

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20220222003

响应面分析法在绿色快速磷化工艺研发中的应用*

石西尧 朱志平 曹洁 汤甜 武梦婷
(长沙理工大学化学化工学院 长沙 410114)

摘要: 长期处于户外的输电杆塔容易遭受锈蚀而受损, 传统的涂料涂覆处理无法起到同时除锈和防腐的作用, 因此亟须探索一种适合输电杆塔的绿色磷化处理工艺。基于电化学与响应面分析法, 以磷酸与氧化锌为基础磷化液, 研究植酸、复合钝化剂 BM_1 、硝酸锰三种促进剂的浓度对锌系磷化膜成膜质量的影响, 以硫酸铜点滴时间评判其耐蚀性。采用扫描电子显微镜观察添加不同促进剂的磷化液所形成磷化膜的表面形貌。通过响应面分析法对磷化液的成膜耐腐蚀效果进行优化, 得到硫酸铜点滴时间的二次响应方程。各因素影响次序为硝酸锌 > 复合钝化剂(BM_1) > 植酸 > 硝酸锰, 通过优化获得硫酸铜点滴时间为 101 s 的磷化液配方, 即氧化锌 15 g/L、磷酸 100 g/L、复合钝化剂 BM_1 1.7 g/L、植酸 11.7 mL/L、硝酸锌 52.4 g/L、硝酸锰 5.9 g/L、OP-10 乳化剂适量。通过响应面优化参数得到的磷化液配方在具有除锈功能的同时能有效提高 Q235 低碳钢的耐腐蚀性能, 可为磷化液新配方的性能预测和浓度优化提供方法与理论指导。

关键词: 绿色磷化; 耐蚀性; 锰系磷化膜; 磷化工艺; 响应曲面法

中图分类号: TG174

Application of Response Surface Analysis in the Research on the Green and Rapid Phosphating Process

SHI Xiyao ZHU Zhiping CAO Jie TANG Tian WU Mengting

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Changsha University of Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Although transmission towers have been in use outdoors for a long time, they are easily damaged by corrosion, especially in areas with heavy industrial pollution. Additionally, traditional coating treatments cannot simultaneously remove rust and prevent corrosion. However, the use of a phosphating film can inhibit the formation of microbatteries on the steel surface, improve the corrosion resistance of steel, extend the service life, and significantly improve the adhesion between the substrate and coating. Nonetheless, most traditional phosphating methods employ high- or medium-temperature phosphating, which consumes a lot of fossil energy and promotes environmental pollution. To ensure safety during power transmission and distribution, it is crucial to develop a fast and green phosphating process suitable for the high-altitude operations on transmission towers. Based on electrochemical and response surface analyses, a phosphating coating was prepared on Q235 low-carbon steel using a mixture of phosphoric acid and zinc oxide as the basic phosphating solution. The effect of the concentration of phytic acid, composite passivation agent BM_1 , and manganese nitrate on the quality of zinc-based phosphating films was then studied, and the corrosion resistance of the coating was evaluated based on the time of copper sulfate test. The fixed phosphating process conditions were as follows: the pH value of the phosphating solution was 2.3–3.0, phosphating temperature was 25 °C, and phosphating time was 40 min. The corrosion resistance of the phosphating film was analyzed using an electrochemical polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy, and the results showed that the phosphating film had a better corrosion resistance when an accelerant was added to the phosphating solution. Moreover, the current density was less than half of that of the pure phosphating solution, and the maximum coating resistance was $2\,561\,\Omega \cdot \text{cm}^2$, which was approximately 4 times higher than that of the pure phosphating solution. With an increase in the accelerator concentration, the corrosion resistance of the phosphating film first increased before decreasing. The surface morphology of the

* 湖南省科技计划重点资助项目 (2013GK2016)。

Fund: Supported by Hunan Science and Technology Planning Key Project (2013GK2016).

20220222 收到初稿, 20230110 收到修改稿

phosphating film formed by phosphating solutions with diffrenet accelerant was observed using scanning electron microscopy (SEM), and the results showed that the basic phosphating solution contained many pores and had a large phosphating grain size whose distribution was uneven. After adding manganese nitrate, the phosphate grains on the surface of the phosphating film became arranged more densely and uniformly, covering all surfaces. Response surface analysis was used to optimize film-forming and improve the corrosion resistance of the phosphating solution, and a quadratic response equation for the time of copper sulfate test was obtained. The order of the effect was follows: zinc nitrate > composite passivator (BM₁) > phytic acid > manganese nitrate. Through optimization, the phosphating solution formula under a time of copper sulfate test of 101s was obtained, that is, zinc oxide = 15 g / L, phosphoric acid = 100 g / L, composite passivator BM₁ = 1.7 g / L, phytic acid = 11.7 mL / L, zinc nitrate = 52.4 g / L, manganese nitrate = 5.9 g / L, and an appropriate amount of OP-10 emulsifier. Therefore, the proposed phosphating solution obtained through response surface optimization employs low-temperature phosphating, does not contain the hexavalent chromium that is harmful to the environment, and uses an efficient green accelerator to accelerate phosphating, which can support rust remove while effectively improving the corrosion resistance of Q235 low-carbon steel; thereby providing technical support for the green and rapid of transmission towers.

Keywords: green phosphating; corrosion resistance; manganese phosphating film; phosphating process; response surface method

0 前言

在电力系统中承担了电力输送功能的输电杆塔长期遭受恶劣自然条件的侵蚀,多数杆塔会具有一定的腐蚀生锈问题^[1]。其中处在重污染工业地区的输电杆塔,因为受到环境中的较高温度和相对湿度而形成的湿热工业强腐蚀环境的影响,必然会产生较大程度腐蚀而生成铁锈^[2]。为了维护这些经过多年户外运行而产生腐蚀的输电杆塔,对其进行防腐涂装处理十分必要^[3]。工人们在输电杆塔进行防腐涂装处理前往往需要先进行除油、除锈处理。但是传统的浸泡法除油除锈处理不适用于输电杆塔的修补,传统作业需要的工具仪器运输困难也会增大工人们在野外的施工难度。因此输电杆塔的除锈工艺亟须一种干燥迅速、除油除锈效果好的带锈处理液,方便工人们野外作业。

磷化处理技术工艺简单、易操作、成本低廉、用途广泛,因而在金属防腐处理中占有重要的地位^[4-6],现已广泛应用于军工、汽车、电器、机械等领域^[7]。磷化处理技术就是用含有磷酸、磷酸盐和其他化学药品的稀溶液来处理金属,在此溶液中金属表面与磷酸、磷酸盐介质起化学反应,形成一层完整的、有防腐作用的以难溶磷酸盐为主要成份的化学转化膜,称之为磷化膜^[8-10]。目前磷化技术的应用领域中大多采用中温,高温磷化,但这两种磷化方式会消耗大量能源,成本较高。低温磷化消耗的能量少,溶液稳定性较好,对于节约资源以及减少环境污染方面有着重大意义。但低温磷化的磷化

膜普遍存在磷化膜薄、耐腐蚀性能差的缺点^[11-12],所以需要向其中添加促进剂来提升其磷化效果。涂装行业大多要求磷化膜薄膜化,因为与厚膜相比,薄膜能保证强机械应力下的涂膜附着力,同时消耗的磷化药品少,磷化处理时间短。其中被用作漆前打底的轻量级磷化膜的膜重范围为 1~5 g / m²^[13],能够增加与面漆的附着力。传统磷化处理方式主要存在以下几种不足:全浸泡磷化需要将工件完全浸泡在磷化液中,不适合处理体积较大的输电杆塔。喷淋磷化需要用泵加压使磷化液使之形成雾状将其喷射在工件上达到磷化效果,但其需要的工具仪器较大,不方便运输到位于野外的输电杆塔所在。涂刷磷化法是直接将磷化液通过漆刷涂到工件表面来达到磷化效果,但是往往不易获得好的磷化效果^[14]。

本文开发一种不含有毒铬酸盐,加入三种促进剂以提升其磷化效果的磷化处理液,使之采用涂刷法即可在常温下磷化输电杆塔,同时还可以获得较好的磷化效果来取代传统磷化液在输电杆塔的除油除锈工艺上的应用。该磷化液能一步完成除油、除锈、磷化、钝化四个过程,简化磷化工艺的同时也可以除去输电杆塔上的锈蚀,不用浸泡,施工方便又不会破坏锈蚀程度不严重的钢铁基体,同时可作为底漆涂装,具备一定的防腐能力,对钢材具有良好的保护性,其经济效益与社会效益明显。

响应面分析法,即响应曲面设计方法(Response surface methodology, RSM),是利用合理的试验设计方法并通过试验得到一定数据,采用多元二次回归方程来拟合因素与响应值之间的函数关系,通过

对回归方程的分析来寻求最优工艺参数,解决多变量问题的一种统计方法^[15]。对比于传统的以较少试验次数得到给定因素水平最优组合的正交试验,响应面分析法在提高准确度的同时,能够不再局限于给定水平的组合而对最佳磷化配方做出预测^[16]。

本文以磷酸以及氧化锌为基础磷化液,采用电化学方法研究三种促进剂浓度对锌系磷化膜耐腐蚀性能的影响,并分析电化学结果得到各促进剂的最佳浓度以确定响应面的因素编码水平。通过响应面试验研究磷化膜耐腐蚀性能的影响因子和水平,进一步优化磷化液配方,以获得耐腐蚀性能更强的磷化液配方。

1 试验准备

1.1 磷化液的配置方法

试验用的磷化液均为自配,使用磷酸和氧化锌作为主要成膜物质,OP-10 作为表面活性剂去除试片表面油污,加入促进剂提升磷化效果,使磷化液同时具有除油、除锈和磷化的功能。具体步骤如下。

(1)将配置磷化液所需药品的用量准确称量好,将确定质量和体积的磷酸加入烧杯中,沿着玻璃棒缓慢加入些许去离子水并搅拌。

(2)将定量称量好的氧化锌分成数小份依次加入(1)的溶液中,加入过程需不断超声并搅拌,待一份溶解后再加入下一份,直到氧化锌全部都溶解。

(3)将步骤(2)中的溶液加热至 70~80 ℃,根据碳钢表面的油污程度加入 BM₁ 和 1~10 mL/L 的 OP-10 乳化剂并搅拌将其完全溶解,因为表面活性剂和复合钝化剂(BM₁)不易溶于冷水。

(4)再依次加入其他试剂,加入定容瓶中,用去离子水定容并摇匀,即多功能绿色快速磷化液配置完成。

1.2 磷化过程

试验材料采用尺寸为 12 mm×54 mm×2 mm 的 Q235 碳钢试片,电化学试样尺寸为 1 cm×1 cm。用砂纸去除试片锈蚀表面的浮锈,先用自来水清洗,再用去离子水清洗一遍。干燥后用漆刷在带锈试样表面涂上配置好的磷化液,涂刷过程中,在锈层较厚处多涂抹磷化液,确保磷化液充分渗透,待反应完全后,将试片洗净、吹干。每次向基础磷化液(氧化锌、磷酸、OP-10)中加入不同浓度磷化促进剂,将磷化温度固定到 25 ℃,磷化时间为 40 min,研

究促进剂浓度对磷化膜耐腐蚀性的影响。新型绿色磷化液的主要成分为磷酸、氧化锌、植酸、BM₁(由钼酸氨与苯并三氮唑复配的缓蚀剂)、硝酸锌和硝酸锰,不含六价铬盐等对环境有危害的物质。

1.3 测试表征

磷化膜的表面形貌和微观结构用蔡司 Sigma300 型扫描电子显微镜检测。采用标准的三电极体系测定开路电位-时间曲线,通过动电位极化和交流阻抗谱(EIS)来分析磷化膜的耐腐蚀性能。工作电极采用 Q235 试片,辅助电极为 Pt 片,参比电极为 Ag-AgCl 电极。电解液为 3.5%NaCl 溶液,使用上海辰华电化学工作站,在开路电位(OCP)为 10⁻²~10⁵ Hz 的频率,在幅值为 10 MV 的范围内测量 EIS。开路电位的时间设置为 600 s。在 EIS 测量后进行动电位极化测量,得到动电位极化曲线。电位扫描范围为相对开路电位-0.15~0.15 V,扫描速度为 1 MV/s。磷化膜的耐蚀性能用硫酸铜点滴实验法:在环境温度 25 ℃,湿度 50%~70%的条件下,在每片磷化后的碳钢样片上分别滴 3 滴硫酸铜液滴,同时启动计时器,观察小液滴由深蓝色变为深红色的时间。分别记录液滴变色时间并取平均值。

硫酸铜点滴液的制备:五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O) 41 g/L, 35 g/L 氯化钠(NaCl), 盐酸(0.1 mol/L) 13 mL/L。

1.4 数据处理

响应面结果分析采用 Design-Expert 12, 用 Zview 分析电化学数据;采用 Origin 2018 软件作图。采用一个具有时间常数的等效电路(如图 1 所示)拟合 EIS 测量的实验数据,进而研究腐蚀过程的电化学参数。

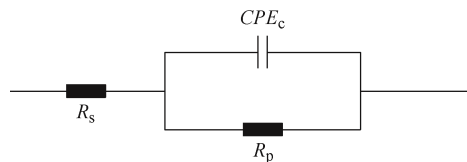


图1 用于拟合 EIS 的等效电路

Fig. 1 Equivalent electrical circuit used to fit EIS data.

2 结果与讨论

2.1 BM₁ 对磷化膜耐蚀性的影响

钼酸盐无毒无害,同时又具有良好的缓蚀性能,常常替代亚硝酸盐、铬酸盐被用作常温磷化促进

剂^[17]。苯并三氮唑在不锈钢^[18]、铜及其合金^[19]的防护中有着广泛的作用,但在碳钢上应用的研究较少。 MoO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 离子在酸性条件下可形成磷钼杂多酸,弥补了酸性条件下钼酸酐在酸性条件下氧化性弱的不足,能与碳钢中 Zn 层反应形成钝化膜,阻止 Cl⁻对碳钢的破坏,但在钼酸根含量较低时效果不明显^[20]。钼酸氨虽然可以显著加速氧化和钝化金属,但是其浓度并不是越高越好,在磷化反应过程中如果钼酸氨过量,会产生大量的“杂多蓝”,使得磷化液变为蓝色,导致磷化膜质量下降^[21]。为了降低钼酸氨的用量,将之与缓蚀剂苯并三氮唑复配。

2.1.1 不同 BM_1 浓度下磷化膜的电化学测试

配置不同 BM_1 浓度对磷化膜的耐腐蚀性能影响的磷化液时,固定磷酸的加入量为 100 g/L,氧化锌的加入量为 15 g/L,OP-10 乳化剂适量,分别改变 BM_1 的加入量为 1、2、3、4 g/L。

图 2 为添加不同 BM_1 浓度的磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线。表 1 为不同 BM_1 浓度下磷化膜的极化曲线参数。根据图 2 及表 1 可知:添加了 BM_1 后磷化液所形成的磷化膜的腐蚀电流密度均比添加前的试片小,腐蚀电位均正移,表明添加了 BM_1 后形成磷化膜耐腐蚀性增强。随着 BM_1 浓度的增大,腐蚀电流和腐蚀电位先正移后负移,表明所形成磷化膜的耐腐蚀性随着 BM_1 浓度的变化先增大后减小。其中,添加 2 g/L BM_1 的磷化膜的腐蚀电流密度最小,为 $2.067 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,磷化膜的耐腐蚀性最强。添加 BM_1 1、2、3 g/L 的腐蚀电流密度稍大,磷化膜的耐腐蚀性能较弱。而没添加 BM_1 的磷化液的腐蚀电流密度最大为 $8.763 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,其磷化膜的耐腐蚀性最弱。

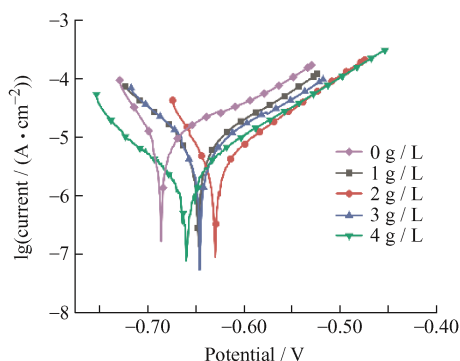


图 2 不同浓度 BM_1 的磷化膜极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of phosphating films at different concentrations of BM_1

表 1 不同浓度 BM_1 的磷化膜的极化曲线参数

Table 1 Polarization curve parameters of phosphating films at different concentrations of BM_1

Concentration / (g · L)	Current / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Potential / V
0	8.763	-0.694
1	4.518	-0.646
2	2.067	-0.633
3	4.488	-0.646
4	4.216	-0.659

2.1.2 不同 BM_1 浓度下所得磷化膜的交流阻抗谱

对不同磷化膜的交流阻抗进行拟合,得到如图 1 所示的等效电路。等效电路由电荷转移电阻(R_p)、溶液电阻(R_s)、常相位角元件(Constant phase angle element, CPE)组成。由于涂层表面的粗糙度, CPE_c 被用来代替涂层电容元件 C 。

图 3 为不同 BM_1 浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱。表 2 为不同 BM_1 浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱拟合参数。其中, n 代表电化学反应的非均质性,为计算 CPE 的指数函数。Nyquist 谱中所有图都呈现出相似的形状的半圆,但直径却不一样。直径小的半圆是由于磷化膜的缺陷而导致的频率色散。随着 BM_1 加入基础磷化液中,半圆直径开始增大,到 2 g/L 时达到最大,之后随着 BM_1 含量的增加,半圆的直径也随之减少。圆弧半径和极化电阻越大,磷化膜的耐腐蚀性能越好。结果表明, BM_1 加入基础磷化液将导致磷化膜的 R_p 值比基础磷化液的 R_p 值高。当浓度为 2 g/L 时, R_p 最大为 $1915 \Omega \cdot \text{cm}^2$,是对照组的 4 倍。当 BM_1 含量进一步增加, R_p 值反而下降,但 1 g/L 的值 $1250 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 依然比对照组的值 $586.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 大近 2 倍。

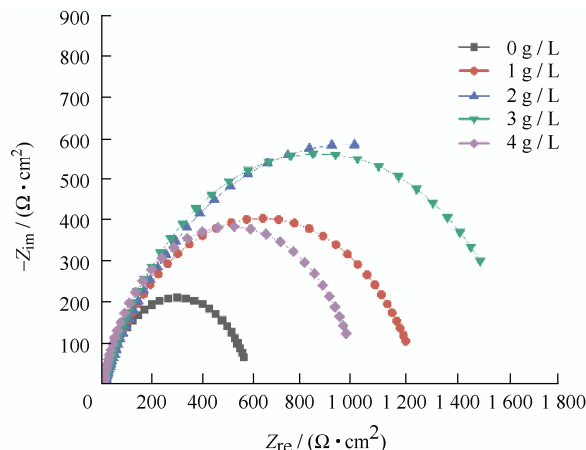


图 3 不同 BM_1 浓度下磷化膜的 Nyquist 谱

Fig. 3 Nyquist spectra of phosphate coatings at different concentrations of BM_1

表 2 不同 BM₁ 浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱拟合参数

Table 2 AC impedance spectrum fitting parameters of phosphating film in 3.5% NaCl solution at different concentrations of BM₁

Concentration / (g · L)	Resistivity solve / (Ω · cm ²)	Resistivity paincoat / (Ω · cm ²)	Constant phase angle element / (Ω ⁻¹ · cm ²)	n
0	7.63	586.5	2.22×10 ⁻⁴	0.79
1	10.91	1 250	6.40×10 ⁻⁴	0.74
2	11.95	1 915	3.50×10 ⁻³	0.70
3	11.88	1 683	1.16×10 ⁻³	0.75
4	7.98	1 010	1.23×10 ⁻³	0.84

2.2 植酸用量对磷化膜耐蚀性的影响

植酸是有机磷化合物, 易溶于水, 对金属离子有着极强的螯合性, 在国外被广泛用作热交换器冷凝水的缓蚀剂^[22], 因为它可以在较宽的 pH 值范围内与各种金属离子如 Fe³⁺ 配位形成稳定的螯合物, 阻止腐蚀介质浸入金属基体表面, 从而对金属基体起到防护效果^[23]。当磷化反应发生时, 基体金属会发生氧化反应生成 Fe³⁺ 和 Zn²⁺。植酸的加入, 可增大阴极极化, 促进金属基体的反应右移, 生成更多的金属离子, 产生更多的有效活性电子, 使生成的磷酸盐晶粒更加细密、均匀, 同时减少孔隙的生成。

2.2.1 不同植酸浓度下磷化膜的电化学测试

配制不同植酸浓度对磷化膜的耐腐蚀性能影响的磷化液时, 固定磷酸的加入量为 100 g/L, 氧化锌的加入量为 15 g/L, OP-10 乳化剂适量, 分别改变植酸的加入量为: 5、10、15、20 mL/L。

图 4 为添加不同植酸浓度的磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线。表 3 为不同植酸浓度下磷化膜的极化曲线参数。根据图 4 及表 3 可知: 添加了适量植酸后磷化液所形成的磷化膜的腐蚀电流密度比添加前的小, 腐蚀电位正移, 表明添加了植酸后形成的磷化膜耐腐蚀性增强。其中, 添加了植酸 15 mL/L 的磷化膜的腐蚀电流密度最小, 为 5.246 μA/cm², 磷化膜的耐腐蚀性最强。添加植酸 5、10 mL/L 的腐蚀电流密度稍大, 磷化膜的腐蚀电流密度较弱。添加了植酸 20 mL/L 的磷化膜的腐蚀电流密度最大, 为 30.661 μA/cm², 其磷化膜的耐腐蚀性最弱。这是因为植酸用量过多时, 植酸的强配位能力, 使得磷化液中成膜离子 Fe²⁺、Zn²⁺ 含量较少, 生成磷酸盐晶粒较少, 同时它也会增加处理液的游离酸度, 降低磷化速度, 使磷化膜

的耐腐蚀性能降低。

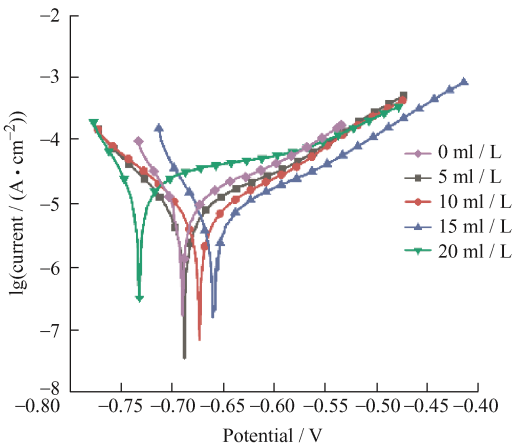


图 4 不同浓度植酸的磷化膜极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of phosphating films at different concentrations of phytic acid

表 3 不同浓度植酸的磷化膜的极化曲线参数

Table 3 Polarization curve parameters of phosphating films at different concentrations of phytic acid

Concentration / (mL · L)	Current / (μA · cm ⁻²)	Potential / V
0	8.763	-0.694
5	6.797	-0.692
10	6.712	-0.668
15	5.246	-0.664
20	30.661	-0.748

2.2.2 不同植酸浓度下所得磷化膜的交流阻抗谱

图 5 为不同植酸浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱。表 4 为不同植酸浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱拟合参数。随着植酸加入基础磷化液中, 半圆直径开始增大, 到 15 mL/L 时达到最大。之后植酸浓度增加至 20 mL/L, 半圆的直径开始减小。

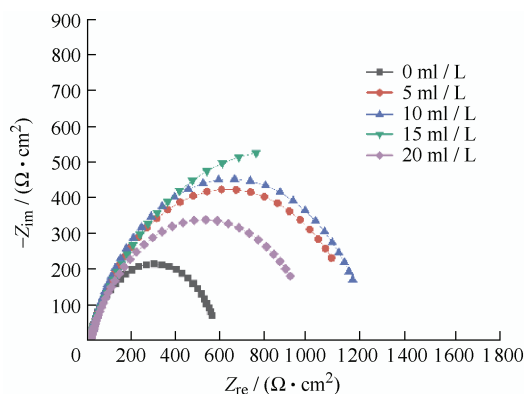


图5 不同植酸浓度下磷化膜的 Nyquist 谱

Fig. 5 Nyquist spectra of phosphate coatings at different concentrations of phytic acid

结果表明, 植酸加入基础磷化液会导致其磷化膜的 R_p 值比基础磷化液的 R_p 值高, 当浓度为 15 mL/L 时, R_p 最大为 $1\,702\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。是对照组的 3 倍, 当植酸含量进一步增加时, R_p 值反而下降, 但 20 mL/L 的值 $1\,031\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 依然比对照组大。

2.3 不同硝酸锰浓度下磷化膜的电化学测试

磷化反应是吸热反应, 因此在低温环境下不利于生成磷化膜。一旦将 Fe 组分放入配置好的 Mn-PO_4 溶液中, 就会发生两个典型的反应[方程(1)和(2)]^[24]。当磷化液中加入了 Mn^{2+} 时, 磷酸盐涂层的表层更容易形成含有 Mn^{2+} 的磷酸盐涂层, 而内层更容易形成来自基体的更高浓度的带有 Fe^{2+} 的磷酸盐^[25]。表面的磷酸锰转化涂层既提高了试件的耐磨性, 也增加油漆的表面附着力。GUO 等^[26]证明当用 Q235 做基体材料时, 在磷化液中添加了 Mn^{2+} 后, 促进了晶体的细化, 并使之有序排列, 使得镀层表面更加致密。

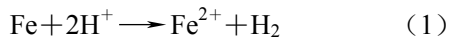


表4 不同植酸浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱拟合参数

Table 4 AC impedance spectrum fitting parameters of phosphating film in 3.5% NaCl solution at different concentrations of phytic acid

Concentration / (mL · L ⁻¹)	Resistivity solve / (Ω · cm ²)	Resistivity / (Ω · cm ²)	Constant phase angle element /(Ω ⁻¹ · cm ⁻²)	n
0	7.63	586.5	2.22×10^{-4}	0.79
5	9.72	1 247	1.62×10^{-3}	0.75
10	10.66	1 277	1.09×10^{-3}	0.78
15	9.28	1 702	4.96×10^{-3}	0.71
20	10.97	1 031	1.78×10^{-3}	0.73

2.3.1 不同硝酸锰浓度下磷化膜的电化学测试

配制硝酸锰浓度对磷化膜的耐腐蚀性能影响的磷化液时, 固定磷酸的加入量为 100 g/L, 氧化锌的加入量为 15 g/L, OP-10 乳化剂适量, 分别改变硝酸锰的加入量为 5、6、7、8 g/L。

图 6 为添加不同硝酸锰浓度的磷化膜在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。表 5 为不同硝酸锰浓度下磷化膜的极化曲线参数。根据图 6 及表 5 可知: 添加了合适浓度硝酸锰后磷化液所形成的磷化膜的腐蚀电流密度比添加前的小, 腐蚀电位移, 表明添加硝酸锰后形成的磷化膜耐腐蚀性增强。随着硝酸锰浓度的增大, 腐蚀电流及腐蚀电位先增大后减小, 表明形成的磷化膜的耐腐蚀性随着硝酸锰浓度的变化先增大后减小。这是因为当 Mn^{2+} 含量较高时, 膜层生长困难, 在基体表面生成不均匀松散的沉积会增加膜层的孔隙率, 有利于电解液的浸蚀, 耐蚀性降低。其中, 添加了 6 g/L 硝酸锰的磷化膜的腐蚀电流密度最小, 为 $4.694\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 磷化膜的耐腐蚀性最强。添加硝酸锰 5、7 g/L 的腐蚀电流密度稍大, 磷化膜的耐腐蚀性能较弱。

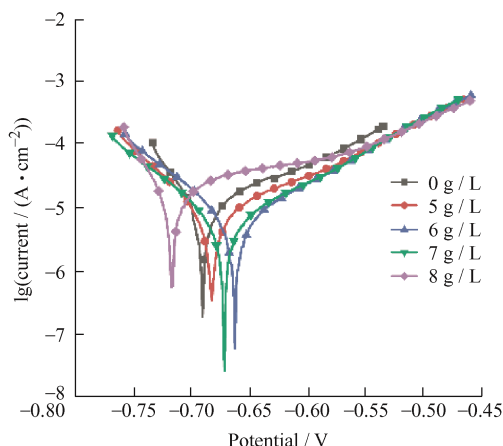


图6 不同浓度硝酸锰的磷化膜极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of phosphating films at different concentrations of Manganese nitrate

表 5 不同浓度硝酸锰的磷化膜的极化曲线参数

Table 5 Polarization curve parameters of phosphating films at different concentrations of Manganese nitrate

Concentration / (g · L ⁻¹)	Current / (μA · cm ⁻²)	Potential / V
0	8.763	-0.694
5	7.490	-0.685
6	4.694	-0.656
7	5.309	-0.662
8	22.049	-0.729

2.3.2 不同硝酸锰浓度下所得磷化膜的交流阻抗谱

图 7 为不同硝酸锰浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱。表 6 为不同硝酸锰浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱拟合参数。随着硝酸锰加入基础磷化液中, 半圆直径开始增大, 到 6 g/L 时达到最大。之后硝酸锰浓度增加至 8 g/L, 半圆的直径开始减小。

结果表明, 硝酸锰加入基础磷化液会导致其

磷化膜的 R_p 值比基础磷化液的 R_p 值高, 当浓度为 6 g/L 时, R_p 最大为 $2\,561\,\Omega\cdot\text{cm}^2$, 当硝酸锰含量进一步增加, R_p 值反而下降, 但 8 g/L 的值 $1\,402\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 依然比对照组大。

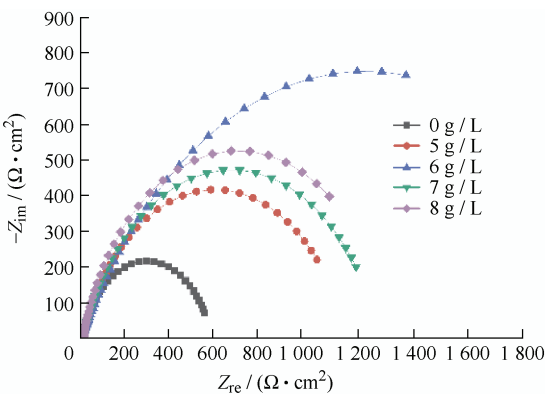


图 7 不同硝酸锰浓度下磷化膜的 Nyquist 谱

Fig. 7 Nyquist spectra of phosphate coatings at different concentrations of manganese nitrate

表 6 不同硝酸锰浓度下磷化膜在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗谱拟合参数

Table 6 AC impedance spectrum fitting parameters of phosphating film in 3.5% NaCl solution at different concentrations of manganese nitrate

Concentration / (mL · L ⁻¹)	Resistivity solve / (Ω · cm ²)	Resistivity / (Ω · cm ²)	Constant phase angle element / (10 ⁻³ Ω ⁻¹ · cm ⁻²)	n
0	7.63	586.5	2.22	0.79
5	11.99	1 197	1.68	0.77
6	8.468	2 561	2.02	0.67
7	12.25	1 347	1.15	0.77
8	12.4	1 402	2.83	0.82

2.4 磷化面膜性能表征分析

在基础磷化液中分别添加最佳剂量的三种促进剂 BM₁ 2g/L、植酸 15 mL/L、硝酸锰 6 g/L, 将基础磷化液作为空白对照组, 将配置好的磷化液分别涂刷在试片表面, 所得磷化膜见图 8。由图 8 可见, 添加促进剂后, 所形成磷化膜的晶体粒径均小于空白试样的; 添加了促进剂的植酸组和空白试样组晶体粒径过大, 表面粗糙不平, 彼此之间有着明显的间隙; 通过添加了促进剂的 BM₁ 组和硝酸锰组的 SEM 图, 可以看见磷酸盐晶体粒径明显减小, 表面也变得较为平坦, 充满了 1~2 μm 的磷化膜晶体, 且有着较少的微孔裂隙, 对腐蚀介质的渗透有着较强的抵抗力。

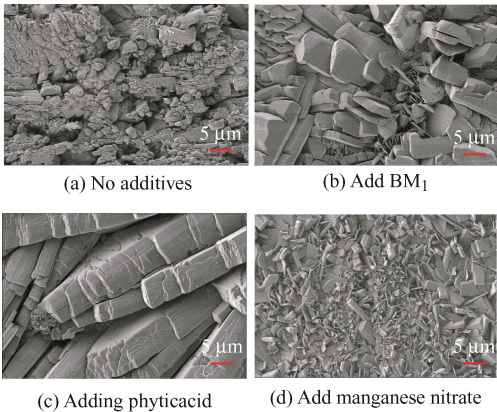


图 8 不同磷化液处理后试样的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of specimens treated by different phosphating solutions

2.5 响应值为硫酸铜点滴时间的响应面优化

通过 Design-Expert 软件对影响因子进行取值编码, 中心点用-1、0、1 来表示低、中、高水平。采用 Box-Behnken 试验, 以 BM_1 浓度 (A)、植酸浓度 (B)、硝酸锌浓度 (C)、硝酸锰浓度 (D) 为特征值, 硫酸铜点滴时间为响应值 Y , 研究各影响因素及响应值之间的关系。响应面试验各因素及水平设计见表 7。响应面试验设计结果见表 8。

表 7 磷化膜性能评价的 Box-Behnken 试验因素与水平
Table 7 Box Behnken experimental factors and level of phosphating film performance evaluation

Parameter	Code name	Level		
		-1	0	1
BM_1 concentration / ($g \cdot L^{-1}$)	A	1	2	3
Phytic acid concentration / ($mL \cdot L^{-1}$)	B	10	15	20
Zinc nitrate concentration / ($g \cdot L^{-1}$)	C	50	60	70
Manganese nitrate concentration / ($g \cdot L^{-1}$)	D	5	6	7

表 8 Box-behnken 试验设计与结果

Table 8 Box Behnken experimental design and results

Exp. No.	A	B	C	D	Response value / s	Exp.No.	A	B	C	D	Response value / s
1	0	0	0	0	121	16	0	-1	0	1	91
2	1	0	0	1	52	17	0	0	1	1	98
3	0	0	0	0	108	18	1	0	-1	0	67
4	1	1	0	0	66	19	-1	0	0	-1	62
5	-1	0	1	0	53	20	0	0	-1	-1	62
6	-1	0	-1	0	71	21	1	0	0	-1	69
7	0	0	1	-1	116	22	0	-1	-1	0	68
8	0	0	0	0	107	23	0	1	1	0	101
9	-1	0	0	1	49	24	0	0	0	0	115
10	-1	-1	0	0	68	25	-1	1	0	0	57
11	0	-1	0	-1	94	26	1	0	1	0	94
12	0	-1	1	0	82	27	0	1	-1	0	79
13	1	-1	0	0	77	28	0	1	0	1	89
14	0	0	0	0	131	29	0	1	0	-1	84
15	0	0	-1	1	75						

对表 8 数据进行多元回归拟合, 得到硫酸铜点滴时间的二次响应方程为:

$$Y=116+5.25A-1.58B+10.17C-1.33D+11.25AC-1.5AD+2BC-1.75BD-7.75CD-36.53A^2-13.53B^2-14.16C^2-15.16D^2$$

对表 8 中的试验结果进行方差分析, 硫酸铜点滴时间的方差分析见表 9。由表 9 可知回归模型的显著性检验结果为 $F=4.96$, $P<0.01$, 表明硫酸铜点滴时间与选定的 4 个因素之间的回归方程极显著^[27]; 失拟项表示模型与试验的拟合程度, 本模型的失拟项值 P 为 $0.2586>0.05$, 不显著, 说明模型与试验差异较小; 调整决定系数 $R^2_{Adj}=0.6646$, 表

明硫酸点滴时间的长短有 66.46%来自于所选因素, 可较好地描述硫酸点滴时间与响应值之间的关系; 信噪比 (signal-to-noise, S/N) = 7.1019 > 4, 也从侧面证明此模型是可靠的。以编码值为变量的硫酸铜点滴时间的二次模型系数进行显著性检验 ($P<0.05$ 为显著), 结果表明, 硝酸锌是一次项中唯一的显著因素, 试验过程中也表明硝酸锌浓度对磷化膜耐腐蚀性能的显著影响。在交互项中, BM_1 和硝酸锌, 硝酸锌和硝酸锰具有显著性。在二次项中 BM_1 的 P 值小于 0.01, 达到了极显著水平。根据 F 值的大小可知, 影响硫酸铜的点滴时间的因素次序如下: 硝酸锌 > 复合钝化剂 BM_1 > 植酸 > 硝酸锰。

表 9 硫酸铜点滴时间的回归模型方差分析

Table 9 Regression model and variance analysis of copper sulfate dropping time

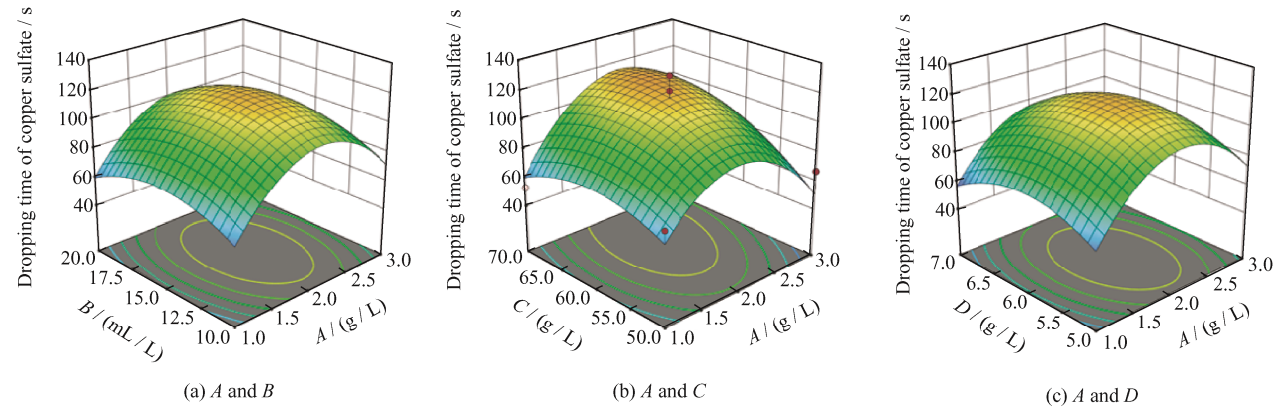
Source of variance	Sum of squares	Freedom	Mean square	<i>F</i> value	<i>P</i> value	Significance
Model	11 948.52	14	853.47	5.88	0.001 0	**
<i>A</i>	352.08	1	352.08	2.43	0.141 7	
<i>B</i>	1.33	1	1.33	0.009 2	0.925 0	
<i>C</i>	1 240.33	1	1 240.33	8.54	0.011 1	*
<i>D</i>	90.75	1	90.75	0.6251	0.442 3	
<i>AB</i>	1.819×10^{-12}	1	1.819×10^{-12}	1.253×10^{-13}	1.000 0	
<i>AC</i>	506.25	1	506.25	3.49	0.089 2	
<i>AD</i>	4.00	1	4.00	0.027 6	0.870 5	
<i>BC</i>	16.00	1	16.00	0.110 2	0.744 8	
<i>BD</i>	16.00	1	16.00	0.110 2	0.744 8	
<i>CD</i>	240.25	1	240.25	1.65	0.219 2	
<i>A</i> ²	8 441.55	1	8 441.55	58.15	<0.000 1	**
<i>B</i> ²	1 401.66	1	1 401.66	9.66	0.007 7	**
<i>C</i> ²	1 173.42	1	1 173.42	8.08	0.013 0	*
<i>D</i> ²	1 782.04	1	1 782.04	12.28	0.003 5	**
Residual	2 032.45	14	145.18			
Misfit term	1 637.25	10	163.73	1.66	0.3310	
Pure error	395.20	4	98.80			
Sum	13 980.97	28				

Note: $P < 0.01$ is extremely significant **; $P < 0.05$ is significant; $P > 0.05$ is not significant

采用响应面分析软件对数据进行分析，以每组试验得出的方程为基础作三维曲面图和等高线图。通过观察三维曲面图中网的形状以及等高线图中等高线的疏密，进一步确定 4 个因素之间的交互作用。

图 9 是三维空间曲面响应图，分别反应了 BM₁、植酸、硝酸锌、硝酸锰这 4 种添加剂对硫酸铜点滴时间的影响。当响应面坡度越陡的时候，说明两个添加剂的交互作用对硫酸铜点滴时间的影响越显著。当两个添加剂之间的交互作用很大时，等高线图中就会出现椭圆。由图 9b 可知，硝酸锌浓度对硫

酸铜点滴时间影响较为显著，硝酸锌浓度增大，硫酸铜点滴时间先增大，后减小。硝酸锌浓度在 65 g/L 左右时硫酸铜点滴时间最长。由图 9d 可知，植酸浓度对硫酸铜点滴时间影响不大，在植酸浓度 10 mL/L 左右较好，此时植酸浓度较小，不会影响磷化液酸度。通过用 Design Expert 对所有研究结果分析计算模拟，得出硫酸铜点滴时间最长的添加剂浓度为：BM₁1.7 g/L，植酸 11.7 mL/L，硝酸锌 52.4 g/L，硝酸锰 5.9 g/L。此时的硫酸铜点滴时间预测为 93 s。



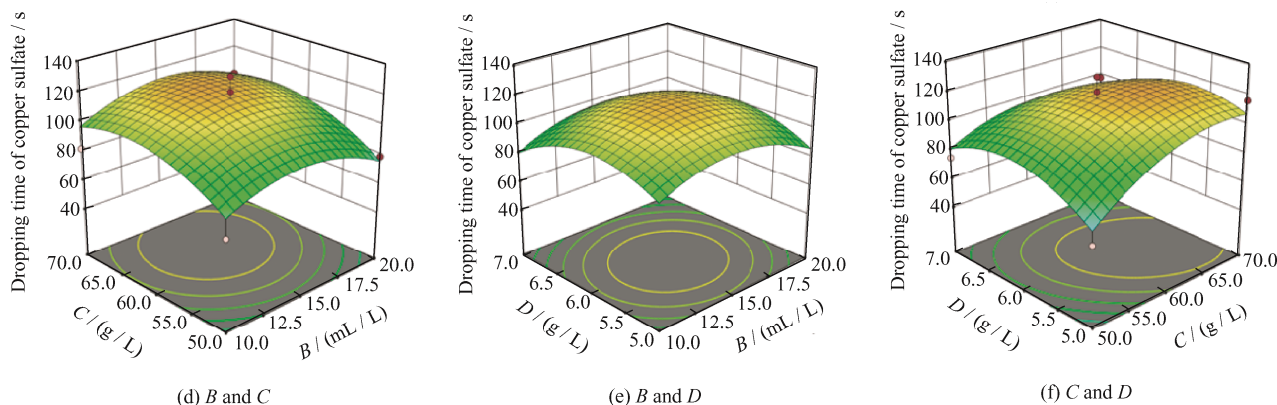


图9 硫酸铜点滴时间响应曲面

Fig. 9 Copper sulfate dropping time response surface

在实际试验中,制备响应面优化后促进剂浓度的磷化液进行磷化试验。在基础磷化液中加入 1.7 g/L BM₁, 11.7 mL/L 植酸, 52.4 g/L 硝酸锌, 5.9 g/L 的硝酸锰。所得磷化液在相同条件下做 3 次平行实验,得到的平均硫酸铜点滴时间为 101 s,与软件预测的 93 s 的结果偏差较小,该响应面模型合理。

3 结论

(1) 通过电化学极化曲线和电化学阻抗谱分析磷化膜的耐腐蚀性能,验证了添加促进剂后的磷化膜耐腐蚀性能具有较大提升,确定了磷化液中添加促进剂 BM₁、植酸和硝酸锰的最佳浓度。为以后新型磷化液配方的配制提供了参考。

(2) 通过响应面分析法对磷化配方进行优化,其最佳配方为:氧化锌 15 g/L、磷酸 100 g/L、复合钝化剂(BM₁)1.7 g/L、植酸 11.7 mL/L、硝酸锌 52.4 g/L、硝酸锰 5.9 g/L、OP-10 乳化剂适量。使用优化后最佳浓度磷化液处理试样,硫酸铜点滴时间为 101 s,远大于国标中 30 s 的要求。

(3) 相较于传统单一磷化功能的磷化液,所制备的新型磷化液能在磷化的能同时起到除锈、钝化的作用,适用于重工业污染区输电杆塔的快速、绿色修复。

参考文献

- [1] 周经中, 王晓芳, 陈云, 等. 输电杆塔用热镀锌钢在模拟东南沿海大气环境中的加速腐蚀试验方法研究[J]. 材料保护, 2021, 54(11): 57-62.
ZHOU Jingzhong, WANG Xiaofang, CHEN Yun, et al. Study on accelerated corrosion test method of hot-dip galvanized steel for transmission tower in simulated southeast coastal atmospheric environment[J]. Materials Protection, 2021, 54(11): 57-62. (in Chinese)
- [2] 周经中, 何学敏, 孙阔腾, 等. 强腐蚀地区输电线路腐蚀及监测防护的研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(4): 1-8.
ZHOU Jingzhong, HE Xuemin, SUN Kuoteng, et al. Research status of corrosion and monitoring protection of transmission line in serious corrosion area[J]. Corrosion and Protection, 2021, 42(4): 1-8. (in Chinese)
- [3] 李勇, 龙英凯, 姚强, 等. 电力输电杆塔用 Q235 钢聚硅氧烷复合涂层的大气腐蚀行为[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(6): 26-35.
LI Yong, LONG Yingkai, YAO Qiang, et al. Corrosion behavior of Q235 steel with polysiloxane composite coating in different environment[J]. Journal of Chongqing University, 2017, 40(6): 26-35. (in Chinese)
- [4] 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]. 中国表面工程, 2000, 13(4): 34-36.
ZENG Defang, LIU Zhiming, ZHUO Haihua. Preparation and application of environmental protecting type and one component phosphating solution at low temperature[J]. China Surface Engineering, 2000, 13(4): 34-36. (in Chinese)
- [5] 路品. 金属表面预处理的研究应用[D]. 保定: 河北大学, 2012.
LU Pin. The study of metal surfaces application[D]. Baoding: Hebei University, 2012. (in Chinese)
- [6] 胡秀英, 胡贵芳, 宋皖杰, 等. 钢铁表面常温超声磷化研究[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 234-238, 261.
HU Xiuying, HU Guifang, SONG Wanjie, et al. Ultrasound phosphating of steel surface at room temperature[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 234-238, 261. (in Chinese)

- [7] 邵红红, 陈婷婷, 祁昌洋, 等. 封闭处理对 316L 不锈钢超声场下磷化膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 63-69.
- SHAO Honghong, CHEN Tingting, QI Changyang, et al. Effects of sealing treatment on properties of phosphating film on 316L stainless steel under ultrasonic field[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 63-69. (in Chinese)
- [8] XIE Y H, CHEN M Z, XIE D L, et al. A fast, low temperature zinc phosphate coating on steel accelerated by graphene oxide[J]. Corrosion Science, 2017, 128(11): 1-8.
- [9] 姚杰, 朱焱, 曹雪蕊. 锰系薄膜磷化工艺的研究[J]. 材料保护, 2019, 52(10): 85-91, 162.
- YAO Jie, ZHU Yan, CAO Xuerui, et al. Study on phosphating process of manganese thin films[J]. Materials Protection, 2019, 52(10): 85-91, 162. (in Chinese)
- [10] 俞立. 锈蚀输电铁塔磷化及纳米改性防腐涂料的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2012.
- YU Li. Experimental study on phosphating solution and nano modified anticorrosive coatings of corroded transmission tower[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2012. (in Chinese)
- [11] 韦忠岳, 王少丹, 贾召喜, 等. 浅析低温前处理与中温前处理的对比[J]. 现代涂料与涂装, 2021, 24(5): 67-69.
- WEI Zhongyue, WANG Shaodan, JIA Zhaoxi, et al. Brief discussion on comparison between low-temperature pretreatment and medium-temperature pretreatment[J]. Modern Paint and Finishing, 2021, 24(5): 67-69. (in Chinese)
- [12] PHUONG N V, LEE K, CHANG D, et al. Zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloys: A review[J]. Metals and Materials International, 2013, 19(2): 273-281.
- [13] 张圣麟, 张晓麟. 清洗工艺对磷化膜膜重的影响[J]. 电镀与环保, 2002(6): 19-22.
- ZHANG Shenglin, ZHANG Xiaolin. Effects of cleaning process on the weight of phosphating film[J]. Electroplating and Pollution Control, 2002(6): 19-22. (in Chinese)
- [14] 陈颖敏, 俞立, 侯玉婧. 锈蚀输电铁塔涂装体系耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 433-436, 440.
- CHEN Yingmin, YU Li, HOU Yujing. Anti-corrosion painting of corroded transmission towers[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(5): 433-436, 440. (in Chinese)
- [15] 贺迅, 曾光明, 郭俊元, 等. 微生物絮凝剂与聚合氯化铝复配处理涂料废水的响应面优化[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2760-2764.
- HE Xun, ZENG Guangming, GUO Junyuan, et al. Application of response surface methodology to optimization of composite of bioflocculant and PAC in coating wastewater treatment[J]. China Environmental Science, 2014, 8(7): 2760-2764. (in Chinese)
- [16] 张丽娟, 孟昕娜. 正交设计和响应面设计在路用混凝土配合比优化中的应用与比较[J]. 石家庄铁道大学学报(自然科学版), 2021, 34(3): 119-126.
- ZHANG Lijuan, MENG Xinna. Application and comparison of orthogonal design and response surface design in mix proportion optimization of road concrete[J]. Journal of Shijiazhuang Tiedao University(Natural Science Edition), 2021, 34(3): 119-126. (in Chinese)
- [17] 周云. 钼酸钠和苯并三氮唑复配缓蚀剂对 Q235 碳钢的缓蚀作用[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- ZHOU Yun. Effects of sodium molybdate and BTA on corrosion inhibition of Q235 carbon steel. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016. (in Chinese)
- [18] 王浩, 陈国美, 倪自丰, 等. 1, 2, 4-三氮唑和苯并三氮唑对 316L 不锈钢化学机械抛光的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2021, 41(1): 83-88.
- WANG Hao, CHEN Guome, NI Zifeng, et al. Effect of 1,2,4-triazole and benzotriazole on chemical-mechanical polishing of 316L stainless steel[J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2021, 41(1): 83-88. (in Chinese)
- [19] 谢文州, 酆和生, 李志林, 等. 铜缓蚀剂苯并三氮唑缓蚀机理的研究进展[J]. 材料保护, 2013, 46(3): 45-48.
- XIE Wenzhou, LI Hesheng, LI Zhilin, et al. Research progress of inhibition mechanism of benzotriazole as corrosion inhibitor of copper[J]. Materials Protection, 2013, 46(3): 45-48. (in Chinese)
- [20] 王艳波. 高浓度氯离子介质中铝、铜合金的腐蚀与防护研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- WANG Yanbo. Study on corrosion and protection of Al and Cu alloy in environment with high-concentration of chlorine ion. Chongqing: Chongqing University, 2005.
- [21] 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, 68.
- WANG Guiping, XIAO Chengbo. Phosphating performance of environment-friendly multifunctional phosphating solution[J]. Materials Protection, 2011, 44(4): 58-60, 68. (in Chinese)
- [22] TETSUO F J, TOSHIKI K D, HARUO B B, et al. The effect of water quality on pitting corrosion of copper tube in hot soft water[J]. Corrosion Science, 1984, 24(10): 901-912.

- [23] 张洪生, 杨晓蕾, 陈熹. 植酸在金属防护中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002(4): 238-243.
- ZHANG Hongsheng, YANG Xiaolei, CHEN Xi, et al. Application of phytic acid in metal protection[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002(4): 238-243. (in Chinese)
- [24] CHEN X B, ZHOU X, ABBOTT T B, et al. Double-layered manganese phosphate conversion coating on magnesium alloy AZ91D: Insights into coating formation, growth and corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217(4): 147-155.
- [25] WANG C M, LIAU H C, TSAI W T. Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 102(4): 207-213.
- [26] GUO L, HUANG Q, ZHANG C, et al. Study on the formation of Mn-P coatings with significant corrosion resistance on Q235 carbon steels by adjusting the ratio of phosphorus to manganese[J]. Corrosion Science, 2021, 178(1): 108960.
- [27] 白丽娟, 张英龙, 刘青云, 等. 响应面法优化凝固型羊奶酸奶生产工艺[J]. 中国乳品工业, 2020, 48(1): 56-60.
- BAI Lijuan, ZHANG Yinglong, LIU Qingyun, et al. Optimized the production process of solidified goat's milk yogurt[J]. China Dairy Industry, 2020, 48(1): 56-60. (in Chinese)

作者简介: 石西尧, 男, 1996 年出生, 硕士。主要研究方向为金属腐蚀与防护。

E-mail: 805918115@qq.com

朱志平(通信作者), 男, 1963 年出生, 博士, 教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为电力(热力)设备腐蚀与防护及锅炉水处理技术等。

E-mail: zzp2618389@163.com