

高效无公害钢铁表面亮化液研究

苏义祥¹ 赵晓莉² 郭海锋² 徐壮² 雷雨²

1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料重点实验室 兰州 730050;
2. 兰州理工大学材料科学与工程学院 兰州 730050

摘要:研制了一种用于钢铁构件涂层制备的预处理综合亮化液,集除油、除锈、磷化、钝化为一体,具有高效环保、成本低廉等特点,可在常温下擦拭或浸渍钢铁表面。实验通过单因素和正交实验方案确定了亮化液组分,其中不含有F⁻、NO₂⁻和Cr³⁺等毒性离子。通过光学显微镜观察了磷化膜形貌,并测试了亮化液总酸度点、游离酸度点、耐蚀性等。结果表明:用该亮化液处理试样后表面形成的磷化膜薄而致密均匀,耐蚀性好,可直接用于涂层的制备。

关键词:钢铁表面 亮化液 磷化膜

中图分类号: TG178 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537(2014)01-0075-07

Efficient and Pollution-free Brightening Solution for Steel Surface

SU Yixiang¹, ZHAO Xiaoli², GUO Haifeng², XU Zhuang², LEI Yu²

1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Abstract: A comprehensive brightening solution was developed for pretreatment of iron and steel parts before coatings application. The brightening solution can act as agent for simultaneous removal oil or rust on and phosphatization of the steel surface. The solution is free from F⁻, NO₂⁻, Cr³⁺ and other toxic ions, thereby environmental friendly. The steel parts can be easily pretreated by wiping with or dipping in the solution at ambient temperature. The surface and cross sectional morphology of phosphating film was observed by OM and the corrosion resistance of the film was also examined. It showed that the phosphating films formed on the steel surface is dense, thin and uniform, with excellent corrosion resistance. Coatings can be applied directly on the phosphatized steels.

Key words: steel surface, brightening solution, phosphating film

1 前言

钢铁构件的腐蚀现象无处不在,由此造成的材料浪费和经济损失也不可估量^[1,2]。因而,金属的腐蚀与防护问题已日益引起人们的关注,金属腐蚀的防护技术也得到了相应发展和广泛应用。在各种防护途径中,尤以涂层防护应用最为广泛。而在涂层

定稿日期: 2013-05-06

作者简介: 苏义祥,男,1956年生,教授,研究方向为特种有色金属材料及粉体工程

通讯作者: 苏义祥,E-mail:syx2757394@163.com

制备前必须对构件表面进行除油除锈等预处理,以得到洁净表面。传统的预处理工艺^[3]先使用热碱法除油,经水洗后再酸洗除锈,不但工序繁多、污染严重、占地面积大,而且存在化工原料和能源浪费大、人工除锈效率低、普通酸除锈易返锈和积留残酸等问题。目前,国内已开展集除油、除锈、磷化、钝化为一体的综合处理液研究^[4-9],但多数处理液存在着一定不足,如含F⁻、NO₂⁻和Cr³⁺等毒性离子、成分复杂、处理所需温度高、对于不可拆卸构件和户外大型构件局部处理难以实现、处理液成本高等。本工作研

制了一种成分简单、成本低廉、无污染、易操作、耐腐蚀性能优异且在常温下对钢铁表面实施光洁的综合亮化液。

2 实验方法

2.1 基材及实验设备

基材为锈蚀等级D级(氧化皮已因锈蚀而全面剥离,并且钢材表面已普遍发生点蚀)并沾有油污的Q235冷轧钢片,其尺寸为50 mm×20 mm×5 mm。

使用FA2004型电子天平对配制处理液所需药品进行精确称量,使用MEF-3型视场万能金相显微镜对样品处理前后的表面形貌进行观察。

2.2 亮化液的研制

2.2.1 单因素实验 初步选定 H_3PO_4 (310 mL/L), HCl(80 mL/L), ZnO(12 g/L), KClO₃(4 g/L),

$Zn(H_2PO_4)_2$ (9 g/L), OP-10(10 mL/L), $C_4H_6O_6$ (酒石酸)(8 g/L)和 $Zn(NO_3)_2$ (4 g/L)作为处理液的主要组成成分。为进一步选取其余药品中最有效成分,设计表1所示的单因素实验。其中,“+”代表处理液中包含此组分,“-”代表处理液中不包含此组分。所使用试剂均为分析纯级别。

实验结果显示第1,2,3,5和6组试剂均呈黄绿色(推断是由于HCl与KClO₃发生氧化还原反应而生成了Cl₂),第4和7组试剂呈无色透明,第2,3,5和6组试剂约72 h后呈浑浊状态,说明试剂不稳定。由此,确定磷化液的最佳组分为: $H_3PO_4+ZnO+KClO_3+Zn(H_2PO_4)_2+C_4H_6O_6$ (酒石酸)+ $Zn(NO_3)_2+OP-10$ 。

2.2.2 正交实验 为优化亮化液各组分的用量,利用 $L_{18}(3^7)$ 正交实验表,以 $CuSO_4$ 溶液点滴法实验结果为指标进行实验(表2),正交实验分析结果如

表1 单因素实验

Table 1 Tests of single index

Test No.	HCl	ZnO	KClO ₃	$Zn(H_2PO_4)_2$	$C_4H_6O_6$	$Zn(NO_3)_2$
1	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	-
3	+	-	+	+	+	+
4	-	+	+	+	+	+
5	+	+	+	-	+	+
6	+	+	+	+	-	+
7	+	+	-	+	+	+

表2 $L_{18}(3^7)$ 正交实验及 $CuSO_4$ 溶液点滴实验结果

Table 2 $L_{18}(3^7)$ orthogonal experiments and $CuSO_4$ drip time

Test No.	H_3PO_4 mL/L	ZnO g/L	KClO ₃ g/L	$Zn(H_2PO_4)_2$ g/L	$C_4H_6O_6$ g/L	$Zn(NO_3)_2$ g/L	OP-10 g/L	$CuSO_4$ intravenous drip time / s
1	300	10	3	8	6	3	8	77
2	300	12	4	9	8	4	10	62
3	300	14	5	10	10	5	12	125
4	310	10	3	9	8	5	12	68
5	310	12	4	10	10	3	8	75
6	310	14	5	8	6	4	10	128
7	320	10	4	8	10	4	12	176
8	320	12	5	9	6	5	8	87
9	320	14	3	10	8	3	10	169
10	300	10	5	10	8	4	8	85
11	300	12	3	8	10	5	10	92
12	300	14	4	9	6	3	12	78
13	310	10	4	10	6	5	10	158
14	310	12	5	8	8	3	12	98
15	310	14	3	9	10	4	8	89
16	320	10	5	9	10	3	10	82
17	320	12	3	10	6	4	12	63
18	320	14	4	8	8	5	8	56

图1所示。

由于图1a,b,d和g中曲线的波动较大,说明其方差较大,即 H_3PO_4 、ZnO和 $Zn(H_2PO_4)_2$ 对磷化膜耐蚀性的影响较大,配置亮化液时应严格控制,其余组分对磷化膜耐蚀性影响相对较小。各组分最佳用量分别为: H_3PO_4 320 mL/L, ZnO 10 g/L, $KClO_3$ 4 g/L, $Zn(H_2PO_4)_2$ 10 g/L, $C_6H_6O_6$ (酒石酸) 10 g/L, $Zn(NO_3)_2$ 4 g/L和OP-10(乳化剂) 10 mL/L。

2.2.3 亮化液的配置 按配方计算各组分用量,室温下将 $Zn(H_2PO_4)_2$ 用少量水调成糊状,加入磷酸溶液,边加边搅拌,再将 $Zn(NO_3)_2$ 等组分溶入,最后加入余量水,不断搅拌至溶液呈无色透明状即可。

2.2.4 亮化方式 将试样在常温下用亮化液擦拭或浸渍10~20 min。

2.3 亮化液和磷化膜的性能检测

按照GB/T 12612-2005^[10]标准测试亮化液和磷化膜物化性能和使用性能:(1)亮化液外观:在自然

光或混合照明条件下,目视无沉淀或絮状物;(2)亮化液pH值测定:常温状态用pH试纸测定;(3)亮化液密度测定:在(20±1)℃条件下,用密度计测定;(4)亮化液总酸度点和游离酸度点测定:取两只250 mL的锥形瓶分别记为1#和2#,分别注入10 mL试液,再分别加入50 mL蒸馏水,用胶头滴管在1#锥形瓶中滴加2~3滴1% (体积分数)的酚酞试剂,在2#锥形瓶中滴加2~3滴0.1% (质量分数)的甲基橙试剂,分别用0.1 mol/L的NaOH标准溶液滴定,1#锥形瓶滴至试液刚好变成粉红色且30 s内不褪色即为终点,记录消耗NaOH溶液的毫升数,此毫升数为总酸度点,2#锥形瓶滴至试液刚好变成橙色且30 s内不褪色,记录消耗NaOH溶液的毫升数,此毫升数为游离酸度点;(5)磷化膜外观检验:宏观观察磷化膜颜色、均匀性;(6)耐3% (质量分数)NaCl溶液腐蚀:将处理后的试样浸渍在3%的NaCl溶液中,温度为(20±2)℃,浸渍1 h后洗净吹干,记录出现第一个肉眼可

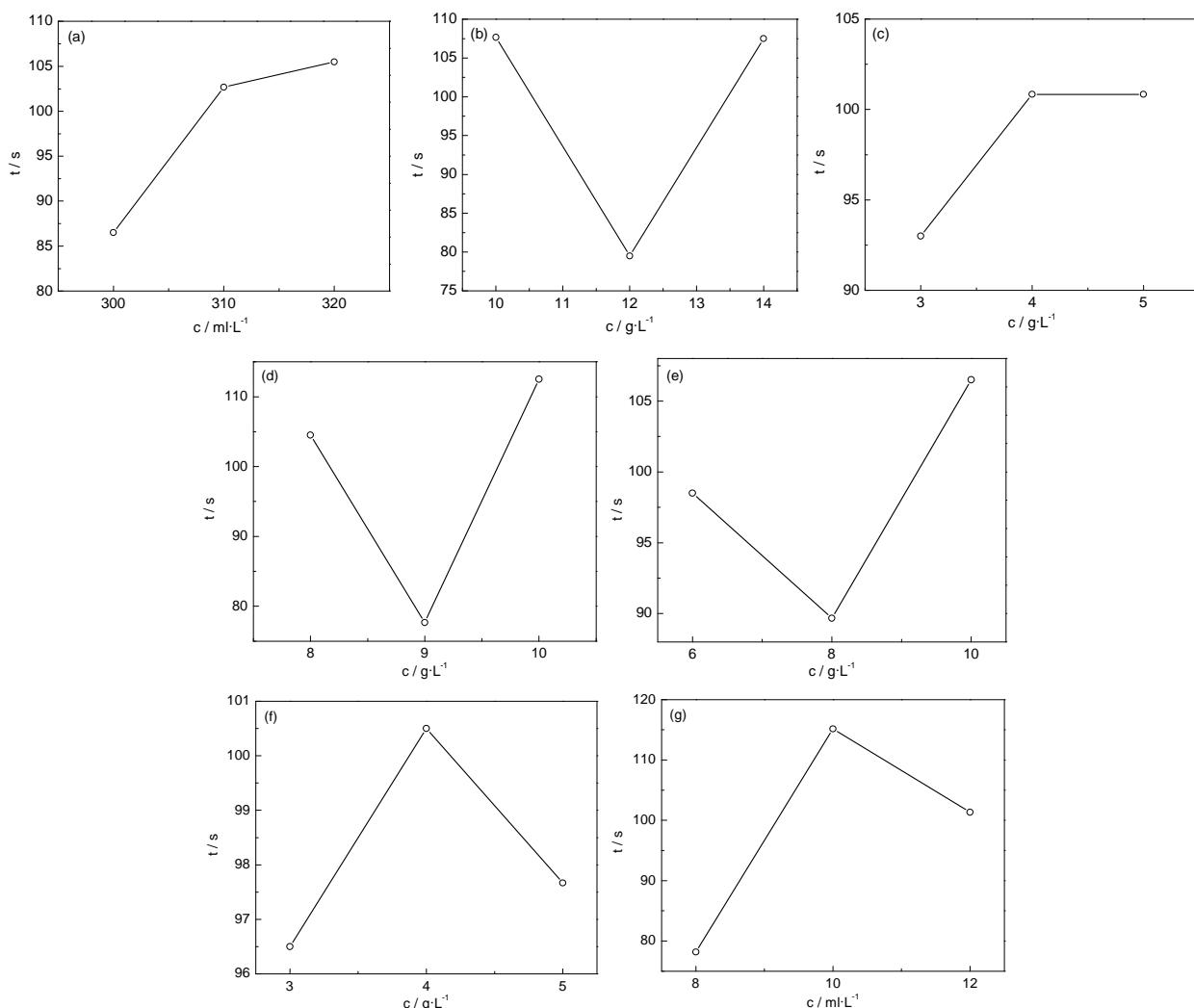


图1 亮化液各组分用量与耐蚀性的关系曲线

Fig.1 Curves of the relationship between the usage of H_3PO_4 (a), ZnO (b), $KClO_3$ (c), $Zn(H_2PO_4)_2$ (d), $C_6H_6O_6$ (e), $Zn(NO_3)_2$ (f) and OP-10 (g) in brightening solution and corrosion resistance of phosphating film

见的腐蚀现象所需的最短时间;(7)耐CuSO₄点滴腐蚀:溶液由41 g/L CuSO₄·5H₂O+35 g/L NaCl+13 mL/L HCl(0.1 mol/L)组成,温度为15~25℃;磷化膜表面滴一滴检验溶液,启动秒表,观察溶液从天蓝色变为淡红色的时间;(8)磷化膜防锈期:存放在相对湿度不大于70%、无腐蚀气体的室温条件下,记录出现第一个肉眼可见的腐蚀现象所需的最短时间;(9)用金相显微镜观察磷化膜的表面形态和致密度;(10)试件用亮化液处理,待干燥后喷涂镍基合金粉末涂层1 mm,用金相显微镜观察涂层与基体结合面;(11)依据ISO-2409/ASTMD3359-B^[11]标准测试磷化膜与基体附着力:选用间距1 mm划格刀,在测试样表面划10×10个1 mm×1 mm小网格(每一条划线应深及磷化膜底层),用毛刷刷净测试区域碎片,用粘附力350~400 g/cm²的胶带(3M600号胶纸或等同)牢牢粘住被测试小网格,并用橡皮擦用力擦拭胶带,以加大胶带与被测区域的接触面积及力度,将胶带一端沿垂直方向迅速扯下(同一位置进行两次相同测试),根据标准评判结果。

3 结果与讨论

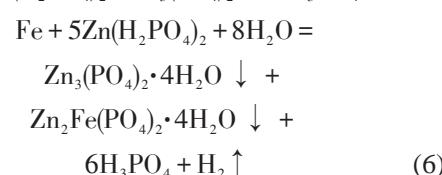
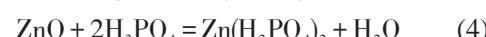
3.1 亮化液和磷化膜主要性能测试

表3为亮化液和磷化膜主要性能测试结果。亮化液和磷化膜各项指标均按照国标规定测定。

3.2 磷化膜形成原理

试样浸入磷化液(某些酸式磷酸盐为主的溶液),在表面沉积形成一层不溶于水的结晶型磷酸盐

转化膜,成膜微粒主要有金属离子(如Zn²⁺和Fe²⁺等)、PO₄³⁻和一定浓度的游离磷酸。对于钢铁锌系磷化膜主要由难溶性的Zn₃(PO₄)₂·4H₂O和Zn₂Fe(PO₄)₃·4H₂O^[12]组成。磷化过程是电化学反应和化学反应联合作用过程,发生的主要反应如下^[13~15]:



亮化液中KClO₃为氧化剂,主要作用是加速H⁺在阴极的放电速率,防止副产物的积累,阻碍磷化的继续进行;ZnO为成膜剂,磷化过程中与H₃PO₄反应生成磷酸盐,是基本的成膜物质,对磷化膜的形成起着决定性的作用;Zn(H₂PO₄)₂为助成膜剂,主要起稳定磷化液、细化结晶、改良膜性能等作用,可以用作缓冲剂,使磷化液的pH值较长时间稳定在一定范围内;酒石酸可与Fe³⁺和Zn²⁺形成可溶性配合物起配位作用,能稳定槽液、降低沉渣量,同时还可降低膜厚,改善膜的质量;Zn(NO₃)₂为促进剂,与KClO₃配合氧化Fe²⁺,促进磷化膜均匀生长;OP-10为表面活性剂,可除去构件表面油污,同时可以改善磷化液对工件

表3 亮化液和磷化膜主要性能测试结果

Table 3 Various performances of the brightening solution and phosphating film

Test item	Test result	Normative reference	Standard code
Exterior of lighting solution	Colorless clear liquid, no precipitation or floc	GB/T 12612- 2005	---
pH of lighting solution	1	GB/T 12612- 2005	---
Density / g·cm ⁻³	1.22	GB/T 12612- 2005	---
Total acidity point of lighting solution	1068	GB/T 12612- 2005	---
Free acidity of lighting solution	406	GB/T 12612- 2005	---
Exterior of phosphate coating	Gray	GB/T 12612- 2005	---
Corrosion resistance against 3%NaCl solution / h	3	GB/T 12612- 2005	---
Corrosion resistance against CuSO ₄ intravenous drip / s	204	GB/T 12612- 2005	---
Antirust period of phosphating film / d	>90	GB/T 12612- 2005	≥7
Bonding strength between phosphating film and substrate	ISO0 level (ASTM5B level)	ISO-2409/ASTM D3359-B	≥1 level (4B level)

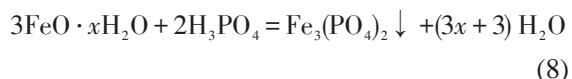
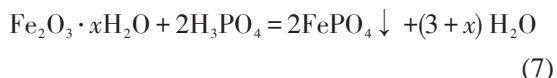
表面的润湿性能,降低对前处理的要求。

3.3 磷化膜的表面形貌及结合力测试

图2a为用正交实验优化的亮化液处理后试样表面的磷化膜形貌。从图中可以看到,金属表面灰色和黑色磷化晶核均匀细密地分布在基体表面,其形成原理如下:

(1) 除油:试样上的油污主要与OP-10结合而被除去。OP-10分子结构中含有一个亲油基团和一个亲水基团。亲油基吸附在油污表面,并穿到油污内部,使油污颗粒由于被润湿、渗透而膨胀,解除油污与金属或铁锈表面之间的引力;亲水基朝向溶液中,借助机械搅拌或反应放热等作用使油污产生乳化、分散、悬浮而增溶到亮化液中,起到清洗油污的效果,OP-10的用量可依油污严重程度而适量增减^[16]。

(2) 除锈:试样上的氧化皮和铁锈(主要是Fe的含水氧化物)在溶液中可以与H₃PO₄反应。



难溶的FePO₄和Fe₃(PO₄)₂以沉渣形式被排出,达到金属表面除锈的目的。同时,已除锈部位基体裸

露,与H₃PO₄直接接触,Fe与H₃PO₄反应放出少量H₂:



另外,加上H⁺在阴极放电产生的H₂,对氧化皮和铁锈可起到机械剥离作用,加快除锈速率。本亮化液酸比(总酸度点/游离酸度)较低,是为了加快除锈速率,部分H⁺除锈时被消耗,酸比升高,不会影响磷化过程。

(3) 磷化和钝化:经除油、除锈后的试样表面洁净,若不及时防护极易被氧化,在其表面进行磷化、钝化尤为关键。附于金属表面的副产物H⁺,H和Fe²⁺在KClO₃与Zn(NO₃)₂的联合作用下被及时除去,H₃PO₄,ZnO和Zn(H₂PO₄)₂等参与,磷化反应生成的磷酸盐沉淀与水分子一起形成磷化晶核。继而以晶核为中心晶体不断延伸长大成为磷化晶粒,大量晶粒紧密堆积成磷化膜覆盖于基体表面,使得基体与O₂隔绝而避免氧化。

图2b为用表1中3号单因素实验(即除去组分ZnO)配置的亮化液处理后试样表面的磷化膜形貌。由于去除ZnO后使得亮化液中H⁺浓度升高,Zn²⁺浓度降低,在金属表面形成的磷化膜颜色变深、疏松多孔,孔隙处会很快锈蚀,达不到保护效果,还会造成后续涂层与基体不能有效地实现冶金结合。图

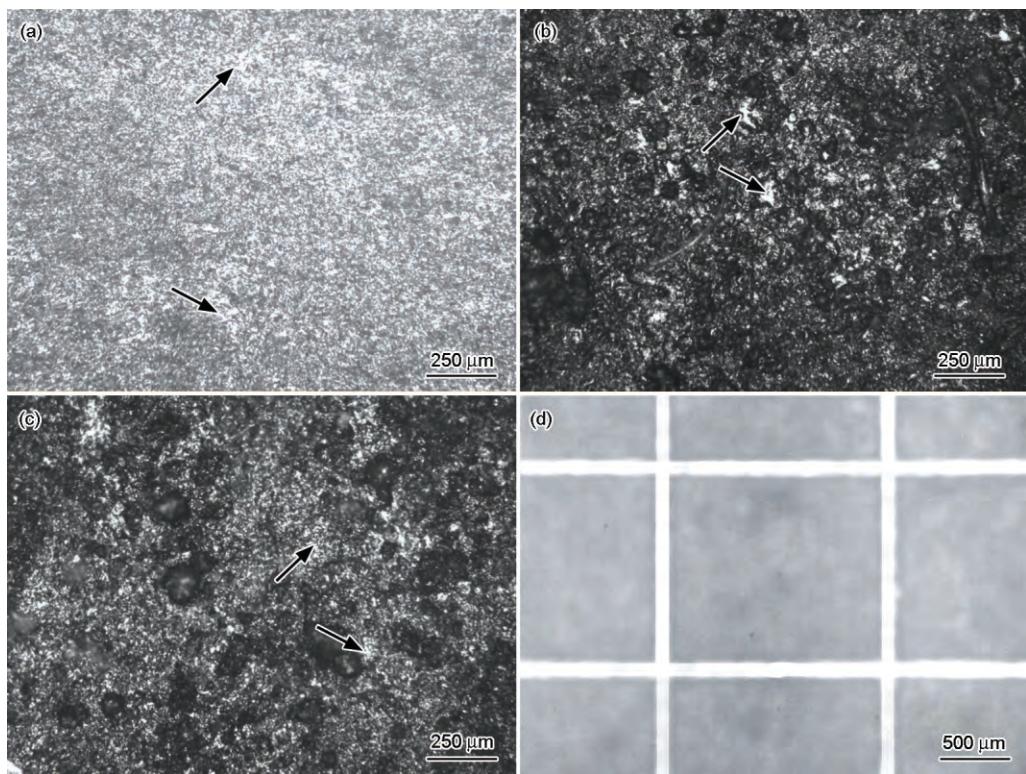


图2 磷化膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the phosphating films formed in optimal brightening solution (a), No.3 of single factor experiments (removing ZnO) (b), No.5 of single factor experiments (removing Zn(H₂PO₄)₂) (c) and after adhesion test (d)

2c 为表 1 中 5 号单因素实验(即除去组分 $Zn(H_2PO_4)_2$)配制的亮化液处理后试样的表面形貌,由于去除 $Zn(H_2PO_4)_2$ 后亮化液不稳定,使得磷化晶体生长不均匀而局部厚大,这些部位不利于后续涂层与基体的冶金结合而易起皮剥落。

图 2 中箭头所指均匀白亮相为磷化膜较薄处,能为后续涂层与基体的良好结合提供条件。图 2d 为采用划格法测试磷化膜与基体结合力后试样的形貌图。刀痕边缘光滑整齐,磷化膜无脱落和粘着现象,根据相关标准(ISO-2409 和 ASTM D3359-B)分析可以达到 ISO0 级(ASTM5B 级),说明磷化膜与基体结合良好。

3.4 涂层与基体结合面形貌

选取两片条件相同且大小为 $50\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 Q235 冷轧钢片,分别编号为 1[#] 和 2[#]。表面分别经磷化处理和机械打磨后,利用热喷涂技术在试样表面制备 1 mm Ni60 涂层。图 3a 和 b 分别为 1[#] 和 2[#] 试样涂层与基体结合面的形貌。由图 3a 可见,基体与涂层间结合区域附近的基体碳化物和涂层材料在热作用下相互渗透,形成犬牙交互状,牵拉涂层与基体,使涂层牢固地熔覆于基体表面而形成冶金结合。从图 3b 可看出,机械打磨后基体表面形成凹凸面,对材料互嵌起到钉扎作用。喷涂时原子相互

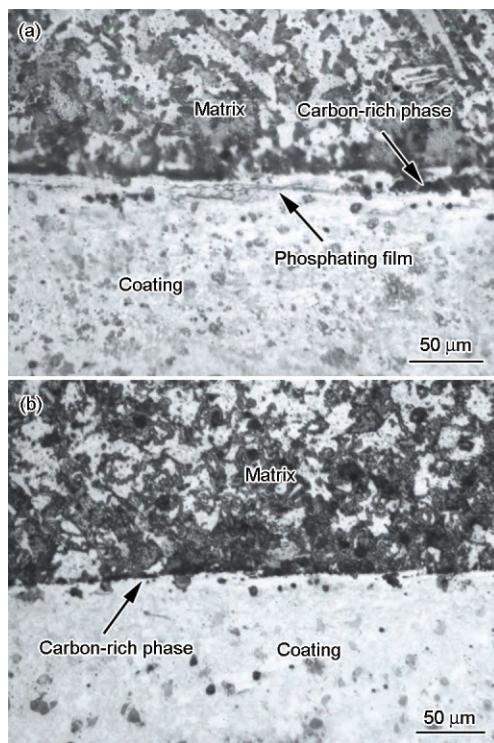


图 3 涂层与基体结合面形貌

Fig.3 Morphologies of the bond between coating and matrix after phosphating (a) and after mechanical polishing (b)

融合,在结合面形成冶金结合带,但由于打磨后的金属表面直接暴露在空气中无保护措施,很快在打磨面形成一层氧化膜,阻止原子之间的有效扩散。另外,热喷涂是快速凝固的过程,热相区作用时间很短而形成富碳集聚结合带,表现为一条黑色融合区。以上两种技术证明用本工作研制的钢铁表面亮化液处理构件后不影响涂层与基体的冶金结合。

4 结论

(1) 通过单因素实验和正交实验研制了一种高效无公害钢铁表面亮化液,其组成为: H_3PO_4 320 mL/L+ ZnO 10 g/L+ $KClO_3$ 4 g/L+ $Zn(H_2PO_4)_2$ 10 g/L+ $C_6H_6O_6$ (酒石酸) 10 g/L+ $Zn(NO_3)_2$ 4 g/L+ OP-10 (乳化剂) 10 mL/L。

(2) 该亮化液具有除油、除锈、磷化、钝化等综合性能,能迅速在钢铁表面形成薄而致密均匀的磷化膜,耐蚀性好,可直接在其表面制备涂层。

(3) 该亮化液不含 F^- 、 NO_2^- 和 Cr^{3+} 等毒性离子,高效环保,成本低廉,操作简便,可在常温下擦拭或浸渍钢铁构件。

参考文献

- [1] Liang C H. Modern Corrosion Science and Protection Technology [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2007: 178-179
(梁成浩. 现代腐蚀科学与防护技术 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 178-179)
- [2] Wang P, Sun X L, Ma D W, et al. Investigation and analysis of atmospheric corrosion for power transmission and transformation equipment [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2012, 24(6): 525-526
(王平, 孙心利, 马东伟等. 输变电设备大气腐蚀情况调查与分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 525-526)
- [3] "Surface Treatment Manual" pipeline Committees. Surface Treatment Processes Manual [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1991, 38-44
(《表面处理工艺手册》编审委员会编. 表面处理工艺手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991, 38-44)
- [4] Guo X L, Zhong P, Xiao X. "Four in One" steel processing solution at room temperature [J]. Surf. Technol., 2002, 31(3): 69-71
(郭贤烙, 钟萍, 肖鑫. “四合一”常温钢铁处理液的研究 [J]. 表面技术, 2002, 31(3): 69-71)
- [5] Liu Y, Guan L X, Xiong J D. Study of "4 in 1" phosphate fluid for steel surface treatment [J]. New Technol. New Process, 2009, (4): 94-98
(刘勇, 关鲁雄, 熊俊德. 钢铁表面处理“四合一”磷化液的研究 [J]. 新技术新工艺, 2009, (4): 94-98)
- [6] Zeng D F, Liu Z M, Zhuo H H. Development and application of the single component of the environment-friendly low-temperature phosphating solution [J]. Surf. Technol., 2001, 30(2): 10-11
(曾德芳, 刘志明, 卓海华. 环保型单组分低温磷化液的研制与应用 [J]. 表面技术, 2001, 30(2): 10-11)
- [7] Wang G P, Xiao C B. The performance of environmental and multi-

- functional phosphating solution [J]. *J. Mater. Prot.*, 2011, 44(4): 58-60
(王桂萍, 肖承博. 环保型多功能磷化液的磷化性能 [J]. 材料保护, 2011, 44(4): 58-60)
- [8] Wen S N, Nie C M, He X M. New 4-in-1 removing agent for oils and rust [J]. *Chem. Ind. Times*, 2009, 23(1): 27-32
(文松年, 聂长明, 何晓梅. 新型四合一除油除锈剂的研制 [J]. 化工时刊, 2009, 23(1): 27-32)
- [9] Han E S, Wang H Z, Zhang X G, et al. Phosphating process for steel at ambient temperatures [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2006, 18(5): 341-344
(韩恩山, 王焕志, 张新光等. 常温钢铁磷化处理的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 341-344)
- [10] GB/T 12612-2005. General technical conditions of the multifunctional steel surface treatment solution [S]
(GB/T 12612-2005. 多功能钢铁表面处理液通用技术条件 [S])
- [11] Zhen G J. Filmadhesion and testing methods [J]. *Anal. Test.*, 2003, (2): 30-32
(郑国娟. 漆膜附着力及其测试方法 [J]. 分析测试, 2003, (2): 30-32)
- [12] Hu C X. *A Practical Manual for Surface Pretreatment* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 164-166
(胡传忻. 实用表面前处理手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 164-166)
- [13] Donofrio J. Zinc phosphating [J]. *Met. Finish.*, 2000, 98(6): 60-73
- [14] Fang F, Yu J, Gu H Y, et al. Research of low-temperature fast phosphatizing solution for metal wire drawing [J]. *J. Southeast Univ. (Nat. Sci.)*, 2005, 35(2): 253-256
(方峰, 于金, 顾菡妍等. 金属拉丝用低温快速磷化处理工艺研究 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005, 35(2): 253-256)
- [15] Li G, Niu L, Lian J, et al. A black phosphate coating for C1008 steel [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, 176(2): 215-221
- [16] Ping L. The preparation of solution for derusting degreasing and phosphorizing steel [J]. *J. China Inst. Metrol.*, 2001, 12(1): 50-53
(平磊. 钢铁除锈除油磷化液的研制 [J]. 中国计量学院学报, 2001, 12(1): 50-53)