

影响高强度紧固件表面磷化处理摩擦系数的主要因素探讨

前言:

汽车紧固件常用的表面处理有镀锌钝化、非电解锌铝涂层、氧化及磷化处理等种类,但汽车高强度紧固件多用的表面处理种类是磷化处理,尤其是发动机用高强度紧固件。钢铁零件在含有锰、铁、锌的磷酸盐溶液中经过化学处理,其表面生成一层难溶于水的磷酸盐保护膜,这种化学处理过程称之为磷化。磷化的种类很多,可以根据磷化液的主要成份和成膜离子的种类分为锌系、锰系、铁系、锌钙系、锌锰系等。

磷化膜的分类不同,其性质及用途也不同:

锌盐磷化膜:外观为浅灰至深灰结晶,主要用于耐蚀及增加有机涂层结合力、冷加工润滑、电绝缘,也用于减摩。

锰盐磷化膜:外观为灰至深灰结晶,主要用于减摩,也用于耐蚀及增加有机涂层结合力。

铁盐磷化膜:外观为深灰结晶,主要用于耐蚀及增加有机涂层结合力。

锌盐磷化膜、锰盐磷化膜具有特殊的高弥散度微孔结构和一定的硬度、抗热性、吸震性等特点,能有效地降低摩擦副表面的摩擦系数,防止咬合或擦伤,减小机械运动阻力和噪音。这种以改善润滑减摩,提高耐磨性为主要作用的磷化处理工艺,被广泛应用于汽车摩擦运动承载的高强度紧固件上。

本文主要以PK公司和CH公司研制的锌盐磷化液、锰盐磷化液来进行磷化处理的汽车发动机的连杆螺栓、缸盖螺栓及主轴承螺栓等高强度螺栓,通过多组实验,综合比较、分析得出影响汽车紧固件表面磷化处理摩擦系数的因素及其摩擦系数受的影响规律,为在实际生产中调控汽车高强度紧固件磷化摩擦系数,提供了有一定价值的参考。

1 试验

1.1 工艺流程

磷化工艺的工艺过程一般为:

脱脂—水洗—表面调整—磷化—水洗—干燥—后处理。

1.2 磷化液配方

A、PK公司磷化配方

锌盐磷化配方(以下简称为PK-1): 锰盐磷化配方(以下简称为PK-2):

PB-210	47 g/L	PL复合磷化液	145 g/L
Fe ²⁺	1±0.5 g/L	Fe ²⁺	2±0.5 g/L
总酸度	12~27 Pt	总酸度	60±10点
添加剂10	20 g/L	游离酸度	10±5点
温度	80±10 °C	温度	95±4 °C
时间	15±5min	时间	15±3 min

B、CH公司磷化配方

锌盐磷化配方（以下简称为CH-1）：

LK复合磷化液	80 g / L
Fe ²⁺	1.5±0.5 g / L
总酸度	36~45 Pt
游离酸度	6~8 Pt
温度	70~85 °C
时间	10~20min

1. 3 实验样件

实验样件采用汽车发动机高强度紧固件，机械性能为12.9级，螺栓材料选为中碳合金钢：SCM435或SCM440。

1. 4 实验方法

试验方法，按照《ISO 16047—紧固件的扭矩/夹紧力测试标准》有关规定。

1. 5 实验设备

1. 5. 1、磷化膜形貌

- (1)外观：用眼睛直接观察膜层的色泽，数码相机拍摄外观形貌照片；
- (2)微观形貌：用体视显微镜观察。

1. 5. 2、磷化膜厚度：可采用横断面厚度显微镜测量法或采用磁性测厚仪。

1. 5. 3、摩擦系数测试：采用多功能螺栓紧固分析系统。试验符合《ISO 16047—紧固件的扭矩/夹紧力测试》标准。

试验测试机要求：能够应用扭紧扭矩和用自动或手动旋转螺帽和螺栓头部，测量功能能够显示表1中的项目，显示精度值要求±2%，除非有其它的特殊要求。角度的测量精度要求无论什么条件下必须达到显示值的±2° 或±2%。为了达到仲裁的目的，扭紧时使用能控制的动力工具并控制旋转速度保持恒定。测量结果能以电子记录方式记录。

实验测试机的测量项目应包含表2中要求测量项目，通过测试分析系统软件程序，可以求得总摩擦系数、螺纹之间的摩擦系数及支承表面摩擦系数。

可测的 紧固特性	被测参数/项目					条款序号
	夹紧力	紧固扭矩	螺纹扭矩	支承面摩擦	转角	
	F	T	T_w	扭矩 T_b	θ	
扭矩系数	○	○	—	—	—	10.1
总摩擦系数	○	○	—	—	—	10.2
螺纹摩擦系数	○	—	○	—	—	10.3
支承面摩擦系数	○	—	—	○	—	10.4
屈服夹紧力	○	—	—	—	○	10.5
屈服紧固扭矩	○	○	—	—	○	10.6
极限夹紧力	○	—	—	—	—	10.7
极限紧固扭矩	○	○	—	—	—	10.8

表 1 可测量的参数及可求出的拧紧特性



图1:实验设备

2 试验结果与分析

2.1 膜层性能测试

1、磷化膜形貌

(1)外观

以磷化工艺方案得到的锌盐、锰盐磷化膜层，用眼睛直接观察，图2是数码相机拍摄的外观形貌照片。



锌盐磷化的样件

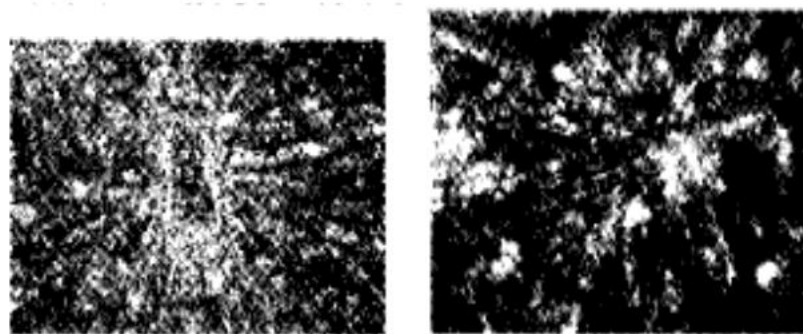
锰盐磷化的样件

图2 数码相机拍摄

从图2中可以看出，锌系磷化膜层的色泽为深灰色，锰系磷化膜层色泽为乌黑色。

(2)微观结构

用体视显微镜观察到的锌盐、锰盐磷化膜的微观结构，如图3所示。



锌系磷化

锰系磷化

图3: 磷化膜微观照片

从图3中可以看出，锌系、锰系试样磷化膜均是连续、均匀、细致的结晶，但锰盐磷化膜更为细致。

2.2 影响摩擦系数的因素

(1) 不同的磷化对摩擦系数的影响

此试验采用PK-1和PK-2磷化液对试验样件进行磷化处理，再对试验样件进行摩擦系数测试，

从图 4-锌盐磷化、锰盐磷化摩擦系数测试结果中，可以看出：锌盐磷化、锰盐磷化的总摩擦系数、端面摩擦系数、螺纹摩擦系数均较大，锌盐磷化在同工艺下样件的总摩擦系数相差很大，试验范围为0.33~0.39，且同一个样件总摩擦系数、端面摩擦系数、螺纹摩擦系数相差也较为悬殊；而锰盐磷化在同工艺下样件的总摩擦系数相差很小，试验范围为0.2~0.23，且同一个样件总摩擦系数、端面摩擦系数、螺纹摩擦系数相差也不大。从锌、锰盐磷化摩擦系数对照图中，很显然发现：锌盐磷化摩擦系数大于锰盐磷化的摩擦系数，且锌盐磷化摩擦系数没有锰盐磷化摩擦系数那么集中。根据分析，锌盐磷化膜微观结构为定型晶结构，树枝状、针状、空隙较多。而锰盐磷化膜微观结构为密集颗粒状，空隙少，从锌、锰盐磷化膜的微观结构分析，可知锰盐磷化膜比锌盐磷化膜的摩擦系数相对较小且稳定。

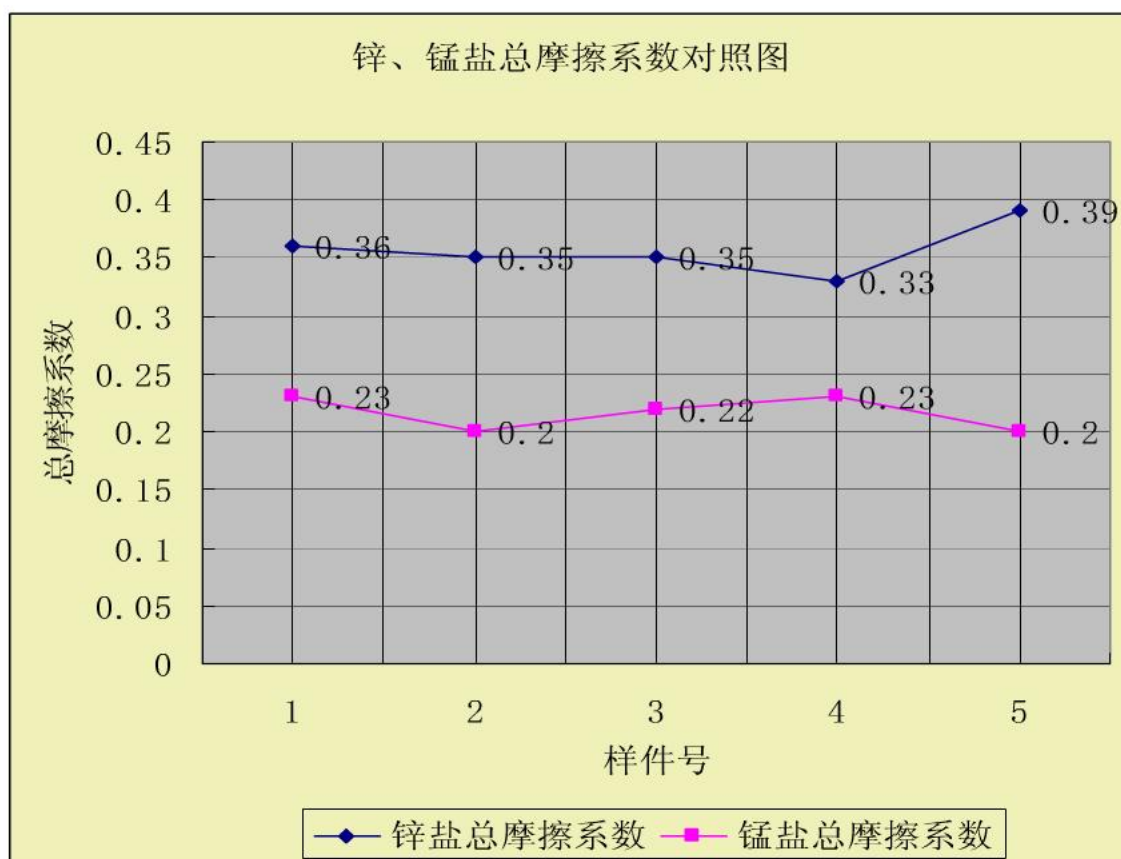


图4

(2) 不同的磷化温度对摩擦系数的影响

由于锌盐磷化未经润滑封闭的摩擦系数较大，为了便于分析，此实验采用采用我公司磷化配方在不同温度下进行锌系磷化，由此得到的不同温度下的样件，

进行摩擦系数对比。

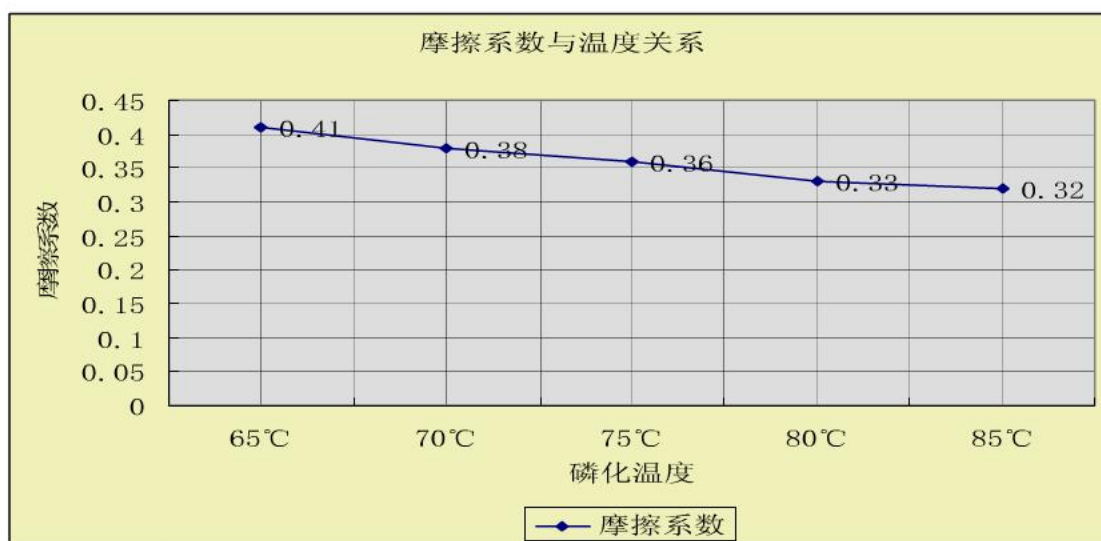


图5

从图 5-总摩擦系数—磷化温度图，可以看出未经磷化后处理的摩擦系数随温度增加而下降。据分析：磷化液的工作温度对获得结晶细致的磷化膜非常重要，温度低时，所得磷化膜的耐磨性下降，温度高有利于磷化的顺利进行，且磷化膜具有较高的附着力、硬度和较好的耐蚀性。高温时比低温时磷化膜生成的也快，结晶体更为细致，由结晶的机理，磷化膜的摩擦系数随温度极有可能是随温度升高而降低。

(3) 磷化膜厚度对摩擦系数的影响

磷化膜厚度测量方法较多，可以采用GB 6462《金属的氧化覆盖层横断面厚度显微镜测量法》，也可采用测厚仪，按照GB 4956《磁性金属基体上非磁性覆盖层厚度测量磁性方法》或GB 4957《非磁性金属基体上非导电覆盖层测量涡流方法》。

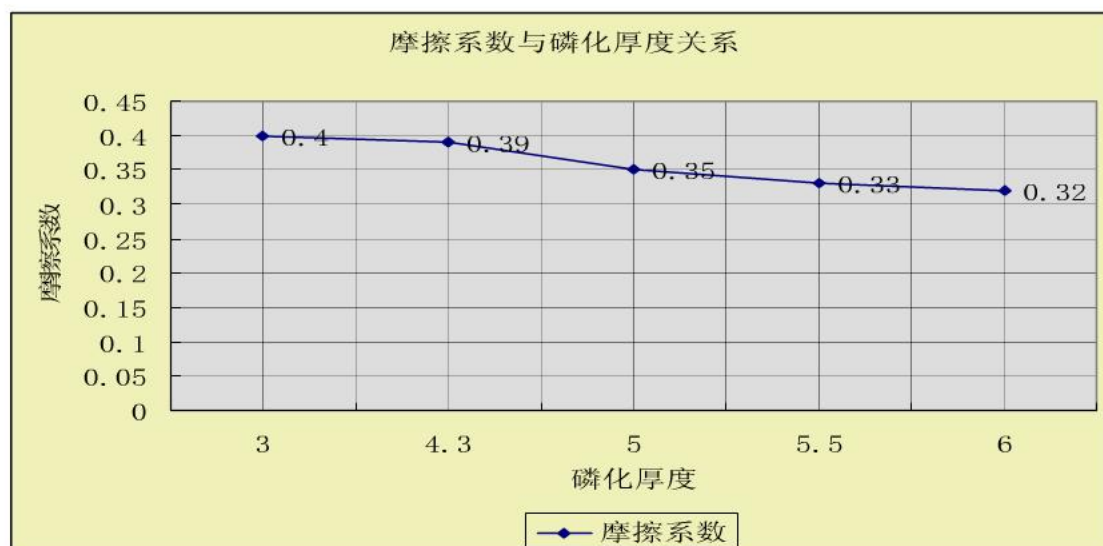


图6

为了便于分析磷化膜厚度对摩擦系数影响，同时，结合温度与摩擦系数关系，此实验采用CH-1磷化配方，在同一磷化工艺下进行锌系磷化，实验样件仅磷化干

燥，由此得到的不同磷化厚度的样件，进行摩擦系数对比，见图6。

由图 6-总摩擦系数—磷化膜厚度关系图可知，摩擦系数与磷化膜厚度的关系类似与温度的关系，实际上摩擦系数与磷化的温度关系也包含了摩擦系数与磷化膜厚度的关系，由于摩擦系数与磷化膜成型的微观结构有密切关系，当磷化膜薄时，磷化晶体疏松、不均匀，此时具有摩擦系数较大，随磷化的进行磷化膜将随之变为连续、均匀、细致的结晶，此时磷化膜的摩擦系数较小。

(4) 磷化膜封闭对摩擦系数的影响

由于磷化膜是由许多大小相差悬殊的结晶组成，这些结晶从晶核散布开来，然后连接在一起，逐步覆盖整个工件的磷化表面。所以磷化膜是弥散的微孔结构，采用液体的润滑封闭剂封闭磷化膜是汽车紧固件广泛运用的方法。

为了研究封闭剂对摩擦系数影响，通过几组常用的封闭剂对同一磷化工艺下的样件进行摩擦系数测试，并与其未经封闭前的摩擦系数进行比较。

A、用PKY-1乳化油CHY-1快干油封闭进行样件封闭处理，分别测的其摩擦系数对比。

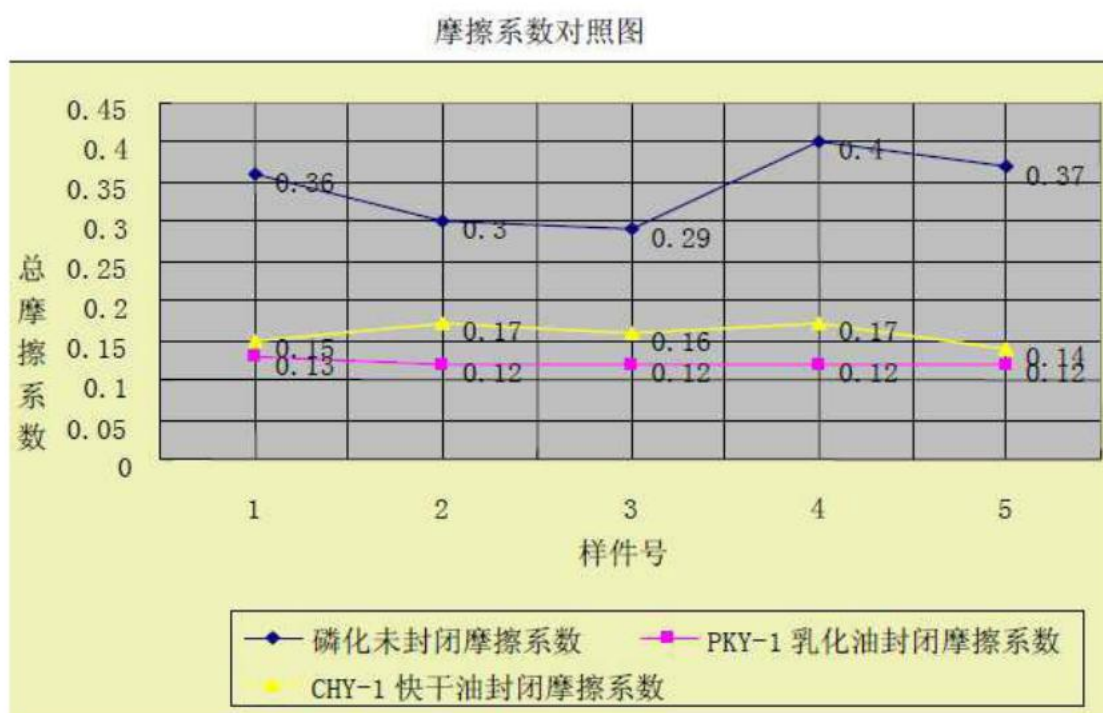


图7

从图 7-PKY-1乳化油、CHY-1快干油封闭处理后的样件摩擦系数对照图中，可知：封闭后的样件摩擦系数比封闭前的摩擦系数得于改善，两种封闭剂封闭后的样件摩擦系数都比未封闭的摩擦系数小且稳定。相对快干油封闭，乳化油封闭的样件摩擦系数小且稳定。

B、CHY-1快干油与PKY-6快干油封闭样件后的摩擦系数对比。

由图 8-CHY-1快干油、PKY-6快干油封闭处理后的试验样件摩擦系数对照图，可以看出，经过快干油封闭处理后的试验样件摩擦系数比未经封闭处理的样件摩擦系数小且较为稳定，但不同种的快干油封闭处理后的试样摩擦性能也不一样。经过CHY-1快干油封闭处理后的样件摩擦系数比PKY-6快干油封闭处理的样件摩擦系数大且不均匀！

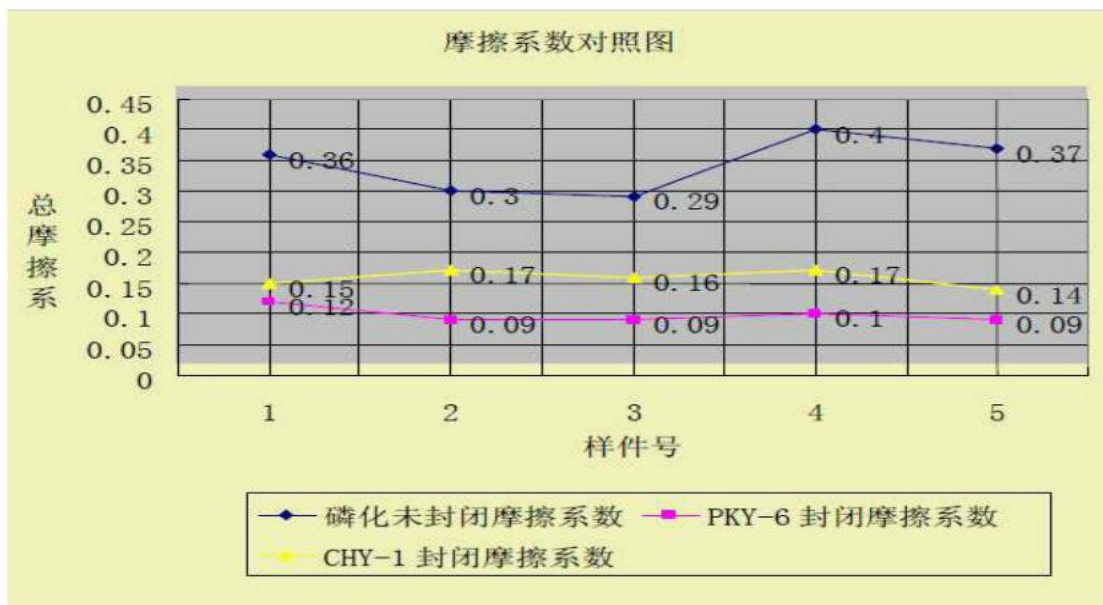


图 8

C、德国科文特亚公司提供的80% 111封闭剂封闭与PKY-1乳化油封闭对摩擦系数的影响。

通过80% 111封闭剂、PKY-1乳化油封闭处理后样件摩擦系数测试数据,可知:经过两种封闭剂封闭处理后,样件摩擦系数较小且稳定。与PKY-1乳化油封闭处理的样件相比,80% 111封闭剂封闭的样件的总摩擦系数、端面摩擦系数、螺纹摩擦系数较稳定。

经过A、B、C三组封闭处理后摩擦系数对比,实验表明,汽车紧固件磷化封闭处理对摩擦系数影响很大,不仅摩擦系数变小,且总摩擦系数、端面摩擦系数、螺纹摩擦系数均较集中。

(5) 乳化油封闭烘烤温度对摩擦系数的影响

为了便于分析乳化油封闭烘烤温度对摩擦系数的影响,本实验采用两种磷化配方磷化处理及相同的封闭下,对样件进行摩擦系数对比。

a、PK-1磷化后由PKY-1乳化油封闭的试样件在60℃、90℃、风干15min条件下的摩擦系数,如图 9。

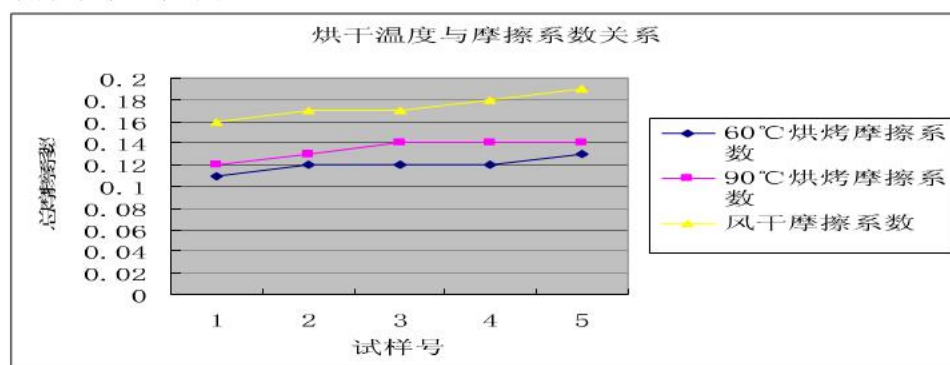


图 9

b、CH-1磷化后由PKY-1乳化油封闭的样件在60℃、90℃15min条件下的摩擦系数,如图 10。

通过PKY-1乳化油封闭烘烤温度与摩擦系数关系数据表,可以看出,在时间相同的情况下,烘烤温度对摩擦系数影响几乎不大,实验表明,经PK-1磷化后由

PKY-1乳化油封闭的样件在60℃、90℃干燥条件下，有较小的差别，但与风干条件下差别较大。而CH-1磷化的样件封闭处理后在60℃、90℃干燥条件下摩擦系数完全一样。可以推测：乳化油封闭烘烤温度相差不大时，对摩擦系数的影响不大。

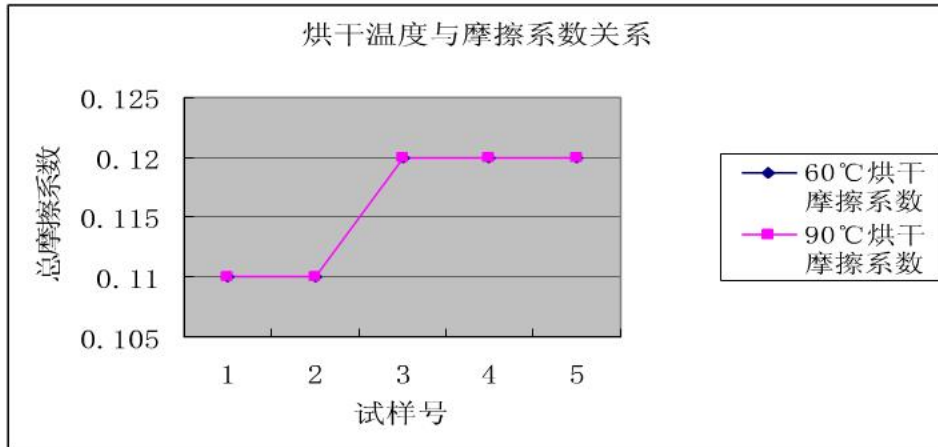


图 10

(6) 不同的磷化工艺条件下的试样在相同的封闭工艺处理下的摩擦系数为进一步分析封闭处理对磷化摩擦系数影响，采用不同的磷化工艺条件下的不同摩擦系数试样在相同的封闭工艺处理下的摩擦系数对比。

I、在不同的锌系磷化在相同的PKY-1乳化油封闭条件下摩擦系数。

A、CH-1锌盐磷化后的试样件在未经封闭时，测的摩擦系数为表 2:

Nr	Ang Step 1	Tq Step 1	TqH Step 1	Tqt Step. 1	Ts Step 1	μto# Step 1	μH Step 1	μthread Step 1
	°	Nm	Nm	Nm	kN			
1	156.00	94.03	63.45	30.58	24.43	0.36	0.43	0.25
2	148.00	91.71	61.19	30.53	24.78	0.35	0.41	0.25
3	160.00	89.68	56.71	32.98	23.63	0.35	0.40	0.29
4	148.00	89.35	58.40	30.95	24.94	0.33	0.39	0.25
5	168.00	99.54	66.72	32.82	23.76	0.39	0.47	0.28

表 2

经过PKY-1乳化油封闭处理后的摩擦系数为表 3:

Nr	Ang Step 1	Tq Step 1	TqH Step 1	Tqt Step. 1	Ts Step 1	μtot Step 1	μH Step 1	μthread Step 1
	°	Nm	Nm	Nm	kN			
1	128.00	40.98	19.26	21.72	28.33	0.12	0.11	0.14
2	136.00	41.34	19.07	22.27	29.28	0.12	0.11	0.14
3	124.00	40.02	18.12	21.90	28.62	0.12	0.11	0.14
4	120.00	40.20	19.33	20.87	28.71	0.12	0.11	0.13
5	128.00	40.94	18.72	22.21	28.40	0.12	0.11	0.14

表 3

B、PK-1锌盐磷化后的试样件在未经封闭时，测的摩擦系数为表 4:

Nr	Ang Step 1	Tq Step 1	TqH Step 1	Tqt Step. 1	Ts Step 1	μ_{tot} Step 1	μ_H Step 1	μ_{thread} Step 1
	°	Nm	Nm	Nm	kN			
1	136.00	100.04	64.93	35.11	21.47	0.44	0.50	0.35
2	180.00	102.22	69.66	32.56	24.40	0.39	0.48	0.27
3	140.00	100.64	66.99	33.65	22.23	0.43	0.50	0.32
4	148.00	98.07	60.61	37.45	20.09	0.46	0.50	0.40
5	180.00	98.45	62.88	35.57	22.32	0.41	0.47	0.34

表 4

经过PKY-1乳化油封闭处理后的摩擦系数为表 5:

Nr	Ang Step 1	Tq Step 1	TqH Step 1	Tqt Step. 1	Ts Step 1	μ_{tot} Step 1	μ_H Step 1	μ_{thread} Step 1
	°	Nm	Nm	Nm	kN			
1	120.00	40.00	18.59	21.40	28.51	0.12	0.11	0.13
2	116.00	40.66	17.51	23.15	27.79	0.12	0.10	0.15
3	120.00	40.99	18.31	22.67	28.44	0.12	0.11	0.14
4	132.00	43.09	20.46	22.64	28.84	0.13	0.12	0.14
5	128.00	40.18	17.69	22.50	28.40	0.12	0.10	0.14

表 5

通过不同的锌系磷化在相同的PKY-1乳化油封闭条件下摩擦系数数据,可知:即使试样封闭前摩擦系数相差悬殊,但经过PKY-1乳化油封闭处理后,摩擦系数相对集中。经过类似此实验用其他封闭剂处理,也表明:封闭后的试样摩擦系数主要受封闭处理影响较大。

II、锌盐磷化与锰盐磷化经过帕卡乳化油封闭与摩擦系数关系

A、PK-2锰盐磷化后的试样件在未经封闭时,测的摩擦系数为表6,经过PKY-1乳化油封闭处理后的摩擦系数为表7。

Nr	Ang Step 2	Tq Step 2	TqH Step 2	Tqt Step. 2	Ts Step 2	μ_{tot} Step 2	μ_H Step 2	μ_{thread} Step 2
	°	Nm	Nm	Nm	kN			
1	136.00	99.65	50.35	49.30	36.60	0.23	0.22	0.24
2	84.00	92.84	58.51	34.33	37.99	0.20	0.25	0.14
3	88.00	94.62	57.72	36.90	36.04	0.22	0.26	0.17
4	152.00	105.85	60.94	44.92	39.25	0.23	0.25	0.20
5	80.00	87.22	43.82	43.40	35.49	0.20	0.20	0.21

表6

Nr	Ang Step 1	Tq Step 1	TqH Step 1	Tqt Step. 1	Ts Step 1	μ_{tot} Step 1	μ_H Step 1	μ_{thread} Step 1
	°	Nm	Nm	Nm	kN			
1	220.00	45.90	20.76	25.14	32.96	0.12	0.10	0.14
2	176.00	45.42	21.19	24.24	32.59	0.12	0.11	0.13
3	160.00	41.94	19.07	22.87	30.95	0.11	0.10	0.13
4	152.00	41.74	18.77	22.97	30.80	0.11	0.10	0.13
5	168.00	44.30	20.83	23.46	31.92	0.12	0.11	0.13

表7

B、PK-1锌盐磷化后的试样件在未经封闭时,测的摩擦系数为表8,经过PKY-1乳化油封闭处理后的摩擦系数为表9:

Nr	Ang Step 1 °	Tq Step 1 Nm	TqH Step 1 Nm	Tqt Step. 1 Nm	Ts Step 1 kN	μ_{tot} Step 1	μ_H Step 1	μ_{thread} Step 1
1	136.00	100.04	64.93	35.11	21.47	0.44	0.50	0.35
2	180.00	102.22	69.66	32.56	24.40	0.39	0.48	0.27
3	140.00	100.64	66.99	33.65	22.23	0.43	0.50	0.32
4	148.00	98.07	60.61	37.45	20.09	0.46	0.50	0.40
5	180.00	98.45	62.88	35.57	22.32	0.41	0.47	0.34

表8

#	Ang Step 1 °	Tq Step 1 Nm	TqH Step 1 Nm	Tqt Step. 1 Nm	Ts Step 1 kN	μ_{tot} Step 1	μ_H Step 1	μ_{thread} Step 1
1	164.00	42.26	21.05	21.21	31.25	0.11	0.11	0.12
2	160.00	42.37	21.00	21.37	31.03	0.11	0.11	0.12
3	156.00	43.56	21.54	22.02	30.40	0.12	0.12	0.13
4	156.00	42.90	21.44	21.46	30.55	0.12	0.12	0.12
5	164.00	44.91	22.75	22.16	31.54	0.12	0.12	0.12

表9

从锌盐磷化与锰盐磷化经过PKY-1乳化油封闭与摩擦系数关系中，看出，锌盐磷化、锰盐磷化经过封闭处理后的摩擦系数几乎相同，实验也表明：封闭处理是影响摩擦系数的主要因数，甚至与封闭前磷化种类关系不大。

(7) 封闭剂对摩擦系数影响

为了进一步分析封闭剂与摩擦系数关系，以CH-1锌盐磷化的实验样件在不同的组合封闭剂封闭处理条件下的摩擦系数与单一的封闭剂封闭条件下摩擦系数比较。

试验1采用CH-1锌盐磷化的样件分别用CHY-1、PKY-6快干油封闭处理的摩擦系数与两种快干油1:1混合得到的组合封闭剂摩擦系数对比，如下图11。

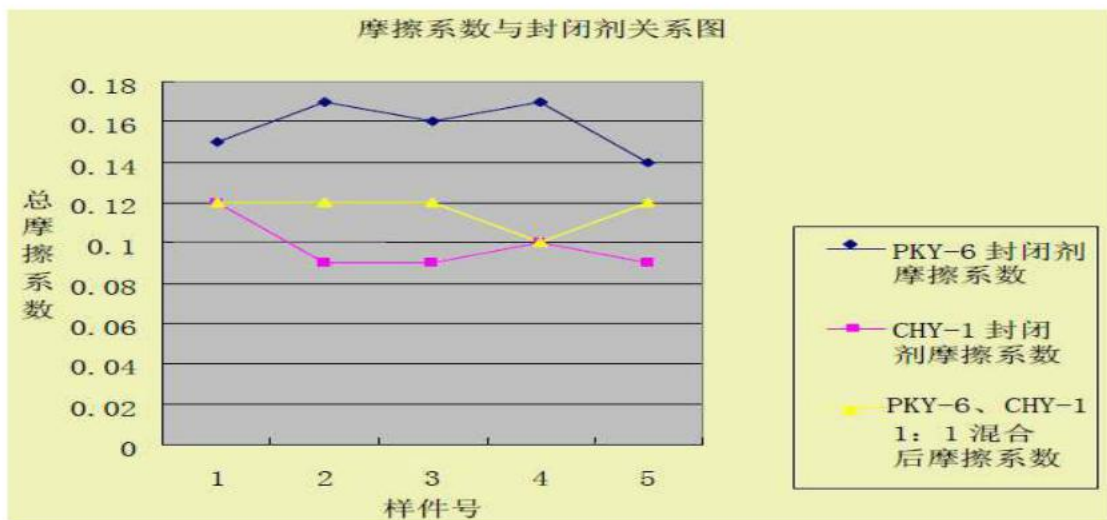


图11

实验2采用CH-1锌盐磷化的样件分别用CHY-1、PKY-6快干油封闭处理的摩擦系数与两种快干油2:3混合得到的组合封闭剂摩擦系数对比，如下图12：

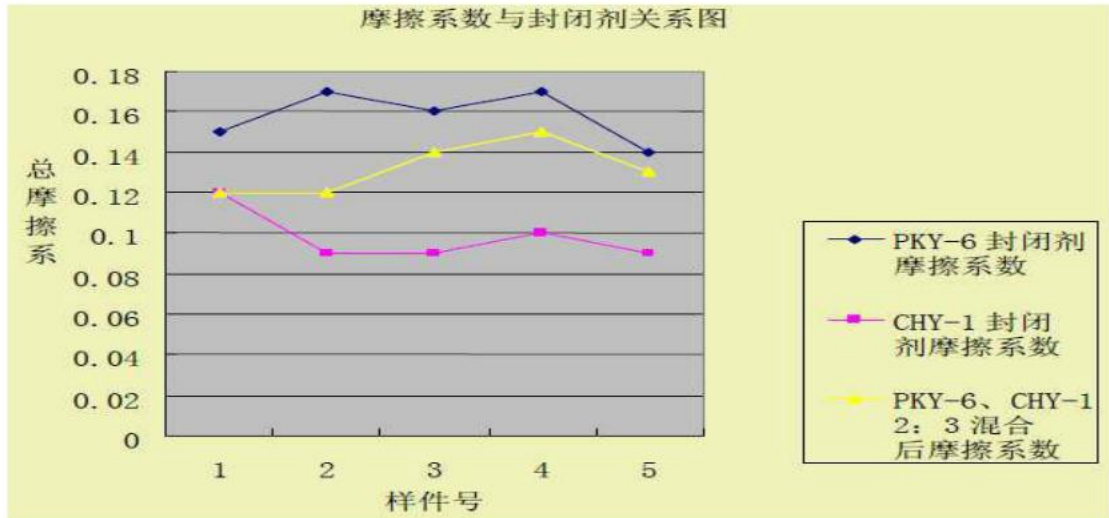


图12

由CH-1锌盐磷化的样件分别用CHY-1、PKY-6快干油封闭处理的摩擦系数与两种快干油1:1及2:3混合得到的组合封闭剂摩擦系数对比图,可表明,摩擦系数与封闭剂的黏度有密切关系,封闭剂是影响摩擦系数的主要因数,且摩擦系数可以通过调整封闭剂的黏度来调整摩擦系数。

4 结论

经研究分析,磷化处理显著提高摩擦副耐磨性的主要原因是微孔磷化膜具有良好的吸附储存润滑油的能力,进而改善摩擦面润滑特性,而通过多组反复磷化工艺试验:分别采用了CH-1、PK-1与和PK-2的磷化液对汽车发动机高强度螺栓进行磷化处理,后处理分别采用了CHY-1、PKY-6快干油、PKY-1乳化油、80% 111封闭剂及其组合处理,通过多组摩擦系数综合对比,得出以下结论:

1. 采用CH-1磷化处理或PK-1、PK-2的磷化处理的汽车高强度紧固件经PKY-1乳化油封闭后,能达到通用汽车公司《GMW 3179—GM全球工程标准》对紧固件磷化后摩擦系数要求(摩擦系数0.10~0.14)及大众汽车公司《VW011 11—连接技术》标准对其紧固件磷化摩擦系数要求(摩擦系数0.10~0.16)。

2. 在未经任何封闭的条件下,磷化温度高,其摩擦系数低。

3. 磷化工艺及磷化种类对封闭后的摩擦系数影响不大,而影响摩擦系数的关键因素是封闭剂。

4. 磷化封闭后,其烘干温度提高,其摩擦系数略有提高,尤其是螺纹部分的摩擦系数提高较多。

5. 封闭处理时,应该充分考虑紧固件摩擦系数要求范围,甚至摩擦系数可以通过封闭剂种类及黏度来较为准确的调控摩擦系数。