

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.001

建筑用热镀锌板表面不同镧盐转化膜的制备与性能

韩晶晶¹, 窦国涛^{2*}

(1. 郑州升达经贸管理学院, 河南 郑州 450000; 2. 郑州航空工业管理学院, 河南 郑州 450000)

摘要: 分别采用常规镧盐处理液、含有柠檬酸的改进镧盐处理液对建筑用热镀锌板进行化学转化处理, 制备了常规镧盐转化膜、改进镧盐转化膜。测试并比较了不同镧盐转化膜的结合力、形貌、成分和耐腐蚀性能。结果表明: 常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜都由 Zn、La、C 和 O 元素组成, 与热镀锌板结合较好, 并且都能抑制热镀锌板腐蚀。与常规镧盐转化膜相比, 改进镧盐转化膜表面裂缝得到修复, 其致密性以及热镀锌板表面覆盖均匀性较好, 耐醋酸铅点蚀时间延长了约 20 s, 腐蚀电流密度降低到 $0.954 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 极化电阻和低频阻抗值分别提高到 $2.47 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $13.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。柠檬酸与镧离子形成络合物附着在热镀锌板表面参与成膜, 并起到一定的缓蚀作用, 使得改进镧盐转化膜覆盖均匀性和致密性提高, 其耐腐蚀性能优于常规镧盐转化膜。

关键词: 热镀锌板; 常规镧盐转化膜; 改进镧盐转化膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A

Preparation and Properties of Different Lanthanum Salt Conversion Films on Hot Galvanized Plate for Construction

HAN Jingjing¹, DOU Guotao^{2*}

(1. Zhengzhou Shengda University, Zhengzhou 450000, China; 2. Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The conventional lanthanum salt conversion films and improved lanthanum salt conversion films were respectively prepared on the hot galvanized plates for construction through chemical conversion treatment using conventional lanthanum salt treatment solution and improved lanthanum salt treatment solution containing citric acid, and the adhesion, morphology, composition and corrosion resistance of the different lanthanum salt conversion films were tested and compared. The results showed that both conventional lanthanum salt conversion films and improved lanthanum salt conversion films were composed of Zn, La, C and O elements, combined well with hot-galvanized plates and can inhibit the corrosion of hot-galvanized sheets. Compared with the conventional lanthanum salt conversion films, the cracks on the surface of improved lanthanum salt conversion films were repaired to a certain extent, and its compactness and surface covering uniformity of the hot galvanized plates were better. The resistance time of lead acetate dropping was prolonged by about 20 s, the corrosion current density was decreased to $0.954 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, and the polarization resistance and low frequency impedance were increased to $2.47 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ and $13.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. The complex was formed by

收稿日期: 2021-06-25

修回日期: 2021-08-19

作者简介: 韩晶晶(1987—), 女, 本科, 讲师, 主要研究方向: 建筑工程材料、腐蚀与防护等。

email: hanjing05090@163.com

通信作者: 窦国涛(1985—), 男, 博士, 讲师, email: wuzuoxun98552@126.com

基金项目: 河南省教育厅项目(202102310547)

citric acid and lanthanum ions on the surface of hot galvanized plates to participate in the film formation, which played a certain corrosion inhibition effect. The uniformity and compactness of the improved lanthanum salt conversion films were improved, so its corrosion resistance was better than that of conventional lanthanum salt conversion films.

Keywords: hot galvanized plate; conventional lanthanum salt conversion film; improved lanthanum salt conversion film; corrosion resistance

热镀锌板在建筑行业应用广泛,例如房顶预制构件、阳台面板、卷帘门和库房等都使用热镀锌板^[1-2]。然而,热镀锌板在潮湿环境中易腐蚀生锈,影响外观和使用寿命。为保证热镀锌板的外观质量同时进一步提高其耐腐蚀性能,通常采用铬酸盐溶液进行化学转化处理。虽然铬酸盐化学转化处理效果良好,但由于对环境污染严重,将逐步被稀土盐化学转化处理替代。

近年来,国内外学者针对热镀锌板稀土盐化学转化处理做了很多研究,探索了热镀锌板钪盐化学转化工艺和镧盐化学转化工艺,处理液从常规钪盐/镧盐处理液发展到含有不同缓蚀剂的改进处理液。研究发现,采用常规钪盐/镧盐处理液制备的转化膜耐腐蚀性能与铬酸盐转化膜相比有一定差距,但采用改进处理液制备的转化膜耐腐蚀性能与铬酸盐转化膜非常接近^[3-8]。因此,采用改进处理液对热镀锌板进行化学转化处理能显著提高其耐腐蚀性能。

目前针对热镀锌板钪盐化学转化处理的研究较多^[9-12],而针对热镀锌板镧盐化学转化处理的研究较少,尤其是采用改进处理液的研究更少。笔者分别采用常规镧盐处理液、含有柠檬酸的改进镧盐处理液对建筑用热镀锌板进行化学转化处理,并比较常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜的性能。

1 实验

1.1 材料

实验选用日照钢铁控股集团有限公司生产的1 mm厚无锌花热镀锌板,镀锌层厚度约20 μm。切割成42 mm×25 mm的试片,先在热碱溶液(氢氧化钠20 g/L+碳酸钠15 g/L+磷酸钠5 g/L,70 ℃)中浸泡15 min除油,然后用清水冲洗,冷风吹干。

1.2 不同镧盐转化膜的制备

热镀锌板试片浸泡在10%氢氟酸溶液中活化后用去离子水冲洗,冷风吹干后立即浸泡在含有柠

檬酸的改进镧盐处理液中制备改进镧盐转化膜。处理液成分和工艺条件如下:硝酸镧22 g/L、双氧水9 mL/L、柠檬酸15 g/L,温度72 ℃、处理时间8 min。另外,将热镀锌板试片浸泡在常规镧盐处理液(硝酸镧22 g/L、双氧水9 mL/L)中制备常规镧盐转化膜作对比,温度和处理时间同上。

1.3 形貌表征与性能测试

采用配备了X-max50型能谱仪的Quanta FEG450型场发射扫描电镜表征不同镧盐转化膜的形貌,同时分析不同镧盐转化膜的成分,得到各元素质量分数。

根据GB/T 9791-1988《锌和镉上铬酸盐转化膜试验方法》,手持无砂橡皮往复摩擦测试不同镧盐转化膜的结合力。另外,根据相同标准,采用醋酸铅点滴法测试不同镧盐转化膜的耐腐蚀性能。在每个样品表面各滴3滴醋酸铅溶液,记录液滴颜色变化的时间,取平均值。液滴颜色变化的时间越长,表明镧盐转化膜的耐腐蚀性能越好。

采用铂片为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极、不同镧盐转化膜为工作电极组成的三电极体系,以质量分数3.5%的氯化钠溶液作腐蚀介质测试极化曲线和电化学阻抗谱。待开路电位稳定后开始测试,极化曲线扫描速率为1 mV/s,电化学阻抗谱测试频率范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。采用PowerSuite和ZSimpWin软件拟合测试数据,得到腐蚀电位、腐蚀电流密度和阻抗值,并根据如下公式(1)计算不同镧盐转化膜的保护效率,对不同镧盐转化膜的耐腐蚀性能进一步评价。

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

式中: η 表示保护效率,%; J_{hgp} 、 J_{film} 分别表示热镀锌板的腐蚀电流密度、镧盐转化膜的腐蚀电流密度,单位均为A/cm²。

2 结果与讨论

2.1 不同镧盐转化膜的结合力

手持无砂橡皮分别在常规镧盐转化膜、改进镧盐转化膜表面往复摩擦12次,发现摩擦区域都未出现剥落和破损,说明常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜都与热镀锌板结合较好,结合力符合要求。

2.2 不同镧盐转化膜的形貌和成分

前处理后的热镀锌板和不同镧盐转化膜的形貌如图1所示。将图1(a)与图1(b)、1比较可知,在热镀锌板表面制备出形貌有相似之处的常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜,表面都存在细长的裂缝,呈网状分布。与常规镧盐转化膜相比,改进镧盐转化膜表面裂缝变细得到修复,这有利于提高耐腐蚀性能。主要原因是柠檬酸与镧离子络合形成 $[\text{La}(\text{H}_2\text{Cit})^+]$ 或 $[\text{La}(\text{H}_2\text{Cit})^{2+}]$,并随着反应进行附着在热镀锌板表面^[13-14],起到一定的缓蚀作用,减弱了处理液对镧盐转化膜的腐蚀作用。

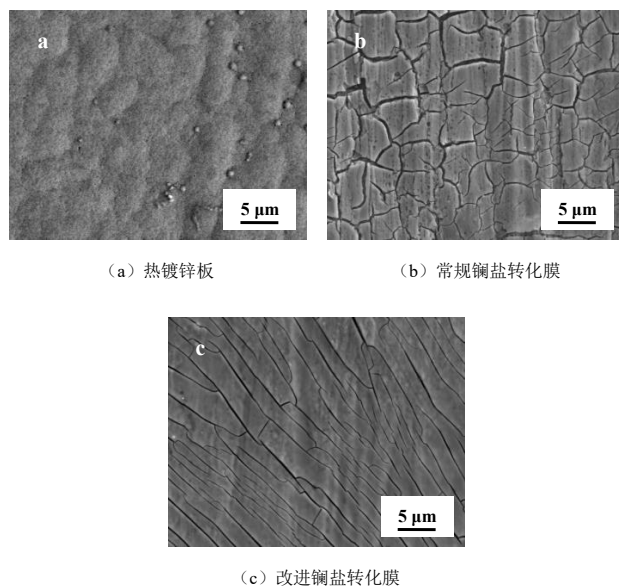
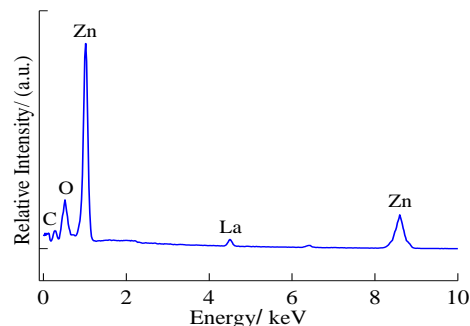


图1 前处理后的热镀锌板和不同镧盐转化膜的形貌

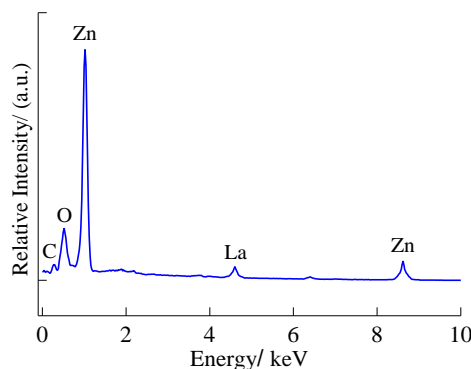
Fig.1 Morphologies of hot galvanized plates after pretreatment and different lanthanum salt conversion films

不同镧盐转化膜的能谱如图2所示。由图2可知,常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜都由Zn、La、C和O元素组成,与常规镧盐转化膜相比,改进镧盐转化膜中Zn元素质量分数降低,而La元素质量分数有所增加。这是由于柠檬酸与镧离子形成络合物

附着在热镀锌板表面参与成膜,并且改进镧盐转化膜的致密性以及热镀锌板表面覆盖均匀性较好。



(a) 常规镧盐转化膜



(b) 改进镧盐转化膜

图2 不同镧盐转化膜的能谱

Fig.2 Energy spectrums of different lanthanum salt conversion films

2.3 不同镧盐转化膜的耐腐蚀性能

2.3.1 醋酸铅点滴实验结果

热镀锌板和不同镧盐转化膜的醋酸铅点滴实验结果见表1。由表1可知,实验进行约8 s,热镀锌板表面的液滴开始变黑,到35 s左右完全变黑。实验进行约20 s,常规镧盐转化膜表面液滴开始变黑,到60 s几乎完全变黑。实验进行约32 s,改进镧盐转化膜表面液滴开始变黑,到90 s左右完全变黑。与常规镧盐转化膜相比,改进镧盐转化膜耐醋酸铅点蚀时间延长了约20 s,说明其耐腐蚀性能较好。这是由于柠檬酸与镧离子形成络合物起到一定的缓蚀作用,使得改进镧盐转化膜对热镀锌板表面覆盖均匀性提高,延缓了腐蚀介质扩散及腐蚀进程。

2.3.2 极化曲线测试结果

热镀锌板和不同镧盐转化膜的极化曲线如图3

所示,拟合结果见表2。由表3可知,常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜的腐蚀电位较热镀锌板明显正移,分别为 -0.96 V 、 -0.91 V 。常规镧盐转化膜的腐蚀电流密度较热镀锌板降低了超过半个数量级,而改进镧盐转化膜的腐蚀电流密度较热镀锌板降低了接近一个数量级。这说明常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜都能抑制热镀锌板腐蚀,降低腐蚀倾向和腐蚀速率。

表1 点滴实验结果

Tab.1 Dropping test results

不同试样	液滴开始变黑 时间/s	液滴完全变黑 时间/s
热镀锌板	8	35
常规镧盐转化膜	20	60
改进镧盐转化膜	32	90

与常规镧盐转化膜相比,改进镧盐转化膜的腐蚀电位更正,腐蚀电流密度也更低。分析认为,常规镧盐转化膜的裂缝较宽,使得腐蚀介质易直接接触热镀锌板,并在热镀锌板与膜层界面间发生电化学腐蚀。由于改进镧盐转化膜的裂缝变细而且覆盖均匀性较好,使得腐蚀介质以裂缝为路径渗透受到较大阻碍,从而更好抑制腐蚀。

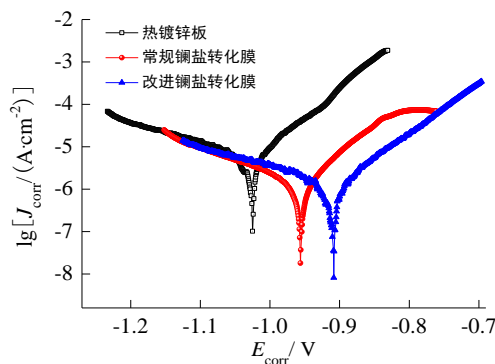


图3 热镀锌板和不同镧盐转化膜的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of hot galvanized plates and different lanthanum salt conversion films

表2 极化曲线拟合结果

Tab.2 Polarization curve fitting results

不同试样	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
热镀锌板	-1.03	8.65
常规镧盐转化膜	-0.96	1.93
改进镧盐转化膜	-0.91	0.954

热镀锌板和不同镧盐转化膜的极化电阻以及保护效率如图4所示。热镀锌板、常规镧盐转化膜、改进镧盐转化膜的极化电阻依次提高,分别为 $0.518\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $1.84\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $2.47\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,常规镧盐转化膜对热镀锌板的保护效率为 77.7% ,改进镧盐转化膜对热镀锌板的保护效率提高到 89.0% 。改进镧盐转化膜表现出更高的极化电阻和保护效率,说明其耐腐蚀性能好于常规镧盐转化膜。

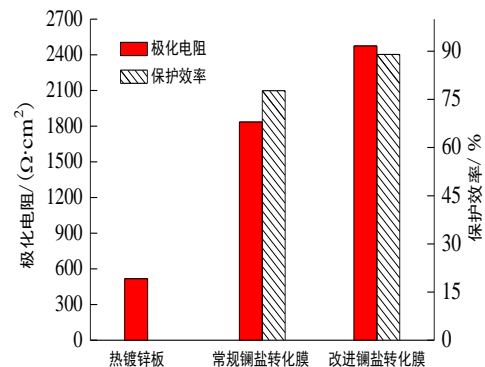


图4 热镀锌板和不同镧盐转化膜的极化电阻以及保护效率

Fig.4 Polarization resistance and protection efficiency of hot galvanized plate and different lanthanum salt conversion films

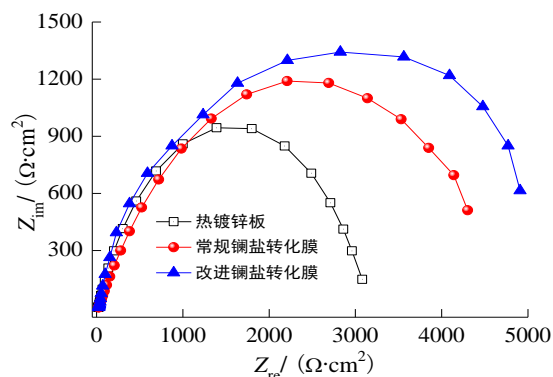
2.3.3 电化学阻抗谱测试结果

热镀锌板和不同镧盐转化膜的电化学阻抗谱如图5所示,图5(a)为Nyquist图,图5(b)为Bode图。由图5(a)可知,热镀锌板、常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜的Nyquist图都呈较规则单一容抗弧,但常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜的容抗弧半径都大于热镀锌板的容抗弧半径。一般而言,容抗弧半径越大,膜层的阻抗越高,意味着较低的腐蚀速率和良好的耐腐蚀性能。改进镧盐转化膜的容抗弧半径最大,其阻抗最高,腐蚀过程更加困难。

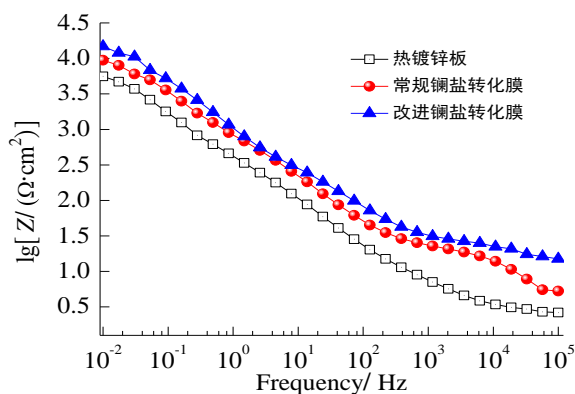
采用如图6所示的等效电路拟合Nyquist图,得到热镀锌板、常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜的电荷转移电阻分别为 $1.45\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $2.02\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $2.37\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。电荷转移电阻表示膜层阻碍电荷转移的能力,常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜的电荷转移电阻相比于热镀锌板明显提高,说明镧盐转化膜表面生成的腐蚀产物膜较致密,有效阻止了腐蚀发展。并且改进镧盐转化膜表面的腐蚀产物膜更致密,阻碍电荷转移能力增强,延缓腐蚀效果更好。

由图5(b)可知,热镀锌板、常规镧盐转化膜和

改进镧盐转化膜的阻抗值都随着频率增加而减小,变化趋势基本相同。但在低频 10^{-2} Hz 处,改进镧盐转化膜的阻抗值 > 常规镧盐转化膜的阻抗值 > 热镀锌板的阻抗值,分别为 $13.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $9.43 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $5.57 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。低频 10^{-2} Hz 处的阻抗值^[15-16]最大也可以说明改进镧盐转化膜表面形成的腐蚀产物膜更致密,不容易扩散,有效地阻止腐蚀发展,其耐腐蚀性能最好。



(a) Nyquist图



(b) Bode图

图5 热镀锌板和不同镧盐转化膜的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of hot galvanized plates and different lanthanum salt conversion films

综上所述,醋酸铅点滴实验结果、极化曲线测试结果和电化学阻抗谱测试结果一致,常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜都能抑制热镀锌板腐蚀,并且改进镧盐转化膜的耐腐蚀性能优于常规镧盐转化膜。

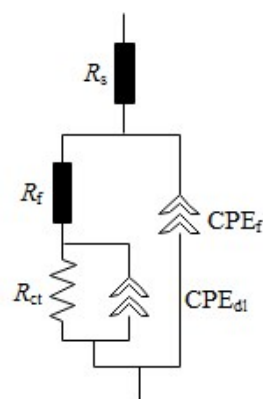


图6 等效电路

Fig.6 Equivalent circuit

3 结论

(1)在热镀锌板表面制备出形貌有相似之处的常规镧盐转化膜和改进镧盐转化膜,与热镀锌板结合较好,都由 Zn、La、C 和 O 元素组成,并且都能抑制热镀锌板腐蚀,有效提高耐腐蚀性能。

(2)柠檬酸与镧离子形成络合物附着在热镀锌板表面参与成膜,同时起到一定的缓蚀作用,减弱了处理液对镧盐转化膜的腐蚀作用,使改进镧盐转化膜表面裂缝变细得到修复且覆盖均匀性较好,其耐腐蚀性能优于常规镧盐转化膜。

参考文献

- [1] 秦大伟. 热镀锌锌层厚度控制技术研究与应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [2] 李志峰, 孙超, 张志新, 等. 热轧带钢无酸洗还原退火热镀锌技术的发展现状[J]. 河北冶金, 2019, (9): 1-10.
Li Z F, Sun C, Zhang Z X, et al. Development of hot-dip galvanizing technology of hot-rolled strip based on direct reduction annealing without acid-pickling [J]. Hebei Metallurgy, 2019, (9): 1-10 (in Chinese).
- [3] Gong L H, Tang R R, Zhu Y Q, et al. Influence of silane coupling agent on the conversion film forming of galvanized steel treated with cerium salt [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012, (19): 800-804.
- [4] Song Y K, Mansfeld F. Evaluation of the corrosion resistance of different galvanized steels treated in a cerium salt solution [J]. Materials and Corrosion, 2006, 56(4): 229-236.
- [5] 孔刚, 吴双, 林德鑫, 等. 热镀锌层柠檬酸改进型铈盐转化膜的生长机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5):

- 1390-1397.
- Kong G, Wu S, Lin D X, et al. Growth mechanism of cerium salt conversion coating modified with citric acid on galvanized steel [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(5): 1390-1397 (in Chinese).
- [6] Zhang S H. Effect of silicate pretreatment on lanthanum conversion coating of hot-dip galvanized steel [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(11): 10247-10258.
- [7] Kong G, Liu L Y, Lu J T, et al. Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1 M NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(4): 1621-1626.
- [8] 彭天兰, 满瑞林, 徐斌. 镀锌钢板表面耐腐蚀稀土钕盐转化膜的制备[J]. *涂料工业*, 2008, 38(11): 51-53.
- Peng T L, Man R L, Xu B. Preparation of the anti-corrosion lanthanum-based conversion film on galvanized steel [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2008, 38(11): 51-53 (in Chinese).
- [9] 孔纲, 孙子文, 吴双, 等. 热镀锌层柠檬酸改进型钕盐转化膜工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2012, 31(8): 21-24.
- Kong G, Sun Z W, Wu S, et al. Cerium salt conversion coating improved by citric acid on hot-dip galvanized layer [J]. *Electroplating & Finishing*, 2012, 31(8): 21-24 (in Chinese).
- [10] Zhang S H, Yang B, Li M D, et al. Effect of citric acid on cerium conversion coating of hot-dip galvanized steel [J]. *Key Engineering Materials*, 2019, (814): 144-151.
- [11] Ji H P, Kim W S, Jo D H, et al. Effect of Ce conversion underlayer coating on the photo-catalytic activity of TiO_2 sol-gel film deposited on hot-dip GI [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1965-1972.
- [12] 吴海江, 徐国荣, 许剑光, 等. 热镀锌钢钕盐/硅烷复合膜的制备及其耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2013, 46(1): 16-18.
- Wu H J, Xu G R, Xu J G, et al. Preparation and corrosion resistance evaluation of cerium salt/silane composite coating on hot-dip galvanized steel [J]. *Materials Protection*, 2013, 46(1): 16-18 (in Chinese).
- [13] Sanaz H, Gernot E, Andreas B. Structure and formation of trivalent chromium conversion coatings containing cobalt on zinc plated steel [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(10): 657-669.
- [14] Liu X F. Passivation effect of rare earth lanthanum on galvanized steel [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, (525): 31-34.
- [15] 吴海江, 卢锦堂. 热镀锌钢表面钕转化膜的表征与腐蚀电化学行为[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(5): 1009-1015.
- Wu H J, Lu J T. Characterization and electrochemical corrosion behavior of cerium conversion coating on hot-dip galvanized steel [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(5): 1009-1015 (in Chinese).
- [16] 花天顺, 宋仁国, 宗珂, 等. 恒载荷下的微弧氧化后 7050 铝合金在不同 pH 值 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. *表面技术*, 2020, 49(5): 269-278.
- Hua T S, Song R G, Zong Y, et al. Corrosion behavior of 7050 aluminum alloy after micro-arc oxidation under constant load in NaCl solution with different pH values [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(5): 269-278 (in Chinese).