

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.09.005

# 超声振动对 65 钢电解磷化膜表面形貌与耐蚀性的影响

姚知深<sup>1</sup>, 牛宗伟<sup>1\*</sup>, 刘斌<sup>2</sup>, 王旭<sup>1</sup>, 田佩佩<sup>1</sup>

(1. 山东理工大学 机械工程学院, 山东 淄博, 255049; 2. 山东恒富家居科技有限公司, 山东 淄博, 255300)

**摘要:** 为减少锌系电解磷化液中对人体有害的促进剂, 同时改善磷化膜的力学性能及化学性能, 本文借助超声辅助作用对 65 钢进行电解磷化处理。采用不同磷化方式在 65 钢表面制备磷化膜, 借助扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、电化学工作站、膜厚测量仪等设备对磷化膜的形貌、结构、成分、耐蚀性进行表征。结果表明, 超声辅助电解磷化方式下生成的磷化膜主要成分为磷酸锌沉积层, 磷化膜均匀、细致、表面粗糙度小; 晶体成簇状方式生长, 呈粒状分布, 尺寸约为 1  $\mu\text{m}$ , 晶体之间排列紧密; 当磷化时间为 120 s 时, 膜厚可达到 20  $\mu\text{m}$ , 自腐蚀电位由基材的 -0.91 V 提高到 -0.75 V, 自腐蚀电流密度减小为电解磷化膜的二分之一, 基材的三分之一。超声辅助电解磷化处理方式能明显提高磷化膜与基体结合强度, 缩短磷化时间, 改善基体耐蚀性。

**关键词:** 磷化; 超声波; 电解磷化; 表面形貌; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

## Effect of Ultrasonic Vibration on Surface Morphology and Corrosion Resistance of 65 Steel Electrolytic Phosphating Film

YAO Zhishen<sup>1</sup>, NIU Zongwei<sup>1\*</sup>, LIU Bin<sup>2</sup>, WANG Xu<sup>1</sup>, TIAN Peipei<sup>1</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Shandong Hengfu Smart Home Co., Ltd, Zibo 255300, China)

**Abstract:** In order to reduce the harmful agent in the zinc-system electrolytic phosphate solution and improve mechanical properties and chemical properties of the phosphating film, electrolytic phosphating treatment of 65 steel was carried out with the aid of ultrasound. Phosphating film was prepared on the surface of 65 steel by different phosphating methods and the morphology, structure, composition and corrosion resistance were studied by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), electrochemical workstation, film thickness measuring instrument, etc. The results show that the main component of the phosphating film formed by ultrasonic assisted electrolytic phosphating is zinc phosphate deposits. The phosphating film is uniform, compact and the surface roughness is low. Its crystals grow in a cluster-like manner and distributed in a granular shape with a size of about 1  $\mu\text{m}$ , and the

收稿日期: 2019-04-16

修回日期: 2019-05-16

通信作者: 牛宗伟, email: niuzongwei@sdut.edu.cn

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2015EM053); 黄河三角洲研究院创新研究基金资助项目

crystals are arranged tightly. When the phosphating time is 120 s, the film thickness can reach 20  $\mu\text{m}$ . The corrosion potential increased from -0.91 V to -0.75 V and the self-corrosion current density is reduced to one-half of the electrolytic phosphating film and one-third of the substrate. Ultrasound-assisted electrolytic phosphating treatment can increase the bonding strength between the phosphating film and the matrix, shorten the phosphating time and improve the corrosion resistance of the substrate.

**Keywords:** phosphating; ultrasonic field; electrolytic phosphating; surface morphology; corrosion resistance

磷化是在现代工业生产中得到广泛应用金属表面预处理工艺。通过在金属表面磷化处理形成磷酸盐涂层,可以很好的改善金属的耐腐蚀性、耐磨性、粘附性和润滑性<sup>[1]</sup>。传统磷化普遍采用中高温磷化工艺,该工艺不但磷化时间长,能耗高,容易产生大量磷化渣附着在基体表面,使成膜效果差;而且高温加热也会导致有害物质挥发,严重污染环境并危害工人健康。因此,替代传统中高温磷化的工艺研究受到了越来越多的关注。新出现的电解磷化工艺磷化时间短,生成沉渣少,节能环保,是理想替代方法,但是电解磷化膜不够细致,耐蚀性较差,与基体结合强度低,用于冷加工等工艺时容易出现脱落<sup>[2-5]</sup>。单一超声磷化工艺虽然不产生沉渣,生成的磷化膜均匀细致、无污染,但达到特定

性能要求的厚度所需时间长,生产效率低,造成了能源的大量损耗<sup>[6-7]</sup>。

因此,将超声磷化技术和电解磷化技术相结合,利用超声波的空化作用和对液体介质的振动搅拌作用<sup>[8]</sup>来辅助电解磷化反应可以将二者的优势结合在一起。在常温条件下,利用超声辅助电解磷化方法进行试验,可以观察到,磷化时间缩短,与基体的结合强度增高,形成的磷化膜更加均匀细致,耐蚀性更好。

## 1 试验方法

### 1.1 试验基材

实验材料选用65钢其组成部分如表1所示,试样尺寸为40 mm×30 mm×2 mm。

表1 65钢的元素组成

元素组成	C	Mn	Ni	Si	P	S	Cr	Cu	Fe
含量/%	0.64	0.71	0.3	0.25	0.035	0.035	0.25	0.25	余量

### 1.2 试验设备

本实验采用一种用于钢丝拉拔前的常温超声电解磷化装置如图1所示。该装置采用WT-2.5 kW型超声波发生器,超声波频率为 $28\pm 0.5$  kHz,功率为0~2000 W;采用的直流电源是可调直流稳压电源RKS3030D,输入电压为220 V,输出电压为0~30 V,输出电流为0~30 A。

### 1.3 磷化液配方

改进已有磷化液配方<sup>[9]</sup>,去除溶液中对人体有害的元素,溶液配方及工艺条件见表2。

### 1.4 磷化涂层制备

磷化处理工艺流程:机械预处理→电解脱脂→清水洗→电解抛光→清水洗→表调→超声辅助电解浸渍磷化→清水洗→封闭处理→热水洗→烘干。

涂层制备步骤:(1)使用金相砂纸260#,400#,

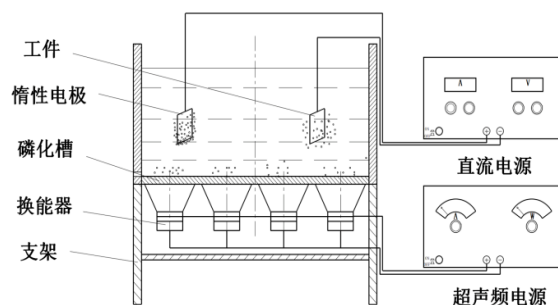


图1 超声辅助电解磷化实验装置图

600#,800#,1500#逐级研磨除去氧化层,采用电解脱脂和电解酸洗的方法除去工件表面的油脂和锈迹<sup>[10]</sup>,工件作阳极,镀锌钛板作阴极,时间均为2 min,并用去离子水洗去表面的残酸;(2)将预处理的工件浸入3 g/L胶体钛盐溶液中进行30 s的表面调整(表调剂选用山东彤护科技生产的TZD-

表2 磷化液配方及工艺条件

配方及工艺条件	用量及参数	
配方	$c(\text{磷酸}(85\%))/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	80
	$c(\text{硝酸}(65\%))/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	40
	$c(\text{氧化锌})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	46
	$c(\text{硝酸镍})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	6
	$c(\text{柠檬酸})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	4
	$c(\text{酒石酸})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.75
工艺条件	时间/min	1~2
	温度/℃	20~40
	超声功率/W	120

1019);(3)将表调后的工件直接接入超声辅助电解磷化装置中磷化30~120 s,之后取出工件,用去离子水冲去工件表面残留的结晶;(4)将工件放入盛有70~80℃25 g/L硬脂酸钠和18 g/L硅酸钠的混合溶液中进行封闭处理2 min,然后取出使用70~80℃热水进行冲洗,烘干。

### 1.5 测试表征

采用 quanta250 场发射环境扫描电子显微镜 (SEM) 对试样表面磷化膜的微观形貌进行观察,扫描电压为10.0 kV,并结合能谱仪(EDS)分析磷化层的元素成分及含量,采用德国 BrukerAXS 公司生成的 D8 ADVANCE 多晶 X-射线衍射仪对磷化涂层进行物相组成分析,仪器采用的是2.2 kW 陶瓷 X-光管和 Cu 靶,扫描角度为15°~55°。

采用上海辰华 CHI-660E 型电化学工作站测试试样的极化曲线,测试体系为三电极体系,电解质溶液为3.5%(质量分数)NaCl 溶液,以65 钢试样作为工作电极(暴露区域10 mm×10 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),铂丝作为辅助电极(电极尺寸10 mm×10 mm),动电位扫描速率为10 mV/s,通过测定和比较电腐蚀参数,对磷化层进行评价。

采用北京时代创合科技有限公司生产的时代 TT260 涂层测厚仪,在试样表面随机选取一系列的点,并根据试样试验时间测量对应试样膜厚,每个时间点对应的试样至少测量5次并求平均值。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 磷化膜的微观形貌

中温磷化、电解磷化和超声辅助电解磷化方式下得到的磷化膜表面形貌如图2所示。从图中可

以看出,采用中温磷化方式得到的磷化膜表面不均匀、粗糙多孔,晶体与晶体之间连接不紧密,晶界不清晰(如图2(a)、(b)所示),这是因为在磷化过程中受热不均匀导致的,而且中温磷化方式得到的磷化膜晶粒尺寸不一,涂层易脱落,与基体结合强度低,成膜效果差。采用电解磷化方式得到的磷化膜,膜层比较均匀,没有色差,晶体呈条块状分布,晶体之间的晶界清晰,排列紧密(如图2(c)、(d)所示),但晶粒尺寸较大,主要集中在10 μm左右。而超声辅助作用下的电解,基体表面会产生多个活性点,晶核的形成速度快,晶体成簇状方式生长(如图2(e)、(f)所示),呈粒状分布,晶体与晶体之间连接紧凑,在10000×的放大倍数下观察,可以测量出超声辅助电解磷化膜晶粒尺寸稳定在1 μm左右,这相对于电解磷化膜,晶粒尺寸降低一个数量级,膜层更加均匀细致。

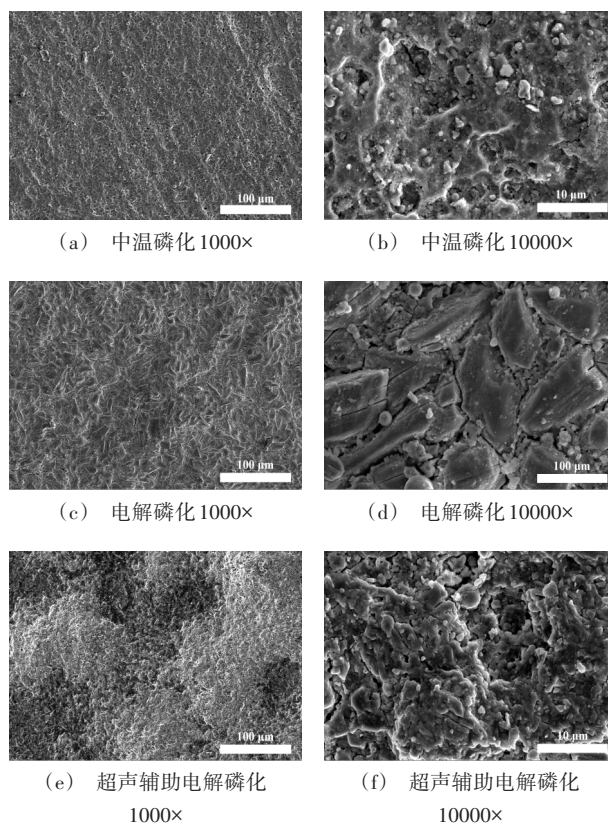
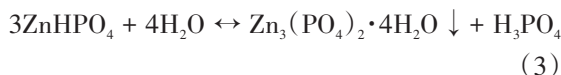


图2 不同磷化方式下的微观形貌图

### 2.2 磷化膜的组成成分及物相分析

超声辅助电解磷化膜的能谱测试结果如图3(a)和表3所示,超声辅助电解磷化膜的物相组成和

标准卡片比对图如图3(b)所示,从图3(a)和表3结果可以得知镀层主要由Zn、O、P等元素组成。通过阅读S.Jegannathan等的文献和图3(b)中的物相分析结果可知<sup>[11]</sup>,基体通过阴极电化学处理,在酸性条件下发生的主要反应为如式(1)~(3)所示。

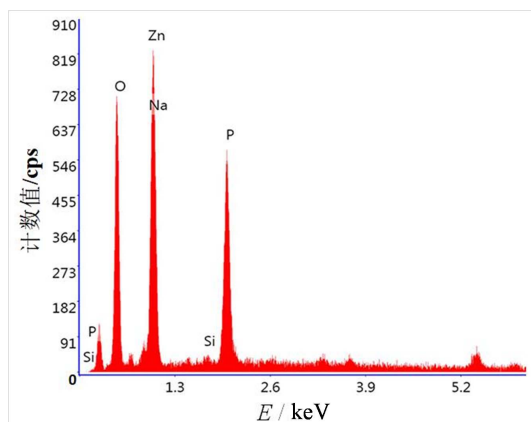


通过外加直流电和超声辅助的作用可以使基体附近的 $\text{H}^+$ 转化为氢气迅速析出,从而破坏上述磷化液中的电离与水解平衡, $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的浓度升高到溶度积时就会在基体表面生成 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉积层,超声的振动作用会使溶液中的离子变得更加无序,通过高频的碰撞会使得 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 均匀的

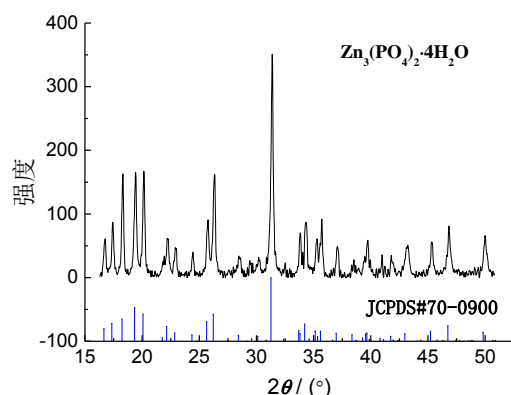
沉积在基体的表面,超声的振动作用还会使基体附近的电解液保持更新,保持成核速率。超声诱导的空化作用会使基体局部发生温度升高和压力增加,这会加速磷酸锌晶体的成核速率和阻断晶体的生长,从而达到细化晶粒的作用<sup>[12-13]</sup>。所以超声辅助电解的磷化方式加速了电解磷化反应的进行,同时细化晶粒,使磷化膜更加的均匀致密。

表3 超声辅助电解磷化膜元素含量

元素组成	质量百分比/%	原子百分比/%
O	39.49	64.41
Zn	36.74	14.66
P	14.01	11.80
Si	0.62	0.58
Na	9.14	8.55



(a) EDS



(b) XRD

图3 超声辅助电解磷化膜EDS和XRD图

### 2.3 耐腐蚀性分析

在电化学工作站中测得了基体、中温磷化、电解磷化和超声电解磷化生成的磷化膜对应的塔菲尔曲线如图4所示,利用塔菲尔外推法在曲线强极化区计算相关参数可得到如表4所示结果,对比基体、中温磷化、电解磷化和超声电解磷化腐蚀电流密度和腐蚀电位可以看出,电解磷化使基体的腐蚀电位向正向明显偏移,腐蚀电流密度减小。腐蚀电位反映的是材料的腐蚀倾向,腐蚀电流密度与腐蚀速率成正比。通过分析图表数据可以说明电解磷化方式提高了基体耐蚀性。超声的辅助作用使电解磷化腐蚀电位正移,腐蚀电流密度减小,说明超

声波的辅助作用可以改善电解磷化的耐蚀性。

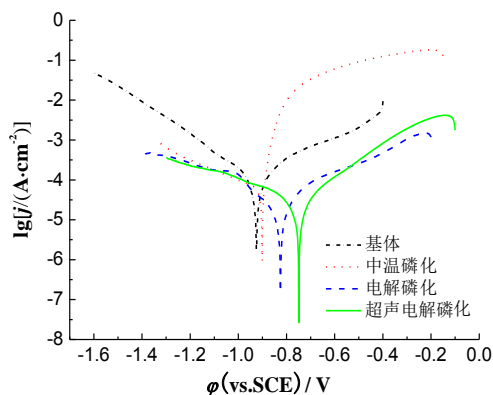


图4 不同磷化方式下的塔菲尔曲线图



表4 极化曲线分析结果

磷化方式	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$j_{\text{corr}}/(10^{-5} \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
基体	-0.91	7.59
中温	-0.96	7.76
电解	-0.81	2.51
超声电解	-0.75	1.70

## 2.4 磷化时间对膜厚的影响

从图5可以看出,超声辅助电解磷化和电解磷化生成的磷化膜厚度均随时间的推移而增大,比较图中两条曲线的斜率可以看出,超声辅助电解磷化膜厚度增长更快,进一步证实了超声空化作用产生了大量的活性中心,提高了成核的速率,而且超声对于液体介质的空化和振动搅拌作用可以加速氢气的析出,从而促进电极反应的进行。

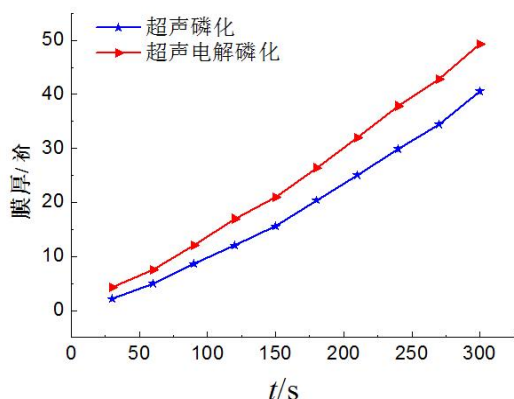


图5 电解磷化与超声辅助电解磷化膜厚与时间的关系

## 3 结论

(1)超声辅助电解磷化的处理方式使电解磷化膜晶粒尺寸由  $10 \mu\text{m}$  减小到  $1 \mu\text{m}$ ,晶体呈簇状生长,晶体之间的排列更加紧密,磷化膜更加均匀细致,粗糙度降低。

(2)从EDS能谱和XRD图中可以分析出超声辅助电解磷化膜的主要化合物组成为  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(3)超声辅助电解磷化的处理方式能有效提高65钢的耐蚀性。采用塔菲尔外推法计算相关参数可以得知,超声辅助电解磷化得到的磷化膜腐蚀电

位向正向移动,腐蚀电流密度减小到电解磷化的一半,耐蚀性能得到改善。

(4)超声辅助电解磷化膜厚度随时间推移不断增加,且比电解磷化膜厚增长快。

## 参考文献

- [1] Arthanareeswari M, Sankara Narayanan T S N, Kamaraj P, et al. Polarization and impedance studies on zinc phosphate coating developed using galvanic coupling [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2012, 9(1): 39-46.
- [2] 崔作兴. 纳米铁粉改性电解磷化膜的研究[J]. 电镀与环保, 2014, 34(6): 25-27.
- [3] 代肇一, 郝建军, 赵思萌, 等. 电解磷化工艺对锌系磷化膜耐蚀性影响的研究[J]. 电镀与精饰, 2017(3): 33-36.
- [4] 王雷, 袁琳, 许育东, 等. 碳钢的电解磷化工艺探究[J]. 金属功能材料, 2015(3): 35-40.
- [5] 李亚丽, 李建三, 谢婉晨. 磷化时间与温度对镁合金磷化膜的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(07): 150-155.
- [6] 孙秀秀, 刘明言, 宋军超. 碳钢超声磷化及在模拟干热岩地热水中的耐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(05): 435-442.
- [7] 邵红红, 陈婷婷, 朱姿虹, 等. 超声场下磷化时间对Ni/Ti合金表面磷化膜形貌及性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 23-28.
- [8] 朱立群, 王喜眉, 王建华. 超声波作用下常温磷化工艺的研究[J]. 航空学报, 2007(增刊1): 168-173.
- [9] 胡传炘. 表面处理技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [10] 林修洲, 龚敏, 等. 钢铁的常温磷化液优选[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(1): 35-37.
- [11] Jegannathan S, Narayanan T S N S, Ravichandran K, et al. Performance of zinc phosphate coating obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51: 247-256.
- [12] Yang J K, Kim J G, Chun J S. A study of the effect of ultrasonics on manganese phosphating of steel [J]. Thin Solid Films, 1983, 101(3): 193-200.
- [13] Hyde M E, Compton R G. How ultrasound influences the electro-deposition of metals[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 531(1): 19-24.