

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.05.007

中温锌钙系磷化工艺在 Q345 钢防腐蚀中的应用

于海青*, 丁春燕

(烟台工程职业技术学院, 山东 烟台 264006)

摘要: 选取 Q345 钢为基体进行中温锌钙系磷化处理, 在磷化液温度分别为 50、55、60、65 和 70 °C 的条件下制备了 5 种锌钙系磷化膜。采用浸泡实验和电化学腐蚀实验, 对 5 种磷化膜的耐蚀性进行评价, 并与 Q345 钢的耐蚀性进行了比较。结果表明, 在中性氯化钠溶液中, 相比 Q345 钢, 磷化膜的腐蚀程度较轻, 磷化膜的腐蚀电位发生正移, 腐蚀电流密度降低; 温度对磷化膜的耐蚀性有不同程度的影响, 随着温度从 50 °C 升高到 70 °C, 磷化膜的腐蚀电位先正移后负移, 腐蚀电流密度先降低后升高; 当温度为 65 °C 时制备的磷化膜具有相对优异的耐蚀性。

关键词: Q345 钢防腐蚀; 中温锌钙系磷化工艺; 锌钙系磷化膜; 浸泡实验; 电化学腐蚀实验

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Application of Medium Temperature Zn-Ca Phosphating Process in Corrosion Protection of Q345 Steel

YU Haiqing*, DING Chunyan

(Yantai Engineering & Technology College, Yantai 264006, China)

Abstract: Five different types of Zn-Ca phosphating films were prepared on Q345 steel at the temperature of 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C and 70 °C, respectively. The immersion test and electrochemical corrosion test were carried out to evaluate the corrosion resistance of these phosphating films, and the corrosion resistance of these phosphating films was compared with that of Q345 steel. The results showed that in neutral sodium chloride solution, the corrosion degree of phosphating films was lighter than that of Q345 steel. Compared with Q345 steel, the corrosion potential of phosphating films was positively shifted and the corrosion current density was decreased. The corrosion resistance of phosphating films was affected by the temperature. As the temperature was increased from 50 °C to 70 °C, the corrosion potential of phosphating films first shifted positive and then negative, while the corrosion current density first decreased and then increased. The phosphating films prepared at 65 °C exhibited relatively excellent corrosion resistance.

Keywords: corrosion protection of Q345 steel; medium temperature Zn-Ca phosphating process; Zn-Ca phosphating film; immersion test; electrochemical corrosion test

收稿日期: 2019-12-06

修回日期: 2020-03-10

通信作者: 于海青, email: yu_250000yt@sina.com

基金项目: 2017 年山东省高等学校科研发展计划一般项目(J17KB008)

钢铁材料腐蚀生锈不可避免,为了提高钢铁材料的使用性能及寿命,需要进行防腐蚀处理^[1]。磷化是一种在金属表面发生化学反应进而形成磷酸盐化学转化膜(简称磷化膜)的过程,目前,磷化工艺在钢铁材料防腐蚀中应用广泛^[2]。锌钙系磷化工艺是在含有钙离子的磷酸盐溶液中制备锌钙系磷化膜,目前常用的有常温锌钙系磷化工艺^[3]和中温锌钙系磷化工艺^[4]。常温锌钙系磷化工艺虽然能耗低、操作简单,但成膜速度慢且磷化膜的致密性不太理想。中温锌钙系磷化工艺的能耗较高,这是其固有的缺点,但优点是成膜速度快,磷化膜结构致密。在研究领域,中温锌钙系磷化工艺受到更多关注。

Q345 钢是一种具有优良力学性能的低合金结构钢^[5],适用于制造钢结构桥梁、特种设备和压力容器等。和其他钢铁材料一样,Q345 钢也存在易腐蚀生锈的问题。因此,对 Q345 钢进行防腐蚀处理至关重要。目前对 Q345 钢进行磷化处理的研究报道很少,本文选取 Q345 钢为基体进行中温锌钙系磷化处理,以期为中温锌钙系磷化工艺在 Q345 钢防腐蚀中的应用提供实验依据。

1 实 验

1.1 实验材料

Q345 钢的化学成分见表 1,试片尺寸为 35 mm×15 mm×1.5 mm。

表 1 Q345 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Q345 steel

元素	C	Mn	Si	P	S	Ni	V	Ti	Cr	Cu	Mo	Fe
含量/(wt.%)	0.18	1.70	0.50	0.03	0.025	0.50	0.15	0.20	0.30	0.30	0.10	bal.

1.2 实验设备

中温锌钙系磷化工艺使用的实验设备见表 2。

表 2 实验设备
Tab.2 Experimental equipment

名称	型号	功能
恒温水浴锅	HH-1	磷化液加热及温控
恒温干燥箱	101-1BS	样品干燥
磁力搅拌器	JB-2A	配制磷化液
表面粗糙度仪	SJ-210	磷化膜粗糙度测量
扫描电镜	MARLIN Compact	磷化膜形貌表征
电化学工作站	PARSTAT 2273	磷化膜耐蚀性测试

1.3 实验方法

1.3.1 Q345 钢试片预处理

依次用 800 目、1200 目、2000 目砂纸逐级打磨试片,去除表面疏松层。接着采用化学法除油,将试片浸在由氢氧化钠、碳酸钠和磷酸钠组成的碱性溶液中 30 min。彻底除油后,将试片浸在稀盐酸溶液中酸洗 1 min,再经过清洗、干燥处理。

1.3.2 锌钙系磷化膜的制备

磷化液组成见表 3。将预处理后的 Q345 钢试片用不锈钢弯钩悬挂,浸入预热的磷化液中,保持 25 min 后取出试片。磷化液温度分别控制在 50、55、60、65 和 70 ℃,在不同温度下制备锌钙系磷化

膜,以便于比较。

表 3 磷化液组成

Tab.3 Composition of phosphating solution

成分	浓度/(g·L ⁻¹)
硝酸钙	15~25
氧化锌	10~15
磷酸	7~10
硫酸亚铁	3~5
添加剂 A	0.1~0.2
添加剂 B	0.05

1.4 测试方法

采用便携式涂层测厚仪无损测量磷化膜的厚度,精确到 0.1 μm。为比较 Q345 钢和锌锰系磷化膜试片的耐蚀性,在实验室条件下进行浸泡实验和电化学腐蚀实验。

1.4.1 浸泡实验

将 Q345 钢和不同温度下制备的磷化膜试片浸在 3.5 wt.%的中性氯化钠溶液中,试片沿着烧杯壁圆周方向间隔一定距离放置,互不干扰。封装后试片的裸露面积均为 28 mm×10 mm,氯化钠溶液温度为 25 ℃,浸泡时间为 96 h。浸泡实验结束后,取出 Q345 钢和不同温度下制备的磷化膜试片。采用便携式粗糙度仪测量试片的表面粗糙度,并在清理腐

蚀产物后,对每种试片的腐蚀形貌进行观察。

1.4.2 电化学腐蚀实验

采用电化学工作站,在 3.5 wt.% 的中性氯化钠溶液中分别对 Q345 钢和不同温度下制备的磷化膜试片进行电化学腐蚀实验,测量极化曲线。封装后试片的裸露面积均为 10 mm×10 mm,采用动电位扫描,扫描范围为-250~250 mV。

2 结果与分析

2.1 浸泡实验结果分析

浸泡实验前后,Q345 钢的形貌如图 1(a)和图 1(b)所示。浸泡实验前后,不同温度下制备的磷化

膜形貌如图 1(c)~图 1(h)所示。

通过形貌的对比可知,Q345 钢发生了全面腐蚀,腐蚀区域几乎遍及表面,这导致试片整体变薄。浸泡后 Q345 钢表面非常粗糙,存在大面积凹陷并形成了很深的蚀坑,蚀坑边缘处有明显的裂纹。与 Q345 钢相比,不同温度下制备的磷化膜腐蚀程度较轻,浸泡前后形貌未发生特别明显的变化,但从浸泡后的形貌可观察到局部裂纹,如图 1(d)和图 1(f)所示。其原因可能是磷化膜中预先存在细微的缝隙,此处成为氯化钠溶液浸蚀的通道,随着氯化钠溶液不断渗入,被腐蚀的细微缝隙逐渐扩展并连通形成了裂纹。

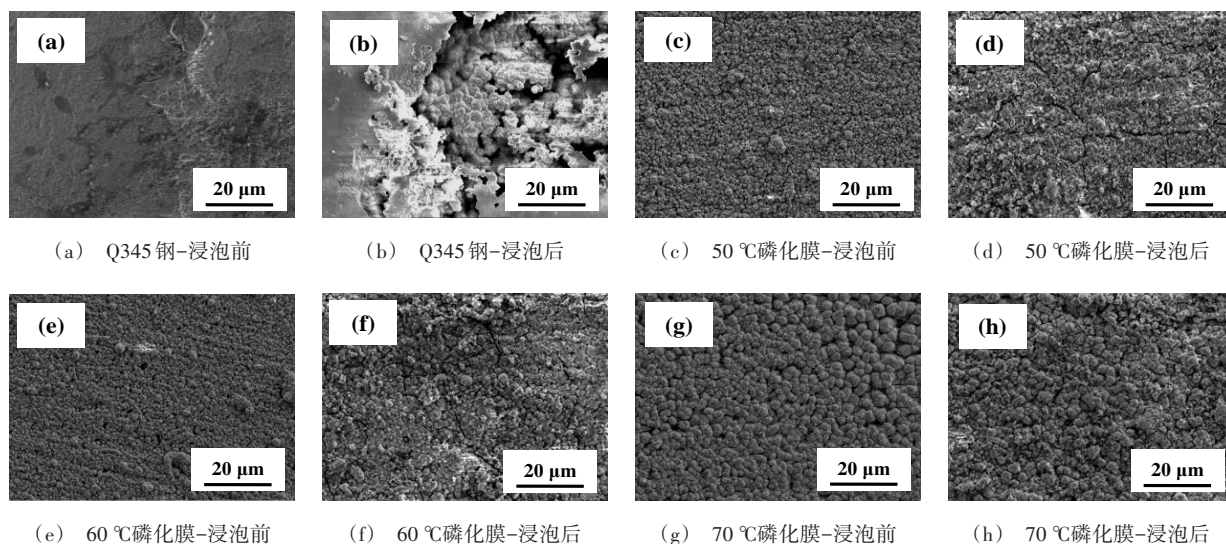


图1 浸泡实验前后 Q345 钢和磷化膜的形貌

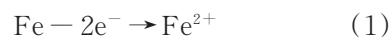
Fig.1 Morphology of Q345 steel and phosphating films before and after immersion test

浸泡实验前后,Q345 钢和不同温度下制备的磷化膜的表面粗糙度测量结果见表 4 所示。

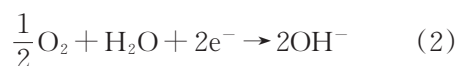
浸泡后 Q345 钢和不同温度下制备的磷化膜的表面粗糙度都有所增大,说明这几种试片在氯化钠

溶液中都发生了腐蚀,导致表面平整度变差。分析认为,Q345 钢和磷化膜浸在氯化钠溶液中表面都覆盖了完整的水膜,使电化学腐蚀过程得以进行,腐蚀程度不同导致浸泡前后试片的表面粗糙度存在一定差异。Q345 钢的阳极和阴极反应如下:

阳极反应:



阴极反应:



在有水参与的情况下, Fe^{2+} 会进一步的氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,反应如下:

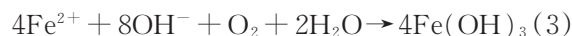


表4 表面粗糙度测量结果

Tab.4 Surface roughness measurement results

材料		表面粗糙度/ μm	
		浸泡前	浸泡后
Q345 钢		0.225	0.304
磷化膜	50 °C	0.241	0.272
	60 °C	0.236	0.258
	70 °C	0.250	0.281

另外,溶液中的氯离子对Q345钢表面也有较强的破坏作用,会引起局部腐蚀。随着腐蚀面积扩大,逐渐演变成全面腐蚀。

已有研究表明,磷化膜的耐蚀性与其形貌结构和厚度等因素都有一定关系。本文在50、55、60、65和70℃下制备的磷化膜,厚度分别为16.2、17.4、18.1、18.7和18.3 μm,没有很大的差别。因此,可以忽略厚度对磷化膜耐蚀性的影响,认为磷化膜的耐蚀性主要取决于其形貌结构。组织致密的磷化膜作为一种难溶的非金属膜层^[6],能在Q345钢与溶液之间形成一道物理屏障,有效阻挡水膜和氯离子,从而减轻氯化钠溶液对Q345钢的腐蚀。

2.2 电化学腐蚀实验结果分析

不同温度下制备的磷化膜在3.5 wt.%氯化钠溶液中的极化曲线如图2所示。

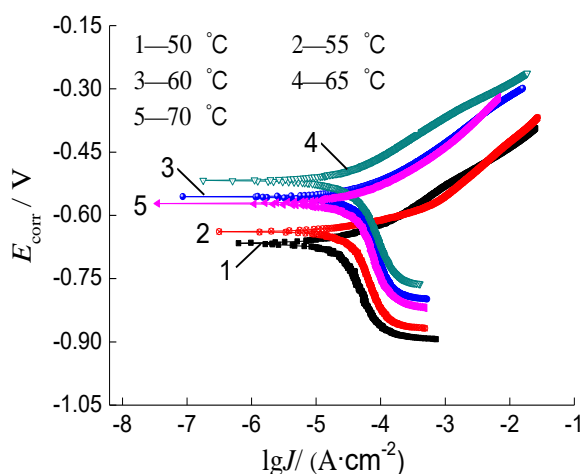


图2 不同温度下制备的磷化膜在3.5 wt.%氯化钠溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curve of the phosphating films prepared at different temperature in 3.5 wt.% NaCl solution

Q345钢的腐蚀电位为-0.763 V,腐蚀电流密度为 $8.74 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。图2显示不同温度下制备的磷化膜的腐蚀电位较Q345钢的腐蚀电位都发生正移,正移幅度有一定差异。说明磷化膜在3.5 wt.%氯化钠溶液中的耐蚀性要好于Q345钢。腐蚀电位正移的幅度有差异说明温度对磷化膜的耐蚀性有不同程度的影响。为进一步研究温度对磷化膜耐蚀性的影响,采用塔菲尔曲线外延法对极化曲线进行拟合,得到的腐蚀电位和腐蚀电流密度如图3和图4所示。

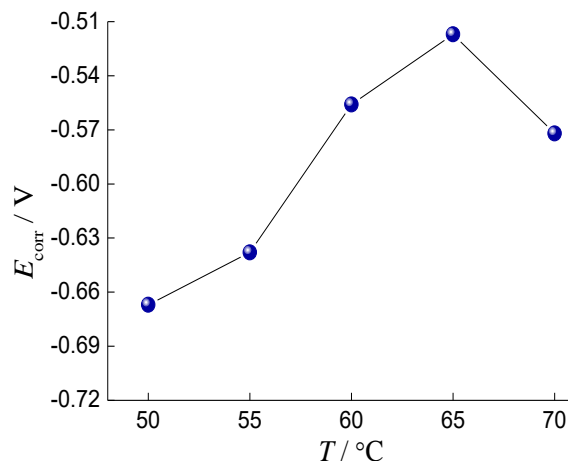


图3 极化曲线拟合得到的腐蚀电位

Fig.3 Corrosion potential obtained by fitting the polarization curve

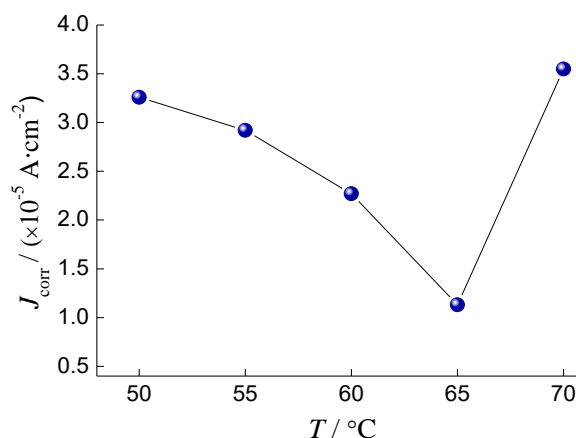


图4 极化曲线拟合得到的腐蚀电流密度

Fig.4 Corrosion current density obtained by fitting the polarization curve

图3显示随着温度从50℃升高到65℃,磷化膜的腐蚀电位明显正移,从-0.670 V正移到-0.517 V。说明磷化膜的腐蚀倾向减弱,这是由于在一定范围内温度升高使成膜速度加快,晶核数量增多,有利于形成较厚且组织较为致密的磷化膜^[7],从而表现出良好的耐蚀性。但随着温度从65℃继续升高至70℃,磷化膜的腐蚀电位发生负移,从-0.517 V负移到-0.570 V。这说明磷化膜的腐蚀倾向加剧,可能是温度过高使磷化液中部分成分发生分解,杂质增多,杂质参与了磷化过程导致磷化膜的致密性变差,从而降低了耐蚀性。

图4显示随着温度从50℃升高到65℃,磷化

膜的腐蚀电流密度明显降低,但随着温度从 65 ℃ 继续升高至 70 ℃,磷化膜的腐蚀电流密度转而升高。当温度为 65 ℃ 时,磷化膜的腐蚀电流密度最低,约为 1.13×10^{-5} A/cm²,说明该温度下制备的磷化膜具有相对优异的耐蚀性。

3 结 论

(1)在中性氯化钠溶液中,磷化膜的耐蚀性优于 Q345 钢。与 Q345 钢相比,磷化膜的腐蚀程度较轻,腐蚀电位发生正移,腐蚀电流密度降低。当温度为 65 ℃ 时制备的磷化膜具有相对优异的耐蚀性。

(2)温度对磷化膜的耐蚀性有不同程度的影响,随着温度从 50 ℃ 升高到 65 ℃,磷化膜的腐蚀电位明显正移,腐蚀电流密度明显降低,腐蚀倾向减弱;但随着温度从 65 ℃ 继续升高到 70 ℃,磷化膜的腐蚀电位发生负移,腐蚀电流密度转而升高,腐蚀倾向加剧。

参考文献

- [1] 关永保. 钢铁基体防腐蚀施工前的表面处理[J]. 全面腐蚀控制, 2016(9): 90-91.
Guan Y B. Surface treatment of steel matrix before anti-corrosion construction[J]. Total Corrosion Control, 2016 (9): 90-91 (in Chinese).
- [2] 苗彦民, 李晓民. 锰系磷化在表面防锈工艺中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2017(7): 58-60.
Miao Y M, Li X M. Application of manganese-based phosphating in surface anti-rust process [J]. Modern Paint and Finishing, 2017(7): 58-60 (in Chinese).
- [3] 王世娟, 胡瑾, 杨晓东. 常温清洁锌钙系磷化液的研制[J]. 实验室研究与探索, 2012, 31(5): 63-65.
Wang S J, Hu J, Yang X D. Manufacturer of cleaning Zn-Ca phosphating solution at room temperature[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2012, 31(5): 63-65 (in Chinese).
- [4] 黄琳, 刘法彬. 中温锌钙系磷化工艺[J]. 全面腐蚀控制, 2007, 21(2): 19-21.
Huang L, Liu F B. Study on calcium-zinc phosphating solution in middle temperature [J]. Total Corrosion Control, 2007, 21(2): 19-21 (in Chinese).
- [5] 朱顺敏, 郑卫刚. Q345 钢激光熔覆镍基 WC 合金组织与耐磨性研究[J]. 表面工程资讯, 2014(3): 8-9.
Zhu S M, Zheng W G. Microstructure and wear resistance of nickel-based WC alloy coated by laser cladding of Q345 steel[J]. Surface Engineering Information, 2014 (3): 8-9 (in Chinese).
- [6] 陈阳, 郝建军, 郭雪. 镁合金磷化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2015, 35(4): 49-51.
Chen Y, Hao J J, Guo X. Study on phosphating process of magnesium alloy [J]. Electroplating & Pollution Control, 2015, 35(4): 49-51 (in Chinese).
- [7] 王桂香, 王洋洋, 吴舜. 镁锂合金表面锌锰磷化膜的制备与性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(7): 1764-1768.
Wang G X, Wang Y Y, Wu S. Preparation and characterization of Zn-Mn phosphate conversion coatings on Mg-Li alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(7): 1764-1768 (in Chinese).