石墨 - 铁素体界面处存在的应力、组织缺陷等也起到促进形核的作用.

3 结论

1. 磷化需要孕育期. 孕育期的长短决定于阴、阳极间电位差的建立时间, 所以与材料的成分、磷化液的成分、值及温度等有关;
2. 磷化形核是不均匀形核, 对灰铸铁而言, 石墨 - 铁素体界面处和晶界、晶体缺陷等组织不均匀或能量较高的部位首先形成;
3. 磷化膜的最终形态与长大方式有关, 受基体组织、磷化液成分、磷化条件等的影响.

参考文献:

- [1] 邹庆治, 黄根良. 灰铸铁磷化工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术 2003, 9 (5): 293.
- [2] 刘秀晨, 安成强, 崔作兴, 等. 金属腐蚀学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 9.
- [3] 周谟银, 方肖露编著. 金属磷化技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 1999. 12.
- [4] 戚怡群. 磷化膜形成过程电镜观察[J]. 材料保护, 1992, 6 (6): 38.