

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.003

SiO₂颗粒分散液浓度对建筑结构钢锌系复合磷化膜耐蚀性的影响

张翔^{1*}, 李秋艺²

(1. 重庆工商职业学院, 重庆 400052; 2. 福州外语外贸学院, 福建 福州 350202)

摘要: 通过硫酸铜点滴实验、静态浸泡实验以及电化学阻抗谱测试,以变色时间、电荷转移电阻、低频阻抗模值等作为指标,研究了SiO₂颗粒分散液浓度对锌系复合磷化膜耐蚀性的影响。结果表明:SiO₂颗粒分散液浓度对磷化膜的耐蚀性有较显著的影响,随着SiO₂颗粒分散液浓度从10 mL/L增加到60 mL/L,磷化膜变色时间从116 s逐渐延长到170 s,电荷转移电阻从1.170 kΩ·cm²逐渐增大到4.580 kΩ·cm²,低频阻抗模值从0.635 kΩ·cm²逐渐增大到3.845 kΩ·cm²,说明磷化膜的耐蚀性有较大幅度提高。随着SiO₂颗粒分散液浓度从60 mL/L继续增加到80 mL/L,磷化膜变色时间、电荷转移电阻和低频阻抗模值都变化不大,其耐蚀性未进一步提高。但SiO₂颗粒分散液浓度超过80 mL/L后,磷化膜的耐蚀性明显变差。

关键词: 耐蚀性; 锌系复合磷化膜; 建筑结构钢; SiO₂颗粒分散液浓度

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Effect of Concentration of SiO₂ Particles Dispersion Solution on Corrosion Resistance of Zinc Composite Phosphating Film on Surface of Building Structural Steel

ZHANG Xiang¹, LI Qiuyi²

(1. Chongqing Technology and Business Institute, Chongqing 400052, China; 2. Fuzhou University of International Studies and Trade, Fuzhou 350202, China)

Abstract: The influence of the concentration of SiO₂ particles dispersion solution on the corrosion resistance of zinc composite phosphating film was studied by copper sulfate dropping experiment, static immersion experiment and electrochemical impedance spectroscopy test taking the color changing time, charge transfer resistance and low-frequency impedance modulus as indicators. The results showed that the concentration of SiO₂ particles dispersion solution has a significant influence on the corrosion resistance of phosphating film. With the concentration of SiO₂ particles dispersion solution increased from 10 mL/L to 60 mL/L, the color-changing time extended gradually from 116 s to 170 s, the charge transfer resistance increased gradually from 1.170 kΩ·cm² to 4.580 kΩ·cm², and the low-frequency impedance modulus increased gradually from 0.635 kΩ·cm² to 3.845 kΩ·cm², indicating that the corrosion resis-

收稿日期: 2020-06-28

修回日期: 2020-07-31

作者简介: 张翔(1978—), 硕士, 讲师, E-mail: teacher_zhang20@126.com

收稿日期: 重庆工商职业学院科学研究项目基金资助(NDYB2019-11)

tance of phosphating film has been improved greatly. With the concentration of SiO_2 particles dispersion solution increased from 60 mL/L further to 80 mL/L, the corrosion resistance of phosphating film was not further improved because of the color changing time, charge transfer resistance and low-frequency impedance modulus has not changed much. However, when the concentration of SiO_2 particles dispersion solution was above 80 mL/L, the corrosion resistance of phosphating film was obviously weakened.

Keywords: corrosion resistance; zinc composite phosphating film; building structural steel; concentration of SiO_2 particles dispersion solution

随着钢结构在建筑业中的应用越来越广泛,建筑结构钢的防腐蚀问题受到更多的关注。磷化是钢材防腐蚀常用的方法之一,锌系磷化膜目前被广泛应用^[1],也适用于建筑结构钢防腐蚀。笔者所在的课题组曾研究了锌系磷化膜对建筑结构用16Mn钢耐蚀性的影响,研究发现锌系磷化膜具有较好的耐蚀性,可以在一定程度上减缓16Mn钢的腐蚀。为进一步提高锌系磷化膜的耐蚀性,笔者所在的课题组还通过在磷化液中添加不溶性固体颗粒制备出锌系复合磷化膜,研究发现锌系复合磷化膜使16Mn钢能更好的满足防腐蚀要求。

锌系复合磷化膜制备过程中涉及到一些工艺条件,如磷化液温度、磷化时间、磷化液搅拌速率、磷化液中颗粒浓度等^[2]。这些工艺条件可能对锌系复合磷化膜的耐蚀性造成很大影响,因此,很有必要研究工艺条件对锌系复合磷化膜耐蚀性的影响,从而为具有更好耐蚀性的锌系复合磷化膜制备提供借鉴。鉴于目前这方面的报道还较少,笔者采用单因素变量法研究了 SiO_2 颗粒分散液浓度对建筑结构钢表面锌系复合磷化膜耐蚀性的影响。

1 实验部分

1.1 锌系复合磷化膜制备

以16Mn钢为基体,采用浸渍磷化工艺制备锌系复合磷化膜,工艺如下:基体抛光→碱液除油→无水乙醇清洗→去离子水清洗→稀盐酸浸蚀→去离子水清洗→磷化→去离子水清洗→热风吹干。

锌系磷化液的成分见表1,在不断搅拌条件下加入 SiO_2 颗粒分散液(SiO_2 颗粒粒径为40 nm),控制磷化液中分散液浓度分别为10 mL/L、25 mL/L、40 mL/L、60 mL/L、80 mL/L、100 mL/L。为保证 SiO_2 颗粒在磷化液中较均匀分散,从而制备出符合预期的磷化膜,需在持续搅拌磷化液2 h后再将经过处

理的16Mn钢浸入其中。

表1 锌系磷化液组成

Tab.1 Zina phosphating solution composition

成分	浓度
$\text{ZnO}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	6~8
$\text{H}_3\text{PO}_4/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	12~15
$\text{HNO}_3/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	5~8
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1~2
$\text{NaNO}_2/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.5~0.8

1.2 磷化膜耐蚀性测试

1.2.1 硫酸铜点滴实验

按GB/T 6807-2001配制硫酸铜点滴实验用的溶液,成分为: $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 41 g/L、NaCl 35 g/L、HCl 0.1 mol/L,对磷化膜表面清洁处理后,滴一滴溶液,启动秒表记录该液滴变色时间。

1.2.2 电化学阻抗谱测试

将磷化膜浸泡在3.5% NaCl溶液中,采用恒电位仪进行电化学阻抗谱测试,标准三电极体系如下:封装好的磷化膜作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片作为辅助电极。测试过程中溶液温度保持在 $25\pm 1^\circ\text{C}$,以幅值为5 mV的交流正弦信号作为激励信号,扫描频率从 $10^5\sim 10^2$ Hz。

1.2.3 静态浸泡实验

按GB/T 6807-2001配制3 g/L的NaCl溶液作为静态浸泡实验溶液,溶液温度保持在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$,浸泡48 h。实验试样清洗吹干后采用目测类比法对磷化膜腐蚀情况进行评价,同时采用EVO18型扫描电子显微镜对磷化膜腐蚀形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 分散液浓度对磷化膜变色时间的影响

SiO_2 颗粒分散液浓度为10~100 mL/L时磷化膜的变色时间如图1所示。可以看出,分散液浓度从

10 mL/L 增加到 60 mL/L, 变色时间从 116 s 逐渐延长到 170 s。分散液浓度从 60 mL/L 继续增加到 80 mL/L, 变色时间基本稳定。当分散液浓度超过 80 mL/L 后, 变色时间明显变短。

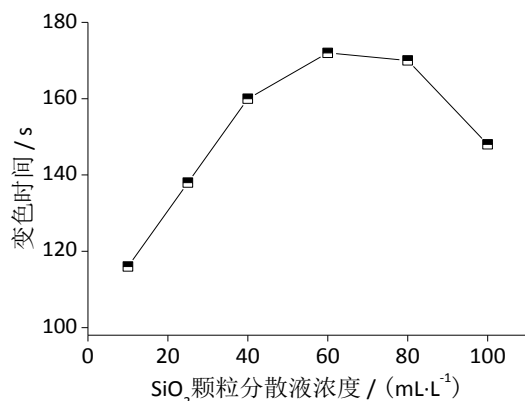


图1 SiO₂颗粒分散液浓度与磷化膜变色时间的关系

Fig.1 Relationship between the concentration of SiO₂ particles dispersion solution and the discoloration time of phosphating film

通常将变色时间作为评价磷化膜耐蚀性的重要指标, 变色时间越长, 意味着磷化膜的致密度越高, 其耐蚀性也较好^[3-4]。随着 SiO₂ 颗粒分散液浓度增大, 进入磷化膜的纳米颗粒量增大并趋于饱和。而随着 SiO₂ 颗粒分散液浓度继续增加, 可能是因为磷化液过于黏稠影响了磷化成膜, 使 SiO₂ 颗粒进入磷化膜中较困难^[5], 导致磷化膜的致密度降低。

2.2 分散液浓度对磷化膜电化学阻抗特性的影响

SiO₂ 颗粒分散液浓度为 10~100 mL/L 时磷化膜的电化学阻抗谱如图 2 所示。可以看出, 随着 SiO₂ 颗粒分散液浓度从 10 mL/L 增加到 60 mL/L, 容抗弧半径逐渐增大。一般认为容抗弧半径越大, 磷化膜的耐蚀性越好^[7], 因此, 该范围内磷化膜的耐蚀性随着 SiO₂ 颗粒分散液浓度的增加明显提高。随着 SiO₂ 颗粒分散液浓度从 60 mL/L 继续增加到 80 mL/L, 容抗弧半径相差不大, 可以认为磷化膜的耐蚀性未进一步提高。但 SiO₂ 颗粒分散液浓度超过 80 mL/L 后, 容抗弧半径明显减小, 说明磷化膜的耐蚀性开始变差。

图 3 所示为磷化膜在 NaCl 溶液中的阻抗谱的等效电路。等效电路由 R_{sol} 、 R_p 、 CPE_p 、 CPE_{dl} 、 R_{ct} 组成。其中, R_{sol} 为 NaCl 溶液电阻, 即 NaCl 溶液对磷化膜发生电荷转移所产生的电阻; R_p 、 CPE_p 分别为磷

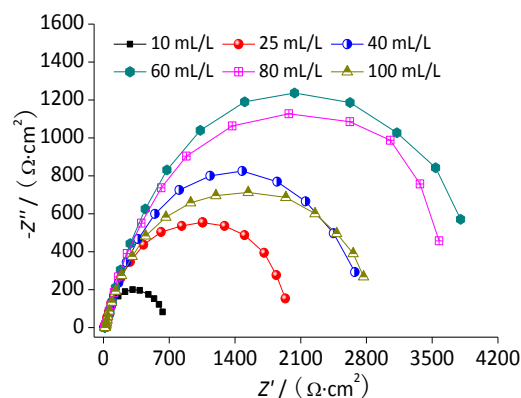


图2 SiO₂颗粒分散液浓度为 10~100 mL/L 时磷化膜的电化学阻抗谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectrum of phosphating film when the concentration of SiO₂ particles dispersion solution was 10~100 mL/L

化膜引起的电阻和电容; CPE_{dl} 、 R_{ct} 分别为 NaCl 溶液和磷化膜界面的双电层电容以及磷化膜表面发生电极反应的转移电阻^[6]。

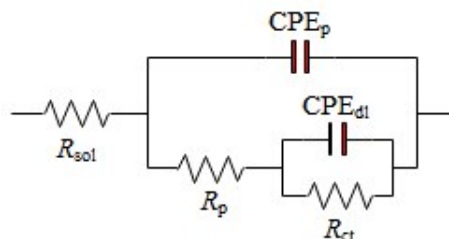


图3 磷化膜在 NaCl 溶液中的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit of phosphating film in NaCl solution

表 2 为等效电路中电荷转移电阻 R_{ct} 的拟合结果。 R_{ct} 可以表征基体与磷化膜界面发生电荷转移的难易程度, 其数值越大意味着基体与磷化膜界面发生电荷转移越困难^[8]。由表 2 可知, 随着 SiO₂ 颗粒分散液浓度从 10 mL/L 增加到 60 mL/L, 电荷转移电阻从 1.170 kΩ·cm² 逐渐增大到 4.580 kΩ·cm², 意味着基体与磷化膜界面发生电荷转移的难度呈增加的趋势, 说明磷化膜能有效降低基体的腐蚀速率, 从而较大幅度提高基体的耐蚀性。随着 SiO₂ 颗粒分散液浓度从 60 mL/L 继续增加到 80 mL/L, 电荷转移电阻变化不大, 可以认为磷化膜的耐蚀性未进一步提高。但 SiO₂ 颗粒分散液浓度超过 80 mL/L 后, 电荷转移电阻减小到 2.682 kΩ·cm², 说明磷化膜的耐蚀性明显变差。

表 2 电化学阻抗谱拟合结果
Tab.2 Electrochemical impedance spectroscopy fitting results

浓度/(mL·L ⁻¹)	电荷转移电阻/(kΩ·cm ²)
10	1.170
25	1.619
40	3.015
60	4.580
80	4.377
100	2.682

SiO₂颗粒分散液浓度为 10~100 mL/L 时磷化膜的低频阻抗模值如图 4 所示。低频阻抗模值可以表征磷化膜的耐蚀性^[9-10],一般认为低频阻抗模值越大,磷化膜的耐蚀性越好。由图 4 可知,随着 SiO₂颗粒分散液浓度从 10 mL/L 增加到 60 mL/L,低频阻抗模值从 0.635 kΩ·cm² 逐渐增大到 3.845 kΩ·cm²,说明磷化膜的耐蚀性有较大幅度提高。随着 SiO₂颗粒分散液浓度从 60 mL/L 继续增加到 80 mL/L,低频阻抗模值变化不大,说明磷化膜的耐蚀性未进一步提高。但 SiO₂颗粒分散液浓度超过 80 mL/L 后,低频阻抗模值明显减小,说明磷化膜的耐蚀性明显变差。

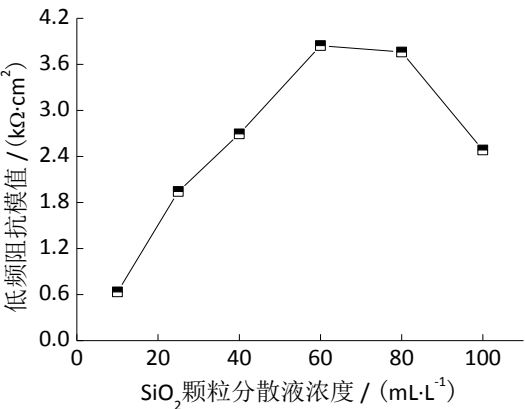


图 4 SiO₂颗粒分散液浓度为 10~100 mL/L 时磷化膜的低频阻抗模值

Fig.4 Low frequency impedance modulus of phosphating film when the concentration of SiO₂ particles dispersion solution was 10~100 mL/L

通过进一步比较容抗弧半径、电荷转移电阻和低频阻抗模值,可判断出 SiO₂颗粒分散液浓度对磷化膜的耐蚀性有较显著的影响。

2.3 分散液浓度对磷化膜腐蚀情况的影响

表 3 为 SiO₂颗粒分散液浓度为 10~100 mL/L 时磷化膜的腐蚀情况。由表 3 可知,随着 SiO₂颗粒分散液浓度从 10 mL/L 增加到 60 mL/L,磷化膜的腐蚀程度明显减轻。具体来说,当 SiO₂颗粒分散液浓度为 10 mL/L 时,磷化膜的暴露面出现了严重的局部腐蚀,被破坏程度最重。而当 SiO₂颗粒分散液浓度为 60 mL/L 时,磷化膜的暴露面被破坏程度最轻。随着 SiO₂颗粒分散液浓度从 60 mL/L 继续增加到 80 mL/L,磷化膜的腐蚀程度未发生明显变化。但 SiO₂颗粒分散液浓度超过 80 mL/L 后,磷化膜的腐蚀程度加重。例如,当 SiO₂颗粒分散液浓度为 100 mL/L 时,磷化膜的暴露面被腐蚀程度加重,局部伴有较深蚀坑和微细裂纹。

表 3 SiO₂颗粒分散液浓度为 10~100 mL/L 时磷化膜的腐蚀情况

Tab.3 Corrosion status of phosphating film when the concentration of SiO₂ particles dispersion solution was 10~100 mL/L

浓度/(mL·L ⁻¹)	磷化膜腐蚀情况
10	暴露面被破坏程度最重,局部伴有较深裂纹,腐蚀产物覆盖面积最大
25	暴露面出现了较严重腐蚀,腐蚀产物覆盖面积较大,局部伴有较深蚀坑和微细裂纹
40	暴露面出现了轻度腐蚀,局部伴有较深蚀坑
60	暴露面被破坏程度最轻,蚀坑较浅,腐蚀产物覆盖面积最小
80	暴露面被破坏程度较轻,蚀坑较浅
100	暴露面出现了轻度腐蚀,局部伴有较深蚀坑和微细裂纹

以分散液浓度分别为 10 mL/L、60 mL/L 和 100 mL/L 的三种不同磷化膜为例,它们的腐蚀形貌如图 5 所示。通过比较三种不同磷化膜的腐蚀形貌,进一步证实了 SiO₂颗粒分散液浓度对磷化膜的耐蚀性有较显著的影响,并且当 SiO₂颗粒分散液浓度为 60 mL/L 时,磷化膜的耐蚀性最佳。

3 结 论

(1) SiO₂颗粒分散液浓度对磷化膜的耐蚀性有

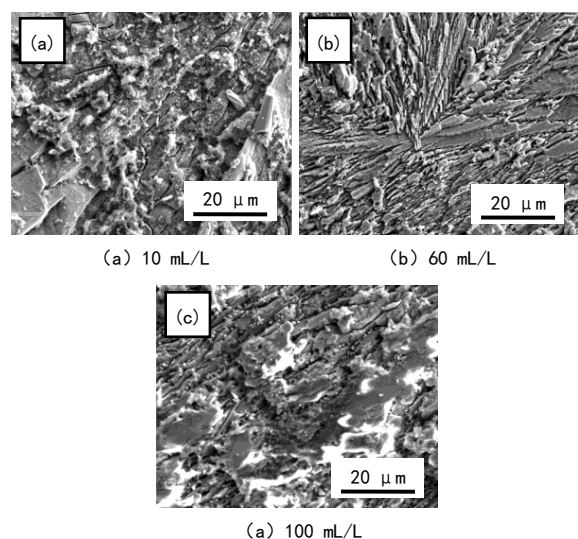


图5 不同 SiO_2 颗粒分散液浓度磷化膜的腐蚀形貌
Fig.5 Corrosion morphology of three different phosphating film

较显著的影响,浓度过低或过高都不利于提高磷化膜的耐蚀性。当分散液浓度为60~80 mL/L时,磷化膜变色时间最长,容抗弧半径最大,电荷转移电阻和低频阻抗模值也都最大,表现出优良的耐蚀性。

(2)随着 SiO_2 颗粒分散液浓度从10 mL/L增加到60 mL/L,磷化膜的腐蚀程度明显减轻,耐蚀性有较大幅度提高。随着 SiO_2 颗粒分散液浓度从60 mL/L继续增加到80 mL/L,磷化膜的腐蚀程度未发生明显变化,其耐蚀性未进一步提高。但当 SiO_2 颗粒分散液浓度超过80 mL/L后,磷化膜的腐蚀程度加重,耐蚀性明显变差。

参考文献

- [1] 娄贵. AZ91D镁合金表面锌系磷化膜的制备及其耐蚀性研究[D]. 济南:济南大学,2019.
- [2] 牛丽媛. 镁合金锌系复合磷化膜成膜机理、微观结构及性能的研究[D]. 长春:吉林大学,2006.
- [3] Lin B L, Xu Y Y, Tian B. Effect of phosphating technologies on corrosion resistance of phosphate coatings on 6063 aluminum alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011(399-401): 2079-2082.
- [4] 冯明海,耿晓菊,胡地荣,等. 高温锰系磷化膜耐蚀性能测试方法研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版),2011,24(3):377-379.

Feng M H, Geng X J, Hu D R, et al. Comparison of the testing method of anticorrosion property of phosphate coatings[J]. Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition), 2011, 24(3): 377-379(in Chinese).

- [5] Kilic F, Gul H, Aslan S, et al. Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013(419): 53-60.
- [6] 周秉涛,王友彬,黄秋雨,等. 水热预处理对铝合金表面 ZnAl-LDHs 涂层防腐性能的影响[J]. 表面技术, 2020,49(4):315-322.
Zhou B T, Wang Y B, Huang Q Y, et al. Effect of hydrothermal pre-treatment on anti-corrosion properties of ZnAl-LDHs prepared on the surface of aluminium alloys [J]. Surface Technology, 2020, 49 (4) : 315-322 (in Chinese).
- [7] Ji S P, Weng Y C, Wu Z Z, et al. Excellent corrosion resistance of P and Fe modified micro-arc oxidation coating on Al alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017(710): 452-459.
- [8] 孙秀秀. 碳钢超声磷化膜和涂层封孔膜在模拟干热岩地热水中的耐腐蚀性能[D]. 天津:天津大学, 2016.
- [9] 魏骏逸,刘福成,徐安桃,等. 基于阻抗模值比率的军用车有机涂层防护性能研究[J]. 军事交通学院学报,2019,21(3):85-89.
Wei J Y, Liu F C, Yao A T, et al. Research on protective performance of organic coating on military vehicle based on impedance modulus ratio[J]. Journal of Academy of Military Transportation, 2019, 21 (3) : 85-89 (in Chinese).
- [10] 李琦,刘洪喜,张晓伟,等. 铝合金表面激光熔覆 NiCrAl/TiC 复合涂层的磨损行为和耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报,2014(11):2805-2812.
Li Q, Liu H X, Zhang X W, et al. Wear behavior and corrosion resistance of NiCrAl/TiC composite coating on aluminum alloy by laser cladding[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014 (11) : 2805-2812 (in Chinese).