

高速钢刀具磷化处理试验研究

夏致斌

(株洲职业技术学院, 湖南 株洲 412001)

[摘要] 为了探索磷化处理对高速钢刀具寿命的影响情况,采用不同工艺规范的磷酸锌盐快速热磷化和马日夫盐热磷化处理刀具,通过比较经磷化处理的刀具与未磷化处理的刀具的切削情况和耐蚀性能,得知磷化处理可以提高金属切削刀具的寿命和抗腐蚀性能。介绍了磷化膜质量检验的方法,重点分析了磷化处理工艺过程中,零件表面粗糙度、钢的合金元素、显微结构、磷化液温度、酸度、磷化时间等因素对磷化处理的影响。通过对磷化处理提高刀具寿命和抗蚀性能的机理分析,得到磷化处理提高刀具寿命和抗蚀性能的原因是:磷化膜导热性能差,不易使刀具切削刃升温,同时磷化膜改善了刀具表面的润滑条件。

[关键词] 磷化处理;磷酸锌盐;马日夫盐;磷化膜;刀具寿命

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0042-03

Experimental Research of Phosphatizing to High-speed Steel Tool

XIA Zhi-bin

(Zhuzhou Professional Technology College, Zhuzhou 412001, China)

[Abstract] In order to search for the influence of phosphatizing on high-speed steel tool life, we adopted zinc phosphate rapid hot phosphatizing and monobasic manganese phosphate hot phosphatizing tools with various technics specification, so we can know that phosphatizing can improve the life and corrosion stability of metal tools via comparing the cutting character and corrosion stability of the phosphatized tool with the tool that not been phosphatized. This paper has introduced the influence of the factors of quality checking methods on phosphate coating, analysed the surface roughness of parts, steel alloying element, microstructure, phosphate liquid temperature, acidity, phosphatizing time etc. to phosphatizing with emphasis; analysing the theory of phosphatizing which improve tool life and corrosion stability, acquired the reason that phosphatizing improving tool life and corrosion stability is that the heat conducting capability of phosphate coating is bad, so that it make the tool cutting chin temperature increasing not easy, and it improved the surface lubricating condition of the tools simultaneity.

[Key words] Phosphatizing; Zinc phosphate; Monobasic manganese phosphate; Phosphate coating; Tool life

0 引言

钢铁零件在含有锰、铁、锌、钙的磷酸盐溶液中进行化学处理,使其表面形成一层难溶于水的磷酸盐保护膜的方法叫做磷化处理。磷化膜的外观,由于基体材料及磷化工艺的不同可由暗灰到黑灰色。磷化膜的厚度为5~20 μm ,主要成分为磷酸盐 $[\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2]$ 或磷酸氢盐 (MeHPO_4) 。钢铁的磷化用途很广,如防腐、油漆底层、冷加工润滑、减摩、电绝缘等。目前,用于生产的磷化处理方法有高温磷化处理、中温磷化处理、低温磷化处理、四合一磷化处理以及黑色磷化处理等^[1]。

1 磷化试验

1.1 磷酸锌盐快速热磷化

1.1.1 配方及工艺

55g/L H_3PO_4 、5g/L ZnO 、11g/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH 为 2

~2.5,工作温度为95~98 $^{\circ}\text{C}$,时间为20min。

1.1.2 磷化液的配制

按容器计算出配方用量。将 H_3PO_4 倒入磷化槽内加热,搅拌中缓慢加入预先用水释稀好的 ZnO ,待 ZnO 全部溶解后再加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [可事先将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以水溶解],全溶后即可应用。分析溶液的总酸度。

需注意的是:溶解 ZnO 或溶解 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时所用的水应计算在总用水量中。

1.1.3 工艺^[2]

脱脂→热水冲洗→酸洗→冷水冲洗→中和(5% Na_2CO_3 + 2% 苏打肥皂水)→冷水冲洗→预热→磷化→热水冲洗→烘干→浸油(110~130 $^{\circ}\text{C}$)。

1.2 马日夫盐热磷化^[3]

1.2.1 配方及工艺

30g/L 马日夫盐、0.5g/L BaCl_2 、4.5g/L Na_2CO_3 ,工作温度为94~98 $^{\circ}\text{C}$,时间为55min。

1.2.2 工艺

脱脂[乙醚(C_2H_5) $_2\text{O}$]→热水冲洗(30~40 $^{\circ}\text{C}$)→酸洗(5%

[收稿日期]2008-03-17

[HTH][作者简介][HTSS]夏致斌(1966-),男,湖南株洲人,高级工程师,硕士,主要研究方向为材料工程与材料成型。

H₂SO₄, 0.5min)→冷水冲洗→皂化(50~70g/L Na₂CO₃ + 10~15g/L 皂片, 45~60℃, 3min)→热水冲洗(80~90℃, 2min)→磷化→热水洗→钝化(K₂Cr₂O₇ 或 Na₂Cr₂O₇, 45g/L, 90~95℃, 4min)→热水冲洗(80~90℃)→干燥→浸油(20号机油, 120~130℃, 5min)。

2 切削性能试验

2.1 试验参数

为了评定磷化处理以后的效果,我们作了切削性能试验。

试验设备:Z535 立式机床,精度合格。

样品:W18Cr4V 高速钢麻花钻。

样品规格:φ8.0mm、φ3.9mm、φ3.3mm、φ5.0mm。

寿命标准:1)以不能继续加工时为止;2)钻削时发出“尖叫”声时止。

被试验材料:45 钢锻坯,表面状态为毛坯,未退火。

切削用量选择原则:为考核磷化膜的优越性,采用大走刀量较强力钻削。

2.2 试验小结

试验原始记录见表 1。从试验情况可看出:

- 1) 经磷化后,寿命提高 2~3 倍,用磷酸锌盐磷化的结晶较用马日夫盐的粗大。
- 2) 在不冷却或冷却条件恶劣的情况下,刀具寿命提高突出,冷却良好的情况下,寿命提高不显著,故特别适合于加工铸铁件。
- 3) 能承受较一般条件加大的切削用量。
- 4) 有较高的抗大气和抗水分离腐蚀的能力。
- 5) 工艺简单,无须专用设备,适合一般企业处理自用刀具。
- 6) 成本不高。
- 7) 外表欠美观。

表 1 切削性能试验记录

Table 1 Record table of cutting character test

钻头规格	处理方法	切削规范				加工孔数
		主轴转速/(r·min ⁻¹)	进刀量/(mm·r ⁻¹)	钻孔深/mm	冷却	
φ3.9mm	未磷化	1 100	0.2	20	无	14
φ3.9mm	磷酸锌盐热磷化	1 100	0.2	20	无	41
φ8.0mm	未磷化	530	0.2	18	无	43
φ8.0mm	马日夫盐热磷化	530	0.2	23	无	103
φ3.3mm	未磷化	1 100	0.2	25	无	12
φ3.3mm	马日夫盐热磷化	1 100	0.2	25	无	38
φ3.0mm	未磷化	1 100	0.2	25	N32 机油冷却, 5L/min	52
φ3.0mm	马日夫盐热磷化	1 100	0.2	25	N32 机油冷却, 5L/min	64
φ8.0mm	马日夫盐快速热磷化	530	0.15	30	N32 机油冷却, 5L/min	50
φ8.0mm	未磷化	530	0.15	30	N32 机油冷却, 5L/min	44
	磷化后					100
φ8.0mm	1 次重磨后	530	0.15	20	无	55
	2 次重磨后					46
	磷化后					80
φ5.0mm	1 次重磨后	750	0.2	20	无	30
	2 次重磨后					28
	磷化后					48
φ3.0mm	1 次重磨后	1 100	0.2	22	无	20
	2 次重磨后					20

3 磷化膜质量检验

3.1 膜的外观评价

按 GB6807-86《钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件》^[4]进行评价,且膜层要连续、光滑、致密、无挂灰、无水印为合格。

按磷酸锌盐快速热磷化或马日夫盐热磷化正常工艺处理刀具,外观均符合 GB6807-86 要求。

3.2 膜的耐蚀性

按 GB6807-86《钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件》,采用硫酸铜点滴法和 3% NaCl 溶液浸渍法进行检测。硫酸铜检测液点滴 3min 为合格;室温下 3% NaCl 溶液浸泡 2h,目视检查,以钢

材基体表面不出现锈蚀或黄色锈迹为合格^[5]。磷酸锌盐快速热磷化与马日夫盐热磷化后,试样经 CuSO₄ 点滴法和 3% NaCl 溶液浸渍法检验,均合格。

抗蚀试验过程中还发现:正常磷化的产品投入清水中,72h 以后未蚀,在湿度为 90% 以上的地方放置 102d 亦未生锈。而未磷化的产品用以上 2 种方法分别处理 4h 和 43h 即被腐蚀,这足以证明磷化膜的有效性。

4 切削刀具磷化处理几个问题探讨和分析

4.1 表面粗糙度对磷化的影响

在相同条件下,表面光洁度越高,磷化过程进行越缓慢^[6]。

我们在处理钻头过程中发现:钻头沟槽部分磷化最快,色泽较深;刀刃部分磷化速度次之,而棱带及柄部表面磷化缓慢,色泽较浅。而它们的表面粗糙度分别为 $Ra\ 2.5\ \mu\text{m}$ (铣削)、 $Ra\ 2.5\ \mu\text{m}$ (粗磨)、 $Ra\ 0.63\ \mu\text{m}$ (精磨),是符合这一规律的。以元片形和柱形铣刀进行处理:锯齿或铣齿部分过程快,两端面(磨削)则缓慢,也同样证实了这一规律的正确性。

为什么表面愈光洁,磷化速度愈慢呢?这是因为:在磷化过程中,金属表面层腐蚀和逸出氢气,而金属的腐蚀速度取决于金属的电位,光洁的表面比粗糙的表面电位更正,所以难以受蚀,磷化速度慢。用另一方面来解释,光洁度高,则其微观几何形状的“峰”和“谷”的距离要小,腐蚀性液(气)体聚集在金属表面层的程度也就较粗糙表面少。

4.2 钢的合金元素和显微结构对磷化的影响

高的合金含量,具有抗腐蚀的性能(如不锈钢等)。牌号为 W18Cr4V 的高速工具钢较一般非合金(或低合金)钢的抗腐蚀性能要强得多,而磷化的先决条件之一是要腐蚀金属表面层,从这点出发来认识,是比较方便的。

笔者发现,同样的材料(W18Cr4V),同样的尺寸,同一个磷化工艺,由于预先对金属施行的热处理工艺不同,磷化结果也不一致。根据有关文献记载,马氏体组织较珠光体组织的电位更正,所以较难磷化,我们对此进行了试验。当马氏体组织的部分获得均匀细密且表面光滑的磷化薄膜层时,珠光体表面已腐蚀严重,证明该论点是正确的^[7]。但是,还有个有趣的发现:即加热不足的高速钢,它的磷化处理几乎比马氏体组织(正常淬火回火获得)的处理时间长1倍,比珠光体组织的处理时间长1.5倍。这种情况的出现,是事先没有意料到的。笔者推测,由于加热温度(900℃左右)不足,获得的马氏体合金度较正常热处理后偏低,存在较多未溶合金碳化物,致使高合金固溶体的性能变坏,从而磷化处理更为困难,这一点尚待进一步研究证实。

4.3 温度和时间对磷化的影响

温度下降,在相同条件下,磷化剂的水解作用变慢,即磷化速度变慢,磷化过程不完全,甚至于有基体金属外露,晶粒不均且粒大,显然,这些均促使磷化质量下降。从这个观点出发,热磷化应较严格地控制温度,在大批产品处理时,建议将工件预热以避免磷化槽温度骤然下降。

磷化时间的长和短,主要取决于金属的电位^[8]。电位正向高,则金属表面难以被蚀,磷化过程延长;反之,时间则短。

几乎所有有关磷化的书籍中的记载或国内外大多数试验报告均认为:“停止氢气逸出是结束磷化的客观标志……”。的确,氢气逸出是形成良好磷化膜的先决条件,同时,随着金属表面磷化盐的生成,磷化过程也随之减慢,氢气逸出也相应减少,直至最后停止逸出氢气。个别的文献则认为:以氢气停止逸出作为磷化终结的标志是不妥当的,其理由是在高速钢磷化时,氢气的逸出并不明显。作者通过试验认为:氢气逸出的多寡程度,决定于总酸度和游离酸之比及游离酸大小。总酸度与游离酸之比为5:1时,处理时氢气逸出相当显著,氢气泡也很大;总酸度与游离酸之比为8:1~10:1时,氢气逸出不显著,气泡也小。

试验的这一情况,提供了这样一个判别溶液中游离酸高低的线索:可以根据氢气的多寡(尤其是气泡的大小)来估计决定溶液的调整与否。它不能代替测定,只能作为游离酸过高的一

个客观“信号”。

4.4 酸度对磷化的影响

总酸度表示溶液离解和未离解的磷酸盐浓度,游离酸表示氢离子浓度。总酸度高,可以加速刀具表面2价和3价金属磷酸盐的沉淀(结晶),磷化膜较黑。游离酸过高,则会阻碍 H_2PO_4^- 的离解,延长磷化膜生成过程,并且使零件表面强烈腐蚀。游离酸过低,那么电化学溶解过程缓慢,虽然 H_2PO_4^- 的离解有所加快,但不溶磷酸盐易沉淀,促使磷化溶液过多消耗,并降低了磷化膜的质量,使其疏松增大,抗蚀性能下降等^[9]。

一般建议总酸度与游离酸之比接近于7:1~9:1为宜。

4.5 清洁工作对磷化的影响^[6]

清洗工作不当,对磷化膜结晶颗粒的粗细、疏松、抗蚀和耐磨均有很大的影响,采用不同的清洁处理方法,在相同条件下磷化后所得到的结果如表2所示。

表2 不同清洁方法磷化后的抗蚀性能
Table 2 Corrosion stability after been phosphatized with various cleaning methods

序号	产品	清洗方法	抗蚀性	磷化膜
1	直柄钻头	擦拭后反复热水冲	1min30s	晶粒粗大,不均匀
2	直柄钻头	15% Na_2CO_3 溶液	1min50s	晶粒粗大,不光滑
3	直柄钻头	乙醚	2min40s	晶粒细密,光滑,均匀
4	直柄钻头	酒精	2min50s	晶粒细密,光滑,均匀

4.6 磷化膜提高切削刀具寿命的原因

从性能试验结果来看,可以这样理解:磷化后的刀具之所以能显著地提高寿命,应归功于磷化膜的物理性能——导热性差的作用。试验的结果给笔者这样一个新的启示,不同意国内外某些研究者这样一个结论“多孔性,能储油,改善了润滑条件……”。试验证明,即使有这方面的可能,也是微乎其微的,在冷却情况良好的条件下,这一点更可以忽略。否则,又怎样去理解在冷却条件恶劣或不冷却时能突出地提高寿命,而冷却条件良好反而提高得不显著呢?反之,磷化膜的绝热作用比起良好的冷却剂来说,前者是无济于事的,那么又怎样反过来分析不冷却时寿命提高的原因呢?

4.7 磷化膜是否“长期有效”

试验证明,所谓“一直可以使用到报废”是不可能的。经过切削试验之后的钻头,在其螺旋槽内,尤其在距钻尖15mm长的区域内,由于钻屑与螺旋槽表面的剧烈摩擦,磷化膜已全部消失,露出有金属光泽的表面。因此,刀具经重磨之后必须进行磷化处理。

4.8 钝化的作用

用重铬酸钾(或重铬酸钠)进行刀具磷化处理以后的钝化处理^[8],对磷化膜无根本的影响,它主要是使磷化膜孔隙中的金属起“钝化作用”,以提高其抗大气和水分的腐蚀性能。

5 结 语

- 1) 磷化处理可提高金属切削刀具的寿命和抗腐蚀能力。
- 2) 由于磷化膜导热性能差,不易使刀具切削刃升温,从而

(下转第48页)

其结果如图 9、表 4 所示。

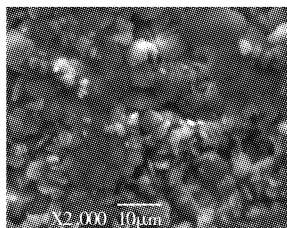


图 8 样品 ZnSe 薄膜的 SEM 图
Figure 8 SEM image of sample ZnSe film

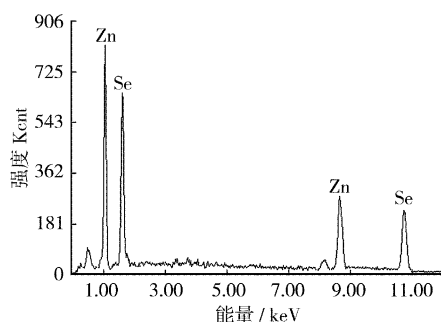


图 9 样品 ZnSe 薄膜的 EDAX 图
Figure 9 EDAX image of sample ZnSe films

表 4 样品 ZnSe 薄膜的成分
Table 4 Component of sample ZnSe films

元素	质量分数/%	原子数分数/%
Zn	44.99	49.68
Se	55.01	50.32

从图 8、表 4 可以看到,薄膜结构均匀致密,Zn/Se 化学计量比为 1/1.01。

3 结论

考察了各沉积参数对 ZnSe 薄膜成分的影响,通过正交试验

(上接第 44 页)

提高切削刀具寿命。另外,磷化膜改善了刀具表面的润滑条件,也对提高刀具的寿命有所贡献。

3) 磨削表面比不磨削表面难以磷化。

4) 磷化处理后,切削刀具最有利的使用条件是加工铸铁或冷却条件恶劣的工件。

[参 考 文 献]

- [1] 王元杭. 磷化处理技术研究[J]. 无机盐工业, 2007, 39(8): 36-38
- [2] 表面处理工艺手册编审委员会. 表面处理工艺手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991. 286-289
- [3] 覃奇贤, 郭鹤桐, 张宏祥, 等. 电镀原理与工艺[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993. 382-389
- [4] GB6807-1986, 钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件[S].
- [5] 王建胜, 刘力拓. 中温黑色磷化膜的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 64-66
- [6] D. B. 弗里曼著(英). 磷化与金属预处理[M]. 侯钧达, 吴哲译. 北京: 国防工业出版社, 1989. 46-52
- [7] 钱苗根, 姚寿山, 张少宇, 等. 现代表面技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994. 97-100

对电沉积 ZnSe 薄膜的工艺条件进行了优化,在电流密度 6.0 mA/cm², 柠檬酸钠 14.71g, pH 值 3.5, Zn²⁺/SeO₃²⁻ 浓度比 200:1, 温度 65℃, 时间 8min 的条件下,制备了薄膜样品。用扫描电子显微镜(SEM)对样品进行表征,并用扫描电子显微镜自带的 X-射线能量散射分析(EDAX)对样品进行成分分析,其薄膜结构均匀致密, Zn/Se 化学计量比为 1/1.01。

[参 考 文 献]

- [1] Samantilleke A P, Dharmadasa I M, Prior K A, et al. Development of opto-electronic devices using electrochemically grown thin ZnSe layers [J]. J of Materials Science, 2001, 12: 661-666
- [2] 赵红, 何伟全. 蓝绿光半导体光电子器件的研究与发展现状[J]. 半导体光电, 2000, 21(增刊): 1-4
- [3] Kumaresan R, Ichimura M, Arai E. Photochemical deposition of ZnSe polycrystalline thin films and their characterization [J]. Thin Solid Films, 2002, 14: 25-30
- [4] Ennaoui A, Siebentritt S, Lux-Steiner M CH, et al. High-efficiency Cd-free CIGSS thin-film solar cells with solution grown zinc compound buffer layers [J]. Solar Energy Material and Solar Cells, 2001, 67: 31-40
- [5] Rumberg A, Gerhard A, Lux-Steiner M CH, et al. ZnSe buffer prepared by iodine-enhance chemical vapour deposition for Cu (In, Ga) (Se, S)₂-based solar cells [J]. Solar Energy Material and Solar Cells, 2003, 75: 1-8
- [6] Song J S, Chang J H, Hong S K, et al. Improvement in crystallinity layer between the ZnSe epilayer and the GaAs substrate [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 242: 95-103
- [7] Chen W R, Chang S J, Su Y K, et al. ZnSe epitaxial layers and ZnSSe/ZnSe strain layer superlattices grown by molecular beam epitaxy [J]. Superlattice and Microstructure, 2002, 32: 59-63
- [8] 郭爱波, 刘玉萍, 陈枫, 等. 等离子体增强化学气相沉积制备的 ZnO 薄膜研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 5-7
- [8] 赵文珍, 高民军. 金属材料表面新技术[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1992. 151-155
- [9] 肖鑫, 谭正德, 易翔, 等. 中温磷化工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 23-26

专利名称: 溅射装置

专利申请号: 01125390.8

公开号: 1340634

申请人: 株式会社爱发科

地址: 日本神奈川县

本发明提供了即使利用溅射法在多个连续基板上形成电解质膜也能使成膜速度和 Sr/Ti 组成比一定的技术。本发明的溅射装置在真空槽内底上设计有位于载置台周围的对置电极。在对置电极的表面上形成有多个孔, 从而使表面积变大。并且, 溅射的电解质材料附着在对置电极表面上, 即使其表面上使电解质膜分布正电荷, 对置电极表面上分布的电荷密度也比现有技术中的小, 结果对置电极表面电压基本保持接地电压。并且, 由于对置电极表面电压基本保持接地电压, 使真空槽内的放电稳定, 不会产生现有技术中膜厚度分布及成膜速度变动及放电不稳定的问题。