

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.07.012

混凝土结构中钢筋磷化处理及磷化膜的耐蚀性能

万金侠^{1*}, 仲玉侠²

(1. 吉林铁道职业技术学院 铁道工程学院, 吉林 吉林 132200; 2. 北华大学, 吉林 吉林 132013)

摘要: 为了减缓钢筋锈蚀从而保证混凝土结构稳固, 采用中温锌-锰系磷化工艺对钢筋进行磷化处理。表征了磷化钢筋腐蚀前后的外观, 同时研究了温度对磷化膜的微观形貌和耐蚀性能的影响。结果表明: 磷化钢筋腐蚀前后的外观有所不同, 磷化膜覆盖性良好。温度对磷化膜的微观形貌和耐腐蚀性能有较大影响, 温度较低时(56℃)形成的磷化膜很薄且不完整, 耐蚀性能较差, 对裸钢筋起不到有效防护。而温度太高(75℃)时形成的磷化膜较粗糙, 耐蚀性能下降。63℃条件下形成的磷化膜完整且较致密, 对裸钢筋起到良好的防护效果, 磷化处理后的钢筋腐蚀程度较轻。

关键词: 耐蚀性能; 磷化处理; 钢筋; 锌-锰系磷化膜

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Phosphating Treatment of Reinforcement for Concrete Structure and Corrosion Resistance of Phosphating Film

WAN Jinxia^{1*}, ZHONG Yuxia²

(1. Railway Engineering College, Jinlin Railway Technology College, Jilin 132200, China;

2. Beihua University, Jilin 132013, China)

Abstract: In order to reduce the corrosion of reinforcement and ensure the stability of concrete structure, the reinforcement was treated by medium-temperature zinc-manganese phosphating process. The appearance of phosphated reinforcement before and after corrosion was characterized, and the effect of temperature on the micromorphology and corrosion resistance of phosphating film was studied. The results showed that the appearance of phosphated reinforcement was different before and after corrosion, and the phosphating film has good spreadability. Temperature has great influence on the micromorphology and corrosion resistance of phosphating film. The phosphating film prepared at low temperature (56℃) was very thin and incomplete and with poor corrosion resistance, which has no obvious protection effect on bare reinforcement. However, when the temperature was too high (75℃), the phosphating film was rough and its corrosion resistance was decreased. The phosphating film formed at 63℃ was complete and compact and it has better protection effect on bare reinforcement, so the corrosion degree of the reinforcement after phosphating treatment at 63℃ was slightly.

Keywords: corrosion resistance; phosphating treatment; reinforcement; zinc-manganese phosphating film

收稿日期: 2020-12-04

修回日期: 2021-01-20

通信作者: 万金侠, jilin_edu1981@126.com

基金项目: 铁道部科技研究开发计划课题(2011G012-A)

钢筋被广泛用于混凝土结构中,主要起到构造作用,以提升混凝土结构的承载能力。对混凝土结构而言,钢筋的锈蚀破坏是导致其过早失效的主要原因^[1]。为此,采取措施减缓钢筋锈蚀对于保证混凝土结构稳固具有重要意义。磷化是在金属表面形成一层磷酸盐转化膜(简称磷化膜)的过程,磷化膜能抑制金属表面形成微电池,从而起到较好的防腐蚀作用。由于成本低廉、操作方便且稳定性好,磷化在金属防腐蚀中得到了广泛应用,同样适用于钢筋防腐蚀。磷化的种类较多,例如按磷化处理温度可以分成常温磷化、低温磷化、中温磷化和高温磷化^[2-4]。目前研究比较热门的是常温磷化和低温磷化,虽然它们顺应了节能减排的趋势,且具有实际应用价值,但是中温磷化和高温磷化由于成膜快且磷化膜较厚,往往具有更好的性能,因此很难被替代。

目前关于钢筋磷化处理的报道较少^[5-7],从减缓钢筋锈蚀从而保证混凝土结构稳固的角度来看,开展相关研究很有必要。本文采用中温锌-锰系磷化工艺对钢筋进行磷化处理,表征了磷化钢筋腐蚀前后的外观,并研究了温度对磷化膜的微观形貌和耐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料选用市售 Q235 钢筋,沿着长度方向裁切,每个试样的尺寸均为 $\phi 10 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 。钢筋试样经砂纸打磨后,在碱液中浸泡除油,再放入体积分数 10% 的盐酸中活化,最后用蒸馏水彻底清洗,置于干燥箱中备用。

1.2 磷化处理

磷化处理选用锌锰系磷化液,具体成分为:磷酸锰铁盐 40 g/L、硝酸锰 25 g/L、硝酸锌 120 g/L。

将经过处理的钢筋放入磷化液中,分别在 50 °C、56 °C、63 °C、68 °C、75 °C 的条件下磷化 20 min。磷化处理后的钢筋(以下简称磷化钢筋)用蒸馏水洗净,自然干燥后进行检测分析。

1.3 检测分析

采用光学相机表征磷化钢筋的外观及腐蚀后的外观,采用 Nova NanoSEM 450 型扫描电镜表征磷化膜的微观形貌。

通过静态全浸实验结合电化学测试,对磷化钢筋的耐蚀性能进行评价。静态全浸实验选用 3.5 % 氯化钠溶液作为腐蚀介质,浸泡 48 h,按照 GB/T 6807-2001 规定的步骤和检验方法。实验结束后,清洗试样并彻底烘干。电化学测试在 CHI 660D 型电化学工作站上进行,采用由待测试样、铂电极和饱和甘汞电极组成的三电极体系,电解液选用 3.5 % 氯化钠溶液,以 1 mV/s 的扫描速率测定试样的极化曲线。采用 PowerSuit 软件对极化曲线进行分析,得到腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})和极化电阻(R_p)。另外,根据文献[8]中给出的公式,计算出不同温度下形成的磷化膜对裸钢筋的保护效率(η)。

2 结果与分析

2.1 磷化钢筋的外观及磷化膜的微观形貌

从图 1 看出,在不同温度下磷化处理后的钢筋(简称磷化钢筋)的外观都呈灰黑色。而裸钢筋的外观呈银白色,这说明磷化膜均匀完整,覆盖性良好。

图 2 为不同温度下形成的磷化膜的微观形貌。可以看出,50 °C 下形成的磷化膜很薄且不完整,这是由于温度较低时成膜速度缓慢。56 °C 下形成的磷化膜明显增厚,但仍然不完整,局部存在缺陷。63~68 °C 下形成的磷化膜完整且较致密,没有明显的缺陷,这是由于温度升高促进了磷化反应,使成膜时间缩短,有利于形成晶粒细小、结构较致密的磷化膜^[9-10]。而温度太高(如 75 °C)时容易产生沉渣,同时成膜速度过快,形成的磷化膜晶粒粗大,表面较粗糙,致密度下降。

2.2 静态全浸实验

在氯化钠溶液中浸泡 72 h,磷化钢筋腐蚀后的外观如图 3 所示。可以看出,磷化钢筋腐蚀后的外观呈深灰色,与腐蚀前的外观有所不同。其中,50 °C 下磷化钢筋表面存在连成片、较大面积的腐蚀区域,腐蚀程度最严重。56 °C 下磷化钢筋表面也存在连成片的腐蚀区域,但面积较小。63~68 °C 下磷化钢筋表面只有很小的腐蚀区域,腐蚀程度明显较轻。分析认为,不同温度下形成的磷化膜晶粒大小和组织结构不同,导致磷化钢筋的腐蚀程度存在差异。

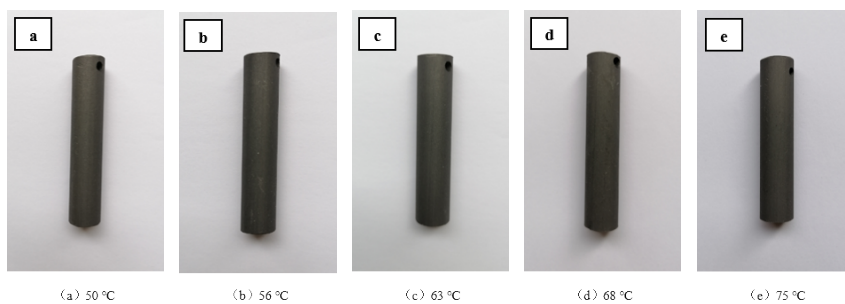


图1 在不同温度下磷化处理后钢筋的外观

Fig.1 Appearance of the reinforcement after phosphating treatment at different temperature

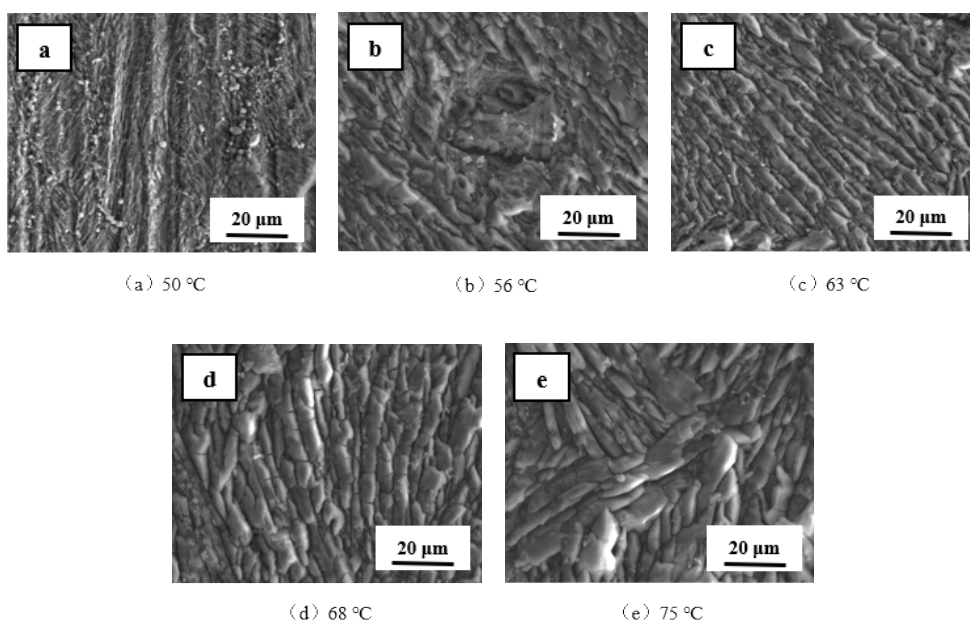


图2 不同温度下形成的磷化膜微观形貌

Fig.2 Micromorphology of the phosphating films formed at different temperature

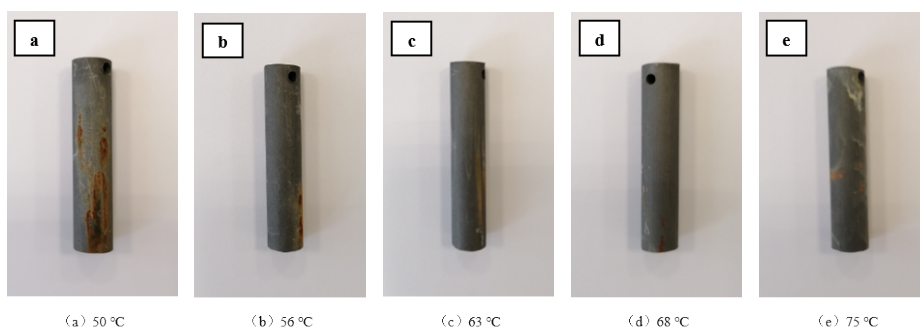


图3 磷化钢筋腐蚀后的外观

Fig.3 Appearance of the phosphated reinforcement after corrosion

2.3 电化学测试结果

图 4 为不同温度下形成的磷化膜在氯化钠溶液中的极化曲线,表 1 为极化曲线拟合结果。裸钢筋的腐蚀电位为 -580.2 mV , 腐蚀电流密度为 $6.80 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$, 其耐蚀性能较差。与裸钢筋相比, $50\sim 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下形成的两种磷化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度都变化不大,说明这两种磷化膜的耐蚀性能较裸钢筋没有明显提高。这是由于温度较低时形成的磷化膜很薄且不完整,对裸钢筋起不到有效防护。而 $63\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下形成的三种磷化膜的耐蚀性能有较大幅度提高,与裸钢筋相比腐蚀电位分别正移了 67.5 mV 、 53.8 mV 、 41.2 mV , 腐蚀电流密度分别降低到 $2.36 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 、 $2.98 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 、 $3.71 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 。这是由于温度升高有利于磷化膜结晶,使成膜速度加快形成细致的磷化膜,对裸钢筋起到较好的防护效果。其中 $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下形成的磷化膜的腐蚀电位最正,腐蚀电流密度也最低,其耐蚀性能最好。

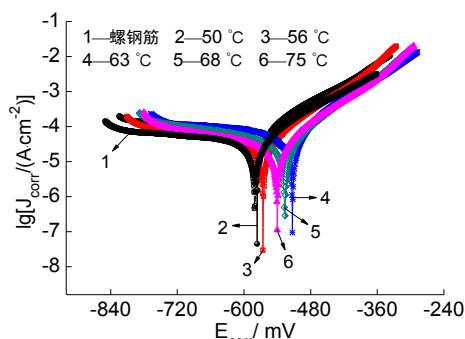


图 4 不同温度下形成的磷化膜在氯化钠溶液中的极化曲线
Fig.4 Polarization curve of the phosphating films formed at different temperature in sodium chloride solution

表 1 极化曲线拟合结果

Tab.1 Polarization curve fitting results

| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | $E_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|------------------------|-----------------------------|---|
| 50 | -576.3 | 6.64×10^{-5} |
| 56 | -565.6 | 6.23×10^{-5} |
| 63 | -512.7 | 2.36×10^{-5} |
| 68 | -526.4 | 2.98×10^{-5} |
| 75 | -539 | 3.71×10^{-5} |

图 5 为不同温度下形成的磷化膜对裸钢筋的保护效率。从图 5 中看出,随着温度升高,磷化膜的保护效率变化幅度很大,先逐渐升高而后下降。保护

效率越高,说明磷化膜的防护效果越好。相比较而言, $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下形成的磷化膜保护效率最高,达到 65.3% 。该磷化膜能起到良好的防护效果,显著提高裸钢筋的耐蚀性能。

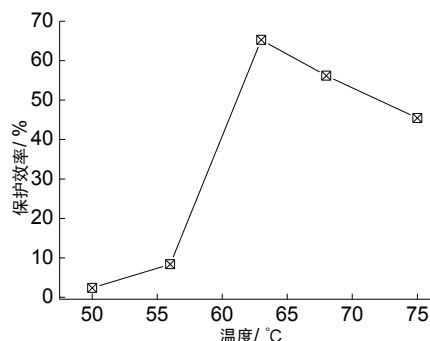


图 5 不同温度下形成的磷化膜对裸钢筋的保护效率

Fig.5 Protection efficiency of the phosphating films formed at different temperature to bare reinforcement

图 6 为不同温度下形成的磷化膜的极化电阻。从图 6 中看出,随着温度升高,极化电阻先增大后减小,这与图 5 的变化趋势基本相同。 $50\sim 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下形成的两种磷化膜的极化电阻较小,约为 $450\sim 550\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 与裸钢筋的极化电阻相差不大,证实了较低温度下形成的磷化膜耐蚀性能较差,对裸钢筋起不到防护效果。而 $63\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下形成的三种磷化膜的极化电阻明显增大,分别为 $1047.3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $927.8\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $797.2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 同样证实了温度升高有利于提高磷化膜的耐蚀性能^[11-12]。其中 $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下形成的磷化膜的极化电阻最大,该磷化膜能起到良好的防护效果,使裸钢筋的耐蚀性能得到较大程度提高。

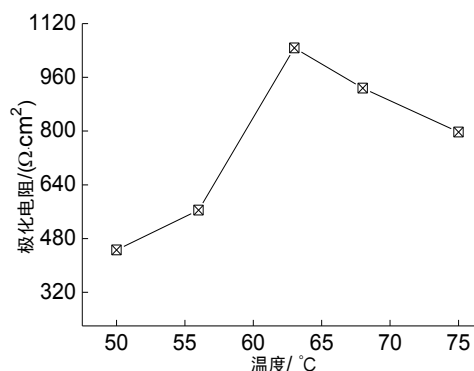


图 6 不同温度下形成的磷化膜的极化电阻

Fig.6 Polarization resistance of the phosphating films formed at different temperature

3 结论

(1) 温度对磷化膜的微观形貌和耐腐蚀性能有较大影响, 温度升高有利于形成晶粒细小、结构较致密的磷化膜, 起到良好的防护效果, 使裸钢筋的耐蚀性能得到较大程度提高。而温度较低或太高时形成的磷化膜耐蚀性能较差, 对裸钢筋起不到有效防护。

(2) 63 ℃下形成的磷化膜完整且较致密, 对螺纹钢起到良好的防护效果, 磷化处理后的钢筋腐蚀程度较轻, 耐蚀性能好于其他温度条件下磷化处理后的钢筋。

参考文献

- [1] 陈诗超. 混凝土结构中钢筋的腐蚀与防护探讨[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(9): 100-101.
Chen S C. Discussion on corrosion and protection of reinforcement in concrete structure[J]. Total Corrosion Control, 2019, 33(9): 100-101 (in Chinese).
- [2] 曹云青. 预氧化处理对铁基表面硅烷化的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [3] 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.
- [4] Liu D. Enhanced corrosion resistance and photocatalytic properties of Bi₂O₃/phosphate composite film prepared on AZ91D magnesium alloy by phosphating[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, (14): 1434-1450.
- [5] 李源晋, 路新瀛. 带轧皮钢筋的三种表面转化膜及其耐蚀性[J]. 四川建材, 2015, 41(1): 1-2.
Li Y J, Lu X Y. Corrosion resistance of three surface conversion films on rolled steel bar[J]. Sichuan Building Materials, 2015, 41(1): 1-2 (in Chinese).
- [6] 白智豪. 中温钢筋拉拔磷化液的研制[J]. 天津化工, 2012, 26(6): 36-38.
Bai Z H. The development of medium temperature rebar drawing phosphating liquid[J]. Tianjin Chemical Industry, 2012, 26(6): 36-38 (in Chinese).
- [7] 齐雯涵, 刘军, 邓永刚, 等. 混凝土结构中 Q235 钢表面磷酸锌涂层的制备和腐蚀研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2019, 38(3): 2-6.
Qi W H, Liu J, Deng Y G, et al. Preparation of zinc phosphate conversion coatings on Q235 steel for concrete and their corrosion response[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2019, 38(3): 2-6 (in Chinese).
- [8] 随林林, 刘芳, 陈晓蕊, 等. 纳米 SiO₂-氧化石墨烯/环氧涂层的制备及其防腐蚀性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1716-1724.
Sui L L, Liu F, Chen X R, et al. Preparation and corrosion resistance of nano SiO₂-graphene oxide/epoxy composite coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1716-1724 (in Chinese).
- [9] Sun S, Zhang Y P, Yu X T, et al. Study on phosphating technology by use of ultrasonic wave at room temperature for sintered NdFeB magnet[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, (41): 260-262.
- [10] 郑延武, 吴心平. 磷化温度对汽车用冷轧钢板锌-锰磷化膜性能的影响[J]. 电镀与环保, 2020, 40(2): 25-27.
Zheng Y W, Wu X P. Influence of phosphating temperature on properties of Zn-Mn phosphating film on surface of cold-rolled steel plate for automobile[J]. Electroplating & Pollution Control, 2020, 40(2): 25-27 (in Chinese).
- [11] Beheshti M, Ismail M C, Kakooei S, et al. Influence of deposition temperature on the corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings [J]. Material-wiss and Werkstofftech, 2018, (49): 472-482.
- [12] 刘玮, 安成强, 郝建军, 等. 钼酸钠对 AZ91D 镁合金钒/锆复合转化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(8): 10-13.
Liu W, An C Q, Hao J J, et al. Effect of Na₂MoO₄ on properties of vanadium/zirconate conversion coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Plating & Finishing, 2019, 41(8): 10-13 (in Chinese).