

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.06.003

## 40Cr钢表面锌-锰系磷化膜的制备与耐腐蚀性能研究

许兵<sup>1\*</sup>, 司晓卉<sup>2</sup>, 张立祥<sup>3</sup>

(1. 山西机电职业技术学院, 山西 长治 046000; 2. 唐山市第一职业中等专业学校, 河北 唐山 063000; 3. 华北理工大学, 河北 唐山 063000)

**摘要:** 采用中温锌-锰系磷化工艺, 按照三因素四水平正交试验方案, 在40Cr钢表面制备了16种锌-锰系磷化膜。通过硫酸铜点滴实验, 测试了磷化膜的耐腐蚀性能, 进行了最优工艺参数的筛选。分析了最优工艺条件下制备的磷化膜的元素组成, 并观察了最优磷化膜和40Cr钢浸泡腐蚀前后的形貌。结果表明, 正交试验极差分析得到各因素对磷化膜耐硫酸铜点滴时间影响的主次顺序为: 磷化液温度>磷化时间>表调时间。当表调时间为30 s、磷化时间为25 min、磷化液温度为65 ℃时, 磷化膜的耐硫酸铜点滴时间最长, 耐腐蚀性能最好。最优磷化膜主要由Zn、P、Mn、Fe和O元素组成, Zn元素含量最高, 约为38%; 最优磷化膜浸泡腐蚀前后的形貌变化不大, 能有效减轻40Cr钢的腐蚀程度。

**关键词:** 锌-锰系磷化膜; 耐腐蚀性能; 表调时间; 磷化液温度; 磷化时间

**中图分类号:** TB43      **文献标识码:** A

## Preparation and Corrosion Resistance Research of Zinc-Manganese Phosphating Films on 40Cr Steel Surface

XU Bing<sup>1\*</sup>, SI Xiaohui<sup>2</sup>, ZHANG Lixiang<sup>3</sup>

(1. Shanxi Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Changzhi 046000, China; 2. Tangshan No.1 Vocational Secondary School, Tangshan 063000, China; 3. North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** Sixteen kinds of zinc-manganese phosphating films were prepared on the surface of 40Cr steel by medium temperature zinc-manganese phosphating process according to three-factor and four-level orthogonal experimental scheme. The corrosion resistance of phosphating film was tested by copper sulfate dropping test, and the optimum process parameters were selected. The element composition of the phosphating film prepared under the optimum conditions was analyzed, and the morphology of the phosphating film and 40Cr steel before and after immersion corrosion was observed. The results showed that the order of the influence of the factors on the corrosion-resistance time of copper sulfate dropping test was as follows: phosphating solution temperature>phosphating time>surface conditioning time.

收稿日期: 2020-03-20

修回日期: 2020-04-01

通信作者: 许兵, email: tangshan\_063000@126.com

基金项目: 河北省职业教育科学研究“十三五”规划重点课题(JZY19006)

When surface conditioning time was 30 s, the phosphating time was 25 min and the phosphating solution temperature was 65 °C, the phosphating films showed the longest corrosion-resistance time to copper sulfate dropping test, and exhibited the best corrosion resistance. The optimal phosphating film was mainly composed of Zn, P, Mn, Fe and O elements, and the content of Zn was the highest, about 38 %. The morphology of the optimal phosphating film had little change before and after immersion corrosion, which can effectively reduce the corrosion degree of 40Cr steel.

**Keywords:** zinc-manganese phosphating film; corrosion resistance; surface conditioning time; phosphating solution temperature; phosphating time

40Cr钢是一种综合性能良好的合金结构钢,被广泛用于制造各种中等转速和承受中等载荷的零件,如连杆、轴、套筒、紧固件等<sup>[1-2]</sup>。与大多数钢铁材料类似,40Cr钢也存在耐腐蚀性能不佳的问题。为了提高40Cr钢的耐腐蚀性能,在不削弱本体性能的前提下,进行表面处理是经济且有效的途径。

适用于钢铁材料的表面处理工艺按原理不同可分成四大类:机械表面处理工艺、化学表面处理工艺、电化学表面处理工艺和现代表面处理工艺<sup>[3]</sup>。其中,化学表面处理工艺主要包括化学镀、化学转化、磷化和发蓝等。磷化是一种常用的钢铁材料表面处理工艺,钢铁材料在含有一种或多种金属离子的磷酸盐溶液中发生化学和电化学反应,使其表面生成一层不溶的磷酸盐转化膜的过程称为磷化。磷化膜既可以作为腐蚀防锈层,也可用作耐磨减摩层<sup>[4-7]</sup>。

本文针对40Cr钢耐腐蚀性能不佳的问题,通过磷化处理以提高其耐腐蚀性能。对40Cr钢进行磷化处理,目前鲜有报道。本文采用中温锌-锰系磷化工艺,按照正交试验方案在40Cr钢表面制备了16种锌-锰系磷化膜,选取耐硫酸铜点滴时间作为评价指标,通过极差和方差分析对主要因素进行优化,以期为指导工业生产提供基础数据。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验用40Cr钢的化学成分见表1,预处理步骤如下:1)依次用1000目和1500目的金相砂纸打磨

至表面无氧化皮;2)用磨头抛光至表面光滑,无明显磨痕;3)在50 °C的碱溶液(NaOH 30 g/L、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20 g/L)中浸泡5 min;4)在体积分数15 %的HCl中浸泡1 min;5)在去离子水中浸洗,表面无酸溶液残留即可;6)热风吹干。

### 1.2 磷化膜试样制备

预处理后的40Cr钢装在挂具上,浸于自配的磷化液中制备磷化膜。磷化液成分为:磷酸二氢锌20~25 g/L,磷酸二氢锰25~30 g/L,硝酸锌5~10 g/L,促进剂10~12 g/L,稳定剂适量。实验过程中涉及多个因素,采用正交试验来评价各因素对磷化膜耐腐蚀性能的影响更为合理。正交试验流程主要包括因素选取、因素水平和评价指标确定、正交试验设计。

#### 1.2.1 因素选取

根据前期实验探索,选取表调时间、磷化时间和磷化液温度作为主要因素。

#### 1.2.2 因素水平和评价指标确定

根据经验将表调时间初步设为15、20、30和35 s,磷化时间初步设为9、16、25和32 min,磷化液温度分别控制在50、55、60和65 °C。对磷化膜来说,评价其耐腐蚀性能可以通过硫酸铜点滴实验,以耐硫酸铜点滴时间作为依据<sup>[8]</sup>。因此,本文选取耐硫酸铜点滴时间作为不同工艺条件下制备的磷化膜耐腐蚀性能的评价指标。

#### 1.2.3 正交试验设计

利用SPSS软件进行三因素四水平正交试验设计,见表2。

表1 40Cr钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 40Cr steel

成分	C	Mn	S	P	Ni	Si	Cr	Cu	Fe
含量/(wt.%)	0.37~0.44	0.5~0.8	0.035	0.035	0.03	0.17~0.37	0.8~1.1	0.03	bal.

表2 正交试验因素水平表

Tab.2 Factor level table of orthogonal experiment

水平	因素X	因素Y	因素Z
	表调时间/s	磷化时间/min	磷化液温度/℃
1	15	9	50
2	20	16	55
3	30	25	60
4	35	32	65

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 形貌观察和成分分析

使用JSM-6390LV型扫描电镜观察磷化膜的形貌,采集低倍率图像和高倍率图像。另外,使用扫描电镜附带的能谱仪分析磷化膜的元素组成。

#### 1.3.2 耐腐蚀性能测试

(1)耐硫酸铜点滴时间测定。选用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl以及HCl标准溶液(0.1 mol/L)作为试剂,按照特定比例配制250 mL检测溶液,用滴管吸取检测溶液滴在待测磷化膜表面并立即以秒表计时,测定液滴从蓝色变成暗黄色的时间,即耐硫酸铜点滴时间。

(2)腐蚀后的形貌。选用3% NaCl溶液作为腐蚀介质,室温下浸泡60 h后使用扫描电镜观察磷化膜腐蚀后的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件优化

表3为不同工艺条件下制备的磷化膜耐硫酸铜点滴时间,表4为极差分析结果。

各因素的效应曲线如图1所示。随着表调时间延长,均值先增大后减小,即耐硫酸铜点滴时间先延长后缩短。以耐硫酸铜点滴时间最长作为指标,表调时间30 s时是最优水平。随着磷化时间延长,均值同样先增大后减小,磷化时间25 min时是最优水平。随着磷化液温度升高,均值逐渐增大,磷化液温度为65℃时是最优水平。综上所述,表调时间为30 s,磷化时间为25 min,磷化液温度为65℃时,磷化膜的耐硫酸铜点滴时间最长,即通过极差分析得到的最优因素组合为 $X_3Y_3Z_4$ 。

极差是各因素的最大标志值与最小标志值之差,极差越大表明该因素对评价指标的影响程度越

高<sup>[9]</sup>。由表4极差分析结果可知,各因素对耐硫酸铜点滴时间影响的主次顺序为:磷化液温度>磷化时间>表调时间。

表3 不同工艺条件下制备的磷化膜耐硫酸铜点滴时间

Tab.3 Corrosion-resistance time of phosphating film prepared under different process conditions

试验号	因素X	因素Y	因素Z	耐硫酸铜点滴时间G/s
1	15	9	50	26
2	15	16	55	38
3	15	25	60	65
4	15	32	65	62
5	20	9	55	43
6	20	16	50	30
7	20	25	65	75
8	20	32	60	64
9	30	9	60	40
10	30	16	65	70
11	30	25	50	48
12	30	32	55	54
13	35	9	65	45
14	35	16	60	55
15	35	25	55	58
16	35	32	50	42

表4 极差分析结果

Tab.4 Range analysis results

编号	均值	因素		
		X	Y	Z
1	第1水平均值	47.75	38.50	36.50
2	第2水平均值	53.00	48.25	48.25
3	第3水平均值	53.10	61.50	56.00
4	第4水平均值	50.00	55.50	63.00
极差		5.35	23.00	26.50

对于正交试验结果采用极差分析虽然较为直观,但无法判定评价指标的差异是由不同因素水平造成,还是由实验误差造成。鉴于此,为保证优化的工艺条件准确无误,对正交试验结果进一步分析。表5为方差分析结果,其中 $F$ 值与 $P$ 值直接反映出组间的特征差别,当 $F$ 值越大、 $P$ 值越小时,则组间差别越大。根据因素 $X$ 、 $Y$ 和 $Z$ 的 $P$ 值,得到各因素对耐硫酸铜点滴时间影响的主次顺序与极差分析结果一致,验证了优化的工艺条件准确无误。

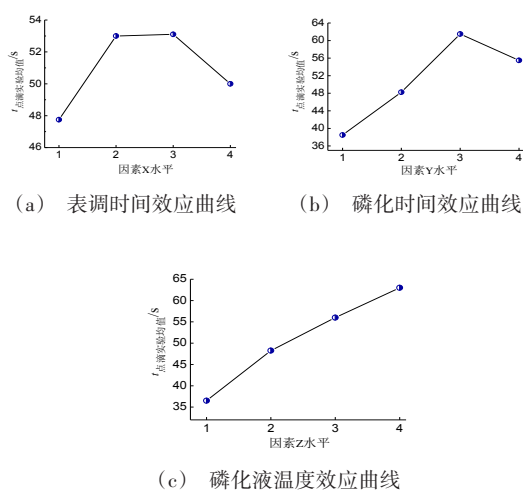


图1 各因素的效应曲线

Fig.1 Effect curve of each factor

表5 方差分析结果

Tab.5 Variance analysis results

方差分析		因素X	因素Y	因素Z
平方和	组间	78.188	1177.188	1547.188
	组内	2964.750	1865.750	1495.750
自由度	组间	3	3	3
	组内	12	12	12
均方	组间	26.063	392.396	515.729
	组内	247.063	155.479	124.646
F值	组间	0.105	2.524	4.138
P值	组间	0.955	0.107	0.031

## 2.2 最优工艺条件制备的磷化膜

图2为最优工艺条件制备的磷化膜(以下简称最优磷化膜)面扫描结果。由图2可知,最优磷化膜主要由Zn、P、Mn、Fe和O元素组成,Zn元素含量最高,约为38%。

最优磷化膜的耐硫酸铜点滴时间约为100 s,优于表3中任一实验组的结果,验证了优化的工艺条件准确无误。为了进一步考察最优磷化膜的耐腐蚀性能,比较并分析了最优磷化膜和40Cr钢在3% NaCl溶液中腐蚀前后的宏观形貌和微观形貌。图3(a)和3(b)为最优磷化膜腐蚀前后的宏观形貌,图3(c)为40Cr钢腐蚀后的宏观形貌。明显可见,40Cr钢的腐蚀面积几乎占总面积的100%,表面被红棕色的腐蚀产物完全覆盖。最优磷化膜的腐蚀面积占总面积的50%左右,但腐蚀产物的颜色较浅,说明最优磷化膜的耐蚀性明显强于40Cr钢。

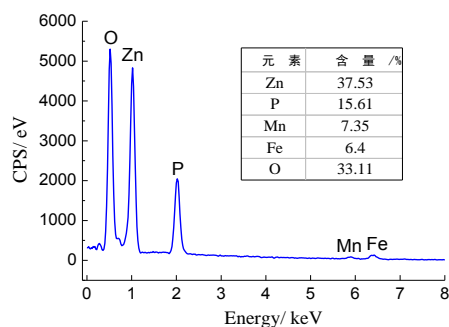


图2 最优磷化膜面扫描结果

Fig.2 Surface scanning results of the optimal phosphating film

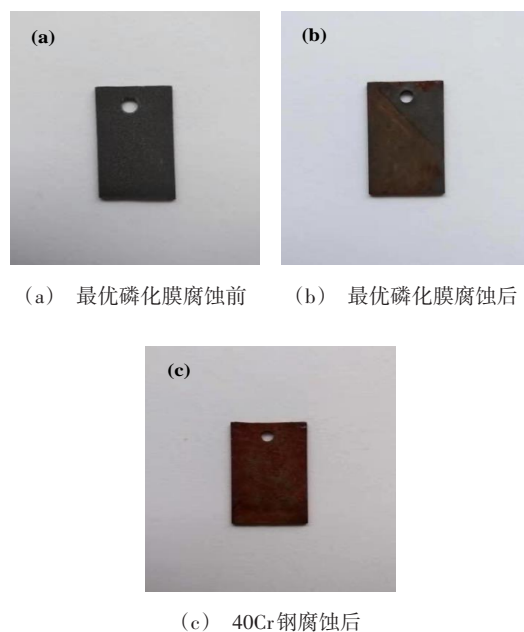


图3 最优磷化膜和40Cr钢腐蚀前后的宏观形貌

Fig.3 Macromorphology of the optimal phosphating film and 40Cr steel before and after corrosion

图4(a)和4(b)为最优磷化膜腐蚀前的微观形貌,从低倍扫描电镜图像看出,最优磷化膜覆盖完整,无明显缺陷。从高倍扫描电镜图像看出,最优磷化膜的晶粒形态不规则,但堆积比较致密。图4(c)为最优磷化膜腐蚀后的微观形貌。将图4(a)和图4(c)对比不难看出,最优磷化膜腐蚀前后的微观形貌变化不大。

图5(a)为40Cr钢腐蚀前的微观形貌,图5(b)为40Cr钢腐蚀后的微观形貌。与最优磷化膜相比,40Cr钢腐蚀前后的微观形貌差别明显,腐蚀前40Cr



钢表面有明显的预处理痕迹,而腐蚀后40Cr钢表面观察不到任何的预处理痕迹,表面发生了全面腐蚀。综上所述,最优工艺条件制备的磷化膜能够对40Cr钢起到良好的保护作用,有效减轻基体的腐蚀程度。

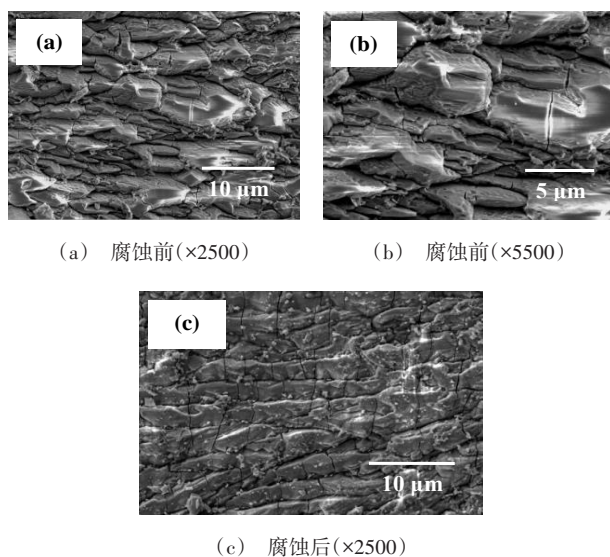


图4 最优磷化膜腐蚀前后的微观形貌

Fig.4 Micromorphology of the optimal phosphating film before and after corrosion

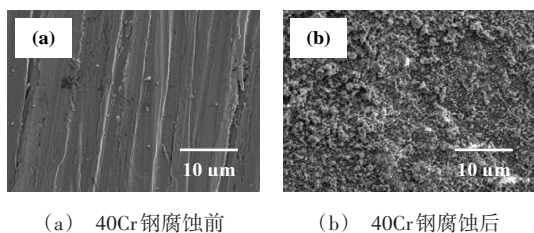


图5 40Cr钢腐蚀前后的微观形貌

Fig.5 Micromorphology of 40Cr steel before and after corrosion

### 3 结论

(1) 通过硫酸铜点滴实验,并根据极差分析和方差分析,确定了各因素对磷化膜耐硫酸铜点滴时间影响的主次顺序为:磷化液温度>磷化时间>表调时间,最优工艺条件为:表调时间30 s、磷化时间25 min、磷化液温度65℃。

(2) 最优工艺条件制备的磷化膜,耐硫酸铜点滴时间最长,具有较好的耐腐蚀性能。在3% NaCl

溶液中浸泡相同时间,最优磷化膜浸泡腐蚀前后的形貌变化不大,而40Cr钢浸泡腐蚀前后的形貌差别明显。对比实验证实了最优工艺参数制备的磷化膜能够对40Cr钢起到良好的保护作用,有效减轻基体的腐蚀程度。

### 参考文献

- [1] 陈金荣,梁莉,靳之峰. 40Cr钢等温淬火工艺[J]. 金属加工(热加工),2014,(9):82-83.  
Chen J R, Liang L, Jin Z F. Isothermal quenching process of 40Cr steel[J]. Metal Working, 2014, (9): 82-83 (in Chinese).
- [2] 张俊宝,刘志文,宋洪伟,等. 高能机械加工表面纳米化40Cr钢组织结构与力学性能[J]. 航空材料学报, 2004,24(6):11-15.  
Zhang J B, Liu Z W, Song H W, et al. Microstructure and mechanical properties of 40Cr steel nano-crystallized surface after high energy peening[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2004, 24(6): 11-15 (in Chinese).
- [3] 张林森. 金属表面处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2016.
- [4] 刘晓辉. 钢铁黑膜磷化工艺的研究[D]. 大连:辽宁师范大学,2012.
- [5] Diaz B, Freire L, Mojio M, et al. Effect of carbon on the corrosion and wear performance of Zn-phosphate layers [J]. Electrochimica Acta, 2016, 202(1): 299-309.
- [6] Shanmugam S, Ravichandran K, Sankara T S, et al. Development of Permanganate assisted manganese phosphate coating on mild steel [J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2014, 49(8): 719-726.
- [7] Akhtar A S, Wong K C, Mitchell K A. Effect of  $Mn^{2+}$  additive on the zinc phosphating of 2024-Al alloy[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(20-21): 7899-7905.
- [8] 吕柏林. 常温铁系磷化液的研究[J]. 电镀与环保, 2007,27(4):23-25.  
Lv B L. A study on normal temperature iron phosphating solution [J]. Electroplating & Pollution Control, 2007, 27(4): 23-25 (in Chinese).
- [9] 徐芳,沈上越,谢静,等. 用极差法与回归法探讨蒙脱石有机化层间距的影响因素[J]. 中国非金属矿工业导刊,2004,(z1):100-102.  
Xu F, Shen S Y, Xie J, et al. Influence factors of montmorillonite organic layer spacing were studied by range and regression methods [J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2004, (z1): 100-102 (in Chinese).