

影响 GCr15 轴承钢盘条磷化质量的因素

李慎松 金维松 于斌

(东北特殊钢集团有限责任公司,大连 116031)

摘要 规范的表面处理-碱浸、酸洗和活化处理是 GCr15 钢盘条形成完整、致密磷化膜的基础。通过控制磷化液总酸度和游离酸度比 5.5~7.5,磷化温度 70~80℃,采用硬脂酸钠皂化处理,温度 90℃,时间 20 min,可得到优质磷化膜和皂化膜,利于盘条的冷加工。

关键词 GCr15 轴承钢 酸洗 磷化 皂化 冷拉 表面质量

Influence Factors on Phosphating Quality of GCr15 Bearing Steel Coil

Li Shengsong, Jin Weisong and Yu Bin

(Dongbei Special Steel Group Co Ltd, Dalian 116031)

Abstract Qualified surface treatment-alkali dipping, acid pickling and activating treatment is foundation to form complete and compact phosphating film on surface of GCr15 steel coil. With controlling the ratio of phosphating liquid total acidity and free acidity-5.5~7.5, phosphating temperature 70~80℃, and using sodium stearic acid for soaping at 90℃ for 20 min, it is available to get the quality phosphating film and soaping film, and it is propitious to cold-work of bearing steel coil.

Material Index GCr15 Bearing Steel, Acid Pickling, Phosphating, Soaping, Cold Drawing, Surface Quality

金牛股份钢丝厂是 2003 年由金牛股份投资建立的一条轴承钢丝专业生产线,年生产轴承钢丝 1 万 t。其中磷化轻拉轴承钢丝得到美国铁姆肯公司的认可,成为该公司在全球企业的合格供应商。开始阶段,由于磷化过程控制不稳定,返修料多,既影响生产进度,又浪费磷化材料。通过对影响轴承钢盘条磷化质量的因素分析、研究和改进,目前轴承钢盘条的磷化质量稳定,完全满足了国外用户的需要。

1 工艺流程

热轧盘条-氮气保护球化退火-熔融碱浸-爆水-预酸洗-水冲洗-酸洗-高压水冲洗-酸蚀活化处理-2 次水漂洗(溢流)-表面调整-磷化-高压水冲洗-中和-皂化-干燥。

轴承钢盘条 GCr15(0.99% C, 1.44% Cr), $\Phi 5.5$ mm, 盘重 1 350 kg。盘条的热处理工艺为(790±10)℃ 5 h 炉冷 10 h 至 660℃ 空冷。拉拔工艺(Φ mm):5.5→4.0→3.4→3.0。

2 工艺制度

磷化使用的材料由沈阳帕卡瀚精有限总公司提供,分别有表调剂 PL-W、化成剂 PB-181XM 和 PB-181XR、促进剂 AC-131、中和剂 PL-21 和润滑剂 LUB-235。

2.1 碱浸、酸洗与活化处理

碱浸工艺:NaOH 70%~80%, NaNO₃ 20%~30%, 550~600℃ 30 min。

酸洗工艺为 H₂SO₄ 150~250 g/L, FeSO₄ ≤200 g/L, 50~70℃, 10~20 min。

热轧轴承钢盘条采用氮保护气氛球化退火。酸洗时要注意不能过酸洗,过酸洗会导致盘条表面粗糙度增大,磷化时形成粗大的晶体,与基体结合不牢,难以实现多道次连续拉拔。

酸洗后的盘条进行酸蚀活化处理。活化处理后的盘条要尽量减少在空气中停留时间,因此要用溢流水漂洗,这样既可以把表面的残酸去掉,又能把盘条与空气隔离,保持了盘条表面的活性有利于下一步处理。

表面调整处理是将经酸蚀活化、溢流水漂洗后的盘条浸入表调槽中浸涂 1 min。表面调整液是一种胶体钛盐的弱碱性水溶液。它既可以中和残酸,又起到磷化促进剂的作用。表面调整液经过一段时间后会自然老化,处理效果减弱,老化状态的溶液即使补加新药效果也不会好,此时应当废弃更换新液。

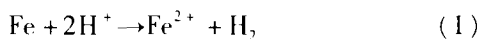
2.2 磷化

经表面调整处理的盘条进入热的磷化液中,由于盘条化学成分的不均匀性,表面电极电位高的

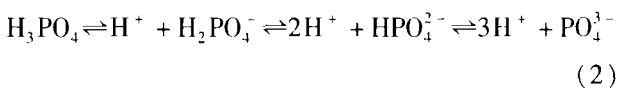
(夹杂物、碳化物)为阴极,铁基为阳极,在微电池的作用下,阳极区产生铁的电离 Fe^{2+} ,阴极区析出 H_2 。磷化液的主成分 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 在热溶液中发生水解反应,存在 Zn^{2+} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子,在满足溶度积条件时,生成难溶的磷酸盐沉积在阳极上,大部分 Fe^{2+} 在促进剂和硝酸盐的作用下生成 Fe^{3+} ,与小部分锌盐一起和 PO_4^{3-} 组成了渣。阳极部位覆盖磷酸盐后,其电极电位就高于没覆盖的部位,使原来的阳极变为阴极。当整个盘条表面被磷化膜全部覆盖后, H_2 停止析出,磷化过程结束。

2.2.1 酸比的控制

酸比是指磷化液总酸度和游离酸度之比。根据工艺要求控制在 5.5 ~ 7.5。磷化反应时,首先发生的是金属基体的溶解:



其次是金属基体表面磷化膜的形成。而磷化液中的游离酸度正是磷酸含量的体现。磷酸在热的磷化液中存在如下的水解平衡:



如果总酸度在工艺范围内而酸比低于 5.5,则磷化液中游离酸度偏高,会加剧金属基体的溶解。从反应(1)可以知道,金属基体的溶解需要消耗 H^+ ,这样就导致反应(2)向右移动,产生大量 PO_4^{3-} ,而溶解反应产生的过量 H_2 由于得不到及时氧化,部分被吸附在盘条表面,导致盘条表面的有效活性降低,阻碍磷化膜的形成。少量的 Fe^{2+} 能参与成膜,形成 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶,但过量的 Fe^{2+} 会被促进剂和硝酸盐氧化成 Fe^{3+} 并和 PO_4^{3-} 形成磷化渣。这是游离酸高磷化渣多的原因。如果酸比高于 7.5,则磷化液中磷酸含量低,此时反应

(1)的速度降低,成膜缓慢甚至难以形成完整的磷化膜。所以总酸度在工艺范围 30 ~ 40 点内,控制好酸比是磷化能否成功的重要环节。

2.2.2 促进剂的合理使用

磷化中促进剂的作用有如下几种:

(1)消除阴极极化。磷化反应首先是铁的溶解,反应析出的氢气吸附于盘条表面,造成阴极极化,使磷化反应难以进行。而沈阳帕卡瀚精有限总公司的促进剂是以 NaNO_2 为主要成分添加两价金属离子 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等。其中 NaNO_2 的作用之一是和硝酸一起作为阴极去极化剂,使磷化反应得以进行。

(2)提高磷化膜的耐蚀能力。促进剂中的金属离子以磷酸盐的形式参与晶核的形成,如 Ni^{2+} 在磷化液中形成 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$,提供了更多的活性点,形成更多晶核,这样才能形成以晶核生成为主、晶体长大为次的细晶型结晶,膜的耐蚀能力随之提高。

(3)控制 Fe^{2+} 的浓度。由反应(1)可知,磷化过程中不断有 Fe^{2+} 产生,除少量参与成膜外,剩余部分则在盘条表面周围富积,如不及时消除磷化液会变黑。促进剂的另一个作用就是和硝酸盐一起将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应,生成沉渣,保持了磷化反应的平衡。

在生产中促进剂要合理控制,过量使用时磷化膜结晶粗大,材料消耗大,渣量增多。

2.2.3 磷化温度

磷化温度控制在 70 ~ 80 °C,温度低于 70 °C,特别是冬季由于盘条温度低,进入磷化槽时,盘条周围的溶液会变黑。温度高于 80 °C,磷化液中可溶性磷酸盐的离解度加大,并且金属基体的溶解也会加快,导致渣量增多。形成的磷化膜结晶粗大、挂灰。

磷化采用的是间歇式磷化,磷化槽的有效容积 12 m³,采用蒸汽管侧壁对流加热,温度均衡。开始磷化时各槽液的浓度和温度均采用表 1 的中限,由于磷化盘条规格 80% 以上是 $\Phi 5.5$ mm,通过反复试验得出:每磷化 6 盘(盘重约 1.5 t)盘条补加一定量的磷化材料,磷化 12 盘盘条重新分析一次各槽液的

表 1 GCr15 钢磷化工艺参数

Table 1 Process parameters of phosphating for GCr15 steel

序号	工序	材料名称	溶液浓度	温度/°C	时间/min	备注
1	活化处理	H_2SO_4	H_2SO_4 150 ~ 200 g/L FeSO_4 < 150 g/L	50 ~ 60	4 ~ 6	
2	水漂洗	工业水		常温	1	溢流
3	水漂洗	工业水		常温	1	溢流
4	表面调整	PL-W	pH: 8 ~ 9.5	常温	1	
5	磷化	PB-181XR AC-131	总酸度(TA): 30 ~ 40 点 酸比(AR): 5.5 ~ 7.5 促进度(AC): 1 ~ 3 点	70 ~ 80	5 ~ 10	
6	高压水冲洗	工业水		常温	1	水压: 0.8 ~ 1.2 MPa
7	中和	PL-21	TAL: 2.5 ~ 3.5 点	60 ~ 80	1	
8	皂化(润滑)	LUB-235 (硬脂酸钠)	BN: 1.5 ~ 2.5 点 pH: 8 ~ 9.5	85 ~ 95	3 ~ 5	
9	干燥	干燥箱或热风		80 ~ 120	30	

成分,根据分析结果进行调整、调控工艺。

2.3 皂化

皂化液的主成分是硬脂酸钠,皂化是在磷化膜 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 与硬脂酸钠 $C_{17}H_{35}COONa$ 之间进行的反应。

皂化后的盘条共有3层膜:(1)硬脂酸钠层-非反应性膜 $C_{17}H_{35}COONa$; (2)硬脂酸锌层-反应性膜 $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$; (3)磷化层-磷酸盐膜 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 混合物。

有些用户对总膜质量有范围要求,对这种产品除合理掌握磷化时间外,控制好皂化反应时间也很重要。皂化反应中1分子 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 可生成3分子 $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$, 理论上的质量是增加的,这点通过试验得到了印证。皂化膜质量的验证和检验方法如下:

取磷化后的盘条 $\Phi 5.5$ mm 长 40 m 剪成 18 段,每3段制成1组样品,将6组试样同时浸入皂化液中。皂液温度 90 °C,浓度 2.1 点(根据沈阳帕卡瀚精有限总公司提供的检验方法检测),pH = 9,皂化前磷化膜质量 10.54 g/m²。每隔 5 min 取出 1 组,每组制得 3 份试样,按如下方法测得 3 层膜质量:

(1)最外层-硬脂酸钠层的检验方法:切取干燥后磷化-皂化试样 8 ~ 10 支,每支长 80 ~ 100 mm,其总量应小于 200 g。用卡尺或千分尺测量试样的直径,精确到 0.01 mm,取其平均值(试样的直径)。

将试样用架盘天平称量准确至 0.5 g,再用分析天平称量,准确至 0.000 1 g。将称量好的试样浸入盛有热水(88 °C)的烧杯中 5 min,取出,放入另一个盛有热水的烧杯中 5 min 后取出试样,吹干,冷却到室温后称量(退去硬脂酸钠后的质量)。根据公式计算硬脂酸钠单位面积膜质量。

(2)中间层-硬脂酸锌层的检验方法:将退去硬脂酸钠后的试样放入表 2 规定的退膜液中 5 min 后取出试样,用自来水漂洗,吹干并冷却到室温后称量(退去硬脂酸钠和硬脂酸锌后的质量),并计算硬脂酸锌单位面积膜质量。

(3)最内层-磷酸锌膜层的检验方法:将退去硬

表 2 $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$ 退膜工艺参数

Table 2 Process parameters using $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$ solution for dismantling film

退膜液成分/L		工作条件	
甲苯	乙酸	温度/°C	时间/min
95	5	室温	5

脂酸钠和硬脂酸锌后的试样浸入表 3 退膜液中,在 65 ~ 75 °C 下浸泡 5 ~ 10 min,取出试样,用自来水漂洗,吹干并冷却到室温后称量(退去所有膜后的质量),并计算磷酸锌膜层面密度^[1]。

表 3 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 退膜工艺参数

Table 3 Process parameters using $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ solution for dismantling film

退膜液成分/(g · L ⁻¹)			工作条件	
氢氧化钠	EDTA 钠盐	三乙醇胺	温度/°C	时间/min
100	90	4	65 ~ 75	5 ~ 10

表 4 试验结果表明:(1)皂化时间为 5 ~ 15 min 时,非反应膜呈增加趋势。皂化 20 min 以后,非反应性膜没有规律性的变化。(2)随着时间的延长反应性膜质量逐渐增加,磷化膜的质量逐渐减少,总膜质量增加。磷化、皂化后的盘条在 80 ~ 120 °C 的条件下充分干燥,去除水份,利于防锈和拉拔。

表 4 皂化试验结果

Table 4 Test results of soaping effect test

时间/min	膜层/(g · m ⁻²)			总膜质量
	非反应性膜	反应性膜	磷化膜	
5	0.78	3.05	9.82	13.65
10	0.89	4.07	9.35	14.31
15	1.17	5.82	8.02	15.01
20	1.24	7.32	6.83	15.39
25	1.15	9.80	5.95	16.90
30	1.28	10.76	5.45	17.49

4 结论

(1)前处理不仅要去掉盘条表面氧化皮等物质,充分活化钢基体也是前处理的关键。

(2)磷化液各成分的合理控制是通过检测和定量添加来保证的,添加以少量多次为原则。

(3)轻拉钢丝(总减面率 ≤ 20%)可用提高皂化液浓度或适当降低温度的方法使非反应膜增厚,拉拔时不使用润滑剂,生产的钢丝表面洁净度高。

参考文献

- 金属材料上转化膜单位面积膜质量的测定(重量法). GB/T9792-2003:2

李慎松(1978-),男,助理工程师,2001年东北大学毕业,从事技术工艺管理方面的研究和工作。

收稿日期:2008-07-01