

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.002

## 不同磷化工艺对建筑用16Mn钢的磷化效果研究

张伟华\*, 孙伟, 安丽洁, 赵刚

(青岛黄海学院, 山东青岛266427)

**摘要:** 选取建筑用16Mn钢作为基材, 分别采用低温锌系磷化工艺和中温锌-锰系磷化工艺获得磷化膜, 表征了两种磷化膜的微观形貌和成分, 并比较了两种磷化膜的耐腐蚀性能。结果表明, 两种磷化膜中Zn、P元素含量相差不大, 锌系磷化膜的平整度和致密程度相对较好。两种磷化膜腐蚀后表面都有较多缺陷, 不同位置的成分也有一定的差别。与16Mn钢相比, 锌系磷化膜和锌-锰系磷化膜都表现出较好的耐腐蚀性能, 且两种磷化膜的耐腐蚀性能基本相当。自行开发的低温锌系磷化工艺对16Mn钢的磷化效果并不次于成熟的中温锌-锰系磷化工艺。

**关键词:** 低温锌系磷化工艺; 中温锌-锰系磷化工艺; 16Mn钢; 磷化膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

## Study on Phosphating Effect of Different Phosphating Process on 16Mn Steel for Construction

ZHANG Weihua, SUN Wei, AN Lijie, ZHAO Gang

(Qingdao Huanghai University, Qingdao 266427, China)

**Abstract:** The 16Mn steel for construction was selected as the substrate, two phosphating films were obtained by the low-temperature zinc-based phosphating process and the intermediate-temperature zinc-manganese phosphating process. The microscopic morphology and composition of the two phosphating films were characterized, and the corrosion resistance of the two phosphating films was compared. The results showed that the content of Zn and P elements in the two phosphating films was not much different, and the flatness and compactness of the zinc phosphating films were relatively good. There were many defects on the surface of the two phosphating films after corrosion, and the composition of different positions was also different. Compared with 16Mn steel, both the zinc-based phosphating film and the zinc-manganese-based phosphating film exhibited better corrosion resistance, and the corrosion resistance of the two phosphating films was same basically. The self-developed low-temperature zinc-based phosphating process is not inferior to the mature intermediate-temperature zinc-manganese phosphating process on 16Mn steel. The phosphating effect of the self-developed low temperature zinc phosphating process on 16Mn steel was not inferior to that of mature medium temperature zinc-manganese phosphating process.

**Keywords:** low-temperature zinc-based phosphating process; intermediate-temperature zinc-manga-

收稿日期: 2020-05-01

修回日期: 2020-06-06

作者简介: 张伟华, 男, 副教授, 主要研究方向: 表面技术、应用化学、电化学等, Email: zhang\_266427@163.com

基金项目: 青岛黄海学院校级科研项目(2019KJ04)

nese phosphating process; 16Mn steel; phosphating film; corrosion resistance

建筑钢结构行业使用的钢材以碳素钢和低合金钢为主<sup>[1]</sup>,比如Q235钢、16Mn钢、Q390钢等,其中16Mn钢具有良好的焊接性能和耐低温冲击性能,适用于各种民用和工业钢结构。随着钢结构在建筑行业中的应用越来越广泛,钢结构的涂装工艺受到了普遍关注<sup>[2]</sup>。根据用途不同,涂装可分为防锈涂装和防火涂装。磷化是防锈涂装前的关键工序,主要用作钢结构表面预处理。笔者曾对建筑用钢防锈涂装前的磷化工艺进行了基础研究,已经研究了Q235钢的锌-锰系磷化工艺和16Mn钢的锌-钙系磷化工艺,得到了一些有价值的结论<sup>[3]</sup>。

当前,随着节能减排及绿色发展理念的深入推进,磷化工艺正朝着低温操作、使用不含亚硝酸盐的磷化液等方向发展<sup>[4-6]</sup>。为此,笔者选取建筑用16Mn钢作为基材,以期开发一种具有较强实用性的低温磷化工艺,顺应磷化工艺发展趋势的同时,也为低温磷化工艺在建筑钢结构表面预处理中的应用提供有益尝试。

## 1 实验部分

### 1.1 基材

基材选择为建筑用16Mn钢,尺寸切割为40 mm × 22 mm × 1.5 mm。基材处理方法为:首先依次用800目、1200目、2000目的砂纸打磨至表面无氧化皮和明显划痕,然后在除油剂中浸泡15~20 min,再分别用无水乙醇和蒸馏水清洗,然后采用体积分数为10%的盐酸活化,再浸入蒸馏水中备用。

### 1.2 磷化工艺

#### 1.2.1 低温锌系磷化工艺

采用自配的锌系磷化液,配方为:ZnO 5~8 g/L、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6~10 mL/L、HNO<sub>3</sub> 3~5 mL/L、C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O 1~2 g/L、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.5~1 g/L、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 1~2 g/L、添加剂适量(添加剂为稀土和有机的混合物)。磷化工艺条件为:磷化温度45℃,磷化时间15 min。

#### 1.2.2 中温锌-锰系磷化工艺

采用商用的锌-锰系磷化液(购自北京爱尔姆斯化工技术开发有限公司),其主要成分为锌盐、锰盐、适量的促进剂、稳定剂和表面活性剂。该款磷

化液推荐的磷化温度为60~65℃,磷化时间为10~15 min,实验时,选择磷化温度60℃,磷化时间15 min。

两种磷化工艺的操作流程均为:试样准备→打磨→除油→酸洗→水洗→磷化→水洗→冷风吹干。本文中,锌系磷化膜为实验组,锌-锰系磷化膜为对照组。

### 1.3 磷化膜表征与测试

#### 1.3.1 微观形貌和成分

采用Nova Nano SEM450型扫描电子显微镜表征锌系磷化膜和锌-锰系磷化膜的微观形貌,并用显微镜配备的INCA X-max50型能谱仪对两种磷化膜进行成分分析。

#### 1.3.2 耐腐蚀性能

参照GB/T 6807-2001《钢铁工件涂装前磷化处理技术条件》进行48 h盐雾实验,实验条件:以质量分数5%的NaCl溶液作为腐蚀介质,环境温度25℃,持续喷雾不间断。实验结束后,用流动的清水将试样洗净,冷风吹干后观察其形貌。

采用PARSTAT 2273型电化学工作站测量两种磷化膜的极化曲线,并测量16Mn钢的极化曲线作为对照。实验条件为:以质量分数3.5%的NaCl溶液为电解液,溶液温度为20℃,电位扫描速度为0.5 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种磷化膜的表面成分和微观形貌

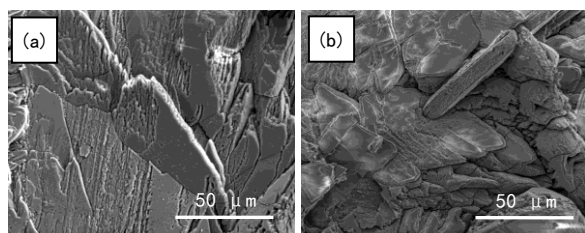
表1为两种磷化膜的表面成分。由表1可知,锌系磷化膜元素组成为Zn、P和O,质量分数依次为38.25%、16.58%、45.17%。锌-锰系磷化膜元素组成为Zn、Mn、P和O,质量分数依次为39.87%、5.03%、16.72%、38.38%。相比较而言,锌系磷化膜和锌-锰系磷化膜中Zn、P元素含量相差不大。

表1 两种磷化膜的表面成分

Table 1 Surface composition of two phosphating films

	元素/wt%				
	Zn	P	Mn	O	总量
锌系磷化膜	38.25	16.58	—	45.17	100
锌-锰系磷化膜	39.87	16.72	5.03	38.38	100

图1为两种磷化膜的微观形貌。可以看出,经磷化工艺处理后,16Mn钢表面形成了由不规则形状的晶粒紧密堆积、覆盖完整的锌系磷化膜和锌-锰系磷化膜,但晶粒堆积比较杂乱。其中,锌系磷化膜的平整度和致密程度较好,这有利于提高磷化膜整体的耐腐蚀性能。



(a) 锌系磷化膜 (b) 锌-锰系磷化膜

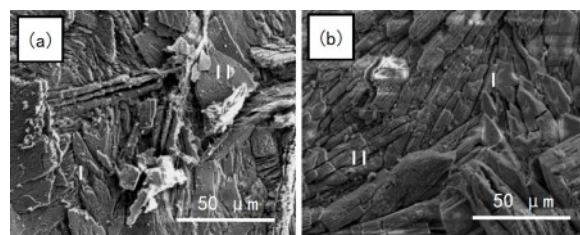
图1 两种磷化膜的微观形貌

Fig.1 Micro-morphology of two phosphating films

## 2.2 两种磷化膜的耐腐蚀性能

### 2.2.1 腐蚀后的微观形貌和表面成分

两种磷化膜腐蚀后的微观形貌如图2所示。可以看出,锌系磷化膜腐蚀后表面有较多缺陷,如微裂纹、孔隙、局部碎裂等,另外腐蚀导致形成了树枝状和大小不一的块状晶粒,使锌系磷化膜表面变得粗糙。锌-锰系磷化膜腐蚀后晶粒上出现了很深的裂缝甚至局部断裂,在某些裂缝处堆积了较多细小的颗粒物。在盐雾实验过程中,盐雾容易附着积存在磷化膜表面的缺陷位置,并很可能沿着微裂纹和裂缝等缺陷渗透到晶粒交界处,造成晶间腐蚀<sup>[7]</sup>,甚至使基体发生腐蚀。



(a) 锌系磷化膜 (b) 锌-锰系磷化膜

图2 两种磷化膜腐蚀后的微观形貌

Fig.2 Micro-morphology of two phosphating films after corrosion

表2为两种磷化膜腐蚀后表面不同位置出的成分测试结果,其中测试位置示于图2。由表2可知,锌系磷化膜位置I的元素组成为Zn、P和O,位置II除Zn、P和O外还有少量的Na和Fe元素。锌-锰系磷化膜位置I的元素组成为Zn、Mn、P和O,位置II除Zn、Mn、P和O外也有少量的Na和Fe元素。观察发现,在两种磷化膜表面位置II处都有白色的颗粒物,这些颗粒物是沉降到磷化膜表面的盐雾结晶形成的NaCl晶体,其成分中含有Na元素。盐雾实验过程中,沉降到磷化膜表面的盐雾有一部分会结晶形成NaCl晶体<sup>[8]</sup>,另一部分容易积存在磷化膜表面的缺陷位置,由于缺陷处的电位较负,与晶粒内部电位有差异,因此构成了腐蚀微电池,导致缺陷处加速腐蚀。另外,积存在磷化膜表面缺陷位置的盐雾很可能沿着晶界渗透,最终与基体接触使基体发生腐蚀,生成铁的氧化物,其成分中含有Fe元素。

表2 两种磷化膜腐蚀后表面不同位置的成分

Table 2 Composition of different locations on the surface of two phosphating films after corrosion

		元素/wt%						
		Zn	P	Mn	O	Na	Fe	总量
锌系磷化膜	I	36.74	15.74	—	47.52	—	—	100
	II	36.25	14.49	—	46.26	0.79	2.21	100
锌-锰系磷化膜	I	39.17	15.86	4.92	40.05	—	—	100
	II	38.87	14.26	4.52	39.58	0.59	2.18	100

### 2.2.2 电化学测试

图3为16Mn钢和两种磷化膜的动电位极化曲线。可以看出,16Mn钢的腐蚀电位为 $-673$  mV,两种磷化膜的腐蚀电位基本持平,约为 $-530$  mV,与16Mn钢相比正移了约140 mV,这表明锌系磷化膜

和锌-锰系磷化膜均可使16Mn钢在NaCl溶液中的腐蚀倾向降低。表3为动电位极化曲线拟合的电化学参数。由表3可知,锌系磷化膜的腐蚀电流密度略低于锌-锰系磷化膜的腐蚀电流密度,二者均低于16Mn钢的腐蚀电流密度。大量研究已经证

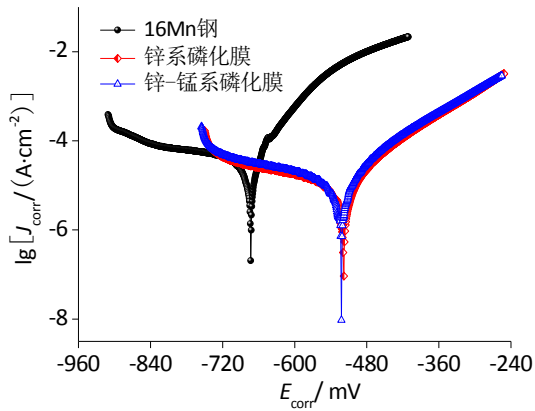


图3 16Mn钢和两种磷化膜在NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.3 Dynamic potential polarization curves of 16Mn steel and two phosphating films in NaCl solution

实,腐蚀电流密度与腐蚀速率具有关联性<sup>[9]</sup>,两种磷化膜的腐蚀电流密度接近,表明在相同的腐蚀介质和相同的工况条件下,两种磷化膜的腐蚀速率基本相同,抗腐蚀能力基本相当。

表3 动电位极化曲线拟合的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters obtained by fitting the dynamic potential polarization curves

	$E_{corr}/$ mV	$J_{corr}/$ ( $A \cdot cm^{-2}$ )	$B_a/$ mV	$B_c/$ mV
16Mn钢	-673	$2.55 \times 10^{-5}$	41.13	173.5
锌系磷化膜	-528.73	$1.89 \times 10^{-5}$	127.07	1004
锌-锰系磷化膜	-532.27	$1.82 \times 10^{-5}$	101.31	741.4

根据公式(1)计算16Mn钢和两种磷化膜的极化电阻:

$$R_p = \frac{B_a B_c}{2.303 J_{corr} (B_a + B_c)} \quad (1)$$

式中: $R_p$ 为极化电阻, $J_{corr}$ 为腐蚀电流密度, $B_a$ 为阳极塔菲尔斜率, $B_c$ 为阴极塔菲尔斜率。计算结果如图4所示。由图4可知,16Mn钢的极化电阻为5.66  $k\Omega \cdot cm^2$ ,锌系磷化膜、锌-锰系磷化膜的极化电阻分别达到25.9  $k\Omega \cdot cm^2$ 、21.26  $k\Omega \cdot cm^2$ ,分别为16Mn钢极化电阻的4.6倍、3.8倍。极化电阻表征金属表面发生化学反应的难易程度,16Mn钢的极化电阻最大,表明其表面最容易发生化学反应而被腐蚀。锌系磷化膜的极化电阻最小,表明其表面最难发生化学反应,不容易被腐蚀。锌-锰系磷化膜

的极化电阻介于16Mn钢和锌系磷化膜之间,其表面发生化学反应的难易程度适中。

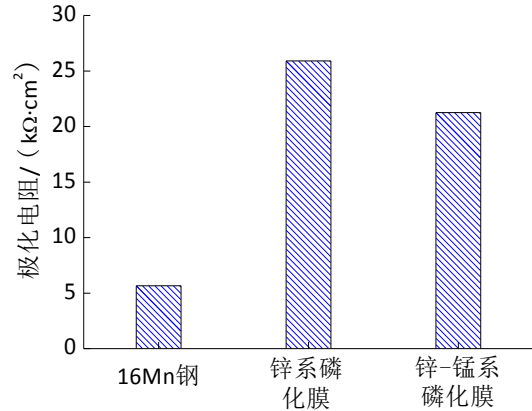


图4 16Mn钢和两种磷化膜的极化电阻

Fig.4 Polarization resistance of 16Mn steel and two phosphating films

综上所述,与16Mn钢基体相比,锌系磷化膜和锌-锰系磷化膜都表现出较好的耐腐蚀性能,且两种磷化膜的耐腐蚀性能基本相当,这说明自行开发的低温锌系磷化工艺对16Mn钢的磷化效果与商用的中温锌-锰系磷化工艺相当。从某种意义上来说,采用自行开发的低温锌系磷化工艺在较低温度下同样能获得具有良好耐腐蚀性能的磷化膜。在实际应用中,低温等同于低能耗,不仅有利于降低生产成本,同时也能实现节能减排的目标。因此,自行开发的低温锌系磷化工艺在节能减排方面比目前成熟商用的中温锌-锰系磷化工艺具有一定的优势。

### 3 结论

(1)采用自行开发的低温锌系磷化工艺,在建筑用16Mn钢表面获得由不规则形状的晶粒紧密堆积、覆盖完整的锌系磷化膜,其平整度和致密程度较好,表现出较好的耐腐蚀性能。

(2)锌系磷化膜的耐腐蚀性能与锌-锰系磷化膜基本相当,两种磷化膜都使16Mn的腐蚀倾向和腐蚀速率降低。

(3)自行开发的低温锌系磷化工艺对16Mn钢的磷化效果与商用中温锌-锰系磷化工艺相当,在节能减排方面比商用中温锌-锰系磷化工艺具有优势。

## 参考文献

- [1] 李志新. 钢结构建筑防火设计新方法研究[J]. 科技资讯, 2009(2):66.  
Li Z X. Study on the new method of fire protection design of steel structure building[J]. Science & Technology Information, 2009(2): 66 (in Chinese).
- [2] 杨锋. 钢结构涂装质量控制及存在的问题与对策[J]. 中国涂料, 2014, 29(10):61-64.  
Yang F. Steel structure painting quality control and existing problems & countermeasures [J]. China Coatings, 2014, 29(10): 61-64 (in Chinese).
- [3] 孙伟, 范晓鹏, 张伟华. 磷化时间对建筑结构用钢板表面锌-锰系磷化膜性能的影响[J]. 电镀与环保, 2020, 40(1):37-39.  
Sun W, Fan X P, Zhang W H. Influence of phosphating time on properties of Zn-Mn phosphating film on steel plate for architectural structure[J]. Electroplating & Pollution Control, 2020, 40(1): 37-39 (in Chinese).
- [4] Fang F, Jiang J H, Tan S Y, et al. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(15): 2381-2385.
- [5] Ravichandran K, Narayanan T S. Studies on acceleration of the low temperature zinc phosphating processes [J]. The International Journal of Surface Engineering and Coatings, 2001, 79(4): 143-145.
- [6] 张瑞. 金属磷化处理技术的研究进展[J]. 洛阳师范学院学报, 2009, 28(5): 81-84.  
Zhang R. Research on progress of metal phosphorizing technology [J]. Journal of Luoyang Normal University, 2009, 28(5): 81-84 (in Chinese).
- [7] 李晓刚. 材料腐蚀与防护[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009.
- [8] Tomislav S, Dejan M, Ivan P, et al. Corrosion resistance of the X6CrNiTi18-10 Material exposed to as salt spray test[J]. Metalurgija, 2019, 58(3-4): 307-310.
- [9] 郝张科. 高铁车用典型材料在大气环境的腐蚀行为研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2018.