

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.05.008

钢制电缆桥架防腐蚀试验研究

李俊辉^{1*}, 杨国华¹, 宋铁创¹, 徐健涛¹, 李凯勇²

(1. 平高集团有限公司, 河南 平顶山 467000; 2. 青海民族大学 物理与电子信息工程学院, 青海 西宁 810007)

摘要: 为了使钢制电缆桥架较好地满足使用要求, 通过磷化处理对制造钢制电缆桥架常用材料 Q235A 钢板进行防腐蚀保护, 并对磷化膜进行封闭处理。使用扫描电镜及能谱仪表征了裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜的表面形貌和成分, 并对比分析了它们的耐腐蚀性能。结果表明, 裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜表面形貌和成分有所不同, 磷化膜完全覆盖裸钢板表面, 阻止了腐蚀性溶液渗透, 从而起到抑制裸钢板腐蚀的作用。封闭处理使磷化膜的耐腐蚀性能进一步提高, 主要归因于硅酸钠通过物理作用填充磷化膜晶粒间的缝隙, 使磷化膜表面更加平整致密, 起到可靠的隔离保护作用。研究证实, 对基材进行磷化并对磷化膜进行封闭处理的方法可作为钢制电缆桥架防腐蚀保护的方式。

关键词: 防腐蚀; 钢制电缆桥架; 中温锌系磷化; 磷化膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Anti-Corrosion Study of Steel Cable Bridge

LI Junhui^{1*}, YANG Guohua¹, SONG Tiechuang¹, XU Jiantao¹, LI Kaiyong²

(1. Pingao Group Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China; 2. College of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China)

Abstract: In order to make steel cable bridge meet the use requirements, the Q235A steel plate which was commonly used for steel cable bridge was protected by phosphating treatment, and the phosphating film was treated with sealing solution. The surface morphology and composition of bare steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film were characterized by scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum instrument (EDS), and the corrosion resistance was compared and further analyzed. The results show that the surface morphology and composition of bare steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film are different. The phosphating film completely covers the surface of bare steel plate and prevents the penetration of corrosive solution, thus inhibiting the corrosion of bare steel plate. Sealing treatment can further improve the corrosion resistance of phosphating film, which was mainly attributed to sodium silicate filling the gaps between phosphating film grains through physical action. Therefore, the surface of phosphating film is smoother and denser, which can provide reliable isolation and protection. It is proved that the method of phosphating the base material and sealing the phosphating film can be used as the anti-corrosion protection method of steel cable tray.

收稿日期: 2020-09-16

修回日期: 2020-10-05

通信作者: 李俊辉, Email: li_pingao20@sina.com

基金项目: 青海省重点研发与转化计划(2019-GX-170)

Keywords: anti-corrosion; steel cable bridge; medium-temperature zinc phosphating; phosphating film; corrosion resistance

电缆桥架主要起支撑和保护电缆的作用,使电缆按要求敷设的同时与外界隔离。根据材质不同,电缆桥架分成玻璃钢电缆桥架、不锈钢电缆桥架、铝合金电缆桥架和钢制电缆桥架等^[1-2]。与其它材质的电缆桥架相比,钢制电缆桥架成本较低,在诸多行业领域中应用广泛。然而,钢制电缆桥架的耐腐蚀性能差,必须进行防腐蚀保护才能较好地满足使用要求。目前可以采用热镀锌、磷化、喷漆、静电粉末喷涂等方式对钢制电缆桥架进行防腐蚀保护。其中,热镀锌处理后的钢制电缆桥架耐腐蚀性能很好,但容易造成形变,而且对钢制电缆桥架的结构形式也有特别要求。静电粉末喷涂处理后的钢制电缆桥架具有良好的外观和耐腐蚀性能,但工艺流程较为复杂,而且能耗和成本相对较高。喷漆虽然成本低,但处理后的钢制电缆桥架耐腐蚀性能较差,需定期维护。磷化对钢制电缆桥架的结构形式无特别要求,由于工艺流程较简单,加之磷化膜均匀致密,经过适当的后处理后具有良好的耐腐蚀性能,因此展现出很好的应用前景^[3-6]。

目前,磷化尚未较大规模的用于钢制电缆桥架防腐蚀保护。从推动技术应用的角度,开展这方面的研究具有现实意义。笔者以制造电缆桥架常用材料 Q235A 钢板作为研究对象,通过磷化处理对 Q235A 钢板进行防腐蚀保护,并对磷化膜进行封闭处理,以期对钢制电缆桥架防腐蚀保护提供理论依据和技术支撑。

1 试验

1.1 材料

Q235A 钢板经打磨后除油污,再依次用无水乙醇清洗、稀盐酸浸蚀,最后用去离子水清洗。

1.2 磷化处理

第一步:使用磷酸二氢锌、硝酸锌、氟化钠、硝酸镍和去离子水配制锌系磷化液,成分如表 1 所示。第二步:使用集热式磁力搅拌器将配制的磷化液搅拌均匀,同时预热至 60 ℃。第三步:处理后的裸钢板先进行表调,然后浸入预热至 60 ℃的磷化液中,30 min 后取出。

表 1 锌系磷化液成分

Tab.1 Components of zinc phosphating solution

试剂	质量浓度/(g·L ⁻¹)
磷酸二氢锌	55~60
硝酸锌	45~50
氟化钠	4~6
硝酸镍	1~2

1.3 封闭处理

第一步:使用硅酸钠、钼酸钠和去离子水配制封闭液,具体成分如表 2 所示,搅拌均匀后预热至 75 ℃。第二步:将磷化后的裸钢板浸入封闭液中进行封闭处理,12 min 后取出。第三步:处理后的裸钢板用去离子水清洗干净。

表 2 封闭液具体成分

Tab.2 Special components of sealing solution

试剂	质量浓度/(g·L ⁻¹)
硅酸钠	12
钼酸钠	1

1.4 表征和性能测试

采用 Inspect F50 型扫描电镜表征裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜的表面形貌,同时分析它们的成分。按 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》,采用划格法测定未处理的磷化膜和处理后的磷化膜的结合力。

采用 PARSTAT 4000A 型电化学工作站测试裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜的极化曲线,并采用 PowerSuite 软件对测试结果进行拟合,作为评价它们的耐腐蚀性能的依据。电解池为标准三电极体系,参比电极、辅助电极和工作电极分别为饱和甘汞电极、铂片、封装好的试样,电解液为 3.5% 氯化钠溶液,在±250 mV 的电位范围内进行测试,扫描速率为 0.5 mV/s。

按 GB/T 10124—1988《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》进行浸泡腐蚀试验,裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜都在 3.5% 氯化钠溶液中浸泡 72 h,间隔一定的时间观察腐蚀情况。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌、成分和结合力

图 1 所示为裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜的表面形貌。可以看出,在裸钢板表面有较深的磨痕,且在磨痕底部及边缘处堆积了少量磨屑。在未处理的磷化膜和处理后的磷化膜表面都不存在磨痕,说明磷化膜完全覆盖裸钢板表面,将打磨痕迹覆盖。仔细观察发现,未处理的磷化膜呈现类山脊状褶皱形貌,表面比较粗糙和疏松,而处理后的磷化膜表面相对平整致密。无论是未处理的磷化膜还是处理后的磷化膜,都与裸钢板结合紧密,结合力可以达到划格法测试评定标准中的 0 级(最高级)。

图 2 所示为未处理的磷化膜和处理后的磷化膜表面轮廓曲线。可以看出,未处理的磷化膜表面轮廓起伏程度较大,而处理后的磷化膜表面轮廓只有微小的起伏。这进一步证明封闭处理使磷化膜表面相对平整、致密。

图 3 和表 3 所示为裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜能谱分析结果。由表 3 可知,裸钢板的主要成分为 Fe 和 C,其中 Fe 的质量分数超过 90%。未处理的磷化膜主要成分为 Zn、P 和 O,它们

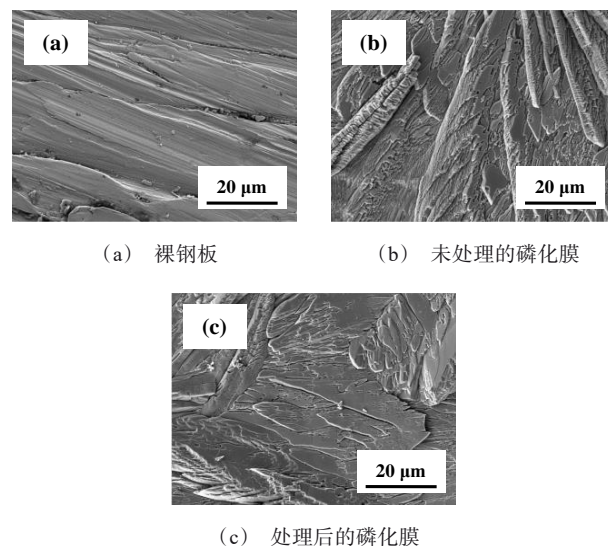


图 1 裸钢板、未处理磷化膜和处理后的磷化膜的表面形貌
Fig.1 Surface morphology of cold-rolled steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film

的质量分数依次为 38.14%、14.05% 和 38.09%。处理后的磷化膜成分除了 Zn、P 和 O,还有少量的 Na 和 Si,均来源于封闭液,质量分数依次为 3.82% 和 0.39%。

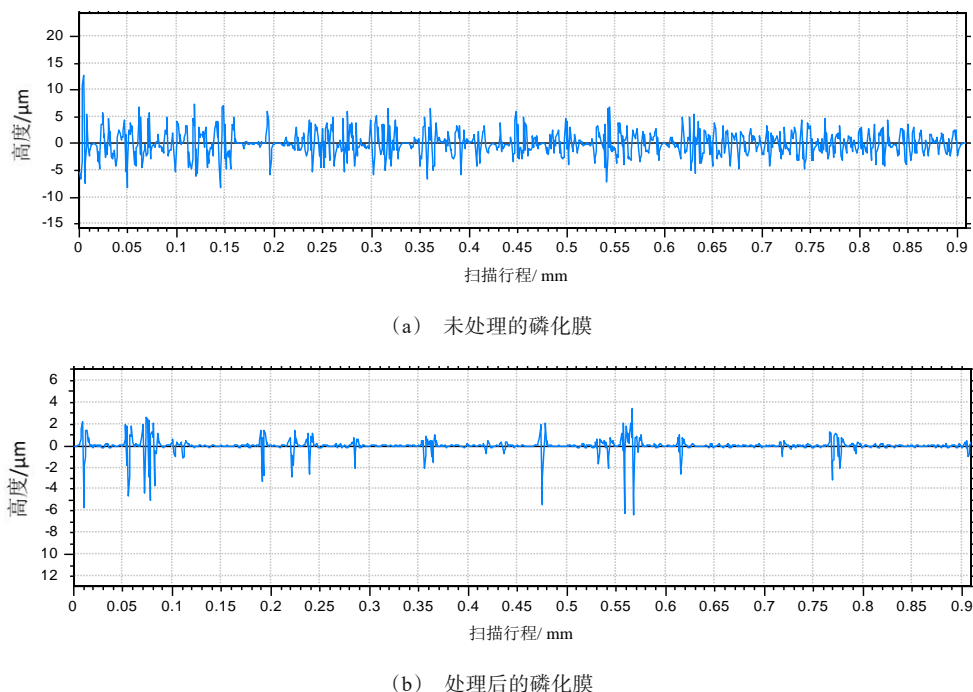


图 2 未处理的磷化膜和处理后的磷化膜表面轮廓曲线

Fig.2 Surface contour curve of untreated phosphating film and treated phosphating film

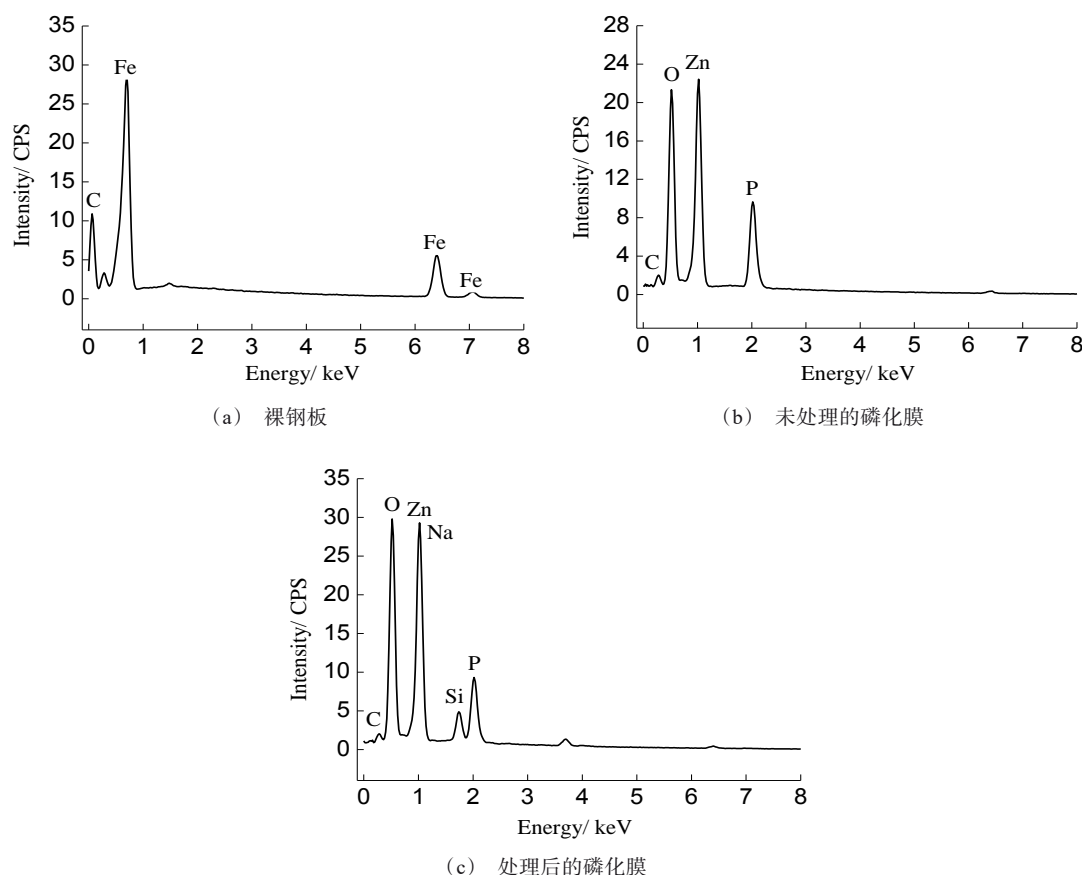


图3 裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜能谱图

Fig.3 Energy spectrum diagram of cold-rolled steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film

表3 裸钢板、未处理磷化膜和处理后磷化膜能谱分析结果

Tab.3 Energy spectrum analysis results of cold-rolled steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film

元素	质量分数/%		
	裸钢板	未处理的磷化膜	处理后的磷化膜
Fe	90.35	—	—
C	9.65	9.72	8.76
Zn	—	38.14	38.71
P	—	14.05	14.28
O	—	38.09	34.04
Na	—	—	3.82
Si	—	—	0.39

将未处理的磷化膜和处理后的磷化膜的表面形貌及成分进行对比,可以得出结论:硅酸钠通过物理作用填充磷化膜晶粒间的缝隙,使磷化膜的结晶缺陷得到一定的修复。因而处理后的磷化膜表面更加

平整致密,该结论与已报到的研究结果一致。

2.2 耐腐蚀性能

图4所示为裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜的极化曲线,它们的腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})和极化电阻(R_{corr})如表4所示。裸钢板经磷化处理后,腐蚀电位从 -683.0 mV 正移到了 -530.2 mV ,腐蚀电流密度从 $6.02\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 降低到 $2.77\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 。说明通过磷化处理可以降低裸钢板的腐蚀倾向性,减缓其腐蚀速率,从而提高耐腐蚀性能。处理后磷化膜的腐蚀电位正移到 -507.8 mV ,腐蚀电流密度则降低到 $4.32\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$,与裸钢板的腐蚀电流密度相比下降了一个数量级,说明封闭处理使磷化膜的耐腐蚀性能进一步提高。

磷化膜作为一种不溶的且具有较高附着强度的膜层,在腐蚀性溶液中可以对裸钢板表面起到隔离保护作用,其原理是通过抑制电化学反应和化学反应,同时阻止腐蚀性溶液渗透,从而使裸钢板不容易

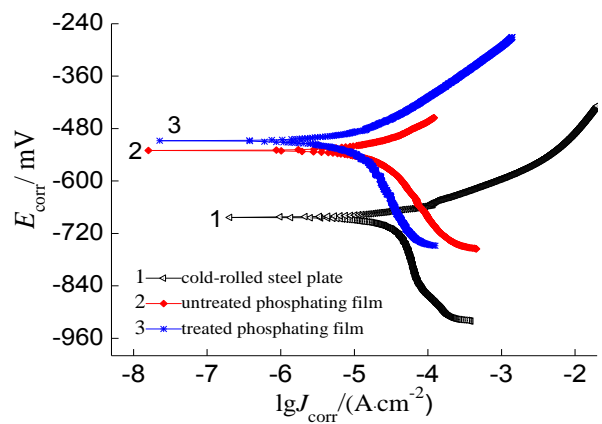


图 4 裸钢板、未处理磷化膜和处理后磷化膜的极化曲线
Fig.4 Polarization curve of cold-rolled steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film

表 4 极化曲线相关参数

Tab.4 Parameters of polarization curve

材料	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{\text{corr}}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
裸钢板	-683.0	6.02×10^{-5}	0.92
未处理的磷化膜	-530.2	2.77×10^{-5}	1.44
处理后的磷化膜	-507.8	4.32×10^{-6}	2.75

被腐蚀,并抑制腐蚀的发展^[7-10]。与未处理的磷化膜相比,处理后的磷化膜表面更加平整、致密,一方面可以更有效地阻挡腐蚀性溶液渗透,使腐蚀性溶液与裸钢板接触更加困难,从而对裸钢板表面起到可靠的隔离保护作用。另一方面,处理后的磷化膜具有更好的绝缘性能,在完整无损的情况下,裸钢板表面很难形成腐蚀微电池。即便是发生破损,腐蚀性溶液也会被限制在局部区域而不致向周围发展。

由表 4 还可知,裸钢板磷化处理后,极化电阻增大到 $1.44 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。处理后的磷化膜的极化电阻更大,约为裸钢板极化电阻的 3 倍。这同样说明磷化膜起到抑制裸钢板腐蚀的作用^[11-12],且封闭处理使磷化膜的耐腐蚀性能进一步提高。

表 5 所示为裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜在氯化钠溶液中浸泡不同时间的腐蚀情况。在氯化钠溶液中浸泡 12 h,裸钢板表面出现了黄褐色锈,生锈面积占到 50% 左右。此时未处理的磷化膜表面也出现了轻微锈迹,生锈面积小于 10%。相比之下,处理后的磷化膜表面无明显锈迹。在氯化钠溶液中浸泡 24 h,裸钢板表面生锈面积扩大到

80% 左右,此时处理后的磷化膜表面也出现了锈迹,但生锈面积小于 10%。在氯化钠溶液中浸泡 48 h,裸钢板表面全部生锈,局部呈深褐色。此时未处理的磷化膜生锈面积占到 50% 左右,处理后的磷化膜生锈面积占到 30% 左右。在氯化钠溶液中浸泡至 72 h,未处理的磷化膜生锈面积接近 100%,此时处理后的磷化膜生锈面积也达到 80%。从腐蚀情况来看,磷化膜的耐腐蚀性能强于裸钢板,但随着浸泡时间延长,氯化钠溶液对磷化膜的侵蚀破坏程度加重导致磷化膜的耐腐蚀性能逐渐下降。

表 5 裸钢板、未处理磷化膜和处理后磷化膜的腐蚀情况

Tab.5 Corrosion status of cold-rolled steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film

浸泡时间/h	生锈面积		
	裸钢板	未处理的磷化膜	处理后的磷化膜
12	50%	<10%	0
24	80%	30%	<10%
48	100%	50%	30%
60	100%	80%	50%
72	100%	100%	80%

图 5 所示为裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜在氯化钠溶液中浸泡 48 h 的表面形貌。可以看出,裸钢板表面附着大量疏松的腐蚀产物,表层

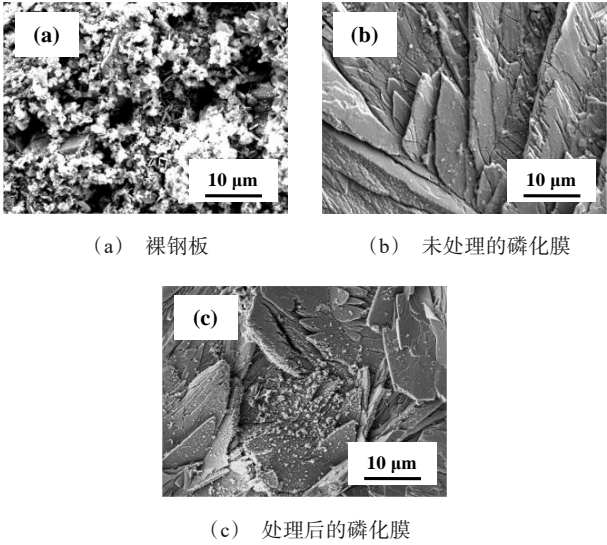


图 5 裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜在氯化钠溶液中浸泡 48 h 的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of cold-rolled steel plate, untreated phosphating film and treated phosphating film immersed in sodium chloride solution for 48 h

出现了局部破损和严重凹陷。未处理的磷化膜和处理后的磷化膜表面也附着有疏松的腐蚀产物,但明显较少,进一步证实了磷化膜起到抑制裸钢板腐蚀的作用,且封闭处理使磷化膜的耐腐蚀性能进一步提高。

3 结 论

(1)裸钢板、未处理的磷化膜和处理后的磷化膜表面形貌和成分有所不同,裸钢板的主要成分为Fe和C,磷化膜的主要成分为Zn、P和O,处理后的磷化膜成分除了Zn、P和O,还有少量的Na和Si。裸钢板表面存在磨痕,磷化膜能完全覆盖裸钢板表面的磨痕,处理后的磷化膜表面相对平整致密。

(2)磷化膜可以起到抑制裸钢板腐蚀的作用,封闭处理使磷化膜的耐腐蚀性能进一步提高,对裸钢板表面起到可靠的隔离保护作用。研究证实,通过磷化处理并对磷化膜进行封闭处理,可以作为钢制电缆桥架防腐保护的方式。

参考文献

- [1] 王玉玲. 接地在电缆桥架支架系列产品中的应用分析[J]. 河南科技, 2019(10): 46-47.
Wang Y L. Application analysis of grounding in cable bridge bracket series[J]. Henan Science and Technology, 2019(10): 46-47 (in Chinese).
- [2] 张令灏. 不同电缆桥架的对比与使用推荐[J]. 商品与质量, 2018(8): 122-123.
Zhang L H. Comparison and recommendation of different cable Bridges[J]. Commodities and Quality, 2018(8): 122-123 (in Chinese).
- [3] 许婷婷. 浅析金属电缆桥架表面防护处理[J]. 中国机械, 2015(3): 135-136.
Xu T T. Brief analysis of surface protection treatment of metal cable tray[J]. Machine China, 2015(3): 135-136 (in Chinese).
- [4] 曾祥德, 曾建国, 胡廷辉. 锌铁合金在电缆桥架电镀中的应用[J]. 涂料涂装与电镀, 2005(1): 36-38.
Zeng X D, Zeng J G, Hu T H. The application of Zn-Fe alloy in cable bridge electroplate[J]. Coatings Painting & Electroplating, 2005(1): 36-38 (in Chinese).
- [5] 李广志. 石灰石在工业酸洗废水处理中的综合应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(3): 88-91.
Li G Z. The comprehensive utilization of limestone in-treatment of industrial acid pickling wastewater[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(3): 88-91 (in Chinese).
- [6] 尹玲. 热喷涂铝技术在电缆桥架上的应用[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20(4): 60-61.
Yin L. Application of hot-spray aluminum technology for cable tray racks[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2003, 20(4): 60-61 (in Chinese).
- [7] Kusmic D, Faltejsek P, Cech O. Corrosion resistance of plasma nitriding and zinc phosphating duplex system for C45 steel[J]. ECS Transactions, 2019, 95(1): 397-405.
- [8] Chen J, Yang H Y, Xu G Q, et al. Phosphating passivation of vacuum evaporated Al/NdFeB magnets boosting high anti-corrosion performances[J]. Surface and Coatings Technology, 2020(399): 115-126.
- [9] 张卫红, 崔孟凡, 卢佳佳. 高温锌系磷化液成分分析及其磷化性能研究[J]. 咸阳师范学院学报, 2020, 35(2): 44-47.
Zhang W H, Cui M F, Lu J J. Component analysis and phosphating performances of zinc series phosphating solution at high temperature[J]. Journal of Xianyang Normal University, 2020, 35(2): 44-47 (in Chinese).
- [10] Abdel-Gawad S A. Enhancing corrosion resistance of galvanized steel by phosphating and silicate post-sealing[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(3): 2688-2704.
- [11] 高文平, 吕祥鸿, 谢俊峰, 等. 苛刻环境中钛合金石油管材的抗腐蚀性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(1): 151-156.
Gao W P, Lv X H, Xie J F, et al. Corrosion resistance of titanium alloy OCTG in severe environment[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(1): 151-156 (in Chinese).
- [12] 李佳霖, 郝建军, 牟世辉. Fe²⁺对镁合金电化学磷化改性研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 1-4.
Li J L, Hao J J, Mu S H. Study on electrochemical phosphating modification of magnesium alloy by Fe²⁺[J]. Plating & Finishing, 2019, 41(10): 1-4 (in Chinese).