

酸洗工艺对 25CrMo44 合金钢磷化膜质量的影响

樊俊珍, 胡海青, 张海燕

(内蒙古包钢钢管有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 针对 25CrMo44 合金钢表面磷化膜不连续、附着力差这一问题, 通过分析磷化前酸洗工艺对磷化膜质量和磷化时间的影响, 在不改变工艺路线的前提下, 研究最佳酸洗工艺参数。经研究, 酸洗最佳工艺参数为酸洗液浓度为 90~110 点、酸洗温度为 40~60 °C、酸洗时间为 10~16 min, 该条件下生成的磷化膜致密均匀, 膜层连续, 附着力合格。

关键词: 高温锰系磷化; 磷化膜; 25CrMo44 合金钢; 附着力; 膜重

中图分类号: TG174.4

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2023)06-0016-05

Effects of Pickling Process on Quality of Phosphating Film of 25CrMo44 Alloy Steel

Fan Jun-zhen, Hu Hai-qing, Zhang Hai-yan

(Inner Mongolia Baotou Steel Pipe Co., Ltd., Baotou 014010,
Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The optimum pickling process parameters are studied through analyzing the effects of pickling process before phosphating on the quality of phosphating film and phosphating time on the premise of without changing process route aiming at the problems of discontinuous phosphating film and poor adhesive force on the surface of 25CrMo44 alloy steel. The optimum pickling process parameters are that the concentration of pickling solution is 90~110 points, pickling temperature is 40~60 °C and pickling time is 10~16 min., the phosphating film generated under this condition is compact, uniform and continuous as well as the adhesive force is qualified.

Key words: high temperature manganese phosphating; phosphating film; 25CrMo44 alloy steel; adhesive force; film weight

高温锰系磷化膜的特殊晶粒结构和硬度提供的润滑性、抗热性、吸振性都能使运动件的磨擦性能大为改观, 已在现代工业中得到了广泛应用^[1]。在实际生产中, 碳钢比较容易磷化, 而含有 Cr、Ni、Co、Mn、Mo、V 等合金元素的合金钢比较难磷化, 甚至完全阻止磷化膜的形成。其中 25CrMo44 合金钢的磷化就是一例。

磷化工艺分磷化前处理工艺、磷化工艺、磷化后处理工艺三部分。前处理主要包括去油、酸洗、表调, 磷化的前处理效果直接影响到磷化膜的质量。其中酸洗就是采用酸溶液对零件表面进行处理, 以去除零件表面的氧化膜和锈, 露出基体, 达到活化工件表面的作用。最常用的酸洗液有硫酸、盐酸、磷酸等^[2]。用强酸酸洗会使生成的磷化膜晶粒粗大、空

隙大。特别是盐酸,经盐酸酸洗后,工件表面的氧化膜和锈会去除的很彻底,但同时工件表面会残留很多氯化物,而含有氯化物的磷化膜的耐蚀性能会逐渐下降。而磷酸酸洗有特殊的作用,不仅可以去除工件表面的污渍,而且在酸洗过程中可在金属表面形成不溶性磷酸亚铁,磷酸亚铁在磷化时可起到晶核作用。本文针对 25CrMo44 合金钢磷化过程中出现的磷化膜不连续、局部有金属亮痕、生成的磷化膜

附着力差的问题,对酸洗工艺进行反复试验,考察了酸洗液浓度、酸洗温度和酸洗时间对磷化膜质量、磷化时间的影响,得到了最佳工艺参数。

1 试验材料及方法

试验样品为 $\Phi 160$ mm LC 接箍 25CrMo44 合金钢,化学成分见表 1。

表 1 25CrMo44 合金钢化学成分(质量分数)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	B	Cu	Ni	Ti
≤ 0.35	≤ 0.40	≤ 1.35	≤ 0.02	≤ 0.005	0.4 ~ 1.5	0.07 ~ 0.85	0.01 ~ 0.05	≤ 0.25	≤ 0.20	0.007 ~ 0.050

工件经除油、酸洗、表调、磷化、皂化处理,记录磷化时间,磷化完成后检验和检测磷化膜的外观质量、附着力、磷化膜重。采用条件试验的方法,研究不同酸洗液浓度、不同酸洗温度、不同酸洗时间对磷化膜外观、磷化反应时间、附着力以及膜重的影响。

磷酸酸洗液浓度检测:用移液管吸取 10 mL 试液于 250 mL 锥形烧瓶中,加 50 mL 蒸馏水,加 2~3 滴溴酚蓝指示剂,用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴至溶液由黄变为蓝紫色为终点。记下消耗氢氧化钠标准溶液毫升数 A 。

计算酸洗液浓度(游离酸度):

酸洗液浓度(点) = $10AC/0.1V$

式中: A 为滴定时消耗氢氧化钠标准溶液毫升数, mL; C 为氢氧化钠标准溶液实际浓度, mol/L; V 为取样毫升数, mL。

性能检测:磷化膜外观采用肉眼观察;磷化膜膜重用“去膜法”(50 g/L 铬酸溶液, 70~90 °C 去膜 5 min) 获得;附着力用橡皮来回擦拭三次,磷化膜无脱落为合格。

2 结果与讨论

2.1 酸洗液浓度(游离酸度)的影响

酸洗温度控制在 50 ± 10 °C, 酸洗时间为 10 min, 其他参数不变的情况下, 讨论酸洗液浓度对磷化膜外观、附着力、磷化时间和磷化膜重的影响。

酸洗液浓度对磷化膜外观、附着力的影响见表 2。

表 2 磷酸酸洗液浓度与磷化膜外观和附着力的关系

序号	酸洗液浓度/点	磷化膜外观			附着力
		颜色是否合格	覆盖度是否合格	致密均匀是否合格	
1	30	合格	不合格	合格	合格
2	50	合格	不合格	合格	合格
3	70	合格	合格	合格	合格
4	90	合格	合格	合格	合格
5	100	合格	合格	合格	合格
6	110	合格	合格	合格	合格
7	120	合格	合格	合格	不合格
8	130	合格	合格	合格	不合格

由表 2 可知,随着酸洗液浓度的增大,磷化膜外观质量不断提高,当酸洗液浓度小于 70 点时,磷化膜的覆盖度不合格;当酸洗液浓度达到 110 点以上时,磷化膜外观均合格,而附着力不合格。所以酸洗液浓度的最佳工艺范围为 70~110 点。

酸洗液浓度对磷化膜重和磷化时间的影响见图 1 和图 2。

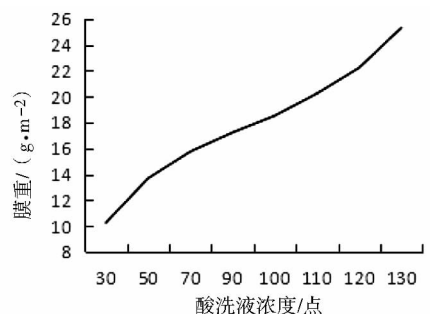


图 1 酸洗液浓度与磷化膜重的关系

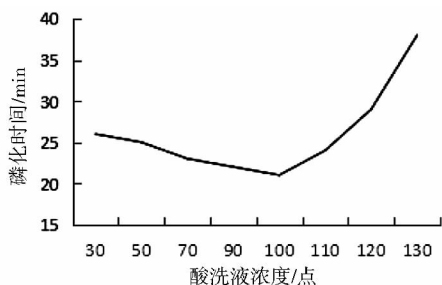


图 2 酸洗液浓度与磷化时间的关系

由图 1 可知,磷化膜的膜重随着酸洗液浓度的增大而增大,磷化膜最适宜的膜重范围为 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$,由图 1 可知,酸洗液浓度在 $50 \sim 120$ 点时,磷化膜膜重均合格。

由图 2 可以看出,磷化反应时间随着酸洗液浓度的增加先降低后增加,当磷酸酸洗液浓度达到 100 点时,磷化时间达到最低,之后随着浓度的增大,磷化反应时间逐渐延长,因生产效率方面的考虑,酸洗液浓度在 $90 \sim 110$ 点时为最佳。

在酸洗温度和酸洗时间不变的情况下,酸洗液浓度直接决定了酸洗的效果。如果酸洗液浓度较高,氧化膜和锈等污渍的去除较为彻底,但酸洗液浓度过大时,会造成工件表面过腐蚀,造成氢脆并使零件表面凹凸不平,影响磷化膜的质量,导致磷化时间长,附着力差;但若酸洗液浓度过低,会造成氧化膜去除不彻底,造成磷化膜不完整或局部产生金属亮痕。综合表 2、图 1、图 2 可知,酸洗液浓度在 $90 \sim 110$ 点时,磷化膜外观、附着力和膜重均合格,磷化时间也最短。

2.2 酸洗温度的影响

酸洗液浓度控制在 100 ± 10 点,酸洗时间为 10 min,其他参数不变的情况下,讨论酸洗温度对磷化膜外观、附着力、磷化时间和磷化膜重的影响。

酸洗温度对磷化膜外观、附着力的影响见表 3。

表 3 酸洗温度与磷化膜外观和附着力的关系

序号	酸洗温度/ $^{\circ}\text{C}$	磷化膜外观			附着力
		颜色是否合格	覆盖度是否合格	致密均匀是否合格	
1	20	合格	不合格	合格	合格
2	30	合格	不合格	合格	合格
3	40	合格	合格	合格	合格
4	50	合格	合格	合格	合格
5	60	合格	合格	合格	合格
6	70	合格	合格	合格	合格
7	80	合格	合格	合格	不合格

由表 3 可知,随着酸洗温度的升高,磷化膜外观质量不断提高,磷酸温度低于 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时磷化膜外观不合格,表面有金属亮痕,温度达到 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,磷化膜外观合格,但磷化膜附着力不合格,因此最佳酸洗温度范围为 $40 \sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

酸洗温度对磷化时间和磷化膜重的影响见图 3 和图 4。

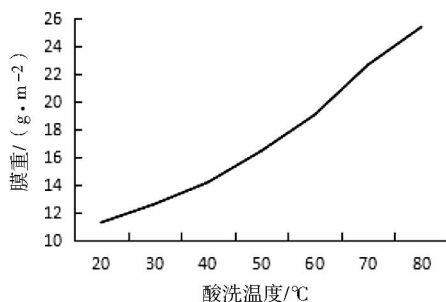


图 3 酸洗温度与磷化膜重的关系

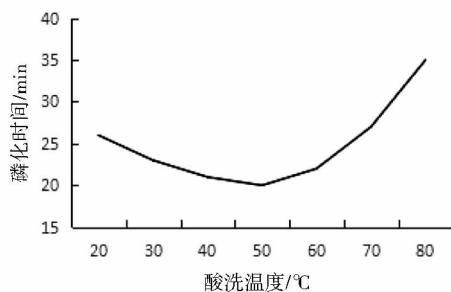


图 4 酸洗温度与磷化时间的关系

由图 3 可知,磷化膜的膜重随着酸洗温度的提高而提高,磷化膜最适宜的膜重范围为 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$,酸洗浓度在 $20 \sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,磷化膜膜重均合格。

由图 4 可以看出,磷化反应时间随着酸洗温度的提高先降低后升高,当酸洗温度达到 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,磷化时间达到最低,之后随着温度的升高,磷化反应时间逐渐延长,因生产效率方面的考虑,酸洗温度在 $40 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为最佳。

酸洗工序是吸热反应,在酸洗液浓度和酸洗时间不变的情况下,酸洗温度高低直接决定了酸洗的效果。如果酸洗温度较高,有利于去除氧化膜和锈等污渍,但酸洗温度过高时,会造成工件表面过腐蚀,导致磷化时间长,附着力差;但若酸洗温度过低,会造成氧化膜去除不彻底。综合表 3、图 3、图 4 可

知,酸洗温度为 40 ~ 60 °C 时,磷化膜外观、附着力和膜重均合格,磷化时间也最短。

2.3 酸洗时间的影响

酸洗液浓度控制在 100 ± 10 点,酸洗温度控制在 50 ± 10 °C,其他参数不变的情况下,讨论酸洗时间对磷化膜外观、附着力、磷化时间和磷化膜重的影响。

酸洗时间对磷化膜外观、附着力的影响见表 4。

表 4 酸洗时间与磷化膜外观和附着力的关系

序号	酸洗时间 /min	磷化膜外观			附着力
		颜色是否合格	覆盖度是否合格	致密均匀是否合格	
1	3	合格	不合格	合格	合格
2	5	合格	不合格	合格	合格
3	7	合格	不合格	合格	合格
4	10	合格	合格	合格	合格
5	13	合格	合格	合格	合格
6	16	合格	合格	合格	合格
7	20	合格	合格	合格	合格
8	25	合格	合格	合格	不合格

由表 4 可知,随着酸洗时间的延长,磷化膜外观质量不断提高,磷酸时间小于 10 min 时,磷化膜外观不合格,表面有金属亮痕,磷化时间超过 20 min 时,磷化膜附着力不合格,因此最佳酸洗时间范围为 10 ~ 20 min。

酸洗时间对磷化时间和磷化膜重的影响,见图 5 和图 6。

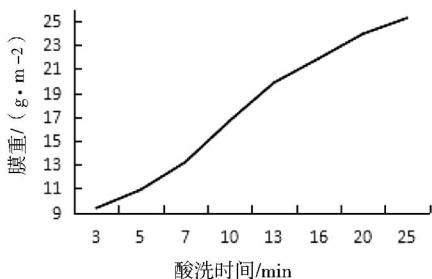


图 5 酸洗时间与磷化膜重的关系

由图 5 可知,磷化膜的膜重随着酸洗时间的延长而提高,磷化膜最适宜的膜重范围为 10 ~ 25 g/m²,酸洗时间在 8 ~ 20 min 时,磷化膜膜重均合格。

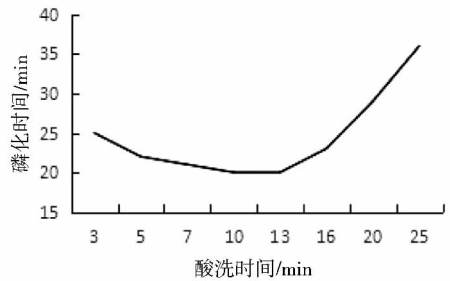


图 6 酸洗时间与磷化时间的关系

由图 6 可以看出,磷化时间随着酸洗时间的延长先降低后提高,当酸洗时间达到 13 min 时,磷化时间达到最低,之后随着时间的延长,磷化反应时间逐渐延长,因生产效率方面的考虑,酸洗时间在 10 ~ 16 min 时为最佳。

在酸洗液浓度和酸洗温度不变的情况下,酸洗时间长短也是决定酸洗效果的直接因素。如果酸洗时间较长,有利于去除氧化膜和锈等污渍,但酸洗时间过长时,也会造成工件表面过腐蚀;但若酸洗时间过短,会造成氧化膜去除不彻底。综合表 4、图 5、图 6 可知,酸洗时间为 10 ~ 16 min 时,磷化膜外观、附着力和膜重均合格,磷化时间也最短。

3 结论

(1) 在酸洗温度和时间不变的情况下,随着酸洗液浓度的增大,磷化膜外观质量持续提高,磷化时间先降低后升高,酸洗液浓度增大到 100 点以上时,磷化时间开始延长,增加到 120 点时,磷化膜附着力不合格。综合以上因素,最佳酸洗液浓度为 90 ~ 110 点,该范围内磷化膜外观、附着力均合格,膜重保持在 10 ~ 25 g/m² 之间,同时磷化时间也最短。

(2) 在酸洗液浓度和酸洗时间不变的情况下,随着酸洗温度的提高,磷化膜外观质量持续提高,磷化时间先降低后升高,酸洗温度增大到 50 °C 以上时,磷化时间开始延长,增加到 80 °C 时,磷化膜附着力不合格。综合以上因素,最佳酸洗温度为 40 ~ 60 °C,该范围内磷化膜外观、附着力均合格,膜重保持在 10 ~ 25 g/m² 之间,同时磷化时间也最短。

(3) 在酸洗液浓度和酸洗温度不变的情况下,随着酸洗时间的增大,磷化膜外观质量持续提高,磷化时间先降低后升高,酸洗时间增大到 13 min 以上时,磷化时间开始延长,酸洗时间低于 10 min 高于

20 min 时,磷化膜质量不合格。综合以上因素,最佳酸洗时间为 10 ~ 16 min,在此工艺条件下生产的磷化膜,颜色黑灰,均匀致密,外观质量和附着力均合格,膜重保持在 10 ~ 25 g/m² 之间,同时磷化时间也最短。

参 考 文 献

[1] 谢良波,方亮,李贇,等. 25Cr2Ni4WA 合金钢

高温锰系磷化工艺[J]. 材料保护,2010,43(5):43-45.

[2] 许斌,刘春明,郝建军,等. 酸洗缓蚀剂对冷轧钢板磷化处理的影响[J]. 表面技术,2010,39(5):48-50.

信息

制造部打造公司最强大脑

包钢股份制造部为公司决策部署的参谋部,职能定位为打造公司“最强大脑”,做生产经营策划者、制造流程设计者、现场管理改善者和用户服务驱动者。因此制造部在推行专业化管理的过程中,致力于提高生产效率,推动低成本制造能力、全流程质量管控能力、用户端问题解决能力等 8 项能力建设。

面对市场变化的不利因素,优化资源分配,以市场为导向,灵活调整铁钢比,分配铁水资源至高效产线和高效产品,协调上下工序,保质量,提效率,增效益,积极组织各产线创高产,1—10 月高效产线破月产纪录共计 23 项。

为丰富产品结构,全力推进锌铝镁产品产量提高,通过改进生产工艺,优化生产计划,调整生产方案,品种由最初的 2 个增长到 8 个,实现了锌铝镁产品量与质的大幅度提高。通过优化原料端配矿结构,控制铁水钛、钒含量,强化铁钢系统协同配合,成功实现高级别无取向硅钢 35W440 和 30WD1500 工业化生产,为公司高效硅钢产品又添加了新成员。

自主开发钢轧系统事故统计分析系统,进行数据统计分析,建立人机结合的复盘制度,严格按照 5 定原则开展专业化管理,即定人员、定时间、定责任、定标准、定措施,逐步降低生产事故率。

充分发挥“最强大脑”作用,紧盯行业先进理念和操作水平,以基础管理、对标学习、技术进步为导向,强化系统联动,始终坚持横向与行业先进水平比、纵向与自身最好水平比的原则,多维度开展主要经济技术指标攻关工作,取得显著成效,工序过程能力控制水平、产品性能稳定性等多项指标达到历史最好水平。