

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.05.003

# 超声波作用下钢铁常温磷化影响因素研究

胡贵芳, 胡秀英, 宋皖杰, 李明红

(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

**摘要:** 本文在超声波作用下, 对钢铁表面进行常温磷化处理, 以提高钢铁表面耐蚀性能。研究以磷化膜外观及耐蚀性为考察指标, 通过单因素实验, 首先考察了常温磷化液中氧化锌、磷酸、硫酸羟胺(HAS)、硝酸锰、柠檬酸等组分对超声磷化的影响, 其次考察了磷化方式对磷化膜性能的影响, 最后测试了磷化液使用寿命。结果表明, 磷化液组成为氧化锌 15 g/L、磷酸 80 g/L、硫酸羟胺 12 g/L、硝酸锰 4 g/L、柠檬酸 2 g/L 时, 超声磷化膜外观及耐蚀性最好, 此时磷化膜为灰黑色, 膜层连续、均匀、致密, 耐蚀时间可达 217 s; 磷化方式中常温超声磷化比常温静止磷化效果更佳, 前者外观及耐蚀性比后者优越; 磷化液寿命测试发现, 当磷化次数超过 9 次时, 制备的磷化膜耐蚀时间开始低于 60 s, 此时磷化液已经失效, 累计磷化面积为 0.3 m<sup>2</sup>/L。

**关键词:** 超声波; 常温; 钢铁; 磷化; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.45      **文献标识码:** A

## Study on the Influencing Factors of Phosphating for Iron and Steel under the Action of Ultrasound at Room Temperature

HU Guifang, HU Xiuying, SONG Wanjie, LI Minghong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

**Abstract:** In this paper, in order to improve the corrosion resistance of steel surface, phosphating treatment at room temperature was carried out under the action of ultrasound. Appearance and corrosion resistance of phosphating film were taken as evaluation indexes. Firstly, the effects of zinc oxide, phosphoric acid, hydroxylamine sulfate (HAS), manganese nitrate and citric acid on the performance of phosphating film were investigated using single factor experiments. Then, the effect of phosphating methods on the performance of phosphating film was studied. Finally, the service life of phosphating solution was tested. The results show that when the phosphating solution is composed of 15 g/L zinc oxide, 80 g/L phosphoric acid, 12 g/L hydroxylamine sulfate, 4 g/L manganese nitrate and 2 g/L citric acid, the appearance and corrosion resistance of the phosphating film is the best. Phosphating film prepared under this condition is grey black, continuous, uniform and compact, the corrosion resistance time can reach 217 s. The effect of ultrasonic phosphating at room temperature is better than that of static phosphating at room temperature and the former is superior to the latter in appearance and corrosion resistance. According to the life test of phosphating solution, when the number of times of phosphating exceeds 9, the cor-

收稿日期: 2019-02-17

修回日期: 2019-03-19

基金项目: 江苏省大学生创新创业训练计划项目(201811463009Z)

rosion resistance time of the prepared phosphating film begins to be less than 60 s, at which time the phosphating solution has failed and the accumulated phosphating area is 0.3 m<sup>2</sup>/L.

**Keywords:** ultrasound; normal temperature; steel; phosphating; corrosion resistance

磷化技术经济实用,操作简单,采用该技术生成的磷化膜具有良好的耐蚀性、耐磨性,能给金属基体提供良好保护<sup>[1]</sup>,目前该技术在工业生产中应用十分广泛。超声技术是一种利用高功率超声波改变物质的某些物理、化学性质或状态的技术<sup>[2]</sup>,超声的空化效应可以提高产品质量、防止环境污染、降低生产成本及提高生产效率等。随着现代科学技术的快速发展,超声波在金属表面处理工程中也广泛应用。超声波可以加速磷化成膜速度,减少促进剂用量,且磷化前无需表调,从而简化磷化工艺。由于常温磷化具有节约能源、简化工艺等优点<sup>[3]</sup>。因此研究超声波作用下钢铁常温磷化下磷化组分、磷化方式、磷化液使用次数对磷化的影响对工业生产具有重要的指导意义。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

采用试片规格为6 cm×2 cm×0.2 cm的Q235碳钢作为实验基材。

实验药品:氧化锌、85%磷酸、硫酸羟胺、硝酸锰、柠檬酸(均为分析纯)。

### 1.2 钢铁磷化处理

磷化处理流程:试片逐级打磨→去离子水水洗→酸洗除锈→去离子水水洗→磷化→去离子水水洗→电吹风吹干。

磷化液基础配方为:9~20 g/L氧化锌,50~100 g/L磷酸,0~16 g/L硫酸羟胺,0~12 g/L硝酸锰,0~4 g/L柠檬酸;磷化工艺条件为:磷化温度30℃(常温),磷化时间25 min,磷化液pH值2.6,磷化超声功率210 W。

### 1.3 磷化膜性能检测

磷化膜外观测试:磷化膜样品外观照片采用佳能IXUS 285HS数码相机拍摄,放大倍数为2倍。磷化膜要求色泽为灰黑色至黑色,膜层致密、连续、均匀,不露金属基体、不挂灰<sup>[4]</sup>。

CuSO<sub>4</sub>点滴法测定磷化膜耐蚀性测试:配制含41 g/L CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、35 g/L NaCl、13 ml/L HCl(0.1

mol/L)的硫酸铜点滴溶液,向磷化试片上滴一滴点滴液,液滴由天蓝色变为土红色的时间即为该磷化膜层的耐蚀时间。薄磷化膜质量行业标准中硫酸铜点滴时间要求大于60 s<sup>[5]</sup>。

NaCl溶液浸泡法测定磷化膜耐蚀性测试:将磷化后试片放入试管中,加入3%NaCl溶液直到没过磷化试片,每半小时观察一次(3 h后仍未出现锈斑则间隔1 h观察一次),若出现锈斑则记下浸泡时间即为耐蚀时间,若未出现则继续观察,直至出现第一处锈斑。

退膜法测定磷化膜膜重测试:先用电子分析天平称量退膜前磷化试片的质量,记为 $m_1$ ,然后将烧杯中的7.5%三氧化铬溶液加热至75±5℃,将磷化试片放入烧杯中反应15~20 min,取出立即水洗,干燥后称量,恒重重量记为 $m_2$ ;膜重(单位面积磷化膜的重量)由 $C_w=(m_1-m_2)/A$ 计算得出,其中A为磷化试片表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷化液组分对超声磷化的影响

#### 2.1.1 氧化锌对超声磷化膜外观及耐蚀性影响

在磷化液各组分浓度分别为磷酸80 g/L、磷酸羟胺12 g/L、硝酸锰4 g/L、柠檬酸2 g/L时,考察氧化锌浓度对超声磷化膜外观及耐蚀性的影响,结果分别如图1和图2所示。

由图1可知,实验范围内,所得磷化膜外观均为灰黑色至黑色。氧化锌浓度为9 g/L时,试片上磷化膜层覆盖率仅为80%,膜层不均匀,不致密,有明显金属基体露出;当氧化锌浓度为12 g/L时,膜层覆盖率有所提高,磷化膜较致密,较均匀;当氧化锌浓度为15 g/L时,试片上磷化膜覆盖完整,膜层致密,均匀连续,不挂灰,膜层附着力强。进一步提高氧化锌浓度,磷化膜覆盖率又开始下降,膜层上有明显挂灰现象,擦拭后露出金属基体。

由图2可知,当氧化锌浓度由9 g/L增加到15 g/L时,磷化膜耐腐蚀性呈线性显著增强;当氧化锌的浓度为15 g/L时,磷化膜的耐蚀性最好;当氧化锌

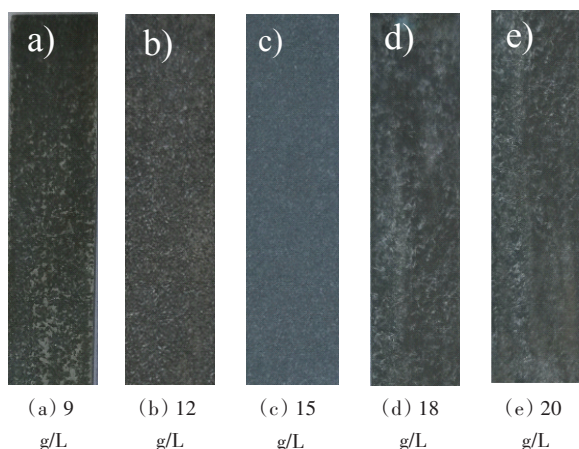


图1 氧化锌浓度对超声磷化膜外观的影响

浓度大于15 g/L时,随着氧化锌浓度增大,磷化膜耐蚀性缓慢减弱。由于在磷化液中氧化锌主要以 $Zn^{2+}$ 形式存在,氧化锌的浓度直接影响磷酸二氢锌的浓度。当氧化锌浓度较低时形成的磷化膜不均匀且挂灰;当氧化锌浓度过高时磷化液的总酸度过高,磷化膜的耐蚀性较差<sup>[3]</sup>。因此,氧化锌浓度取

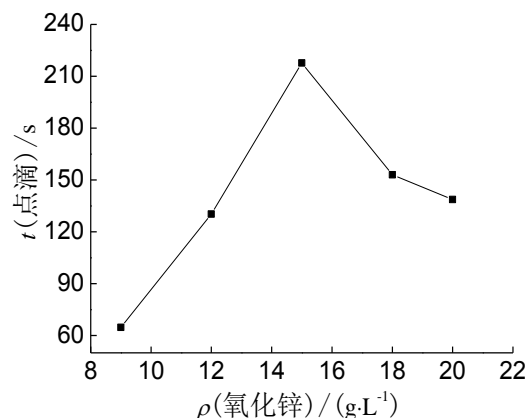


图2 氧化锌浓度对超声磷化膜耐蚀性的影响

15 g/L,此时磷化膜外观及耐蚀性最佳。

### 2.1.2 磷酸对超声磷化膜外观及耐蚀性影响

在磷化液各组分浓度分别为氧化锌15 g/L、磷酸羟胺12 g/L、硝酸锰4 g/L、柠檬酸2 g/L时,考察磷酸浓度对超声磷化膜外观及耐蚀性的影响,结果分别如图3和图4所示。

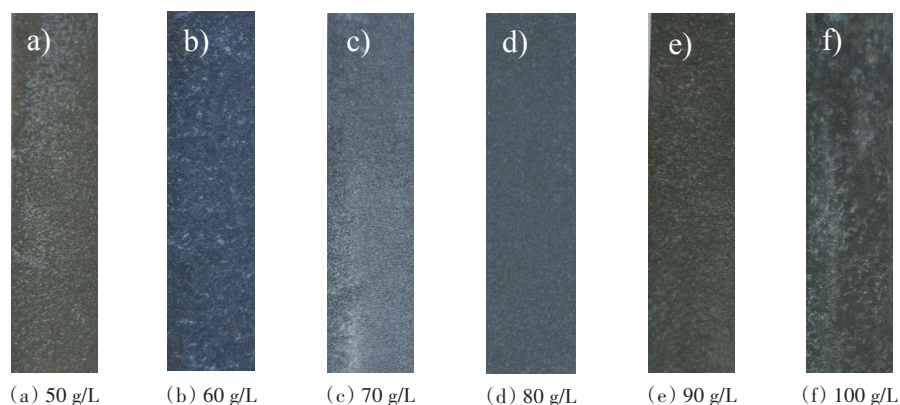


图3 磷酸浓度对超声磷化膜外观的影响

由图3可知,实验范围内,所得超声磷化膜外观均为灰黑色至黑色,基材表面磷化膜覆盖完整,均未露出金属基体。磷酸浓度为50~60 g/L时,磷化过程中磷化液浑浊,溶液中出现较多沉淀,膜层表面有挂灰发花现象,致密性和均匀性较差;当磷酸浓度逐渐增大到80 g/L时,磷化膜外观最好,表面颗粒均匀致密连续;进一步增大磷酸浓度到100 g/L,磷化膜层颗粒连续性和均匀性逐渐变差。

由图4可知,当磷酸浓度为50~60 g/L时,磷化

膜耐蚀性较低,随着磷酸浓度由60 g/L逐渐增大到80 g/L,耐蚀性能明显增大,在磷酸浓度为80 g/L时耐蚀性能达到最大;继续增大磷酸浓度,耐蚀性能逐渐减小。由于磷酸锌盐是磷化膜的主要成分,因此在磷化液中磷酸除了影响游离酸度和总酸度以外,还直接影响着磷化过程中氧化还原反应和沉淀溶解平衡<sup>[6]</sup>。当磷酸的浓度低于一定值时,钢铁表面在磷化液中的腐蚀速率比较慢,沉积在钢铁表面上的磷酸锌较少,因此形成的磷化膜耐腐蚀性较



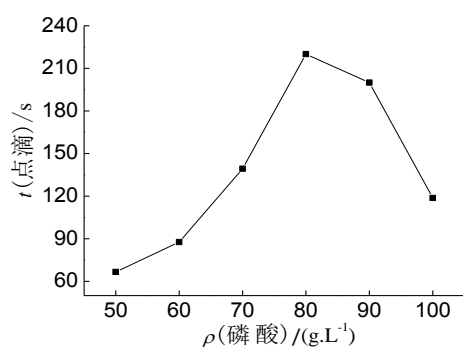


图4 磷酸浓度对超声磷化膜耐蚀性的影响

差。当磷酸的浓度太大时,钢铁表面磷化结晶颗粒的溶解的速率大于成膜速率,所以难以形成致密的磷化膜<sup>[7]</sup>。综合考虑磷化膜外观及耐蚀性,最佳磷酸浓度为 80 g/L。

### 2.1.3 硫酸羟胺对超声磷化膜外观及耐蚀性影响

在磷化液各组分浓度分别为氧化锌 15 g/L、磷酸 80 g/L、硝酸锰 4 g/L、柠檬酸 2 g/L时,考察硫酸羟胺浓度对超声磷化膜外观及耐蚀性的影响,结果分别如图 5 和图 6 所示。

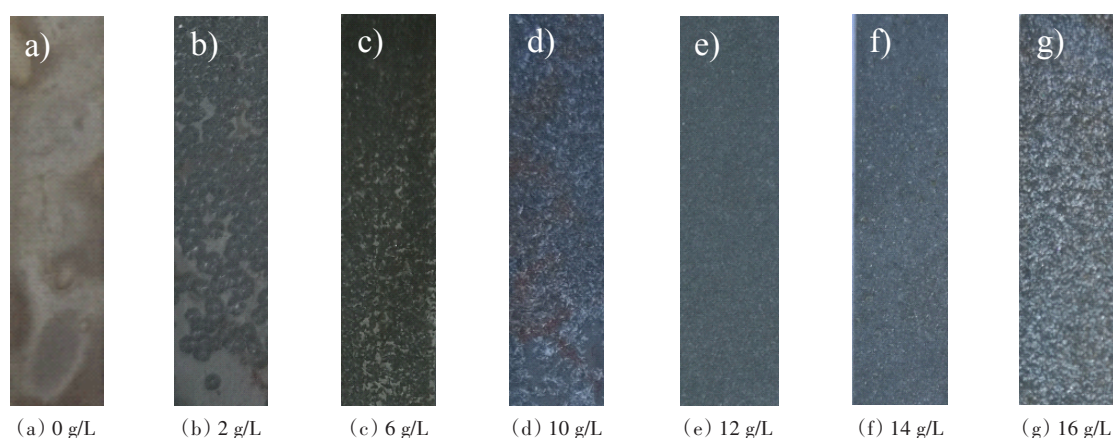


图5 硫酸羟胺浓度对超声磷化膜外观的影响

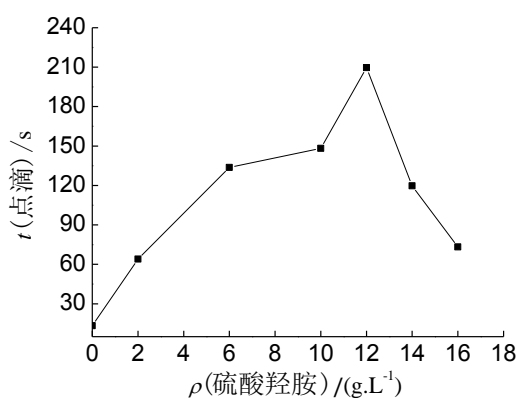


图6 硫酸羟胺浓度对超声磷化膜耐蚀性的影响

由图 5 可知,实验范围内,当磷化液中不加硫酸羟胺时,钢铁试片表面生成的磷化膜为灰黄色且发花,磷化膜覆盖率只有 40%,明显露出金属基体,磷化膜均匀性和致密性都很差;当硫酸羟胺浓度为 2 g/L 时,生成的磷化膜为灰黑色且发花,覆盖率显著提高至 80%,均匀性和致密性较差,膜层结晶颗

粒较粗;当硫酸羟胺浓度继续增大到 12 g/L 时,生成的磷化膜均为灰黑色,钢铁表面磷化膜覆盖完整,致密均匀;但继续增大到 14 g/L 后,膜层均匀性欠佳。

由图 6 可知,当磷化液中不加硫酸羟胺时,磷化膜耐蚀性很差,耐蚀时间仅为 13.3 s,随着硫酸羟胺浓度逐渐增大到 2 g/L,耐蚀时间逐渐提高到 64 s;当硫酸羟胺浓度增大到 12 g/L 时,磷化膜的耐腐蚀性达到最大;继续增大硫酸羟胺浓度,磷化膜耐腐蚀性显著降低。硫酸羟胺作为一种氧化剂,有着极强的去极化作用,能使钢铁被快速腐蚀,从而促使钢铁试片中的铁元素在磷化液中溶解形成铁离子,同时消耗磷化液中氢离子,使得磷化液中磷酸根离子进一步增加,磷酸根离子与锌离子、铁离子反应,又促进钢铁金属基体表面磷化膜的沉积和晶核的形成<sup>[8]</sup>。加入适量的硫酸羟胺,既可促进磷化膜层晶粒均匀分布,由使得晶粒更加细致<sup>[9]</sup>。因此,硫酸羟胺浓度为 12 g/L 为最佳,此时磷化膜的

外观及耐蚀性均最好。

### 2.1.4 硝酸锰对超声磷化膜外观及耐蚀性影响

在磷化液各组分浓度分别为氧化锌 15 g/L、磷酸 80 g/L、硫酸羟胺 12 g/L、柠檬酸 2 g/L 时,考察硝酸锰浓度对超声磷化膜外观及耐蚀性的影响,结果分别如图 7 和图 8 所示。

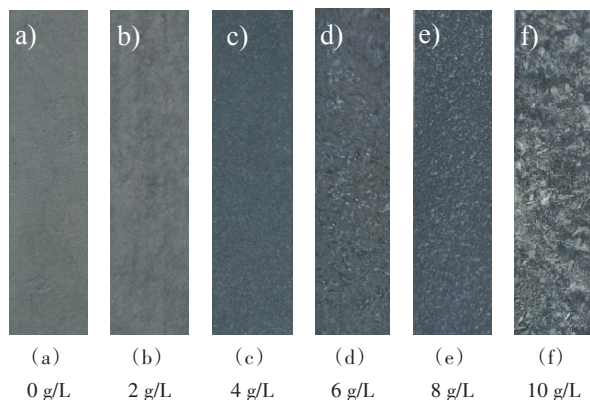


图7 硝酸锰浓度对超声磷化膜外观的影响

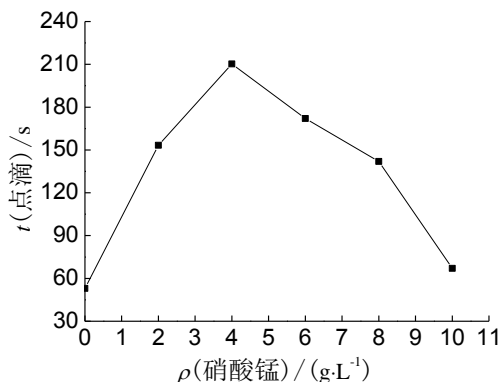


图8 硝酸锰浓度对超声磷化膜耐蚀性的影响

由图 7 可知,实验范围内,生成的磷化膜均为灰黑色至黑色,均无明显金属基体露出,生成的膜层颗粒都细致。当磷化液中硝酸锰浓度为 0~2 g/L 时,磷化膜连续性和均匀性欠佳,表面有少许挂灰;当硝酸锰浓度增大到 4~8 g/L,磷化膜的连续性和均匀性都很好,继续增大硝酸锰浓度到 10 g/L 后,膜层连续性和均匀性欠佳。

由图 8 可知,磷化液中无硝酸锰时,生成的磷化膜耐蚀性较小,耐蚀时间仅为 51.7 s;随着浓度逐渐增大到 4 g/L,耐蚀性显著增强到 210 s;继续增大硝酸锰浓度,耐蚀性开始降低。硝酸锰浓度为 4 g/L 时磷化膜的耐蚀性最好。锰离子电负性较正,易发

生置换反应,使钢铁上的微阴极增多,加快电化学腐蚀,从而加快膜的形成<sup>[10]</sup>。随着锰离子在成膜过程中的加入,磷化膜的耐蚀性得到提高。由于硝酸锰是金属盐促进剂之一,可以提高总酸度,所以硝酸锰浓度大小对磷化膜的外观和耐蚀性都有重要的影响<sup>[11]</sup>。因此,硝酸锰最佳浓度取 4 g/L,此时磷化膜外观及耐蚀性都最好。

### 2.1.5 柠檬酸对超声磷化膜外观及耐蚀性影响

在磷化液各组分浓度分别为氧化锌 15 g/L、磷酸 80 g/L、硫酸羟胺 12 g/L、硝酸锰 4 g/L 时,考察柠檬酸浓度对超声磷化膜外观及耐蚀性的影响,结果分别如图 9 和图 10 所示。

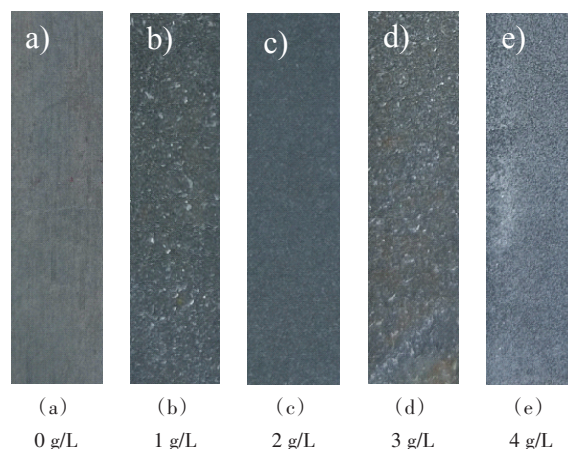


图9 柠檬酸浓度对超声磷化膜外观的影响

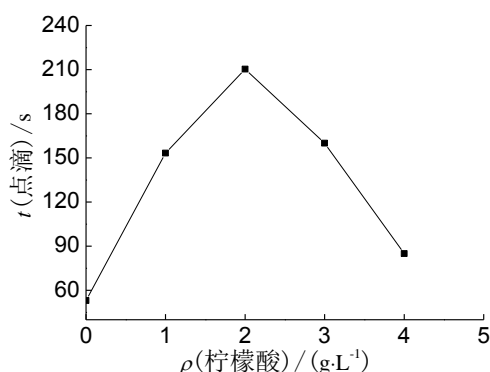


图10 柠檬酸浓度对超声磷化膜耐蚀性的影响

由图 9 可知,柠檬酸浓度为 0~2 g/L 时,生成的磷化膜均为灰黑色,且无明显金属基体露出。磷化液中不含柠檬酸时,磷化膜均匀性和致密性略欠佳;柠檬酸浓度为 1 g/L 时,磷化膜均匀性和致密性较好,但膜层略微发花;柠檬酸浓度为 2 g/L 时,磷

化膜均匀性致密性最好;当柠檬酸浓度大于 3 g/L 时,磷化膜表面开始泛黄,磷化膜分布欠均匀,膜层逐渐出现疏松状。

由图 10 可知,当溶液中未添加柠檬酸时,所得磷化膜耐蚀性小于 60 s;当柠檬酸浓度在 0~2 g/L 时,随着柠檬酸浓度的增加,磷化膜耐蚀性逐渐增强。当柠檬酸浓度大于 2 g/L 时,随着柠檬酸浓度的增大,磷化膜耐蚀性逐渐减弱。向磷化液中加入柠檬酸,可提高磷化液的酸度,加速钢铁在磷化液中的溶解,有助于磷化膜的生成,同时对磷化膜层的晶粒起到细化作用<sup>[12]</sup>。本实验使得磷化膜外观及耐蚀性达到最佳的柠檬酸浓度为 2.0 g/L。

## 2.2 磷化方式对磷化膜性能影响

在磷化液组成为氧化锌 15 g/L、磷酸 80 g/L、硫酸羟胺 12 g/L、硝酸锰 4 g/L、柠檬酸 2 g/L 时,磷化工艺参数为温度 30 ℃(常温)、磷化时间 25 min、磷化液 pH 值 2.6 的条件下,对常温超声(超声功率 210 W)磷化及常温静止磷化两种方式对磷化膜性能影响进行对比实验,实验结果如图 11 和表 1 所示。

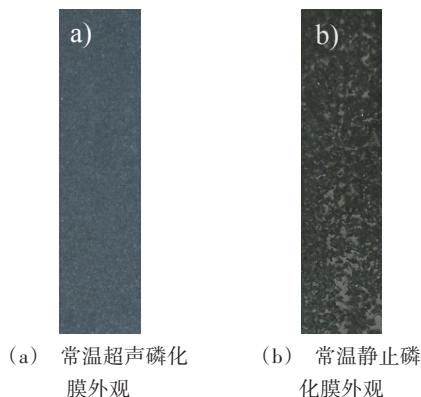


图 11 磷化方式对磷化膜外观影响

表 1 磷化方式对磷化膜性能影响

磷化膜性能	磷化方式	
	常温超声磷化	常温静置磷化
硫酸铜点滴时间 $t/s$	217	15
NaCl 溶液浸泡时间 $t'/h$	>12	<1
磷化膜膜重 $C_w/(g \cdot m^{-2})$	7.36	30.14

由图 11 可知,超声波作用下常温磷化所得钢铁磷化膜的外观细致均匀致密,而常温静止磷化所

得磷化膜粗糙不均匀,擦拭膜层表面有明显金属基体露出。由表 1 可知,前者磷化方式下所得磷化膜采用硫酸铜点滴实验及 NaCl 溶液浸泡实验所得耐蚀性均远远高于后者,前者硫酸铜点滴耐蚀时间约为后者的 15 倍;前者所得磷化膜膜重较后者轻,属于次重量级,后者膜重属于重量级。根据磷化膜外观及耐蚀性综合判断,常温超声磷化比常温静止磷化效果更佳。

## 2.3 磷化液寿命测试

在磷化液组分为氧化锌 15 g/L、磷酸 80 g/L、硫酸羟胺 12 g/L、硝酸锰 4 g/L、柠檬酸 2 g/L 时,磷化工艺参数为磷化温度 30 ℃、超声功率 210 W、磷化时间 25 min、磷化液 pH 值 2.6 的条件下,在超声波作用下对磷化液进行寿命测试实验,每次将 1 片预处理后的试片放入 80 mL 磷化液中磷化,直到试片表面生成的磷化膜耐蚀时间低于 60 s 为止,测试出磷化液使用寿命。磷化次数与磷化膜耐蚀性关系如图 12 所示。

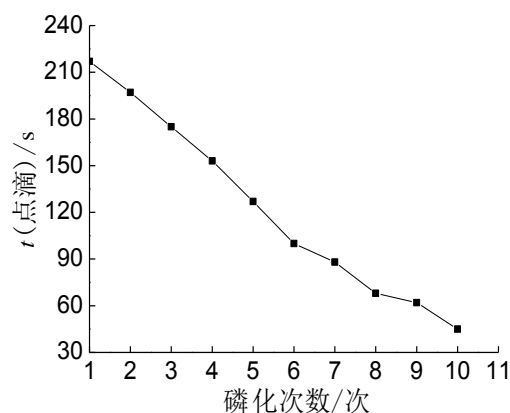


图 12 磷化次数对磷化膜耐蚀性的影响

由图 12 可知,随着磷化液使用次数的增加,制备的磷化膜耐蚀时间逐渐缩短,当磷化次数超过 9 次时,制备的磷化膜耐蚀时间为 45 s(开始低于 60 s),所得磷化膜表面覆盖不完整,膜层出现不均匀,且表面挂灰明显,磷化液中出现大量白色沉淀,此时磷化液已经失效,累计磷化面积为 0.3 m<sup>2</sup>/L。

## 3 结 论

(1) 超声波作用下磷化液组分对磷化的影响结果表明,磷化液组成为氧化锌 15 g/L、磷酸 80 g/L、硫酸羟胺 12 g/L、硝酸锰 4 g/L、柠檬酸 2 g/L 时,磷化

膜外观及耐蚀性最好,此时磷化膜为灰黑色,膜层连续、均匀、致密,耐蚀时间可达217 s;

(2)磷化方式中常温超声磷化比常温静止磷化效果更佳,前者外观均匀致密,后者粗糙不均匀;前者硫酸铜点滴耐蚀时间约为后者的15倍。

(3)磷化液寿命测试发现,当磷化次数超过9次时,制备的磷化膜耐蚀时间开始低于60 s,此时磷化液已经失效,累计磷化面积为0.3 m<sup>2</sup>/L。

### 参考文献

- [1] Truc T A. Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates[J]. Corrosion Science, 2002, 44(9): 2055-2071.
- [2] 吴鹏. 超声波对磷化成膜的促进使用[J]. 表面技术, 1993, 22(2): 83-85.
- [3] 韩恩山, 王焕志, 张新光, 等. 常温钢铁磷化处理的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 341-344.
- [4] 黄亚军. 钢铁常温彩色磷化工艺与成膜机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [5] GB11376-89, 金属的磷酸盐转化膜[S].
- [6] 郭颖浩, 张艳桥, 曲丰作, 等. 低污染中温锌系磷化的研究[J]. 大连工业大学学报, 2011, 31(1): 54-57.
- [7] 钟雪丽, 吉鹏涛. 一种常温磷化工艺改进[J]. 材料保护, 2013, 46(3): 27-31.
- [8] 焦学超. 钢铁磷化及羟胺对磷化反应催化机理的研究[D]. 保定: 河北大学, 2014.
- [9] 方峰, 蒋建清, 马驰. 硫酸羟胺对低温磷化过程的影响[J]. 东南大学学报, 2007, 37(3): 470-475.
- [10] 冯涛, 张玉, 何华. 低温锌-锰系磷化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(9): 23-24.
- [11] 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.
- [12] 叶菁. 柠檬酸对磷化膜晶体结构与组织的影响[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(24): 7345-7349.