

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.04.004

建筑结构钢表面锌系复合磷化膜的制备及耐蚀性研究

李秋艺

(福州外语外贸学院 理工学院, 福建 福州 350202)

摘要: 将纳米 SiO_2 颗粒添加到磷化液中, 在建筑结构钢表面制备出锌系复合磷化膜, 并与纯锌系磷化膜进行了对比。结果表明: 两种磷化膜都完全覆盖了基体, 且都呈断层状形貌, 锌系复合磷化膜的晶粒空隙被纳米 SiO_2 颗粒填补, 其含量约为 7.54%。两种磷化膜的耐蚀性都好于建筑结构钢, 且锌系复合磷化膜的耐蚀性最好。纳米 SiO_2 颗粒在一定程度上填补了晶粒空隙, 有效阻碍了腐蚀介质通过晶粒空隙渗透和扩散, 从而保证锌系复合磷化膜具有较好的耐蚀性, 使建筑钢构件能更好的满足防腐要求。

关键词: 耐蚀性; 锌系复合磷化膜; 纯锌系磷化膜; 建筑结构钢

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Preparation and Corrosion Resistance of Zinc Composite Phosphating Film on Surface of Building Structural Steel

LI Qiuyi

(College of Science and Technology, Fuzhou University of International Studies and Trade,
Fuzhou 350202, China)

Abstract: Zinc composite phosphating film was prepared on the surface of building structural steel from the phosphating solution containing nano- SiO_2 particles, and the comparison test was carried out with the pure zinc-based phosphating film. The results showed that two kinds of phosphating films completely covered the matrix and presented fault-like morphology. The grain voids of zinc composite phosphating film were filled by nano- SiO_2 particles, and the content was about 7.54%. The corrosion resistances of two kinds of phosphating films were better than that of building structural steel, and zinc composite phosphating film showed the best corrosion resistance. The grain gaps of zinc composite phosphating film were filled by nano- SiO_2 particles, which effectively prevent the penetration and diffusion of corrosive media through the grain gaps, so as to ensure that zinc composite phosphating film having good corrosion resistance and can better meet the corrosion prevention requirements of building steel components.

Keywords: corrosion resistance; zinc composite phosphating film; zinc phosphating film; bulding structural steel

磷化膜能有效阻挡腐蚀介质, 对钢基体起到一定的保护作用。锌系磷化膜在工业中应用最广

泛^[1], 如建筑、机械、造船等行业的钢构件为了满足防腐要求, 通常进行锌系磷化处理, 使钢构件表面

收稿日期: 2020-06-08

修回日期: 2020-06-18

作者简介: 李秋艺, 硕士, 讲师, E-mail: qiu_20teacher@sina.com

基金项目: 福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT190908)

形成一层具有一定防腐蚀作用的锌系磷化膜。然而,锌系磷化膜同其它磷化膜一样也具有多孔性,这对于防腐蚀极为不利^[2]。为保证锌系磷化膜对钢铁基体起到较理想的防腐蚀作用,从业人员和研究学者致力于调整磷化液成分、加强基体预处理和磷化膜后处理,以期通过细化晶粒或封堵的方式来减少晶粒空隙,从而降低多孔性对磷化膜耐蚀性的影响^[3-5]。

另有研究发现,纳米颗粒也能填补晶粒空隙,并起到细化晶粒、阻止腐蚀介质向晶界处渗透等作用^[6]。若将纳米颗粒作为填料用于填补磷化膜的晶粒间隙,有望使磷化膜耐蚀性得到较大幅度提高,从而保证磷化膜的防腐蚀作用。目前关于这方面的研究报道还较少,笔者将纳米SiO₂颗粒添加到磷化液中,在建筑结构钢表面制备出锌系复合磷化膜,以期利用纳米颗粒对磷化膜耐蚀性的改善作用,使建筑钢构件更好的满足防腐蚀要求。

1 实验部分

1.1 基体和磷化液

基体为建筑结构用16Mn钢板,试样尺寸为25 mm × 13 mm × 2 mm,其预处理流程为:800#~2000#砂纸逐级打磨→浸泡除油→无水乙醇清洗→10%盐酸活化→去离子水冲洗。除油液主要成分为:氢氧化钠8~10 g/L、碳酸钠16~20 g/L、硅酸钠3~5 g/L。

磷化液主要成分为:氧化锌6~8 g/L、85%磷酸12~14 mL/L、65%硝酸5~8 mL/L、硝酸镍1~2 g/L、添加剂适量。选用纯度超过99.9%、平均粒径40 nm、比表面积240 m²/g的SiO₂颗粒,经过润湿后添加到磷化液中。

1.2 磷化膜制备

在不加纳米颗粒的磷化液中制备纯锌系磷化膜(以下称为磷化膜F0),在添加了纳米颗粒的磷化液中制备锌系复合磷化膜(以下称为磷化膜F1)。采用磁力搅拌控温水浴锅,保证纳米颗粒在磷化液中较均匀分散和悬浮,同时将磷化液温度控制在55±0.5 °C。预处理后的基体浸入磷化液中即开始实验,实验过程中搅拌速度为300 r/min。

1.3 磷化膜表征与测试

1.3.1 形貌和成分

采用德国卡尔蔡司公司生产的EVO18型扫描电镜观察磷化膜形貌,同时对磷化膜成分进行分析。

1.3.2 粗糙度和膜重

采用日本三丰精密仪器有限公司生产的SJ-210型粗糙度仪测量磷化膜粗糙度,每个试样测量3次,取样长度为0.8 mm,计算3次测量结果的平均值。

磷化膜膜重按照GB/T 9792-2003进行测试,计算公式如下:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{S} \quad (1)$$

式中: w 为磷化膜膜重,g/m²; m_1 、 m_2 分别为退膜前后试样的质量,g; S 为试样表面积,m²。

1.3.3 耐蚀性

采用电化学方法和硫酸铜点滴实验相结合,对磷化膜的耐蚀性进行测试和评价。电化学方法采用上海辰华仪器有限公司生产的CHI 900C型恒电位仪,标准三电极体系如下:试样作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片作为辅助电极。在3.5% NaCl溶液中测试极化曲线和交流阻抗谱,测试过程中溶液温度控制在25±1 °C。硫酸铜点滴实验采用GB/T 6807-2001规定的溶液和操作方法,记录磷化膜表面液滴的变色时间。

2 结果与讨论

2.1 磷化膜形貌和成分

图1分别为基体、磷化膜F0和磷化膜F1的形貌。通过对比可知,两种磷化膜都完全覆盖了基体,

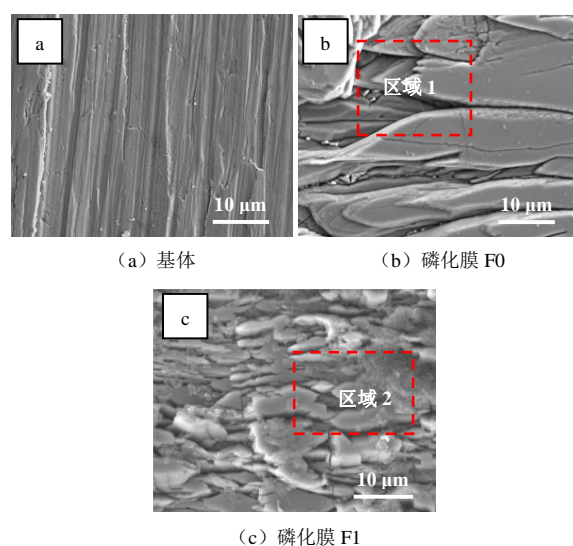


图1 基体和两种磷化膜的形貌

Fig.1 Morphology of the substrate and two phosphating films

遮盖了基体表面打磨时留下的痕迹。磷化膜F0呈断层状形貌,晶粒间隙较深且局部碎裂。磷化膜F1也呈断层状形貌,但其晶粒空隙被纳米颗粒填补。具有良好耐蚀性的不溶性纳米颗粒弥散分布在晶粒空隙处,在一定程度上填补了结晶形核过程中晶粒错位堆积形成的空隙,从而起到减少结晶缺陷的作用^[7],降低了磷化膜孔隙率,这有效阻碍了腐蚀介质通过晶粒空隙渗透和扩散,有利于改善磷化膜的耐蚀性。

对两种磷化膜进行能谱分析,测试区域如图1所示,分析结果见表1。由表1可知,磷化膜F1区域2中检测到的元素主要为Zn、P、O和Si,相比于磷化膜F0区域1检测到的元素多了Si元素,其质量分数为3.52%。Si元素只来源于添加到磷化液中的纳米SiO₂颗粒,这证实了填补在磷化膜晶粒空隙处的物质为纳米颗粒。根据Si元素质量分数,推断出磷化膜F1中纳米颗粒含量约为7.54%。

表1 两种磷化膜的能谱分析结果

Table1 Energy spectrum analysis results of two phosphating films

样品	元素质量分数/%			
	Zn	P	O	Si
磷化膜F0	45.78	13.86	40.36	—
磷化膜F1	46.14	13.02	37.32	3.52

2.2 磷化膜粗糙度和膜重

表2为基体、磷化膜F0和磷化膜F1的粗糙度测量结果。由表2可知,磷化膜F0和磷化膜F1的粗糙度相比于基体均增大,分别为0.322 μm 、0.305 μm ,表明两种磷化膜都存在不同程度的凹凸不平,这是由于磷化膜特殊的形成机理所导致。磷化膜F1的粗糙度低于磷化膜F0,这是由于纳米颗粒填补在晶粒空隙处有效降低了磷化膜孔隙率,促进形成相对平整、致密的表面。磷化膜F0的膜重为3.92 g/m^2 ,

表2 基体和两种磷化膜的粗糙度

Table2 Roughness of the substrate and two phosphating films

样品	测量值/ μm			平均值/ μm
	1	2	3	
基体	0.287	0.276	0.282	0.282
磷化膜F0	0.323	0.335	0.308	0.322
磷化膜F1	0.3	0.312	0.304	0.305

磷化膜F1的膜重相比于磷化膜F0有所增加,约为4.06 g/m^2 ,这表明纳米颗粒对磷化膜膜重影响不大。

2.3 耐蚀性

2.3.1 极化曲线

图2为基体、磷化膜F0和磷化膜F1在3.5% NaCl溶液中的极化曲线。采用塔菲尔外推法对极化曲线进行拟合,得到的电化学参数见表3。由表3可知,相比于基体,磷化膜F0和磷化膜F1的腐蚀电位分别正移了171.3 mV、189.4 mV,腐蚀电流密度分别降至 $1.15 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $8.91 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。腐蚀电位正移和腐蚀电流密度降低,表明两种磷化膜都能对基体起到保护作用,使基体的腐蚀倾向性降低,只有当磷化膜局部遭到破坏时,基体才会被腐蚀。磷化膜F1的腐蚀电位更高,腐蚀电流密度也更低,表明其对基体能起到更好的保护作用。

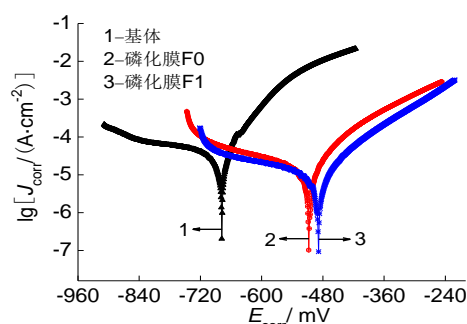


图2 基体和两种磷化膜在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of the substrate and two phosphating films in 3.5% NaCl solution

表3 基体和两种磷化膜的极化曲线拟合结果

Tab.3 Polarization curve fitting results of the substrate and two phosphating films

样品	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
基体	-678	4.28×10^{-5}
磷化膜F0	-506.7	1.15×10^{-5}
磷化膜F1	-488.6	8.91×10^{-6}

2.3.2 交流阻抗谱

图3为基体、磷化膜F0和磷化膜F1的交流阻抗谱图。由图3(a)可知,相比于基体,两种磷化膜的容抗弧半径明显较大,且磷化膜F1的容抗弧半径最大。从腐蚀的角度分析,容抗弧半径越小,膜层表面发生腐蚀反应的阻力越小,表明膜层的耐蚀性越差。反之,膜层的耐蚀性越好^[8]。

由图3(b)可知,随着频率从低频提高至高频,

基体和两种磷化膜的阻抗变化趋势大致相同,都是逐渐减小。低频区基体的阻抗值约为 $250 \Omega \cdot \text{cm}^2$,磷化膜 F0 的阻抗值相比于基体提高了 $210 \Omega \cdot \text{cm}^2$,达到 $460 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,磷化膜 F1 的阻抗值相比于基体和磷化膜 F0 分别提高了 $550 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $340 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。从腐蚀的角度分析,低频区阻抗谱值越小,膜层的耐蚀性越差。反之,膜层的耐蚀性越好^[9]。综合以上分析,磷化膜 F1 的耐蚀性最好,其次为磷化膜 F0,基体的耐蚀性最差。

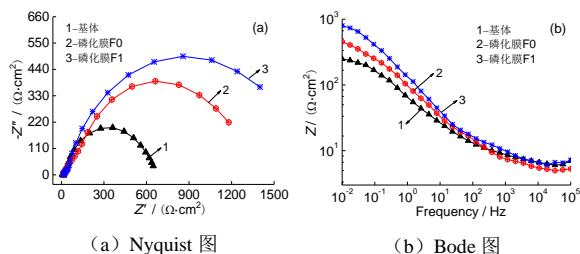


图 3 基体和两种磷化膜的交流阻抗谱图

Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy of the substrate and two phosphating films

2.3.3 硫酸铜点滴实验

硫酸铜点滴实验具有可操作性强、测试时间短等优点,常用于测试磷化膜的耐蚀性,测试结果被广泛认可。实验测定磷化膜 F0 的变色时间为 126 s,而磷化膜 F1 的变色时间延长至 160 s 左右。以变色时间作为评价指标,变色时间越长,膜层的耐蚀性越好,因此磷化膜 F1 的耐蚀性好于磷化膜 F0。

3 结论

(1)以建筑结构钢为基体制备出覆盖完整、都呈断层状形貌的锌系复合磷化膜和纯锌系磷化膜,两种磷化膜的粗糙度分别为 $0.322 \mu\text{m}$ 、 $0.305 \mu\text{m}$,且耐蚀性都好于基体,且锌系复合磷化膜的耐蚀性最好。

(2)纳米颗粒在一定程度上填补了晶粒空隙,促进形成相对平整、致密的表面,使锌系复合磷化膜的粗糙度低于纯锌系磷化膜,同时有效阻碍了腐蚀介质通过晶粒空隙渗透和扩散,使锌系复合磷化膜的耐蚀性好于纯锌系磷化膜。

参考文献

- [1] 陈雪婷. 紧固件表面磷化工艺及耐蚀性研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.
- [2] Yuan H, Wang J, Chen J. Phosphate coating on stainless steel prepared in electrolyte with silica sol: zinc segregation, post-treatment and corrosion resistance[J]. The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control, 2014, 49(3): 197-203.
- [3] 孙海静, 崔可秀. Mg-Gd-Y-Zr 镁合金表面锰系磷化膜的制备工艺及性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(3): 222-228.
- [4] Sun H J, Cui K X. Phosphate process and performance of manganese phosphate film on Mg-alloy Mg-Gd-Y-Zr [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 30(3): 222-228.
- [5] 张丽盆. 浅谈钢铁磷化前处理对磷化膜性能的影响[J]. 中国新技术新产品, 2019(1): 100-101.
- [6] Zhang L P. Briefly discussion on the influence of steel phosphating pretreatment on properties of phosphating film[J]. China New Technologies and Proguets, 2019(1): 100-101.
- [7] 李勇, 陈小平, 王向东, 等. 后处理工艺对磷化膜耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(10): 49-52.
- [8] Li Y, Chen X P, Wang X D, et al. Effect of post-treatment process on corrosion resistance of phosphating film [J]. Materials Protection, 2016, 49(10): 49-52.
- [9] 张涵. 镀锌钢板表面磷化膜的制备与性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2018.
- [7] 高俊国, 赵贺, 李霞, 等. 纳米 SiO_2 /低密度聚乙烯复合材料的陷阱特性与电击穿机制[J]. 复合材料学报, 2019, 36(4): 801-810.
- [8] Gao J G, Zhao H, Li X, et al. Trap characteristics and electric breakdown mechanism of SiO_2 /low density polyethylene nanocomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(4): 801-810.
- [8] Fan Y G, Li G N, Chen B, et al. Study on corrosion behavior of 16MnR in the circulating water system [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013(457-458): 11-14.
- [9] 王曦. 电化学法快速评价无镀铜焊丝防锈性能的研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(23): 47-49.
- [9] Wang T. Study on rapid evaluation of antirust property of non-copper coated wire by electrochemical method [J]. Hot Working Technology, 2017, 46(23): 47-49.