

# 工艺参数对 38MnVS 钢锰系磷化膜表面形貌和耐蚀性的影响

马冬威<sup>1</sup>, 史秋月<sup>1</sup>, 袁国民<sup>2</sup>, 罗成<sup>1</sup>, 王敏<sup>1</sup>, 胡志华<sup>1</sup>

(1.湖北汽车工业学院 材料科学与工程学院, 湖北 十堰 442002;

2.东风活塞轴瓦有限公司, 湖北 十堰 442003)

**摘要:** **目的** 研究磷化温度和时间对 38MnVS 钢磷化膜表面形貌、膜厚和耐蚀性的影响, 获得 38MnVS 钢锰系磷化的最佳工艺参数。**方法** 通过控制单因素变量, 在不同磷化温度和时间下在 38MnVS 表面制备锰系磷化膜。通过扫描电镜 (SEM)、测厚仪和硫酸铜点蚀测试等方法, 对 38MnVS 钢表面磷化膜形貌、膜厚及耐蚀性能进行了分析。**结果** 38MnVS 钢表面磷化膜为非均匀形核, 磷化膜晶粒首先形成于划痕和晶界处。随磷化时间延长, 磷化膜晶粒迅速覆盖基体表面, 磷化膜厚度和耐蚀性不断增加。当磷化时间大于 15 min 时, 磷化膜性能变化不大。当磷化温度小于 75 °C 时, 不利于磷化膜的生长, 磷化膜不能完全覆盖基体, 磷化膜的厚度和耐蚀性较低。随磷化温度的升高, 磷化膜晶粒不断长大, 磷化膜厚度和耐蚀性迅速增加。当磷化温度超过 95 °C 时, 磷化膜性能增速下降。**结论** 38MnVS 钢的最佳磷化工艺为: 85 °C, 15 min。

**关键词:** 38MnVS 钢; 锰系磷化膜; 磷化温度; 磷化时间; 表面形貌; 耐蚀性; 膜厚

**中图分类号:** TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0221-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.036

## Effects of Process Parameters on Morphology and Corrosion Resistance of Manganese Phosphating Film on 38MnVS Steel

MA Dong-wei<sup>1</sup>, SHI Qiu-yue<sup>1</sup>, YUAN Guo-min<sup>2</sup>, LUO Cheng<sup>1</sup>, WANG Min<sup>1</sup>, HU Zhi-hua<sup>1</sup>

(1.School of Materials and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China;

2.Dongfeng Piston&Bearing Bush Co., Ltd, Shiyan 442003, China)

**ABSTRACT:** The work aims to obtain optimum process parameters of manganese phosphating film on 38MnVS steel by studying influence of phosphating temperature and time on morphology, film thickness and corrosion resistance of 38MnVS steel. Manganese phosphating film was prepared on the surface of 38MnVS provided with different phosphating temperature and time by controlling single-factor variables. Morphology, film thickness and corrosion resistance of 38MnVS steel phosphating film were analyzed using scanning electron microscope (SEM), thickness gauge and performing bronze sulfate pitting test. The phosphating film was heterogeneous nucleation and first formed on scratches and grain boundaries. As phosphating time prolonged, grains of the phosphating film covered the substrate surface quickly, and both film thickness and corrosion resistance

收稿日期: 2017-02-15; 修订日期: 2017-03-15

Received: 2017-02-15; Revised: 2017-03-15

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目 (T201518); 湖北省大学生创新训练计划项目 (201510525005)

Fund: Supported by the Outstanding Young Scientific and Technological Innovation Team of Colleges and Universities in Hubei Province (T201518), the Innovative Training Program for College Students in Hubei Province (201510525005)

作者简介: 马冬威 (1983—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面防护。

Biography: MA Dong-wei (1983—), Male, Master, Research focus: surface protection.

increased continuously. Performance of the phosphating film changed slightly when phosphating time exceeded 15 min. At the phosphating temperature of below 75 °C, growth of the film was inhibited, the film failed to cover the substrate, and the film thickness and corrosion resistance were low. As the phosphating temperature rose, the grains grew continuously, thickness and corrosion resistance increased rapidly. At the phosphating temperature of over 95 °C, performance of the film increased slowly. The optimum phosphating process of 38MnVS steel is 85 °C and 15 min.

**KEY WORDS:** 38MnVS steel; manganese phosphating film; phosphating temperature; phosphating time; surface morphology; corrosion resistance; film thickness

38MnVS 钢作为一种微合金非调质钢,具有良好的综合力学性能和低成本特点,被广泛应用于活塞、发动机曲轴、连杆、转向节等汽车零件<sup>[1-4]</sup>。活塞作为内燃机的重要组成部分,对其性能有至关重要的影响,随着科技发展,内燃机的性能不断提高,对活塞表面处理有了更高的要求。磷化是通过化学方法在工件表面生成一种具有微孔结构的磷酸盐保护膜的过程。锰系磷化膜具有良好的耐蚀性和润滑性,并且具有成本低、操作方便等优点<sup>[5-7]</sup>,被广泛应用于汽车钢制活塞的表面处理。目前,38MnVS 钢表面锰系磷化膜存在磷化效果不佳,甚至难以磷化的问题,相关研究报道也较少<sup>[8-10]</sup>,因此进一步研究 38MnVS 钢表面磷化膜的成膜特性,对合理制定其磷化工艺具有重要的指导意义。鉴于此,本文以磷化实验为基础,研究了磷化工艺参数对 38MnVS 钢磷化膜表面形貌、膜厚及耐腐蚀性能的影响。

## 1 试验材料及方法

活塞材料为 38MnVS 钢,其化学成分如表 1 所示,试样尺寸为 100 mm×30 mm×2 mm。磷化工艺流程为:打磨→水洗→除油→水洗→酸洗→水洗→表调→磷化→水洗→烘干。磷化液由帕卡 PF-1AM 锰系磷化液加水配制而成,配制后,1 L 磷化液中含 80~90 g 帕卡 PF-1AM 锰系磷化液。总酸度用 NaOH 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 调节,控制在 28~32 点。表调剂为 PL-55A 1~3 g/L, PL-55B 1~3 g/L,两种表调剂按 1:1 比例配制,表调时间为 40 s,温度为 40 °C。磷化时间分别为 0.5、1、3、5、10、15、30、60 min,磷化温度分别为 65、75、85、95 °C。

表 1 38MnVS 钢的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 38MnVS steel

wt%									
Si	Mn	Cr	Al	V	C	S	P	N	Fe
0.620	1.400	0.160	0.020	0.110	0.400	0.053	0.011	0.015	余量

采用 JSM-6510LV 型日本电子扫描电镜观察磷化膜表面形貌,硫酸铜点滴试验按照 GB/T 6807—2001《钢铁工件涂漆前磷化技术条件》进行,磷化膜厚度

使用 MiniTest 600 型涂覆层测厚仪测量。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 磷化时间对磷化膜表面形貌的影响

图 1 为不同磷化时间下试样的表面形貌。由图 1a 可以看出,当磷化时间为 0.5 min 时,试样表面形成了一些磷化膜晶粒的晶核,并且分布不均匀。有研究表明<sup>[11]</sup>,磷化膜这种非均匀形核首先在划痕和晶界处产生,随着磷化时间的延长,基体表面不断有新的晶核生成,已经形核的晶粒也在不断长大,磷化膜面积逐渐扩展,但是还有一些裸露的基体存在,如图 1b、1c 所示。磷化时间为 5 min 时,试样表面基本被块状的磷化膜晶粒完全覆盖,晶粒的生长方向呈现不规则性,部分晶粒的尺寸有所减小,这是因为磷化膜的生长和溶解贯穿磷化过程的始终<sup>[12]</sup>,一些新形成的晶粒处于不稳定状态,部分被溶解,如图 1d 所示。随着磷化时间的延长,晶粒溶解的速度逐渐减低,磷化膜晶粒生长的速度逐渐增加,磷化膜不断变厚,致密性增加,磷化膜晶粒尺寸不断增大,如图 1e、1f 所示。当磷化时间大于 30 min 时,可以看到磷化膜表面有许多新结晶晶粒生成,如图 1g、1h 所示,新结晶晶粒可以提高磷化膜的致密度。

### 2.2 磷化温度对磷化膜表面形貌的影响

图 2 为不同磷化温度下试样的表面形貌。由图 2a、2b 可以看出,当磷化温度比较低时,试样表面生成的磷化膜不完整,局部存在基体裸露的现象,这说明当磷化温度小于 75 °C 时,不利于磷化膜的生长。有研究表明<sup>[13]</sup>,磷化反应时的平衡常数  $K$  是关于温度的函数,随着温度升高,磷化液中的酸度增加,有利于基体表面成膜。当磷化温度为 85 °C 时,磷化膜已完全覆盖试样表面,并且磷化膜晶粒尺寸明显变大,如图 2c 所示。当温度升高到 95 °C 时,初始生成的磷化膜晶粒尺寸并没有明显长大,约为 10 μm,如图 2d 所示。这说明此时磷化膜的溶解和生长已经达到动态平衡状态,即溶解速度等于生长速度,磷化膜的晶粒尺寸基本保持不变。

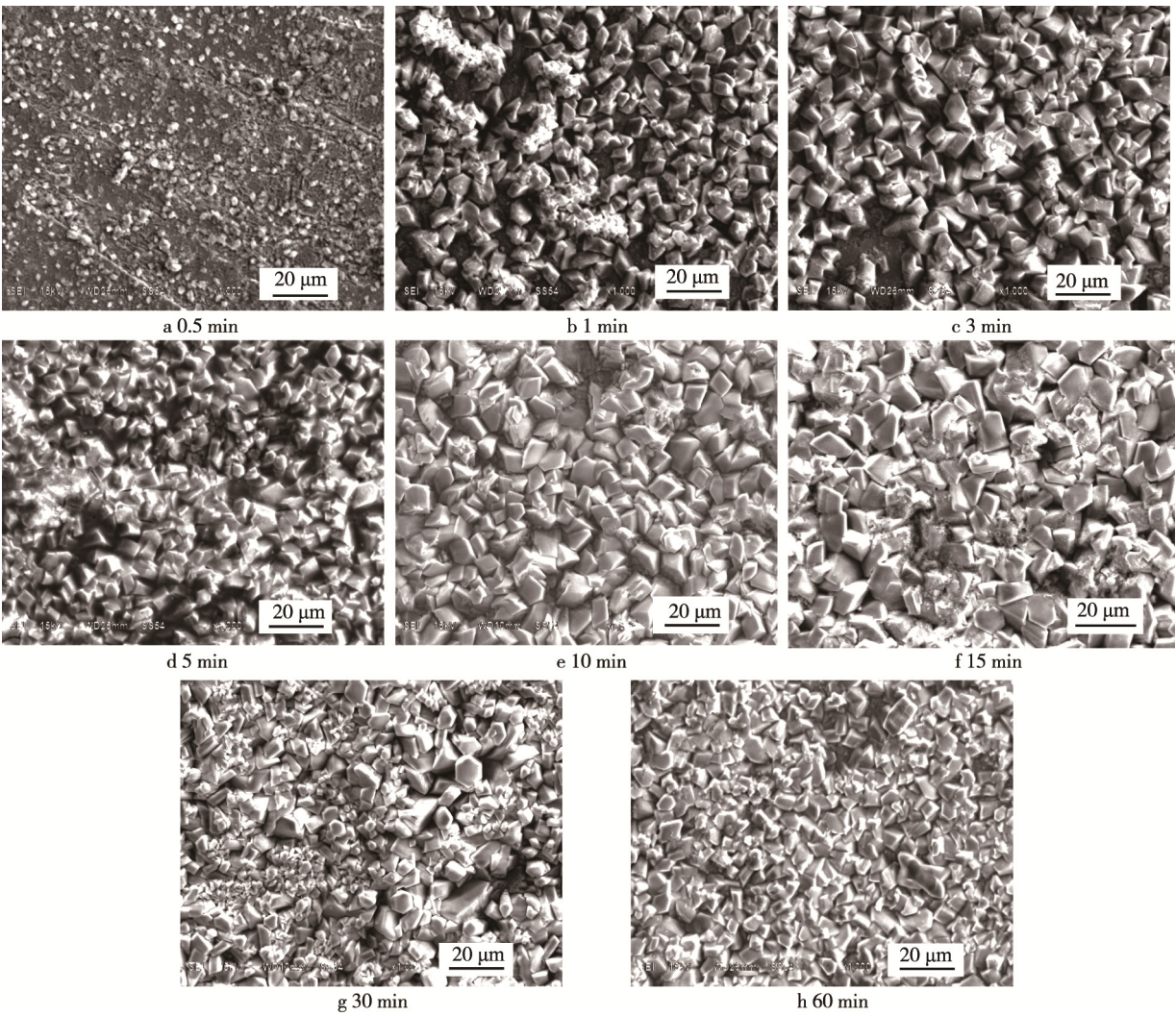


图 1 85 °C 时不同磷化时间下试样的表面形貌  
Fig.1 Surface morphologies of samples at different phosphating times at 85 °C

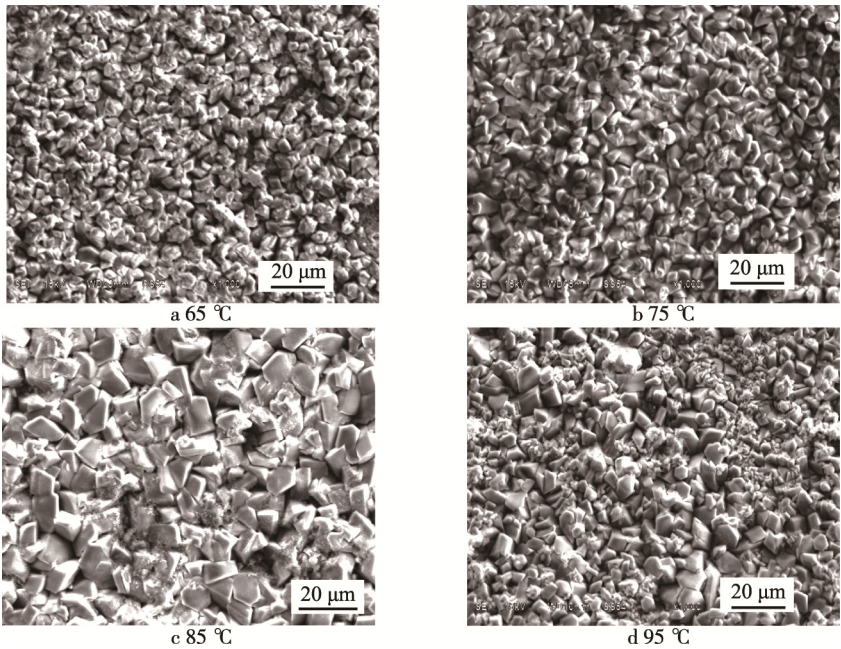


图 2 15 min 时不同磷化温度下试样的表面形貌  
Fig.2 Surface morphologies of samples at different phosphating temperatures at 15 min



## 2.3 工艺参数对磷化膜厚度的影响

图3为工艺参数对磷化膜膜厚的影响。由图3a可以看出,随着磷化时间的延长,磷化膜的增厚过程可以分为四个阶段:第一个阶段0.5~3 min,随着磷化时间增加,磷化膜厚度迅速增大,根据磷化膜表面形貌分析可知,这个阶段主要是磷化膜晶粒的形核和长大,并在试样表面迅速铺展。第二个阶段3~5 min,磷化膜基本已经完全覆盖基体,但是由于之前磷化膜的大量生成,使得水解反应中的 $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ 进一步电离出 $\text{H}^+$ ,导致试样周围磷化液的pH值降低,一些处于介稳定状态的晶粒部分溶解<sup>[14]</sup>,因此这一阶段膜厚并无明显增加。第三阶段5~15 min,主要是磷化膜晶粒的长大阶段,同时伴随着新晶核的形成,磷化膜厚度在这一阶段内明显增加。第四阶段15 min以后,随着时间的延长,磷化膜的溶解速度和生长速度基本相同,达到动态平衡状态<sup>[15]</sup>,磷化膜厚度变化不明显。

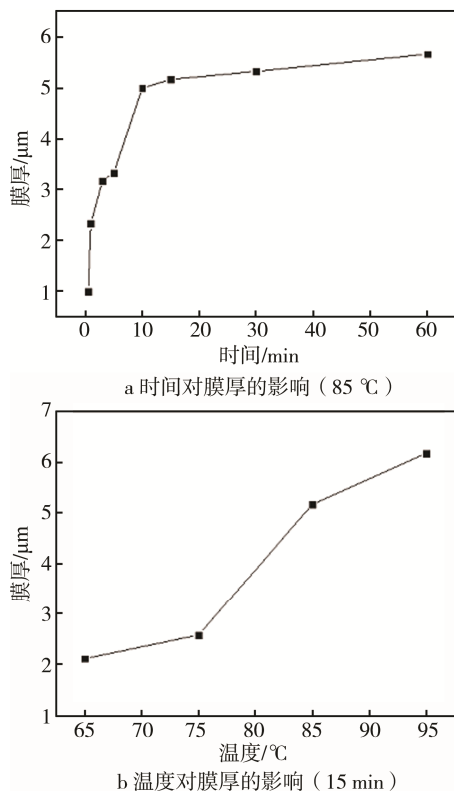


图3 工艺参数对磷化膜厚度的影响

Fig.3 Effect of time (a) and temperature (b) on the thickness of phosphate coatings

由图3b可以看出,温度对磷化膜厚度影响较大的区域在75~85 °C,由之前分析可知,当磷化温度小于75 °C时,不利于磷化膜的生长。磷化温度升高,可以提高磷化液的酸度,有利于磷化膜晶粒的形核和长大,因此该温度区间内磷化膜厚度明显增加。当温度大于85 °C时,随温度增加,磷化膜厚度略有增

加,但影响不大。

## 2.4 工艺参数对磷化膜耐蚀性的影响

图4为工艺参数对磷化膜耐蚀性的影响。由图可以看出,工艺参数对磷化膜耐蚀性的影响趋势与对磷化膜厚度的影响趋势高度相关,这说明磷化膜厚度是影响其耐蚀性的重要参数。由以上研究可知,随着时间的增加或者温度的升高,磷化膜不单在厚度方面有明显变化,其致密性也得到了较大提高,这也是其耐蚀性增强的一个重要原因。

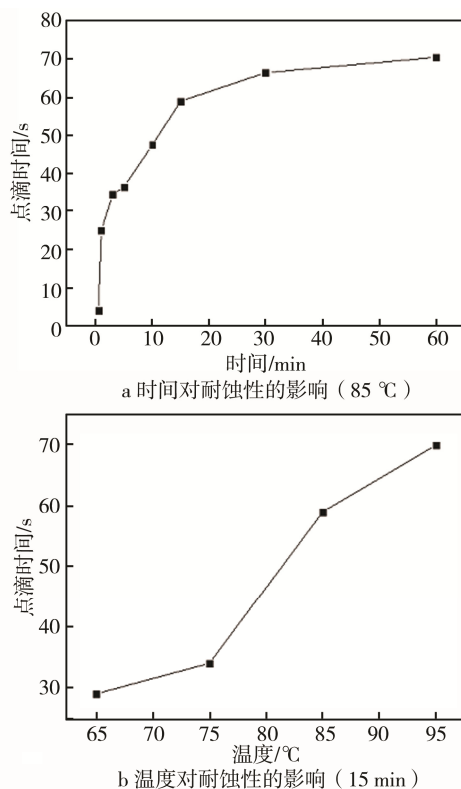


图4 工艺参数对磷化膜耐蚀性的影响

Fig.4 Effect of time (a) and temperature (b) on the corrosion resistance of phosphate coatings

综合上述分析,从综合性能及经济效益考虑,38MnVS钢的最佳磷化工艺为:磷化温度85 °C,磷化时间15 min。经此工艺处理后,磷化膜厚度可以达到5.17 μm,耐蚀性可达59 s。

## 3 结论

1) 磷化膜形核为非均匀形核,当磷化时间达到5 min时,磷化膜完全覆盖试样表面,随磷化时间延长,磷化膜晶粒长大并变得致密。磷化温度小于75 °C时,不利于磷化膜的形成,随磷化温度升高,磷化膜晶粒粗化。当磷化温度大于85 °C时,磷化膜晶粒尺寸变化不大。

2) 38MnVS钢的最佳磷化工艺为:85 °C,15 min。

经此工艺处理后, 38MnVS 钢表面磷化膜的厚度为  $5.17\ \mu\text{m}$ , 耐蚀性为 59 s, 具有良好的综合性能。

#### 参考文献:

- [1] 李梦飞, 张立文, 张弛, 等. 38MnVS6 非调质钢大尺寸棒材往复热轧过程微观组织演化数值模拟[J]. 塑性工程学报, 2016, 23(6): 112-118.  
LI Meng-fei, ZHANG Li-wen, ZHANG Chi, et al. Numerical Simulation of Microstructure Evolution during Hot Reversible Rolling Process of Large-sized 38MnVS6 Non-quenched and Tempered Steel Rod[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2016, 23(6): 112-118.
- [2] 刘栋林, 谭利, 刘攀, 等. 38MnVS6 非调质钢在汽车转向节上的应用[J]. 热加工工艺, 2014, 43(2): 80-81.  
LIU Dong-lin, TAN Li, LIU Pan, et al. Application of Non Quenched and Tempered Steel in Steering Kunkle [J]. Hot Working Technology, 2014, 43(2): 80-81.
- [3] 朱帅帅, 王章忠, 张保森, 等. 复合形变热处理对 38MnVS 钢组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(5): 144-148.  
ZHU Shuai-shuai, WANG Zhang-zhong, ZHANG Bao-sen, et al. Effect of Composite Thermomechanical Treatment on Microstructure and Properties of 38MnVS Steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(5): 144-148.
- [4] 张弛, 张立文, 顾森东, 等. 38MnVS6 非调质钢棒材轧后冷却过程中的组织转变[J]. 金属热处理, 2017, 42(2): 207-210.  
ZHANG Chi, ZHANG Li-wen, GU Sen-dong, et al. Microstructure Evolution of 38MnVS6 Non-quenched Steel Bar during Cooling Process after Hot Rolling[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(2): 207-210.
- [5] IIAIYAVEL S, VENKATESAN A. Experimental Investigation of Wear Characteristics on Manganese Phosphate Coated AISI D2 Steel[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(4): 581-586.
- [6] 里新, 郝建军, 李淑梅. 锰系黑色磷化膜的制备及性能研究[J]. 电镀与环保, 2015, 35(2): 24-26.  
LI Xin, HAO Jian-jun, LI Shu-mei. Preparation and Properties Study of Manganese Series Black Phosphating Film[J]. Electroplating & Pollution Control, 2015, 35(2): 24-26.
- [7] 黎成勇, 余取民, 刘琳琪. 清洁型铁系磷化膜的常温制备与表征[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 67-69.  
LI Cheng-yong, YU Qu-min, LIU Lin-qi. The Preparation and Characterization of Cleaning Ferrie-system Phosphating Film at the Room Temperature[J]. Surface Technology, 2010, 39(2): 67-69.
- [8] 谢良波, 方亮, 郭培, 等. 30CrNi3A 合金钢高温锰系磷化工艺研究[J]. 材料保护, 2009, 42(5): 28-31.  
XIE Liang-bo, FANG Liang, GUO Pei, et al. Study on Technology for High Temperature Manganese System Phosphating of 30CrNi3A Alloy Steel[J]. Materials Protection, 2009, 42(5): 28-31.
- [9] 张松, 陈雪婷, 关锰, 等. 40NiCrMo7 钢表面锰系磷化膜的制备及耐蚀性[J]. 沈阳工业大学学报, 2016, 38(1): 18-23.  
ZHANG Song, CHEN Xue-ting, GUAN Meng, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Manganese Phosphate Coating on Surface of 40NiCrMo7 Steel[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2016, 38(1): 18-23.
- [10] 谭勇敢, 王文虎, 彭春华, 等. 重载货运机车柴油机活塞的研究[J]. 机车车辆工艺, 2009(4): 1-5.  
TAN Yong-gan, WANG Wen-hu, PENG Chun-hua, et al. Research of Pistons for Heavy-haul Freight Locomotive Diesel Engine[J]. Locomotive & Rolling Stock Technology, 2009(4): 1-5.
- [11] 崔学军, 周吉学, 林修洲, 等. 镁合金 AZ31 锰系磷化膜的生长过程及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 15-21.  
CUI Xue-jun, ZHOU Ji-xue, LIN Xiu-zhou, et al. Growing Process and Formation Mechanism of Manganese Phosphate Conversion Film of Magnesium Alloy AZ31 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 15—21.
- [12] 张文婷, 方亮, 郭培, 等. 30CrMnMoTi 高温锰系磷化膜的形成过程[J]. 材料导报, 2007, 21(5A): 455-456.  
ZHANG Wen-ting, FANG Liang, GUO Pei, et al. Study on Formation Process of High Temperature Manganese Phosphate Films on 30CrMnMoTi[J]. Materials Review, 2007, 21(5A): 455-456.
- [13] 崔学军, 刘春海, 李明田, 等. 工艺参数对 AZ31 镁合金磷化膜耐蚀性能及表面形貌的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(6): 507-512.  
CUI Xue-jun, LIU Chun-hai, LI Ming-tian, et al. Effects of Parameters on Surface Morphology and Corrosion Resistance of Phosphate Film for AZ31 Magnesium Alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(6): 507-512.
- [14] 蒋利民, 杨永生, 蒋熙云, 等. 常温磷化过程中的开路电位-时间曲线以及成膜规律[J]. 材料保护, 2011, 44(6): 51-54.  
JIANG Li-min, YANG Yong-sheng, JIANG Xi-yun, et al. Measure of Open Circuit Potential-Time Curve for Room Temperature Phosphating and Analysis of Film-forming Pattern[J]. Materials Protection, 2011, 44(6): 51-54.
- [15] 黄亚军, 左禹, 熊金平. 锌-铁系蓝色磷化工艺参数对膜外观及耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(6): 62-74.  
HUANG Ya-jun, ZUO Yu, XIONG Jin-ping. Effect of Blue Phosphating Parameters of Zn-Fe Series on Appearance and Corrosion Resistance of Phosphating Coatings [J]. Materials Protection, 2010, 43(6): 62-74.