

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.07.002

超声波辅助锌-锰系磷化处理对45钢法兰形貌与耐腐蚀性能的影响

王波^{1*}, 赵东宏¹, 许晓东²

(1.扬州工业职业技术学院, 江苏 扬州 225127; 2.扬州大学 机械工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:为减轻45钢法兰表面锈蚀,对法兰进行锌-锰系磷化处理,并在磷化过程中辅助超声波震荡。表征了磷化处理后法兰的宏观形貌和微观形貌,分析了磷化膜表面元素组成,并测试了未经磷化处理和磷化处理后法兰的耐腐蚀性能。结果表明:磷化处理后法兰呈均匀一致的深灰色,表面致密,晶粒呈棒状和条状。磷化膜的厚度约13.4 μm ,元素组成主要为Zn、P、O和Mn,各元素在磷化膜中呈较均匀分布。磷化处理后法兰的耐腐蚀性能明显优于未经磷化处理后法兰,盐雾试验48 h后,磷化处理后法兰的锈蚀面积较小,另外其腐蚀电位、腐蚀电流密度和低频区的阻抗值等指标也较好。

关键词: 法兰;超声波辅助锌-锰系磷化处理;形貌;元素组成;耐腐蚀性能

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

Effect of Ultrasonic-Assisted Zinc-Manganese Phosphating Treatment on Morphology and Corrosion Resistance of 45 Steel Flange

WANG Bo^{1*}, ZHAO Donghong¹, XU Xiaodong²

(1. Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China;

2. College of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: The 45 steel flange was treated by zinc-manganese phosphating assisted with ultrasonic vibration in order to reduce surface corrosion. The macro-morphology and micro-morphology of the flange after phosphating treatment were characterized, the elemental composition of the phosphating film was analyzed, and the corrosion resistance of the flange without phosphating treatment and the flange after phosphating treatment was tested. The results showed that the flange after phosphating treatment has a uniform appearance of dark gray, with dense surface structure and rod and strip grains. The phosphating film with a thickness of 13.4 μm was mainly composed of Zn, P, O and Mn, and each elements were evenly distributed in the phosphating film. The corrosion resistance of the flange after phosphating treatment was obviously better than that of the flange without phosphating treatment. After 48 h salt spray

收稿日期: 2020-03-16

修回日期: 2020-03-26

通信作者: 王波, yangzhou_wang11@126.com

基金项目: 江苏省教育科学“十二五”规划2015年度职教重点资助课题(B-a/2015/03/008)、扬州市校企合作资金项目(YZ2016271)、扬州工业职业技术学院重点科研课题(2016xjzk004)

test, the corrosion area of the flange after phosphating treatment was smaller. In addition, the corrosion potential, corrosion current density and impedance value in the low-frequency zone of the flange after phosphating treatment were also better than that of the flange without phosphating treatment.

Keywords: flange; ultrasonic-assisted zinc-manganese phosphating treatment; morphology; elemental composition; corrosion resistance

法兰是起连接作用的零件,在轴与轴以及管与管的连接中应用较多^[1]。一般情况下,法兰直接暴露在外界环境中,因此极易受环境因素的影响。例如,潮湿环境下使用的法兰表面容易锈蚀,长时间会出现锈斑、变色等问题。为防止法兰锈蚀,可以从改变材料和表面处理两方面采取措施。不锈钢法兰表面不易锈蚀,但其造价较高。采用适当的表面技术对普通碳钢法兰进行表面处理,既可以达到防止法兰表面锈蚀的目的,同时也较为经济。

磷化用于钢铁件表面处理已有较长的历史,至今仍占据重要的地位^[2-4]。根据钢铁件的使用场合不同,一般采用不同的磷化工艺对其进行表面处理。例如,潮湿环境下使用的钢架、支座等,一般采用锌系磷化工艺、锰系磷化工艺或锌-锰系磷化工艺进行表面处理,以防止其表面锈蚀。摩擦工况下使用的活塞环、挺杆和齿轮等,一般采用锌-锰系磷化工艺和锰系磷化工艺进行表面处理^[5],以提升其表面摩擦性能。

本文以某型机械设备管路连接使用的法兰为研究对象,为减轻表面锈蚀,进行锌-锰系磷化处理,并在磷化过程中辅助超声波震荡,比较了未经磷化处理法兰和磷化处理后法兰的形貌和耐腐蚀性能。

1 实验

1.1 实验流程和实验条件

实验使用的法兰材质为45#钢,实验流程如下:法兰打磨→丙酮中超声清洗→稀盐酸中浸蚀→清水洗净→磷化处理→清水洗净→干燥→表征与测试。磷化过程中,由超声波清洗机的超声波换能器产生强度恒定的超声波震荡作用于磷化液中,磷化液配方和磷化工艺条件如表1所示。

1.2 形貌表征与性能测试

用数码相机和FEI Nova NanoSEM 450型扫描电镜对磷化处理后法兰的宏观形貌和微观形貌进

表1 磷化液配方和磷化工艺条件

Tab.1 Phosphating solution formulation and phosphating process conditions

磷化液配方	浓度	工艺条件	参数值
硝酸锌/(g·L ⁻¹)	40~50	温度/°C	68
硝酸锰/(ml·L ⁻¹)	8~12	时间/min	30
磷酸二氢锌/(g·L ⁻¹)	35~50	超声波功率/W	160
复合促进剂/(g·L ⁻¹)	3~5	/	/
稳定剂/(g·L ⁻¹)	2~3	/	/

行表征,用能谱仪对磷化膜表面元素组成进行分析,并对元素分布情况进行表征。用AR932型测厚仪测量磷化膜的厚度,三点取样求平均值。

借助于CVOK60型盐雾试验箱和PARSTAT 2273型电化学工作站,测试未经磷化处理法兰和磷化处理后法兰的耐腐蚀性能。参照GB/T 10125-1997进行中性盐雾试验,按要求配制质量分数5%的NaCl溶液作为腐蚀介质,试验时间为48 h。电化学试验时以质量分数3.5%的NaCl溶液作为腐蚀介质,测量动电位极化曲线的扫描速率为1 mV/s,测量电化学阻抗谱的频率范围为10⁵~10² Hz。

2 结果与讨论

2.1 磷化处理后法兰的形貌表征

图1为磷化处理后法兰的宏观形貌。可以看出,磷化处理后法兰呈较均匀一致的深灰色,磷化膜对基体的覆盖率接近100%,无肉眼可见的缝隙和孔洞等宏观缺陷。

在扫描电镜下放大3500倍对磷化处理后法兰的微观形貌进行观察,如图2所示,磷化处理后法兰表面致密,无贯穿性的裂缝。磷化膜晶粒呈棒状和条状,排列比较紧密,但晶粒沿着不同的方向竞争性生长,无直观的规律。

2.2 磷化膜的成分分析

磷化膜的厚度约13.4 μm。图2中A、B、C三处各元素的质量分数见表2。由表2知,磷化膜中含

有较多的Zn、P和O元素,Mn和C元素的质量分数相对较低。虽然选取的位置不同,但Zn、P和Mn三种元素的质量分数都相差不大,结合图3所示的元素分布情况得知,Zn、P和Mn三种元素在磷化膜中呈较均匀分布。



图1 磷化处理后法兰的宏观形貌

Fig.1 Macro-morphology of the flange after phosphating treatment

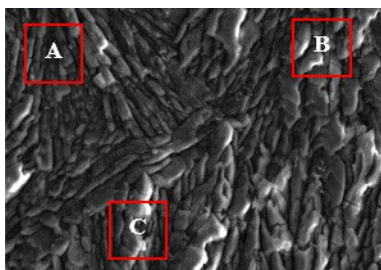


图2 磷化处理后法兰的微观形貌
(×3500)

Fig.2 Micro-morphology of the flange after phosphating treatment
(×3500)

表2 不同位置各元素的质量分数

Tab.2 Mass fraction of each elements at different positions

元素	A处/%	B处/%	C处/%
Zn	41.25	39.98	40.48
P	16.72	15.87	16.91
Mn	4.63	3.84	4.41
O	34.13	35.49	33.89
C	3.27	4.82	4.31

2.3 耐腐蚀性能分析

将磷化处理后法兰作为目标样件,未经磷化处

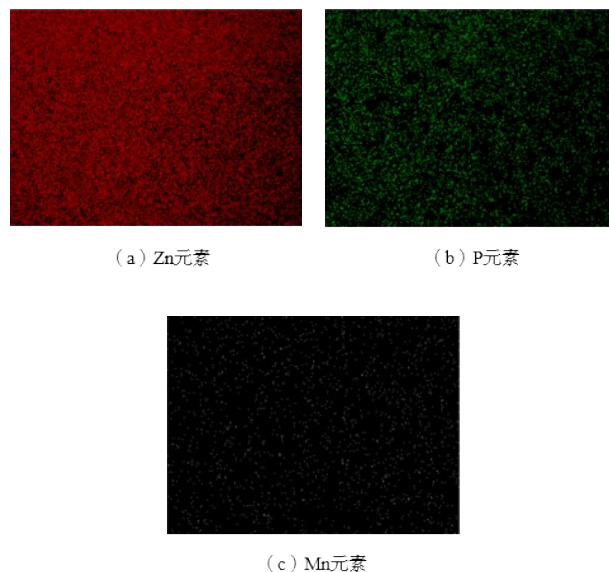


图3 磷化膜中主要元素分布情况

Fig.3 Distribution of major elements in phosphating film

理法兰作为对比样件,在相同的条件下进行48 h盐雾试验。如图4所示,48 h盐雾试验后,未经磷化处理法兰表面出现了很多锈斑,锈蚀面积几乎占100%,而磷化处理后法兰表面的锈蚀面积较小,只有局部的、未连成片的锈斑。



图4 48 h盐雾试验后的宏观形貌

Fig.4 Macro-morphology after 48 h salt spray test

为进一步比较未经磷化处理法兰和磷化处理后法兰的耐腐蚀性能,测量并分析了两者的动电位极化曲线和电化学阻抗谱。如图5所示,未经磷化处理法兰的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -620.3 mV 、 $3.27\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,磷化处理后法兰的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -552.3 mV 、 $1.78\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀电位正移和腐蚀电流密度降低说明了磷化处

理后法兰的腐蚀倾向减弱,在NaCl溶液中的腐蚀速率较低。这归因于磷化膜的化学性质比较稳定,

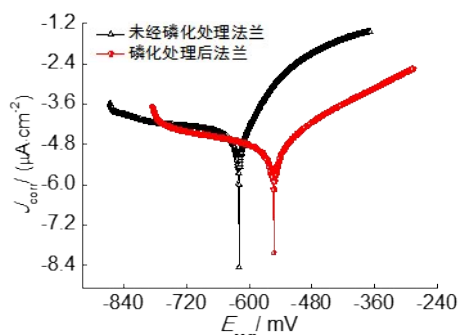
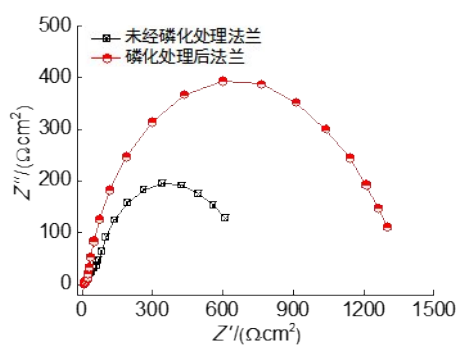
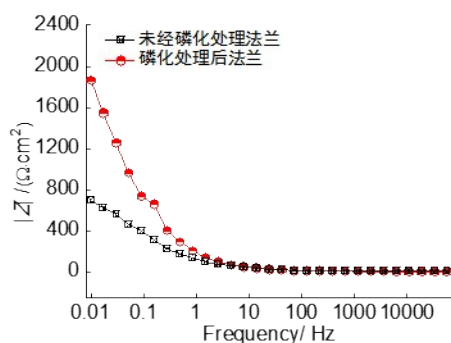


图5 未经磷化处理法兰和磷化处理后法兰的动电位极化曲线

Fig.5 Dynamic potential polarization curves of the flange without phosphating treatment and the flange after phosphating treatment



(a) Nyquist图



(b) Bode图

图6 未经磷化处理法兰和磷化处理后法兰的电化学阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectrum of the flange without phosphating treatment and the flange after phosphating treatment

改变了基体表面性质,由导电状态转变为绝缘体状态,使基体表面不容易形成微电池^[6,7]。另外,致密的磷化膜阻碍了腐蚀介质的渗透,使氯离子很难穿透膜层与基体接触,因此能提高基体的耐腐蚀性能。

如图6(a)所示,未经磷化处理法兰和磷化处理后法兰的Nyquist图都只有一个容抗弧,存在一个时间常数。相比而言,磷化处理后法兰的容抗弧半径较大,这意味着其表面发生电荷转移的难度增加^[8,9],腐蚀反应中转移的电荷数量也减少。

如图6(b)所示,未经磷化处理法兰和磷化处理后法兰的Bode图中曲线形状相似。Cui等人^[10]中指出,低频区的阻抗值同样可以作为评价膜层耐腐蚀性能的依据,一般来说,低频区的阻抗值越大,意味着膜层的耐腐蚀性能越好。当频率为 10^2 Hz时,磷化处理后法兰的阻抗值约为 $1860 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较未磷化处理后法兰的阻抗值增加了近两倍,进一步证实了磷化处理使法兰具备了较好的耐腐蚀性能。

3 结论

(1)超声波辅助锌-锰系磷化处理能有效减轻法兰表面锈蚀,使法兰具备了较好的耐腐蚀性能。

(2)磷化处理后法兰呈较均匀一致的深灰色,表面致密,元素组成主要为Zn、P、O和Mn,各元素在磷化膜中呈较均匀分布。盐雾试验和电化学测试结果都证实了磷化处理后法兰的耐腐蚀性能优于未经磷化处理后法兰。

参考文献

- [1] 蒋贝尔. 法兰腐蚀和离心泵的腐蚀[J]. 山东工业技术, 2018, 4:26.
Jiang B E. Flange corrosion and centrifugal pump corrosion[J]. Shandong Industrial Technology, 2018, 4: 26 (in Chinese).
- [2] 李立群, 曹永香, 唐庆平. 钢铁零件常温磷化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2019, 39(3):49-51.
Li L Q, Cao Y X, Tang Q P. Study on phosphating process for iron and steel parts at room temperature[J]. Electroplating and Pollution Control, 2019, 39(3): 49-51(in Chinese).
- [3] 胡贵芳, 胡秀英, 宋皖杰, 等. 超声波作用下钢铁常温磷化影响因素研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(5):9-15.

- Li L Q, Cao Y X, Tang Q P. Study on the influencing factors of phosphating for iron and steel under the action of ultrasound at room temperature[J]. Plating and Finishing, 2019, 41(5):9-15(in Chinese).
- [4] 于海青, 丁春燕. 中温锌钙系磷化工艺在 Q345 钢防腐中的应用[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(5):44-48.
- Yu H Q, Ding C Y. Application of medium temperature Zn-Ca phosphating process in corrosion protection of Q345 steel[J]. Plating and Finishing, 2020, 42(5):44-48(in Chinese).
- [5] 赵大磊, 周游, 姚颖悟, 等. 一种常温锌镍锰系磷化液研究[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(4):9-12.
- Zhao D L, Zhou Y, Yao Y W, et al. A new Zn-Ni-Mn phosphating solution at room temperature[J]. Plating and Finishing, 2013, 35(4):9-12(in Chinese).
- [6] 林自华. 钢铁复合化学转化膜高耐蚀性的探讨[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2):29-30.
- Lin Z H. A discussion on the high corrosion resistance of composite chemical conversion coatings on iron and steel[J]. Electroplating and Pollution Control, 2005, 25(2):29-30(in Chinese).
- [7] 刘万青, 朱峰. 环保型磷化及磷化替代技术研究现状[J]. 家电科技, 2009, 7:28-29.
- Liu W Q, Zhu F. Research status of environmental protection phosphating and phosphating alternative technology[J]. Home Appliance of Science and Technology, 2009, 7:28-29(in Chinese).
- [8] Liang J, Srinivasan P B, Blawert C, et al. Influence of pH on the deterioration of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy in NaCl solutions[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2):540-547.
- [9] 刘健, 曹磊, 万勇, 等. 硼掺杂 DLC 薄膜在海水环境中的腐蚀磨损性能[J]. 表面技术, 2019, 48(8):247-256.
- Liu J, Cao L, Wan Y, et al. Corrosive wear properties of boron-doped diamond-like carbon films in seawater environment[J]. Surface Technology, 2019, 48(8):247-256(in Chinese).
- [10] Cui M, Pu J, Zhang G, et al. The corrosion behaviors of multilayer diamond-like carbon coatings: Influence of deposition periods and corrosive medium[J]. RSC Advances, 2016, 6(34):28570-28578.

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地 2020 年两期(总 80、81 期)
电镀技术、真空镀膜技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

中表协电镀分会第七次会员代表大会为济南浩金表面技术有限责任公司颁发了《中国电镀教育培训基地》的资质证书,授予“中国电镀培训基地济南基地”。在中表协电镀分会的直接领导下,与山东省及国内相关高校联合举办电镀技术、真空离子镀、化验员、废水治理学习班,系统讲解基础理论、新技术、新工艺。

一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平、具有一定生产知识的技术骨干,通过学习掌握电镀基础知识,常用工艺,真空离子镀技术,电镀液及电镀废水的治理、分析方法,镀层测试技术等,提高分析解决故障的能力,可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计,推广清洁生产。

二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

开设《电镀化学基础》《电化学与电镀原理》《电镀工艺学》《电镀液及电镀废水化学分析》《电镀测试技术》《镀层质量标准及检测方法》《电镀废水治理》《真空离子镀》等 8 门课程。以课堂教学为主,理论联系实际,开设 30~35 个实验,进行生产实习;请专家进行讲座,并组织学员赴国内先进地区参观。学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书;也可再次报名,根据考试者条件技能水平,经考核合格者,由机械工业职业技能鉴定指导中心颁发初、中、高、技师、高级技师五个等级职业能力认定证书,作为工作上岗的资格证明,协助推荐工作及赴外研修。

三、开学具体事项

1、学习时间:第 80 期-2020 年 4 月 20 日至 5 月 21 日,第 81 期-2020 年 9 月 20 日至 10 月 21 日,每期 30 天,五一节、国庆节前 10 天开学;(如在生产淡季或企业和个人需要,经协商,暑假 6 月至 8 月、寒假 11 月至次年 3 月均皆可举办学习班和个人培训,学习技术项目、时间、人数不限,费用等另行协商!)

2、学习费用:培训费(含实验费、资料费、参观费等)3800 元(不含税),中途退学者不退。

3、食宿安排:食宿自理,由公司协助安排,标准由各单位决定(食宿费一般每天 100 元左右)。

4、联系方式:联系人:济南市高新区世纪大道与凤凰路交汇处海信创智谷 1 号楼 12A08 室(13 层)《济南浩金表面技术有限责任公司》石勇 石磊 石金生;
电话:(0531)88278889,88267136;微信:19370714;手机:18660813836,13001715085,13006594941;E-mail:yangyang88@sdjzu.edu.cn;QQ:2236599787

5、开学时间:第 80 期 2020 年 4 月 20 日全天报到,第 81 期 2020 年 9 月 20 日全天报到,次日正式上课。参加学习班者请于开学前 15 天将回执寄给联系人(或电话通知),以便安排学习资料、食宿。来校时请带 1 寸彩色免冠照片 2 张,参加国家机械工业职业技能鉴定指导中心职业资格证书考试者请带身份证、最后学历证明及二寸彩色免冠照片 5 张。

6、报到公交线路:①由机场乘大巴至市区电话联系;②由济南西站(高铁)乘 K910 至牛旺庄站换乘 10、122、47 至济南世纪大道与凤凰路交汇处海信创智谷;③由济南西站乘 BRT1 至济南长途汽车总站南区换乘 K50 至济南中心医院换乘 47 路至工业南路凤凰路下(海信创智谷);④由济南火车站乘 11 路至花园路二环路站换乘 10 路至工业南路凤凰路下(海信创智谷)。

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地
济南浩金表面技术有限责任公司