

金属拉丝用低温快速磷化处理工艺研究

方 峰 于 金 顾菡妍 曹文奎 蒋建清

(东南大学材料科学与工程系, 南京 210096)

摘要: 针对 PC 钢绞线用热轧盘条在线生产中对其焊接区表面拉丝性能的要求, 开发了一种低温快速磷化处理工艺与配方, 探讨了磷化液中组分及磷化工艺对磷化膜质量的影响, 并对磷化膜有关性能进行了测试. 结果表明, 低温快速磷化处理液的组成: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 55 ~ 65 g/L、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 70 ~ 85 g/L、浓 H_3PO_4 为 5 mL/L、氧化剂 NaNO_2 加入量为 0.2 ~ 0.4 g/L; 经 40、10 min 的快速磷化处理后, 获得的磷化膜膜重大于 10 g/m^2 , 结晶细小致密, 与基体结合力强.

关键词: 高碳盘条; 焊接; 拉丝; 低温; 锌系磷化

中图分类号: TG156.98 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0505(2005)02-0253-04

Research of low-temperature fast phosphatizing solution for metal wire drawing

Fang Feng Yu Jin Gu Hanyan Cao Wenkui Jiang Jianqing

(Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: To improve the drawing performance of high carbon welding area, a low temperature fast phosphating solution was developed. Effects of process parameters and phosphating solution components on phosphate coating properties are discussed. The experimental results show that the appropriate composition of phosphating solution is composed of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 55 - 65 g/L, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 70 - 85 g/L, H_3PO_4 5 mL/L, NaNO_2 0.2 - 0.4 g/L. The crystal structure of the gray phosphate coating prepared at 40 /10 min is fine and compact with good adhesion to steel wire surface. The coating weighs over 10 g/m^2 .

Key words: high carbon wire; weld; drawing; low temperature; zinc phosphating

高强度预应力混凝土 (PC) 用钢绞线作为新一代的建筑材料, 被广泛应用于高层建筑、大跨度桥梁等现代化的建筑之中. 其一般生产工艺是, 控冷热轧高碳盘条 (SW RH82B) 经高温表面磷化处理, 进行连续多道次的冷拉丝生产, 再经绞线、稳定化处理而制成的.

盘条在拉丝前均需进行磷化处理以增强其减摩性能, 通常要求其表面磷化涂层结晶细致, 附着牢固, 膜重在 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 范围内 (以获得良好抗蚀性和拉拔性能)^[1~6]. 锌系磷化膜由于具有可变形性, 常被用于机械加工过程中的表面润滑处理. 传统上一般采用中高温工艺制备^[6~8], 形成的磷化膜

较厚且比较致密, 具有较好的润滑性能.

为避免更换盘卷时的穿模等操作, 一般采用电阻对焊的方法实现不同盘卷之间的联接, 但电阻对焊过程会彻底破坏盘条表面的磷化膜. 拉丝过程中, 表面缺少磷化膜的热轧盘条将与拉丝模具直接接触, 在加剧拉丝模具磨损的同时, 也会导致盘条的表面产生横向裂纹, 甚至出现拉拔断丝现象. 对于焊接处重新进行高温局部磷化处理, 从理论上讲是可行的, 但由于大生产的快节奏和易操作的要求, 在实际生产线上没有可行性. 因此, 工业界一直希望能在较低的温度下实现快速局部磷化处理, 以便于与大生产相匹配.

本文以 PC 钢绞线生产的主要原料 SW RH82B 高碳热轧盘条作为研究对象, 以期在前期工作基础上^[9], 开发出一种低温快速磷化处理工艺, 以满足在线应用的要求.

收稿日期: 2004-10-11

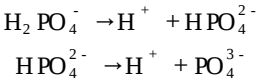
基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2003AA 331030)、江苏省“十五”科技攻关资助项目 (BE2003027).

作者简介: 方 峰 (1976—), 男, 博士, 讲师, fangfeng@seu.edu.cn

1 试验材料与方法

1.1 磷化反应机理

磷化膜的形成一般包括电离、水解、氧化、结晶 4 个步骤. 磷化前, 磷化液处于电离与水解动态平衡状态; 当金属与磷化液接触后, 金属表面发生阳极氧化反应, 同时促进了磷化液中电离和水解反应的进行. 根据 Donofrio 等理论^[10], 磷化反应在局部阳极、阴极间进行. 活性微阳极区发生氧化溶解反应: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$; 活性微阴极区主要为析氢反应: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, 同时 $H_2PO_4^-$ 产生多级离解, 即



反应生成 $FeHPO_4$, $Me_3(PO_4)_2$, $Me_2Fe(PO_4)_2$ 或 $(Me, Fe)_5H_2(PO_4)_4$ 等难溶的磷酸盐在金属表面形成晶核并长大; 最后, 基体表面最终为磷化膜完全覆盖.

1.2 磷化工艺实施

试验材料为经过对焊处理的 SW RH82B 热轧盘条. 鉴于在线应用的要求, 磷化处理条件控制在 45 和 10 min 以内, 磷化液由浓 H_3PO_4 , $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 以及少量氧化剂和稳定剂组成. 以上原料均为化学纯.

磷化工艺流程: 除锈 (或氧化皮) → 水洗 → 表面活化 → 磷化 → 水洗 → 干燥 → 检验.

1.3 磷化膜质量分析

利用 OLYMPUS 金相显微镜和 HITACHI 扫描电镜 (SEM) 观察磷化膜微观形貌, 并采用 XD-3A 型 X 射线衍射仪分析磷化膜的物相组成.

采用称重法测定磷化膜的膜重. 实验用电光分析天平精度为 0.1 mg 参照国标 GB 6807—86, 利用退膜剂 (100 g/L NaOH, 90 g/L EDTA 二钠盐, 4 g/L 三乙醇胺) 对磷化试样退膜 15 min, 水洗干燥称重, 则根据退膜前后磷化试样质量及其表面积即可确定磷化膜膜重. 按照国标 GB 1720—79 画圈法测量磷化膜与基底结合性能情况.

2 试验结果与分析

2.1 磷化液的组成及操作条件

根据相关文献资料^[11, 12]和前期试验工作^[9], 经多轮试验, 基本确定适用于 SW RH82B 盘条焊接区表面处理的磷化液配方, 其基本组成如表 1 所示.

当磷化处理条件控制在 40 和 10 min 时, 获得的磷化膜主要性能指标见表 2 磷化膜组成相为 $Zn_3(PO_4)_2$ 和少量的 $Zn_2Fe(PO_4)_2$, 与基底结合良好.

表 1 磷化液的基本配方

成分	质量浓度 / (g · L ⁻¹)
Zn (H ₂ PO ₄) ₂ · 2H ₂ O	55 ~ 65
Zn (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	70 ~ 85
浓 H ₃ PO ₄	6.8 ~ 10.2
氧化剂	≤ 1.0
稳定剂	0.5

表 2 磷化膜的主要性能

检测项目	检测结果
外观	灰色, 均匀细致
膜重 / (g · m ⁻²)	≥ 10
组成相	Zn ₃ (PO ₄) ₂ , 少量 Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂
与基体结合	1 级

2.2 磷化处理工艺的影响

2.2.1 表面活化处理时间

由于高碳盘条对焊操作后, 表面产生了一层氧化膜. 必须采用酸洗的方法将表面的氧化膜除去, 然后进行表面活化处理. 表面活化的作用是增加钢铁表面活性中心的数量, 使钢铁表面与磷化液接触后能形成大量的结晶核, 加快磷化速度. 试验中采用浓盐酸进行短时间的酸洗除去表面的氧化层, 用清水冲洗后再使用浓 H_3PO_4 作为活化剂进行活化.

在磷化处理条件为 40 / 10 min (磷化液中的氧化剂 NaNO₂ 为 0.2 g/L), 研究了高碳盘条表面磷化膜膜重与表面活化时间的关系 (见图 1). 可以看到, 磷酸表面活化处理对磷化膜的生成有促进作用, 经表面活化 10 s 后形成的膜重要比未活化提高 44% 以上; 当活化时间超过 10 s 后, 磷化膜膜重变化不大. 因此, 表面活化的时间采用 10 s

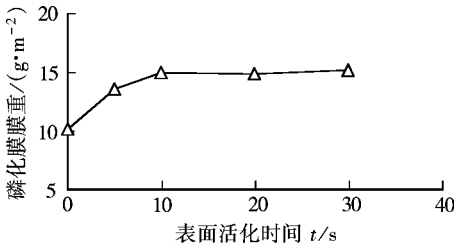


图 1 磷化膜膜重与表面活化时间的关系

2.2.2 磷化时间对成膜过程的影响

图 2 给出了热轧盘条在磷化温度为 40 的条件下 (氧化剂 NaNO₂ 加入量为 0.2 g/L), 形成的磷化膜膜重与时间关系曲线. 由图可见: 当磷化时间小于 10 min 时, 随着磷化时间的增加, 磷化膜的膜重基本呈直线递增, 磷化时间超过 10 min 后趋于稳定, 磷化时间在 0 ~ 6 min 范围内磷化膜生长最快, 6 ~ 10 min 时次之.

钢铁的磷化过程是电化学反应的过程, 铁作为阳极溶解时, 其表面形成磷化膜晶核并逐渐生长, 因此, 磷化起始阶段磷化膜的膜重增加较快; 随着

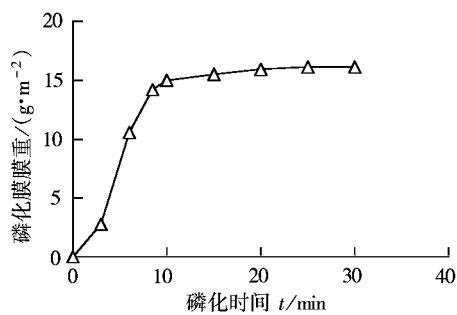


图 2 磷化膜膜重与磷化时间的关系

时间的延长,磷化膜逐渐覆盖钢铁表面并逐渐增厚,对膜下的金属起到了一定的保护作用,降低了磷化反应速度,表现为经过一段时间的磷化处理后,磷化膜生长速度趋于稳定.

2.3 磷化液组分对磷化成膜过程的影响

2.3.1 磷酸的作用

含浓 H_3PO_4 量不同的磷化液对热轧盘条进行 $40\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ 处理,测得其对应磷化膜的膜重如表 3 所示. 试验结果表明,增加 H_3PO_4 的量能使游离酸度增加,磷化膜生成速度降低,膜重相应降低;而 H_3PO_4 用量偏低,磷化膜疏松不均匀,膜重也较低. 因此,浓 H_3PO_4 量的适宜质量分数为 5.0 mL/L 左右. 可见:磷化液中 H_3PO_4 质量分数对磷化成膜过程有一定的影响.

表 3 磷化液中 H_3PO_4 用量对磷化膜膜重的影响

浓 H_3PO_4 质量分数 / ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	膜重 / ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
4.0	13.1
4.5	14.1
5.0	14.7
5.5	13.3
6.0	12.8

2.3.2 氧化剂对磷化成膜的影响

低温磷化时,需加入一定量的氧化剂以提高磷化膜的成膜速度, NaNO_2 作为氧化剂对磷化膜的成膜具有较好的效果^[10,11]. 因此,在 $40\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ 的磷化处理条件下,研究了高碳盘条表面磷化膜膜重与氧化剂 NaNO_2 加入量的关系 (见图 3); 氧化剂加入量不同时,磷化膜的膜重随时间变化关系如图 4 所示.

从图 3 中可以看到,加入少量氧化剂可以略微提高磷化膜的膜重,但氧化剂 NaNO_2 加入量超过 0.6 g/L 后,磷化膜膜重反而有明显地降低.

图 4 也证明了上面的观点,磷化 3 min 时,添加了氧化剂形成的磷化膜膜重明显高于未添加氧化剂的情况,且随着氧化剂含量的增加而提高,磷化 6 min 时,氧化剂加入量不同时形成磷化膜的膜

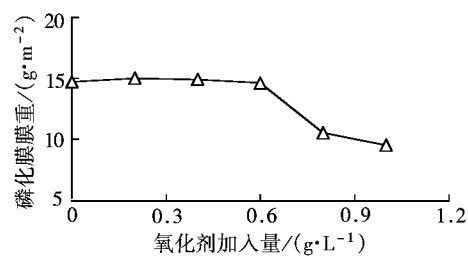


图 3 磷化膜膜重与氧化剂加入量的关系

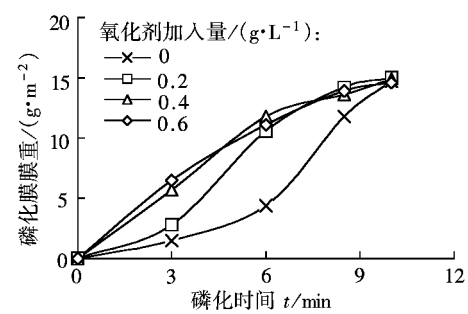


图 4 不同的氧化剂加入量下磷化膜膜重与磷化时间的关系

重基本相当,但远高于未添加氧化剂的情况. 因此,从增加膜重和提高成膜速度的角度来看,较好的氧化剂加入量为 $0.2 \sim 0.6\text{ g/L}$.

采用扫描电镜观察磷化膜的表面形貌. 氧化剂加入量为 $0, 0.2, 0.4$ 和 0.6 g/L 时,经 10 min 的磷化而形成的磷化膜表面形貌如图 5 所示. NaNO_2 添加量小于 0.4 g/L 时,磷化膜晶粒比较细小致密,完全覆盖着基体 (见图 5(a)、(b)和 (c)); 添加量为 0.6 g/L 时,磷化膜有明显的花形,彼此交错,但厚薄不均匀,没有充分覆盖基体 (见图 5(d)).

(a) 氧化剂加入量为 0 (b) 氧化剂加入量为 0.2 g/L

(c) 氧化剂加入量为 0.4 g/L (d) 氧化剂加入量为 0.6 g/L

图 5 不同氧化剂加入量形成磷化膜的表面形貌

综上所述,较好的氧化剂 NaNO_2 加入量为 $0.2 \sim 0.4 \text{ g/L}$ 。

3 讨 论

磷酸加入量对磷化液的游离酸度有较大的影响,磷酸的加入量越大,磷化液的游离酸度越高。游离酸度过高, H_2PO_4^- 的多级水解过程不易进行,磷化液中成膜所需的 PO_4^{2-} 浓度偏低,导致磷化膜难以形成和生长;游离酸度过低也是不利的,一方面降低了钢铁的溶解速度,导致成膜所需的 Fe^{2+} 浓度低,同时,磷化液中的 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 也易发生水解反应形成 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀,消耗了原材料。

对于磷化这样的原电池反应而言, Fe 作为阳极失去电子变成 Fe^{2+} ,而 $[\text{H}^+]$ 得电子被还原变成 H 原子,也就是阳极溶解、阴极还原过程。钢铁溶解的同时,使不溶性磷酸盐沉积于微电池的阴极表面形成磷化膜。但 $[\text{H}^+]$ 作为氧化剂,其氧化能力较弱,氢的析出也较慢,导致磷化速度不高。

磷化液中加入氧化剂的作用是加快成膜速度,缩短磷化时间。加入适量的氧化剂 NaNO_2 ,将有助于将基体 Fe 氧化成 Fe^{2+} ,形成更多的磷酸盐晶核,使磷化膜更加细小致密(见图 5(a)和(b));同时,被还原的初生态 H 易附着在金属表面,产生阴极极化现象,阻碍了反应的深入进行,氧化剂具有去极化作用,从而促进磷化反应的顺利进行。

当 NO_2^- 离子太少时,其氧化作用和去阴极极化作用较弱,磷化成膜速度仍然较慢;当 NO_2^- 太多,但不足以导致 Fe 发生钝化的前提下,可能将 Fe^{2+} 氧化 Fe^{3+} ,易产生 FePO_4 沉淀,反而不利于磷化膜的形成。因此,适量的氧化剂 NaNO_2 有助于提高磷化成膜速度,这是与试验结果相吻合的。

4 结 语

热轧盘条焊接区采用浓 H_3PO_4 作为活化剂进行 10 s 的活化处理,可以获得良好的表面活化效果;磷化膜的膜重随着磷化时间的延长而增加,磷化时间超过 10 min 后膜重变化不大。

低温快速磷化处理液的组成: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 $55 \sim 65 \text{ g/L}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 $70 \sim 85 \text{ g/L}$ 、浓 H_3PO_4 为 5 mL/L 、氧化剂 NaNO_2 加入量为 $0.2 \sim 0.4 \text{ g/L}$ 。在磷化处理温度为 40°C 和磷化 10 min 的条件下,盘条表面可获得质量良好的磷化膜,其膜重大于 10 g/m^2 ,外观呈灰色,结晶细小致密,与基体结合力强。

参考文献 (References)

- [1] Dubois A, Lazzarotto L, Dubar L, et al. A multi-step lubricant evaluation strategy for wire drawing-extrusion-cold heading sequence[J]. Wear, 2002, 249(11): 951-961.
- [2] Lazzarotto L, Dubar L, Dubois A, et al. Identification of Coulomb's coefficient of friction in real contact conditions applied to a wire drawing process [J]. Wear, 1997, 211(1): 54-63.
- [3] Lazzarotto L, Marechal C, Dubar L, et al. The effects of processing bath parameters on the quality performance of zinc phosphate stearate coatings [J]. Surface Engineering and Coating Technology, 1999, 122(3): 94-100.
- [4] Burokas V, Martusiene A, Bikulcius G. The influence of hexametaphosphate on formation of zinc phosphate coatings for deep drawing of steel tubes [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 102(3): 233-236.
- [5] Sinha P K, Feser R. Phosphate coating on steel surfaces by an electrochemical method [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(2, 3): 158-168.
- [6] 周谟银, 方肖露. 金属磷化技术 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1999. 3-33.
- [7] 刘福生, 王 晟. 金属拔丝用中温磷化液的研制 [J]. 化工时刊, 1999, 12(8): 17-20.
Liu Fusheng, Wang Sheng. Mid-temperature zinc phosphating solution [J]. Chemical Industry Time, 1999, 12(8): 17-20 (in Chinese).
- [8] 向鸿照, 陈 伟, 陈天朗, 等. Zn-Mn-Ca-Ni 系中温磷化液的研究 [J]. 材料保护, 2004, 37(5): 13-15.
Xiang Hongzhao, Chen Wei, Chen Tianlang, et al. Medium temperature phosphating solution of Zn-Mn-Ca-Ni system [J]. Materials Protection, 2004, 37(5): 13-15 (in Chinese).
- [9] 江静华, 张旭海, 蒋建清, 等. 冷成型模具用低温锌系磷化 [J]. 材料保护, 2002, 35(5): 32-33.
Jiang Jinghua, Zhang Xuhai, Jiang Jianqing, et al. Low temperature zinc-phosphating for cold-forming mold [J]. Materials Protection, 2002, 35(5): 32-33 (in Chinese).
- [10] Donofrio J. Zinc phosphating [J]. Metal Finishing, 2000, 98(6): 60-73.
- [11] 隋永强, 梁成浩. 低温锌系磷化液的研究 [J]. 表面技术, 2004, 33(5): 37-39.
Sui Yongqiang, Liang Chenghao. Study on the phosphating solution of zinc series at low temperature [J]. Surface Technology, 2004, 33(5): 37-39 (in Chinese).
- [12] 王爱珍, 张学昌, 武丰龙, 等. 常温快速磷化工艺 [J]. 金属热处理, 2001, 26(11): 41-43.
Wang Aizhen, Zhang Xuechang, Wu Fenglong, et al. Technology of fast phosphate coating at room temperature [J]. Heat Treatment of Metals, 2001, 26(11): 41-43 (in Chinese).