

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.03.011

## 化工管道连接法兰磷化工艺条件优化及磷化膜的耐蚀性

吕芳<sup>1</sup>, 谷娜<sup>2\*</sup>

(1. 河北工业职业技术大学 环境与化学工程系, 河北 石家庄 050091;

2. 河北科技大学 理学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**以化工管道连接使用的Q235钢法兰为研究对象,对其进行磷化处理以提高耐蚀性。采用正交试验法考察了磷酸二氢锌浓度、氟化钠浓度、硝酸铜浓度、磷化液温度和磷化时间对磷化膜耐CuSO<sub>4</sub>点蚀时间的影响,并通过极差分析得到最佳磷化工艺条件为:磷酸二氢锌浓度60 g/L、氟化钠浓度2.5 g/L、硝酸铜浓度40 mg/L、磷化液温度70 °C、磷化时间15 min。将最佳磷化工艺条件用于法兰磷化处理,结果表明:法兰表面磷化膜呈深灰色,覆盖完整并且致密性较好,其物相组成为Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,腐蚀电位较Q235钢基体正移了约70 mV,腐蚀电流密度降低了至少一个数量级。该磷化膜能有效阻隔腐蚀介质延缓腐蚀,使磷化处理后法兰的耐蚀性显著提高。

**关键词:**磷化工艺条件;磷化膜;法兰;耐蚀性

**中图分类号:** TG174.4      **文献标识码:** A

## Optimization of Phosphating Process Conditions for Chemical Pipe Connection Flange and Corrosion Resistance of Phosphating Film

LYU Fang<sup>1</sup>, GU Na<sup>2\*</sup>

(1. Department of Environmental and Chemical Engineering, Hebei Vocational University of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China; 2. College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** The Q235 steel flange for chemical pipe connection was treated by phosphating in order to improve its corrosion resistance, and the influence of zinc dihydrogen phosphate concentration, sodium fluoride concentration, lanthanum nitrate concentration, phosphating solution temperature and phosphating time on CuSO<sub>4</sub> pitting time of phosphating film was investigated by orthogonal experiment. The optimal phosphating process conditions obtained by range analysis were as follows: zinc dihydrogen phosphate 60 g/L, sodium fluoride 2.5 g/L, lanthanum nitrate 40 mg/L, phosphating solution temperature 70 °C and phosphating time 15 min, and the optimal phosphating process conditions were applied to the phosphating treatment of flange. The results showed that the phosphating film on the surface of flange was dark gray, completely covered and has good compactness, the phase composition was Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. The corrosion potential of phosphating film was about 70 mV higher than that of Q235 steel matrix, and the corrosion current density was reduced by at least one order of magnitude. This phosphating film can effectively block the corrosive medium and delay the corro-

收稿日期: 2021-05-27

修回日期: 2021-08-15

作者简介: 吕芳(1979—),副教授,主要研究方向: 化学工程、化工工艺等

\*通信作者: 谷娜(1981—),博士,副教授,主要研究方向为化学工艺, E-mail: hebei\_6204@163.com

基金项目: 河北省教育厅河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2019033)

sion, so that the corrosion resistance of the flange after phosphating treatment was significantly improved.

**Keywords:** phosphating process conditions; phosphating film; flange; corrosion resistance

法兰用于连接管道,起着难以替代的作用。目前,法兰大多采用铸铁、低碳钢、合金钢和不锈钢制造而成,其中低碳钢法兰的性价比高,广泛应用于化工、石油、建筑和机械等行业<sup>[1-3]</sup>。然而,低碳钢法兰的耐蚀性较差,在潮湿和盐雾环境中易发生腐蚀,如果防护措施不够完善,将大幅缩短其使用寿命。因此,须对其进行表面处理,比如涂覆有机涂层<sup>[4]</sup>、喷漆<sup>[5]</sup>、磷化<sup>[6]</sup>、化学镀镍<sup>[7]</sup>和电镀锌<sup>[8]</sup>等。

相比于涂覆有机涂层、化学镀镍和电镀锌,磷化具有成本低廉、操作简单、成膜速度快等优点,并且磷化膜的化学性质稳定、耐蚀性良好,非常适合钢铁表面腐蚀防护。但磷化的种类较多,为了获得良好的腐蚀防护效果,须对磷化工艺条件进行优化。虽然国内外关于磷化工艺条件优化的报道较多<sup>[9-11]</sup>,但多是采用单因素实验法针对某一个或少数几个工艺条件进行优化,并且忽略工艺条件之间的交互作用影响。正交试验法考虑了工艺条件之间的交互作用影响,可同时对多个工艺条件进行优化,得到的结果更加合理。笔者以化工管道连接使用的Q235钢法兰为研究对象,对其进行磷化处理以提高耐蚀性。采用正交试验法优化磷化工艺条件,并研究采用最佳磷化工艺条件制备的磷化膜磷化膜的微观形貌、物相组成和耐蚀性。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

选用35 mm×18 mm×1 mm的Q235钢作为基体进行基础实验,探索最佳磷化工艺条件,然后用于法兰磷化处理。实验使用的试剂主要有:氢氧化钠、碳酸钠、盐酸(36%~38%)、盐酸(0.1 mol/L)、硫酸铜、氯化钠、磷酸二氢锌、氟化钠、硝酸镧等,这些试剂的纯度等级均为分析纯。

### 1.2 磷化

Q235钢经打磨、抛光后,在中温碱性溶液中(氢氧化钠35 g/L+碳酸钠10 g/L,65℃)浸泡除油,接着

在体积分数10%的盐酸溶液中酸蚀,最后用去离子水清洗,并放入磷化液中。磷化液配方为:磷酸二氢锌40~70 g/L、硝酸锌50 g/L、氟化钠1.5~4.5 g/L、硝酸镧10~55 mg/L,水浴加热使磷化液达到设定的温度50~80℃,磷化时间为4~20 min。采用正交试验法,因素水平如表1所示,考察磷酸二氢锌浓度(*A*,单位g/L)、氟化钠浓度(*B*,单位g/L)、硝酸镧浓度(*C*,单位mg/L)、磷化液温度(*D*,单位℃)和磷化时间(*E*,单位min)对磷化膜耐CuSO<sub>4</sub>点蚀时间的影响。特别说明:配制1.5 L磷化液等分成5份,各进行4组实验,分别考察因素*A*、因素*B*、因素*C*、因素*D*和因素*E*,尽可能消除磷化液的主要成分消耗对磷化膜耐蚀性造成的影响。

表1 正交试验因素与水平

Tab.1 Orthogonal experimental factors and levels

水平	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
1	40	1.5	10	50	4
2	50	2.5	25	60	9
3	60	3.5	40	70	15
4	70	4.5	55	80	20

### 1.3 磷化膜性能测试

耐CuSO<sub>4</sub>点蚀时间:采用GB/T 6807-2001规定的方法测定磷化膜的耐CuSO<sub>4</sub>点蚀时间,滴在磷化膜表面的液滴由蓝色变为淡黄色或淡红色经历的时间定义为耐CuSO<sub>4</sub>点蚀时间。

微观形貌和物相组成:采用JSM-6390LV型扫描电镜观察磷化膜的微观形貌,采用D/max-2500PC型X射线衍射仪表征分析磷化膜的物相组成,设置连续步进式扫描,扫描范围20~90°,扫描速度8°/min。

耐蚀性:采用CHI660E型电化学工作站测试磷化膜在25℃、3.5%氯化钠溶液中的极化曲线,解析得到腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ )用于评价磷化膜的耐蚀性。测试采用的三电极体系分别为:磷化膜试样为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、

铂电极为辅助电极,扫描速率为 1 mV/s。

采用 SY/Q-750 型盐雾箱进行中性盐雾实验,实验条件:温度 35 °C、相对湿度 90%,喷雾为 5% 氯化钠溶液,盐雾沉降量(1~2) mL/(80 cm<sup>2</sup>·h)。记录试样腐蚀情况,同时观察腐蚀后的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷化工艺条件优化

以耐 CuSO<sub>4</sub> 点蚀时间( $t_{\text{cuso4}}$ , 单位 s) 长短作为评价指标对磷化工艺条件进行优化,耐 CuSO<sub>4</sub> 点蚀时间越长表明磷化膜的耐蚀性越好。正交试验结果如表 2 所示,各因素的极差分析结果如表 3 所示。其中, $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 、 $K_4$  分别表示因素 A、因素 B、因素 C、因素 D 或因素 E 在某一水平下的耐 CuSO<sub>4</sub> 点蚀时间平均值,越大表明对应的水平是最优水平。 $R$  则表示某一因素在不同水平下的耐 CuSO<sub>4</sub> 点蚀时间最大值与最小值之差,反映出该因素对磷化膜耐蚀性的影响程度。

表 2 正交试验结果

Tab.2 Orthogonal experimental results

水平	A	B	C	D	E	$t_{\text{cuso4}}$
1	40	1.5	10	50	4	82
2	40	2.5	25	60	9	110
3	40	3.5	40	70	15	135
4	40	4.5	55	80	20	103
5	50	1.5	25	70	20	124
6	50	2.5	10	80	15	140
7	50	3.5	55	50	9	122
8	50	4.5	40	60	4	128
9	60	1.5	40	80	9	162
10	60	2.5	10	70	4	153
11	60	3.5	55	60	20	136
12	60	4.5	25	50	15	145
13	70	1.5	55	60	15	136
14	70	2.5	40	50	20	148
15	70	3.5	25	80	4	125
16	70	4.5	10	70	9	128

由表 3 可知:因素 A、因素 C、因素 D 和因素 E 的  $K_3$  最大,因素 B 的  $K_2$  最大,由此得到最佳磷化工艺条件为:磷酸二氢锌浓度 60 g/L、氟化钠浓度 2.5 g/L、硝酸镧浓度 40 mg/L、磷化液温度 70 °C、磷化时间

表 3 各因数的极差分析结果

Tab.3 Range analysis results of each factor

极差	A	B	C	D	E
$K_1$	107.5	127.5	121.5	124.25	122
$K_2$	128.5	137.75	126	127.5	132
$K_3$	150.5	129.5	144.75	135	139
$K_4$	134.25	126	128.5	134	127.75
R	43	11.75	23.25	10.75	17

15 min。另外,还得到磷酸二氢锌浓度对磷化膜的耐蚀性影响程度最大,然后依次为硝酸镧浓度、磷化时间、氟化钠浓度、磷化温度。

### 2.2 最佳磷化工艺条件验证

采用最佳磷化液配方:磷酸二氢锌 60 g/L、硝酸锌 50 g/L、氟化钠 2.5 g/L、硝酸镧 40 mg/L,加热到 70 °C 磷化 15 min 制备 3 个磷化膜试样,测得耐 CuSO<sub>4</sub> 点蚀时间分别为 180 s、176 s、182 s,平均值为 179 s。正交试验结果中耐 CuSO<sub>4</sub> 点蚀时间最长为 162 s,因此补充实验结果优于正交试验结果,证实了极差分析结果的正确性。

### 2.3 磷化膜的微观形貌和物相组成

将最佳磷化工艺条件用于法兰磷化处理,图 1 所示为磷化处理前后法兰的宏观形貌。由图 1 可见:法兰表面磷化膜呈深灰色,覆盖均匀,完整性良好。图 2 所示为磷化膜的微观形貌,由图 2 可见:磷化膜为片状和块状晶体结构,晶体堆积较紧凑、空隙少,其致密性较好。

图 3 所示为磷化膜的 X 射线衍射谱。由图 3 可知:磷化膜的物相组成为  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,这两种物相的出现是由于法兰浸在磷

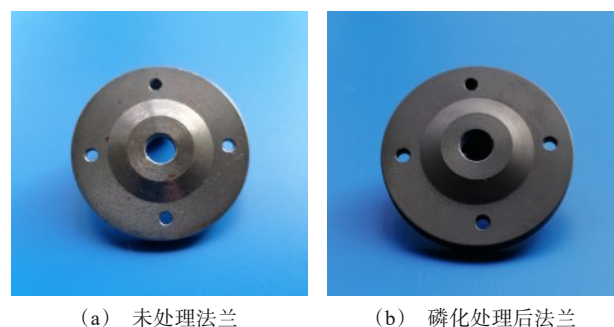


图 1 磷化处理前后法兰的宏观形貌

Fig.1 Macromorphology of the flange before and after phosphating treatment

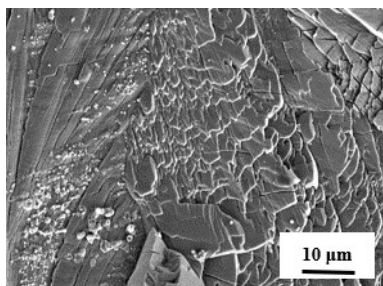


图2 磷化膜的微观形貌

Fig.2 Micromorphology of phosphating film

化液中发生如下反应:

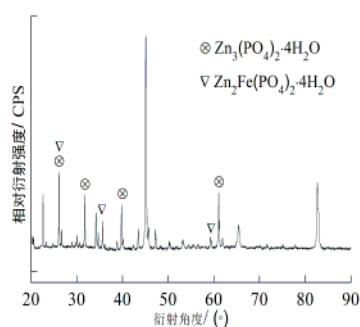
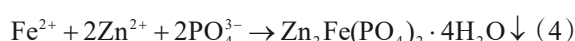
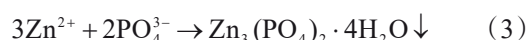
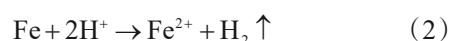
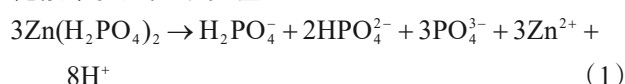


图3 磷化膜的X射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction spectrum of phosphating film

图4为Q235钢基体和磷化膜的极化曲线,图5所示为极化曲线解析得到的腐蚀电位和腐蚀电流密度。由图5可知:磷化膜的腐蚀电位为-549.4 mV,较基体正移了约70 mV,磷化膜的腐蚀电流密度为 $1.304 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ,较基体降低了至少一个数量级。在含有腐蚀性离子的溶液中,基体呈现优先腐蚀的倾向,其腐蚀速率较高。而磷化膜作为一种不导电、难溶于水的膜层<sup>[12-13]</sup>,起到较好的屏蔽保护作用,降低了基体的腐蚀倾向,从而有效提高其耐蚀性。

盐雾实验中发现,连续喷雾24 h后,未处理法兰腐蚀严重,表面覆盖着较多絮状物,还出现了较长的缝隙,如图6(a)所示。而磷化处理后的法兰腐蚀较

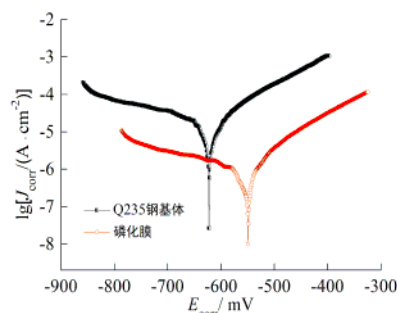


图4 Q235钢基体和磷化膜的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of Q235 steel matrix and phosphating film

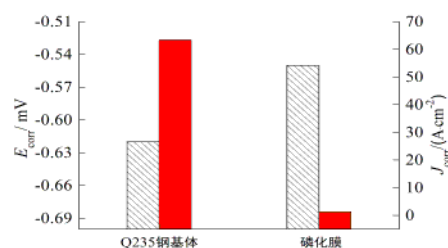
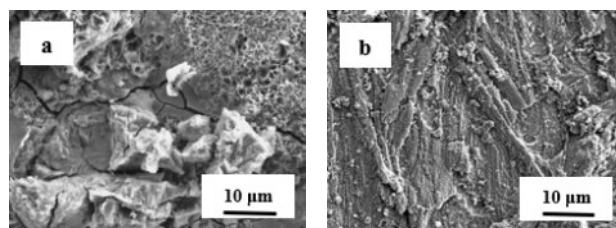


图5 极化曲线解析得到的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Fig.5 Corrosion potential and corrosion current density obtained by analyzing the polarization curves

轻,表面覆盖物主要为形状不规则的颗粒,分布稀疏,如图6(b)所示。连续喷雾48 h后,未处理法兰的腐蚀程度加重,缝隙变宽,表面覆盖物也增多,如图7(a)所示。磷化处理后法兰的腐蚀程度也加重,表面变得疏松,而且出现了细长的缝隙,如图7(b)所示。但磷化膜的完整性仍较好,能阻隔腐蚀介质与基体接触。由此得知,磷化处理后法兰的耐蚀性显著提高,归因于采用最佳磷化工艺条件制备的磷



(a) 未处理法兰

(b) 磷化处理后法兰

图6 法兰盐雾腐蚀24 h后的微观形貌

Fig.6 Micromorphology of the flange after 24 h salt spray corrosion



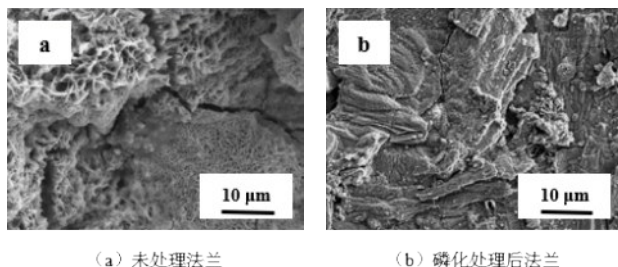


图 7 法兰盐雾腐蚀 48 h 后的微观形貌

Fig.7 Micromorphology of the flange after 48 h salt spray corrosion

化膜阻隔了腐蚀介质,降低了腐蚀介质与基体接触的几率,延缓了腐蚀发生,从而起到良好的腐蚀防护作用。

### 3 结论

(1)磷酸二氢锌浓度、氟化钠浓度、硝酸钼浓度、磷化液温度和磷化时间都对磷化膜耐  $\text{CuSO}_4$  点蚀时间有一定影响,通过极差分析得到最佳磷化工艺条件为:磷酸二氢锌浓度 60 g/L、氟化钠浓度 2.5 g/L、硝酸钼浓度 40 mg/L、磷化液温度 70 °C、磷化时间 15 min。另外,还得到磷酸二氢锌浓度对磷化膜的耐蚀性影响程度最大,然后依次为硝酸钼浓度、磷化时间、氟化钠浓度、磷化温度。

(2)采用最佳磷化工艺条件磷化处理后法兰表面磷化膜呈深灰色,覆盖均匀、晶粒堆积较紧凑,其物相组成为  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。磷化处理后法兰的耐蚀性显著提高,原因是磷化膜致密性较好,降低了腐蚀介质与基体接触的几率,有效延缓了腐蚀发生。

### 参考文献

[1] 佟德明,杨明阳,韩强,等.石化装置法兰安全密封技术探讨[J].石油和化工设备,2019,22(2): 78-80.

- [2] Yoon J I, Jung J, Kim J G, et al. Key factors of stretch-flangeability of sheet materials[J]. Journal of Materials Science, 2017(52): 7808-7823.
- [3] Ifayefunmi O, Hap L K. Effect of material discontinuity on the flanges of axially compressed cylinder[J]. Journal of Mechanical Engineering and Sciences, 2016, 10(2): 2084-2097.
- [4] 贾艺凡,刘朝辉,廖梓珺,等.本征态聚苯胺/环氧有机硅复合涂层的防腐性能[J].表面技术,2016,45(3): 164-168.
- [5] 汪保良.锈蚀对低碳钢疲劳寿命及裂纹扩展速率影响的试验研究[D].济南:山东大学,2008.
- [6] 王波,赵东宏,许晓东.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[J].电镀与精饰,2020,42(7): 7-11.
- [7] Bao Z M, Wang S, Han R H, et al. Microstructure and mechanical properties of aluminum/steel bimetal using compound casting with electroless nickel plating[J]. Materials Research Express, 2021, 8(1): 016517.
- [8] 李庆阳,刘礼华,冯忠宝,等.钢线材硫酸盐体系电镀纳米晶镀锌层工艺研究[J].材料科学与工艺,2015,23(4): 23-29.
- [9] 段欣生,邱明.高铁轴承磷化工艺影响因素分析[J].轴承,2019,2: 27-30.
- [10] DíazB, Freire L, Mojio M, et al. Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015(737): 174-183.
- [11] 于海青,丁春燕.中温锌钙系磷化工艺在 Q345 钢防腐蚀中的应用[J].电镀与精饰,2020,42(5): 44-48.
- [12] Chen Z M, Wu Z L, Zhang W Y. The study of color film phosphating process in steel before coating[J]. Advanced Materials Research, 2012(581-582): 1088-1091.
- [13] 张书弟,田亚辉,杨清华,等.镁合金磷化工艺的研究[J].电镀与环保,2016,36(6): 32-34.