

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.03.002

## 建筑用16Mn钢超疏水膜层的制备及耐蚀性研究

张慧洁<sup>1\*</sup>, 张振军<sup>2</sup>

(1. 陕西职业技术学院 建筑工程学院, 陕西 西安 710038;

2. 西安石油大学 机械工程学院, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为提高建筑用16Mn钢的耐蚀性, 采用磷化处理、铈盐钝化再经过硬脂酸修饰在16Mn钢表面制备出超疏水膜层。表征了膜层微观形貌和成分, 并测试了表面粗糙度、水滴接触角和耐蚀性。结果表明: 铈盐钝化、硬脂酸修饰后磷化膜的微观形貌、成分和表面粗糙度存在差异, 导致表面润湿性和耐蚀性不同。只是通过增加表面粗糙度的方式无法制备出超疏水膜层, 膜层呈亲水性或超疏水性与耐蚀性之间存在关联性。钝化-修饰磷化膜表面水滴接触角达到150.7°, 表现出超疏水性还具有良好的耐蚀性, 能有效抑制16Mn钢腐蚀从而提高其耐蚀性。原因是钝化-修饰磷化膜表面形成微纳米粗糙结构, 有利于俘获空气形成气垫, 对腐蚀介质具有较好的阻隔作用, 有效抑制腐蚀并降低腐蚀程度。

**关键词:** 超疏水膜层; 微纳米粗糙结构; 磷化膜; 铈盐钝化; 硬脂酸修饰

中图分类号: TG178

文献标识码: A

## Study on Preparation and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Coating on 16Mn Steel for Construction

ZHANG Huijie<sup>1\*</sup>, ZHANG Zhenjun<sup>2</sup>

(1. Architectural Engineering College, Shanxi Vocational and Technical College, Xi'an 710038, Chi-

na; 2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to improve the corrosion resistance of 16Mn steel for construction, superhydrophobic film was prepared on the surface of 16Mn steel by phosphating treatment, cerium salt passivation and stearic acid modification. The micro-morphology and components of the film were characterized, and the surface roughness, water drop contact angle and corrosion resistance were tested. The results showed that the micro-morphology, components and surface roughness of the phosphating films were different after cerium salt passivation and stearic acid modification, and the wettability and corrosion resistance were different. Superhydrophobic film can not be prepared only by increasing the surface roughness, and the hydrophilicity or superhydrophobicity of the film was related to the corrosion resistance. The water drop contact angle on the surface of passivation-modified phosphating film reached 150.7°, showing superhydrophobicity and good corrosion resistance, which can effectively inhibit the corrosion of 16Mn steel and improve its corrosion resistance. The reason was that the passivation-modified phosphating film has micro-nano rough structure, which was conducive to capturing air and forming air cushion, and has a good barrier effect on corrosive media, effectively inhibiting corrosion and reducing corrosion degree.

收稿日期: 2021-07-23

修回日期: 2021-08-17

作者简介: 张慧洁(1983—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向: 建筑材料、腐蚀与防护等, E-mail: Szjzx0050@126.com

基金项目: 中国高等教育学会职业技术教育分会课题(GZYBYB2018149)、陕西省职业技术教育学会课题(SZJZX-1803)

**Keywords:** superhydrophobic coating; micronano hierarchical structure; phosphating film; cerium salt passivation; stearic acid modification

钢铁腐蚀问题受到普遍关注,提高其耐蚀性具有重要意义。在钢铁表面制备防护性膜层,通过构筑一道屏障隔离腐蚀介质,能有效延缓钢铁腐蚀<sup>[1-4]</sup>。近年来,超疏水膜层因具有优良的防水性能,能阻止流体黏滞,在金属防腐蚀方面得到应用且前景值得期待<sup>[5-7]</sup>。

制备超疏水膜层主要采用刻蚀法、化学沉积法、水热法、溶胶-凝胶法、模板法和电化学法。磷化是金属表面发生化学反应生成一层磷酸盐转化膜(简称磷化膜)的过程,其原理属于化学沉积<sup>[8-10]</sup>。磷化膜的耐蚀性较好,已经广泛用于钢铁表面腐蚀防护。但是普通磷化膜不具有超疏水性,经过后处理构筑微纳米粗糙结构有望表现出超疏水性,使其耐蚀性进一步提高。迄今为止,这方面的研究报道很少。笔者以建筑行业常用的16Mn钢作基体,采用磷化处理、铈盐钝化再经过硬脂酸表面修饰制备出超疏水膜层,测试并分析膜层的微观形貌、疏水性及耐蚀性,以期为提高16Mn钢的耐蚀性提供新思路。

## 1 实验

### 1.1 16Mn钢预处理

实验选用40 mm×24 mm×1 mm的16Mn钢板,成分如下:Fe 97.82%、Mn 1.56%、C 0.62%。先用1000~2000目的碳化硅砂纸逐级打磨至表面平滑,然后在丙酮中超声清洗、热碱溶液(NaOH 35 g/L+NaCO<sub>3</sub> 15 g/L,65 °C)中浸泡8 min,再经稀盐酸(体积分数15%)活化1 min,最后用去离子水洗净。

### 1.2 超疏水膜层制备

超疏水膜层制备步骤如下:(1)预处理后的16Mn钢片在磷化液中浸渍制备磷化膜,磷化液配方及工艺条件为:氧化锌32 g/L、磷酸30 g/L、硝酸35 mL/L、硝酸镍1 g/L,温度60 °C,时间16 min。(2)原始磷化膜浸在铈盐溶液中钝化处理,溶液配方及工艺条件为:硝酸铈12 g/L、双氧水10 mL/L,温度30 °C,时间3 min。(3)铈盐钝化磷化膜浸在硬脂酸溶液中表面修饰,35 min后取出放在干燥箱中,120 °C烘干后得到钝化-修饰磷化膜,即为超疏水膜层。

### 1.3 测试分析

使用JSM-6390A型扫描电镜表征膜层微观形貌,同时使用X射线能谱仪分析膜层成分。

使用SJ-210型粗糙度仪测量膜层表面粗糙度,取样长度为0.8 mm,选取3个不同位置测量,结果求平均值。使用JC2000C型接触角测量仪测量膜层表面水滴接触角,选取3个不同位置测量,结果求平均值。

使用PARSTAT 2273型电化学工作站测试膜层在3.5%氯化钠溶液中的Nyquist谱和极化曲线,选用饱和甘汞电极和铂片分别作参比电极、辅助电极。测试前先将各电极在氯化钠溶液中浸泡,待开路电位稳定后由高频10<sup>5</sup> Hz向低频10<sup>2</sup> Hz扫描,设置交流激励信号幅值为10 mV。极化曲线的扫描速率为1 mV/s。根据如下公式计算膜层的腐蚀抑制效率 $\eta$ ,式中: $R_{ct}^{film}$ 、 $R_{ct}^{sub}$ 分别表示膜层的电荷转移电阻、16Mn钢的电荷转移电阻,单位为 $\Omega \cdot cm^2$ 。

$$\eta_{film} = \frac{R_{ct}^{film} - R_{ct}^{sub}}{R_{ct}^{film}} \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌及成分

16Mn钢和不同膜层的微观形貌如图1所示。从图1(a)看出,16Mn钢表面存在交错分布的条状纹路,是打磨后形成。从图1(b)看出,原始磷化膜的微观形貌与16Mn钢相比有显著差异,原始磷化膜完整覆盖了16Mn钢表面,呈岩石断裂面状形貌,晶体之间存在较多孔洞和裂缝等缺陷。从图1(c)和1(d)看出,铈盐钝化磷化膜和钝化-修饰磷化膜表面都存在不规则的凸起和凹坑,尤其是钝化-修饰磷化膜,表面还存在很多细小颗粒,分散在凸起和凹坑之间形成微纳米粗糙结构。

表1列出不同膜层成分。可知原始磷化膜主要含有Zn、P、O和C元素,其中Zn和O元素的质量分数均为38%左右,C元素是由于原始磷化膜在开放环境中表面发生吸附被污染所致。铈盐钝化磷化膜主要含有Zn、P、O、C和Ce元素,其中Ce元素的质量分数为5.04%。钝化-修饰磷化膜主要含有Zn、P、O、C和Ce元素,其中C元素的质量分数与原始磷化膜和铈盐钝化磷化膜中C元素的质量分数相比显著提高,这是在硬脂酸溶液中表面修饰所致。

### 2.2 表面粗糙度及水滴接触角

表2列出16Mn钢和不同膜层的表面粗糙度结果。可知16Mn钢的表面粗糙度较低,为0.526  $\mu m$ ,

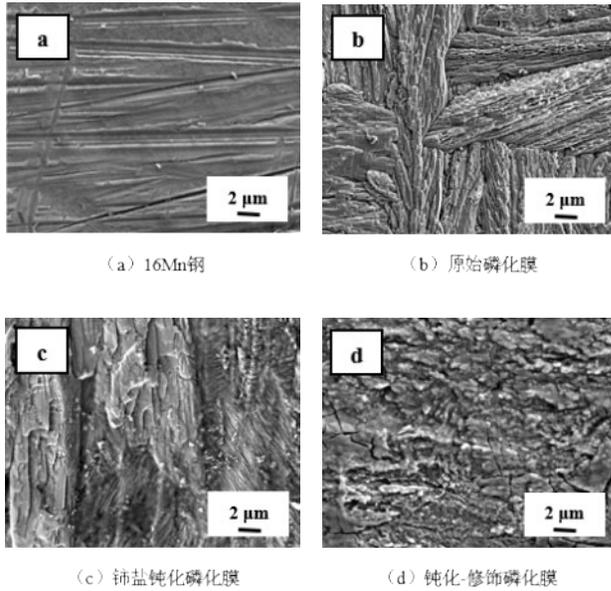


图1 16Mn钢和不同膜层的微观形貌

Fig.1 Micro-morphology of 16Mn steel and different films

表1 不同膜层成分

Tab.1 Components of different films

不同膜层	元素质量分数/%				
	Zn	P	O	C	Ce
原始磷化膜	38.24	13.52	38.75	9.49	—
铈盐钝化磷化膜	23.41	9.28	48.20	14.07	5.04
钝化-修饰磷化膜	16.96	7.59	36.47	34.36	4.62

其表面相对平整。原始磷化膜的表面粗糙度与16Mn钢相比增大,为 $0.872\ \mu\text{m}$ 。铈盐钝化磷化膜和钝化-修饰磷化膜的表面粗糙度进一步增大,分别为 $1.025\ \mu\text{m}$ 、 $1.132\ \mu\text{m}$ ,这与图1分析结果一致。

图2为16Mn钢和不同膜层表面水滴接触角。16Mn钢表面水滴接触角为 $80.6^\circ$ ,表现出亲水性。

表2 16Mn钢和不同膜层的表面粗糙度

Tab.2 Surface roughness of 16Mn steel and different films

不同膜层	测量值/ $\mu\text{m}$			平均值/ $\mu\text{m}$
	位置1	位置2	位置3	
16Mn钢	0.519	0.525	0.534	0.526
原始磷化膜	0.847	0.901	0.868	0.872
铈盐钝化磷化膜	1.038	1.029	1.008	1.025
钝化-修饰磷化膜	1.146	1.122	1.128	1.132

原始磷化膜和铈盐钝化磷化膜表面水滴接触角分别为 $91.4^\circ$ 、 $96.1^\circ$ ,都表现出轻微疏水性。虽然铈盐钝化磷化膜的表面粗糙度与16Mn钢相比明显增大,但由于未形成微纳米粗糙结构,因此不具有超疏水性。这说明只通过调整表面粗糙度的方式无法制备出超疏水表面。钝化-修饰磷化膜表面水滴接触角达到 $150.7^\circ$ ,表现出超疏水性,这是由于硬脂酸修饰后形成了微纳米粗糙结构,有利于俘获空气形成气垫,其表面能较低。当水滴接触这种表面会被微纳米粗糙结构俘获的空气托举,主要与表面凸起部位接触,因此表现出超疏水性。

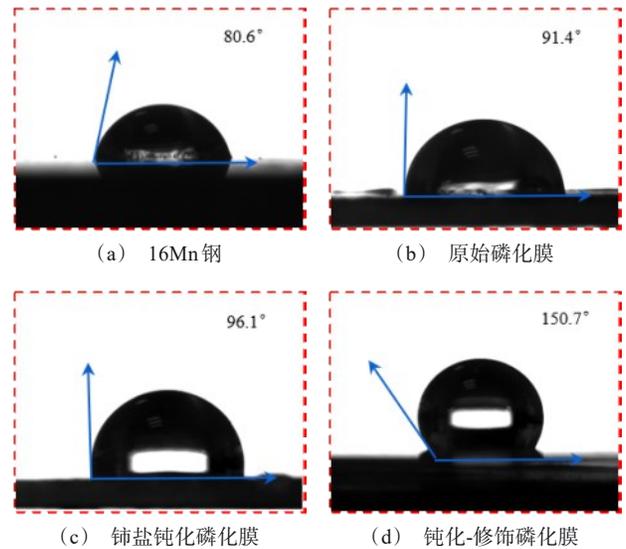


图2 16Mn钢和不同膜层表面水滴接触角

Fig.2 Water drop contact angle on the surface of 16Mn steel and different films

## 2.3 耐蚀性

### 2.3.1 Nyquist谱

图3为16Mn钢和不同膜层在3.5%氯化钠溶液中的Nyquist谱。从图3看出,16Mn钢、原始磷化膜、铈盐钝化磷化膜和钝化-修饰磷化膜的Nyquist谱均为单一较规则的容抗弧,但是容抗弧半径不同,按照由大到小排序为:钝化-修饰磷化膜>铈盐钝化磷化膜>原始磷化膜>16Mn钢。根据文献报道<sup>[11-12]</sup>,容抗弧半径反映膜层阻碍腐蚀介质扩散的能力,容抗弧半径越大,膜层阻碍腐蚀介质扩散的能力越强,其耐蚀性较好。反之,容抗弧半径越小,膜层的耐蚀性较差。因此,钝化-修饰磷化膜的耐蚀性最好,优于原始磷化膜和铈盐钝化磷化膜。这说明表面亲水性或超疏水性与耐蚀性之间存在关联性,与已报道

的实验结果一致<sup>[13-14]</sup>。原因是表面亲水性或轻微疏水性容易被腐蚀介质润湿,腐蚀过程中离子及电子的转移较顺畅,易遭受严重侵蚀,表现为耐蚀性差。钝化-修饰磷化膜表面呈超疏水性,被微纳米粗糙结构俘获的空气形成了气垫,起到隔离腐蚀介质的作用,使钝化-修饰磷化膜表面不易被润湿,腐蚀过程中离子及电子的转移受阻,遭受的侵蚀程度较轻,因此表现出良好的耐蚀性。

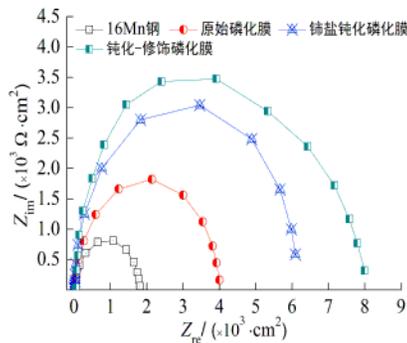


图3 16Mn钢和不同膜层在3.5%氯化钠溶液中的Nyquist谱

Fig.3 Nyquist spectra of 16Mn steel and different films in 3.5% sodium chloride solution

图4为Nyquist谱拟合结果。从图4看出,电荷转移电阻按照由高到低排序为:钝化-修饰磷化膜>铈盐钝化磷化膜>原始磷化膜>16Mn钢。铈盐钝化磷化膜的电荷转移电阻较原始磷化膜增大了约1000 Ω·cm<sup>2</sup>,说明钝化处理使磷化膜表面电荷转移阻力增大,发生腐蚀反应难度增加,耐蚀性提高。钝化-修饰磷化膜的电荷转移电阻达到3876 Ω·cm<sup>2</sup>,较铈盐钝化磷化膜和原始磷化膜分别增大了2025 Ω·cm<sup>2</sup>、981 Ω·cm<sup>2</sup>,说明钝化后再经过表面修饰使磷化膜表面发生腐蚀反应难度更大,进一步提高了耐蚀性。

图5为不同膜层的腐蚀抑制效率,根据腐蚀抑制效率也能定量评价不同膜层的耐蚀性。从图5看出,腐蚀抑制效率按照由高到低排序为:钝化-修饰磷化膜>铈盐钝化磷化膜>原始磷化膜>16Mn钢,说明原始磷化膜、铈盐钝化磷化膜和钝化-修饰磷化膜都能有效阻隔腐蚀介质,抑制16Mn钢腐蚀。其中,钝化-修饰磷化膜抑制16Mn钢腐蚀的效果最好,优于原始磷化膜和铈盐钝化磷化膜。

2.3.2 极化曲线

图6为16Mn钢和不同膜层的极化曲线,根据极化曲线可以进一步定量分析腐蚀动力学特征。表3

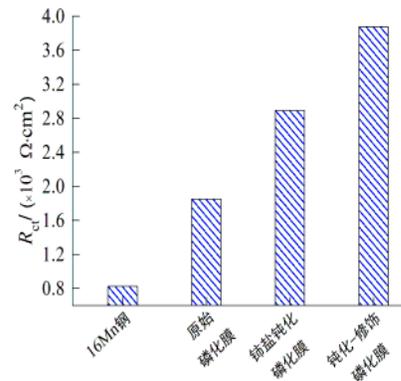


图4 16Mn钢和不同膜层的电荷转移电阻

Fig.4 Charge transfer resistance of 16Mn steel and different films

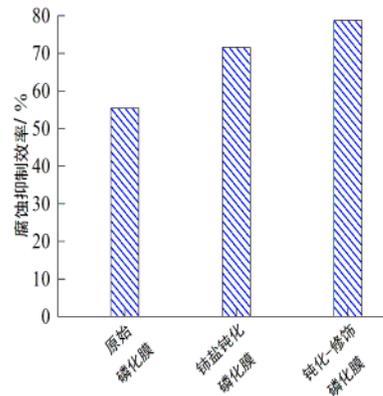


图5 不同膜层的腐蚀抑制效率

Fig.5 Corrosion inhibition efficiency of different films

为16Mn钢和不同膜层的腐蚀电位和腐蚀电流密度。从图6看出,原始磷化膜、铈盐钝化磷化膜和钝化-修饰磷化膜的腐蚀电位与16Mn钢相比都正移,腐蚀电流密度也降低。腐蚀电位按照由高到低排序为:钝化-修饰磷化膜>铈盐钝化磷化膜>原始磷化膜>16Mn钢,腐蚀电流密度按照由小到大排序同样为:钝化-修饰磷化膜>铈盐钝化磷化膜>原始磷化膜>16Mn钢。

腐蚀电位反映膜层的腐蚀倾向强弱,腐蚀电流密度则反映膜层腐蚀快慢,即腐蚀电位越高且腐蚀电流密度越小,膜层耐蚀性越好。铈盐钝化磷化膜的腐蚀电位较原始磷化膜正移了约40 mV,腐蚀电流密度明显降低,说明钝化处理使磷化膜的耐蚀性提高。而钝化-修饰磷化膜的腐蚀电位-0.514 V,相比铈盐钝化磷化膜和原始磷化膜分别正移约60 mV、20 mV,腐蚀电流密度1.05×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>,较铈盐钝化磷化膜和原始磷化膜都显著降低,说明钝化后再经过表面修饰进一步提高了磷化膜的耐蚀性。

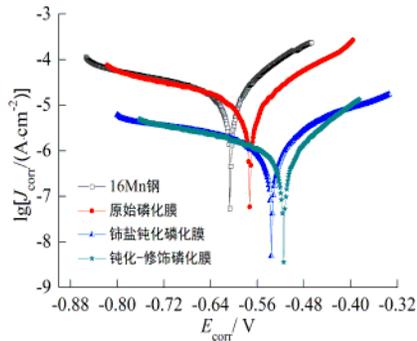


图6 16Mn钢和不同膜层的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of 16Mn steel and different films

表3 16Mn钢和不同膜层的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab.3 Corrosion potential and corrosion current density of 16Mn steel and different films

不同膜层	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )
16Mn钢	-0.605	2.83×10 <sup>-5</sup>
原始磷化膜	-0.572	7.96×10 <sup>-6</sup>
铈盐钝化磷化膜	-0.535	2.24×10 <sup>-6</sup>
钝化-修饰磷化膜	-0.514	1.05×10 <sup>-6</sup>

综上所述,阻抗谱与极化曲线分析结果一致,证实了钝化-修饰磷化膜不但表现出超疏水性,还具有良好的耐蚀性,能有效抑制16Mn钢腐蚀从而提高其耐蚀性。

### 3 结论

(1)采用磷化处理、铈盐钝化再经过硬脂酸修饰在16Mn钢表面制备出超疏水膜层,该膜层还具有良好的耐蚀性,能有效抑制16Mn钢腐蚀从而提高其耐蚀性。

(2)只通过调整表面粗糙度的方式无法制备出超疏水膜层,膜层表现出亲水性或超疏水性与其耐蚀性之间存在关联性。超疏水膜层表面形成微纳米粗糙结构,有利于俘获空气形成气垫,能有效阻隔腐蚀介质抑制腐蚀,因此也具有优良的耐蚀性。

### 参考文献

[1] 万红霞,宋东东,陈长风,等.杂散电流对碳钢的腐蚀影

响研究实验探索与设计[J].广州化工,2020,48(18):47-49.

- [2] Elabbasy H M, Gadow H S. Study the effect of expired tenoxicam on the inhibition of carbon steel corrosion in a solution of hydrochloric acid[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 321: 114918.
- [3] Kubzová M, Kiv V, Urban V, et al. Corrosive environment factors and their influence on the development of weathering steel corrosion products[J]. Key Engineering Materials, 2020, 832: 137-146.
- [4] 赵晨. 碳钢界面腐蚀性离子与铁细菌协同腐蚀机制研究[D].北京:北京建筑大学,2020.
- [5] Ding C D, Tai Y, Wang D, et al. Superhydrophobic composite coating with active corrosion resistance for AZ31B magnesium alloy protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 518-532.
- [6] 常强. 热镀锌层表面超疏水膜层的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [7] 张方铭,曾志翔,王刚,等. Q235钢超疏水表面制备及耐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 617-623.
- [8] 赵欢,吕晓璇,周圣文,等. 金属防护用超疏水表面主要制备方法及应用研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 49-55.
- [9] Distler T. Zinc phosphating provides reliable corrosion protection[J]. IST International Surface Technology, 2016 (9): 34-35.
- [10] Benjamin V S, Michael S, Rogelio R, et al. Improved phosphate conversion coating of steel for corrosion protection[J]. Innovations in Corrosion and Materials Science, 2016(6): 49-54.
- [11] 董海英,胡丽娟,梁婉怡,等. 稀土Ce对316L不锈钢耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30 (5): 489-495.
- [12] Mohamed A M, Abdullah A M, Younan N A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 8(6): 749-765.
- [13] Qian H C, Xu D K, Du C W, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 2355-2364.
- [14] 蒋斌,曾利兰,梁涛,等. 电沉积法制备316L不锈钢表面微纳结构超疏水涂层及其耐海水腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(10): 747-751.