

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.07.004

Q345钢表面SiC颗粒掺杂锌钙系磷化膜的制备与性能

于海青^{1*}, 王金涛¹, 王东²

(1. 烟台工程职业技术学院, 山东 烟台 264006;

2. 国家陶瓷与耐火材料产品质量监督检验中心, 山东 淄博 255000)

摘要: 选用Q345钢作基体制备SiC颗粒掺杂锌钙系磷化膜(DPF), 研究其微观形貌、成分、厚度及耐腐蚀性能, 并与普通锌钙系磷化膜(CPF)进行比较。结果表明: DPF和CPF都完全覆盖Q345钢表面, 厚度比较接近, 但DPF晶粒间的缝隙被SiC颗粒填充。CPF由Zn、O、P、Ca、Fe和C元素组成, 而DPF由Zn、O、P、Ca、Fe、C和Si元素组成。DPF和CPF都能降低Q345钢的腐蚀倾向和腐蚀速率, 明显提高Q345钢的耐腐蚀性能。与CPF相比, DPF具有更好的耐腐蚀性能, 其腐蚀电流密度较Q345钢降低了近一个数量级, 极化电阻最高, 接近于 $8.30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 对Q345钢的保护效率达到92.5%且腐蚀后表面仍然较为平整, 主要归因于DPF晶粒间的缝隙被SiC颗粒填充, 对腐蚀溶液具有较强的阻挡能力, 从而抑制腐蚀的发展。

关键词: 锌钙系磷化膜; SiC颗粒; 耐腐蚀性能; 腐蚀形貌

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Preparation and Properties of Zinc-Calcium Phosphate Film Doped with SiC Particles on Q345 Steel

YU Haiqing^{1*}, WANG Jintao¹, WANG Dong²

(1. Yantai Engineering & Technology College, Yantai 264006, China; 2. National Quality Supervision and Inspection Center for Ceramics and Refractories, Zibo 255000, China)

Abstract: The zinc-calcium phosphate film doped with SiC particles (DPF) on Q345 steel was prepared, and its microstructure, composition, thickness and corrosion resistance were investigated and compared with that of ordinary zinc-calcium phosphate film (CPF). The results showed that DPF and CPF with approximate thickness and were completely cover the surface of Q345 steel, but the holes and gaps between the grains of DPF were filled with SiC particles. CPF was composed of Zn, O, P, Ca, Fe and C, while DPF was composed of elements Zn, O, P, Ca, Fe, C and Si. Both DPF and CPF can reduce the corrosion tendency and corrosion rate of Q345 steel, and obviously improve the corrosion resistance of Q345 steel. The corrosion current density of DPF decreased nearly one order of magnitude compared with that of Q345 steel, the polarization resistance nearly $8.30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, the protection efficiency to Q345 steel reached 92.5% and the surface was relatively flat after corrosion. DPF exhibited better corrosion resistance than that of CPF, which was attributed to that the holes and gaps between the grains of DPF were filled with SiC particles, the penetration of corrosion solution was hindered, thus inhibiting the development of corrosion.

Keywords: zinc-calcium phosphate film; SiC particles; corrosion resistance; corrosion morphology

收稿日期: 2020-12-17

修回日期: 2021-01-05

*通信作者: 于海青, yu_250000yt@sina.com

基金项目: 山东省高等学校科技计划一般项目(J17KB008)

磷化膜是一种不溶性、与基体结合紧密且具有较好耐腐蚀性能的膜层,根据成膜体系不同分成铁系磷化膜、锌系磷化膜、锌锰系磷化膜、锌钙系磷化膜及锰系磷化膜^[1]。每种磷化膜各有优缺点,适用于不同的场合,都在钢铁材料防腐蚀中发挥着重要作用。

随着现代工业的发展,对磷化膜的耐腐蚀性能提出了越来越高的要求。在此背景下,人们尝试多种措施以期进一步提高磷化膜的耐腐蚀性能。研究发现,在含有纳米颗粒的磷化液中利用共沉积原理可以获得纳米颗粒掺杂磷化膜,该磷化膜与普通磷化膜相比具有更好的耐腐蚀性能。王毅等^[2]、周鸿燕等^[3]都研究了纳米SiO₂颗粒掺杂锌系磷化膜的耐腐蚀性能,张影等^[4]研究了纳米Al₂O₃颗粒掺杂锌系磷化膜的耐腐蚀性能,赵利民等^[5]研究了纳米PTFE颗粒掺杂锰系复合磷化膜的耐腐蚀性能。但目前还没有学者研究纳米颗粒掺杂锌钙系磷化膜的耐腐蚀性能。鉴于此,笔者选用Q345钢作基体制备SiC颗粒掺杂锌钙系磷化膜,并对其形貌、成分、厚度及耐腐蚀性能进行研究,为进一步提高磷化膜的耐腐蚀性能提供参考依据。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:分析纯丙酮、盐酸、硝酸钙、氧化锌、磷酸和硫酸亚铁等。

仪器:HH-1磁力搅拌控温水浴锅、JC-QX-7.5L超声波清洗器、101-1BS恒温干燥箱、MER-LIN Compact扫描电子显微镜、Inca X-Max50能谱仪、Jitai660测厚仪、Parstat2273电化学工作站。

1.2 Q345钢预处理

Q345钢预处理过程如下:橡胶磨轮抛光→丙酮中超声波除油→稀盐酸(体积分数10%)中活化→去离子水清洗→置于恒温干燥箱中。为了避免工序间交叉污染,抛光和除油工序结束后都进行水洗。

1.3 SiC颗粒掺杂锌钙系磷化膜的制备及后处理

采用分析纯硝酸钙、氧化锌、磷酸和硫酸亚铁等试剂按照特定的质量浓度配制1 L锌-钙系磷化液,具体成分如下:硝酸钙20 g/L、氧化锌15 g/L、磷酸10 g/L、硫酸亚铁4 g/L、添加剂适量。

配好的磷化液均分成两份:A液、B液,A液中加入纳米SiC颗粒(以水性分散液的形式加入),质量浓度为4 g/L。充分搅拌A液,使SiC颗粒呈较均匀分散状态,同时使温度控制在(62±0.5)℃。将处理

后的Q345钢放入A液中,Q345钢表面发生化学和电化学反应20 min,形成一层磷化膜,与此同时,利用共沉积原理使SiC颗粒掺杂其中,获得SiC颗粒掺杂锌钙系磷化膜(以下称为DPF)。B液搅拌均匀后不添加SiC颗粒,加热到(62±0.5)℃并保持稳定后,将处理后的Q345钢放入B液中,获得普通锌钙系磷化膜(以下称为CPF)。

采用相同方法对DPF和CPF进行后处理,步骤如下:去离子水清洗→常温防锈油中浸泡3 min→置于恒温干燥箱中。

1.4 性能检测

采用测厚仪测量磷化膜的厚度,每个试样测试3个点,测量结果取平均值。

采用电化学工作站测试Q345钢和不同磷化膜在中性氯化钠溶液中的极化曲线,测试体系为标准的三电极体系:Q345钢和不同磷化膜试样分别作为工作电极、饱和甘汞电极作为参比电极、铂电极作为辅助电极。测试时扫描速率为1 mV/s,采用塔菲尔外推法对极化曲线进行拟合,得到腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})、阳极塔菲尔斜率(β_a)和阴极塔菲尔斜率(β_c)。根据阳极塔菲尔斜率、阴极塔菲尔斜率和腐蚀电流密度得到Q345钢和不同磷化膜的极化电阻,并根据公式(1)计算不同磷化膜对Q345钢的保护效率。

$$\eta = \frac{J_{\text{sub}} - J_{\text{film}}}{J_{\text{sub}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 表示保护效率, J_{sub} 表示基体的腐蚀电流密度, J_{film} 表示不同磷化膜的腐蚀电流密度。

采用扫描电镜观察Q345钢和不同磷化膜的腐蚀前后的微观形貌,同时采用能谱仪分析不同磷化膜的成分。

2 结果与分析

2.1 微观形貌、成分及厚度

图1为Q345钢和不同磷化膜的微观形貌。由图1可知,DPF和CPF都完全覆盖Q345钢表面,且与Q345钢紧密结合。DPF的晶粒形状和晶粒结合状态与CPF相似,但不同的是CPF晶粒间有贯穿性的孔洞和缝隙,这些孔洞和缝隙将逐渐转变成腐蚀通道,导致CPF的耐腐蚀性能下降。而DPF晶粒间的孔洞和缝隙被SiC颗粒填充,腐蚀溶液很难沿着孔洞和缝隙渗透,有利于提高DPF的耐腐蚀性能。

为了确定填充在晶粒间缝隙的物质,对CPF的区域Q1以及DPF的相似区域Q2进行成分分析,结

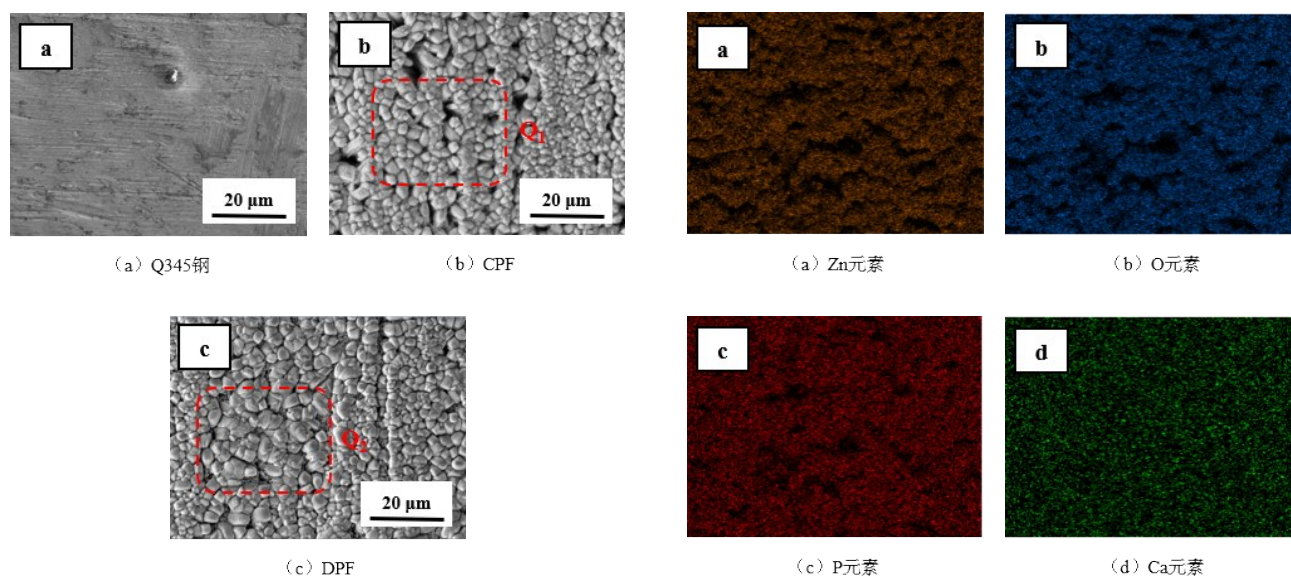


图1 Q345钢和不同磷化膜的微观形貌

Fig.1 Micromorphology of Q345 steel and different phosphate films

果见图2和表1,同时获得DPF表面元素分布,如图3所示。从图2(a)可见Zn、O、P、Ca、Fe和C的特征峰,说明CPF由Zn、O、P、Ca、Fe和C元素组成,其中Zn和O元素的质量分数比较接近。从图2(b)也可见Zn、O、P、Ca、Fe和C的特征峰,还可见Si的特征峰,说明DPF中含有一定量Si元素。由于磷化液中不含Si试剂,因此可以确定Si元素来源于添加到磷化液中的SiC颗粒,证实了填充晶粒间缝隙的物质是SiC颗粒。SiC颗粒的耐腐蚀性能较好,对腐蚀溶液具有一定的阻隔作用^[6],使晶粒间的缝隙难以发生腐蚀反应。从图3可见DPF表面Zn、O、P、Ca、Fe、C和Si元素分布较均匀,未出现局部富集的现象。

表1 不同磷化膜中各元素质量分数

Tab.1 Mass fraction of each element in different phosphate films

磷化膜类型	元素质量分数/ %						
	Zn	O	P	Ca	Fe	C	Si
CPF	33.42	33.51	16.07	6.74	6.03	4.23	—
DPF	35.72	31.18	15.93	5.62	3.93	4.58	3.04

表2为不同磷化膜的厚度测量结果。由表2可知,DPF的厚度为13.1 μm ,与CPF的厚度比较接近,说明SiC颗粒对磷化膜的形成过程没有显著性影响,其原因是SiC颗粒主要起到物理填充作用。

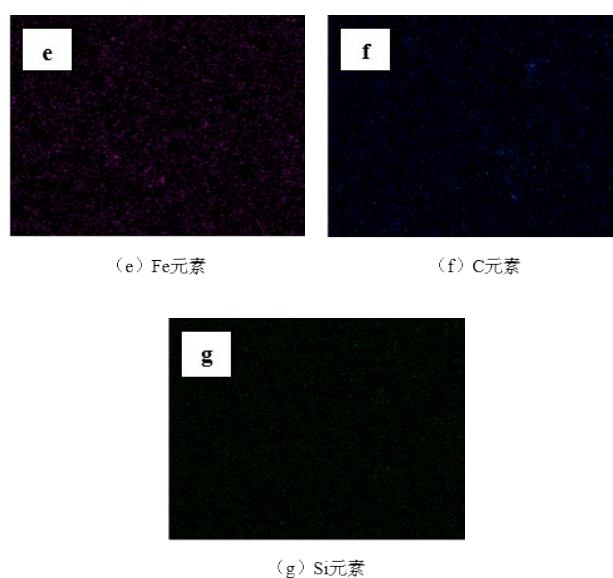


图3 DPF表面元素分布

Fig.3 Surface elemental distribution of DPF

表2 不同磷化膜的厚度

Tab.2 Thickness of different phosphate films

磷化膜类型	测量值/ μm			平均值/ μm
	1	2	3	
CPF	13.1	13.5	13.0	13.2
DPF	13.4	13.0	12.8	13.1

2.2 电化学腐蚀性能

图4为Q345钢和不同磷化膜的极化曲线,表3为极化曲线拟合结果。可见DPF和CPF的腐蚀电位较Q345钢明显正移,分别正移240 mV、200 mV,

腐蚀电流密度较 Q345 钢也有较大幅度的降低,其中 DPF 的腐蚀电流密度降低了近一个数量级。原因是 DPF 和 CPF 都完全覆盖 Q345 钢表面,凭借良好的物理屏蔽作用使腐蚀溶液很难与 Q345 钢接触,从而抑制腐蚀的发展,降低了 Q345 钢的腐蚀倾向和腐蚀速率。与 CPF 相比,DPF 具有更好的耐腐蚀性能,主要归因于 DPF 晶粒间的孔洞和缝隙被 SiC 颗粒填充,对腐蚀溶液具有较强的阻挡能力。

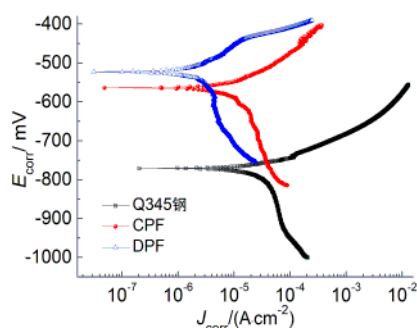


图 4 Q345 钢和不同磷化膜的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of Q345 steel and different phosphate films

表 3 极化曲线拟合结果

Tab.3 Polarization curve fitting results

材料	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a/mV	β_c/mV
Q345 钢	-763	8.74×10^{-5}	61.52	714.56
CPF	-564.2	1.21×10^{-5}	208.78	253.87
DPF	-523.4	6.57×10^{-6}	193.04	351.45

图 5 为 Q345 钢和不同磷化膜的极化电阻。根据 Stern-Geary 理论,极化电阻可以表征腐蚀过程受到的阻力,通常情况下,极化电阻越高意味着腐蚀过程受到很大的阻力^[7-10],说明磷化膜具有良好的耐腐蚀性能。从图 5 可见 Q345 钢的极化电阻最低,约为

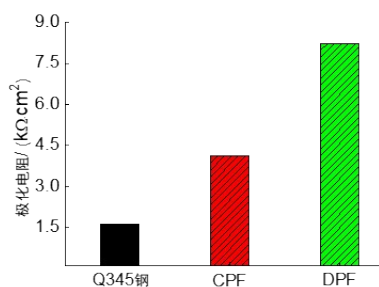


图 5 Q345 钢和不同磷化膜的极化电阻

Fig.5 Polarization resistance of Q345 steel and different phosphate films

$1.64\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, DPF 和 CPF 的极化电阻较 Q345 钢分别提高了 $6.59\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $2.48\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,其中 DPF 的极化电阻最高,接近于 $8.30\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。因此 DPF 的耐腐蚀性能较好,这与极化曲线分析结果相吻合。

图 6 为不同磷化膜对 Q345 钢的保护效率。一般而言,保护效率越高意味着磷化膜对腐蚀溶液的阻挡能力越强,腐蚀溶液很难与 Q345 钢接触,点蚀和晶间腐蚀不易发生,说明磷化膜具有良好的耐腐蚀性能。反之,保护效率低意味着磷化膜对腐蚀溶液的屏蔽和阻挡能力较弱,无法完全抑制腐蚀^[11-15]。从图 6 可见 DPF 对 Q345 钢的保护效率高于 CPF,达到 92.5%,进一步证实 DPF 的耐腐蚀性能优于 CPF。

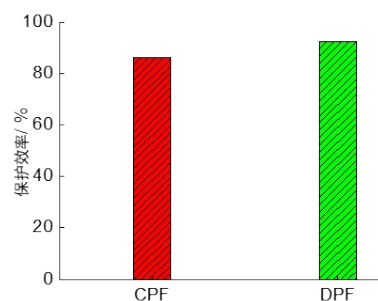


图 6 不同磷化膜对 Q345 钢的保护效率

Fig.6 Protection efficiency of different phosphate films to Q345 steel

2.3 腐蚀形貌

图 7 为 Q345 钢和不同磷化膜腐蚀后的微观形貌。从图 7 可见腐蚀后 Q345 钢表面较粗糙,生成很多疏松、呈絮状的腐蚀产物,分布不均匀,说明 Q345 钢发生了全面腐蚀,表层被严重破坏。而 CPF 和 DPF 表面几乎没有絮状的腐蚀产物,晶粒未被明显破坏,说明 CPF 和 DPF 只发生了局部腐蚀。明显不同的是,CPF 晶粒间的孔洞和缝隙因腐蚀破坏作用而变宽,更容易积存腐蚀溶液,将进一步加剧腐蚀。DPF 晶粒间的孔洞和缝隙未因腐蚀破坏作用而变宽,腐蚀后晶粒间仍然呈现紧密结合的状态。

3 结论

(1)在 Q345 钢表面制备出厚度接近(约 $13\text{ }\mu\text{m}$)的 SiC 颗粒掺杂锌钙系磷化膜(DPF)和普通锌钙系磷化膜(CPF),DPF 与 CPF 的成分有所不同,但都能降低 Q345 钢的腐蚀倾向和腐蚀速率,明显提高 Q345 钢的耐腐蚀性能。

(2)SiC 颗粒填充在 DPF 晶粒间的缝隙处,对腐蚀溶液具有较强的阻挡能力,能抑制腐蚀的发展,从而使 DPF 的耐腐蚀性能优于 CPF。

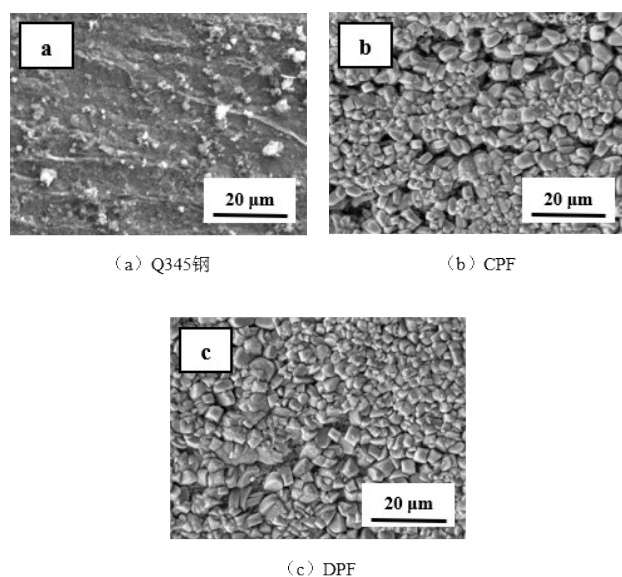


图7 Q345钢和不同磷化膜腐蚀后的微观形貌
Fig.7 Micromorphology of Q345 steel and different phosphate films after corrosion

参考文献

- [1] 许兵,司晓卉,张立祥,等. 40Cr钢表面锌-锰系磷化膜的制备与耐腐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰,2020,42(6):13-17.
Xu B,Si X H,Zhang L X,et al. Preparation and corrosion resistance research of zinc-manganese phosphating films on 40Cr steel surface[J]. Plating & Finishing,2020,42(6):13-17.(in Chinese)
- [2] 王毅,盛敏奇,钟庆东,等. 纳米SiO₂对低碳钢表面磷化膜的结构和耐蚀性的影响[J]. 材料研究学报,2011,25(4):362-368.
Wang Y,Sheng M Q,Zhong Q D,et al. Influence of nano SiO₂ on structure and corrosion resistance of phosphate coating on surface of mild steel[J]. Chinese Journal of Materials Research,2011,25(4):362-368.(in Chinese)
- [3] 周鸿燕. 低碳钢表面纳米SiO₂磷化膜的制备及化学腐蚀性能研究[J]. 铸造技术,2014,35(9):2038-2040.
Zhou H Y. Preparation and chemical corrosion properties of nano SiO₂ phosphate coating on mild steel[J]. Foundry Technology,2014,35(9):2038-2040.(in Chinese)
- [4] 赵利民,王树凤. 齿轮用45钢锰系磷化膜和锰系复合磷化膜的性能比较[J]. 电镀与精饰,2020,42(8):13-17.
Zhao L M,Wang S F. Comparison of properties of manganese phosphating film and manganese composite phosphating film on 45 steel for gear[J]. Plating & Finishing, 2020,42(8):13-17.
- [5] 张影. 纳米Al₂O₃在磷化中的应用研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.
- [6] 张棚. 45号钢表面纳米碳化硅复合镀层研究[D]. 长春:吉林大学,2013.
- [7] Andrew F,Pouria G,Burkan I O,et al. A critical examination of corrosion rate measurement techniques applied to reinforcing steel in concrete[J]. Materials and Corrosion, 2018,69(12):1810263.
- [8] Nguyen W,Duncan J F,Devine T M,et al. Electrochemical polarization and impedance of reinforced concrete and hybrid fiber-reinforced concrete under cracked matrix conditions[J]. Electrochimica Acta, 2018, 271: 319-336.
- [9] 冯光岩,金祖权,熊传胜,等. 海洋潮汐区暴露700 d带裂缝混凝土中耐蚀钢筋的锈蚀行为[J]. 材料导报,2020,34(4):08064-08070.
Feng G Y,Jin Z Q,Xiong C S,et al. Corrosion behavior of corrosion-resistant steel in cracked concrete exposed to marine tidal area for 700 days[J]. Materials Reports, 2020,34(4):08064-08070. (in Chinese)
- [10] 孙玉朋. X80管线钢在微生物存在下的腐蚀行为研究[D]. 沈阳:辽宁大学,2019.
- [11] 顾强,陈英,陈东,等. 白铜基体低表面能复合膜的制备及其耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术,2018,47(8):220-228.
Gu Q,Chen Y,Chen D,et al. Preparation of copper alloys based low surface energy composite film and its corrosion resistance[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 220-228.(in Chinese)
- [12] Qiu C,Liu D,Ke J K. Electrochemical functionalization of 316 stainless steel with polyaniline-graphene oxide: corrosion resistance study[J]. Materials Chemistry and Physics,2017, 198:90-98.
- [13] Satpal S,Bhopale A,Deshpande P,et al. Fabrication of ZnO-functionalized polypyrrole microcomposite as a protective coating to enhance anticorrosion performance of low carbon mild steel[J]. Journal of Applied Polymer Science,2019,137(4):48319.
- [14] 曾凤春,谢万如,任旺,等. 氯碱生产环境下金属阳极电解槽的腐蚀探讨与防护方法研究[J]. 无机盐工业,2015, 47(5):45-47.
Zeng F C,Xie W R,Ren W,et al. Discussion and investigation of corrosion and protection of metal anode electrolytic tank for chlor-alkali production[J]. Inorganic Chemicals Industry,2015,47(5):45-47.(in Chinese)
- [15] 林李波,李晨涛,蔡蒂,等. Zn/Zn-5Al镀层表面超疏水膜层的结构及耐腐蚀性能[J]. 材料保护,2019,52(12):1-6.
Lin L B,Li C T,Cai D,et al. Structure and corrosion resistance of superhydrophobic film on Zn/Zn-5Al coatings [J]. Materials Protection,2019,52(12):1-6.(in Chinese)