

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.06.005

柠檬酸对建筑用 16Mn 钢磷化膜物相与耐蚀性的影响

张伟华*, 张颖超, 孙伟, 赵铭涛, 赵刚

(青岛黄海学院, 山东 青岛 266427)

摘要: 向磷化液中添加柠檬酸, 采用浸渍法在建筑用 16Mn 钢表面制备磷化膜, 并研究了柠檬酸浓度对磷化膜物相、形貌与耐蚀性的影响。结果表明: 添加不同浓度柠檬酸制备的 5 种磷化膜都由 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相组成, 但 5 种磷化膜的形貌和耐蚀性存在一定差异。随着柠檬酸浓度从 1 g/L 增加到 4 g/L, 磷化膜表面平整度和致密性先逐步改善然后降低, 阻抗模值和相位角都呈现先增大后减小的趋势。当柠檬酸浓度为 2 g/L 时, 磷化膜结晶较均匀致密, 平整度较好, 阻抗模值和最大相位角分别达到 $2819 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 58.4° , 该磷化膜能够有效提高 16Mn 钢的耐蚀性。而当柠檬酸浓度过高时, 会抑制成膜过程, 导致磷化膜表面平整度和致密性降低, 耐蚀性明显下降。

关键词: 物相; 耐蚀性; 磷化膜; 柠檬酸

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Effect of Citric Acid on Phase and Corrosion Resistance of Phosphating Films on 16Mn Steel for Construction

ZHANG Weihua*, ZHANG Yingchao, SUN Wei, ZHAO Mingtao, ZHAO Gang

(Qingdao Huanghai University, Qingdao 266427, China)

Abstract: Phosphating films were prepared on 16Mn steel for construction by impregnation method from the phosphating solution containing citric acid, and the effect of the concentration of citric acid on the phase, morphology and corrosion resistance of phosphating films was studied. The results showed that five phosphating films prepared by adding different concentration of citric acid had the same phase, which was composed of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. However, the morphology and corrosion resistance of five phosphating films were different. With the increase of the concentration of citric acid from 1 g/L to 4 g/L, the surface flatness and compactness of phosphating film were gradually improved first and then decreased, and the impedance modulus and phase angle were increased first and then decreased. When the concentration of citric acid was 2 g/L, the phosphating film was uniform and compact, and the impedance modulus and the maximum phase angle reached $2819 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and 58.4° , respectively, which can effectively improve the corrosion resistance of 16Mn steel. However, when the concentration of citric acid was too high, the film forming process will be inhibited and the surface flatness and compactness of the phosphating films reduced, resulting in significantly decline of corrosion resistance.

Keywords: phase; corrosion resistance; phosphating film; citric acid

收稿日期: 2021-03-19

修回日期: 2021-04-22

通信作者: 张伟华(1974—), 男, 教授, 主要研究方向: 表面技术、应用化学、电化学等, email: zhang_266427@163.com

基金项目: 青岛黄海学院校级科研项目(2019KJ04)

16Mn钢是建筑行业常用的钢材,可用于制作梁、框架等结构。磷化是钢结构表面处理常用的方法,磷化膜作为一种不溶性、性质较稳定的隔离层,能有效提高钢材表面耐蚀性^[1-2]。为了进一步提高磷化膜的耐蚀性,笔者所在的课题组曾对磷化时间、磷化液温度等工艺条件进行优化,并考察了超声波和稀土对磷化成膜的促进效果^[3-4],得到的结论对于钢结构磷化具有指导意义。

研究发现:除了对磷化工艺条件进行优化,向磷化液中添加有机化合物也是进一步提高磷化膜耐蚀性的可行途径。有机化合物的种类较多,其中植酸、柠檬酸、柠檬酸钠和酒石酸钾钠性质稳定且具有独特的性能,与金属络合易形成一层致密的有机保护膜,能起到抑制金属腐蚀的作用,因此在金属钝化和磷化等工艺中都有应用潜力。张庆芳等^[5]将植酸用于镁合金锌系磷化,并研究了植酸浓度对磷化膜耐蚀性的影响。李亚娟等^[6]将酒石酸钾钠用于镁合金磷化,并研究了酒石酸钾钠浓度对磷化膜物相结构和耐蚀性的影响。孙雅茹等^[7]将酒石酸作为镁合金电化学磷化的添加剂,并研究了磷化膜的形貌和耐蚀性。目前,将柠檬酸用于磷化工艺中很少见报道,笔者有针对性地开展这方面研究,旨在为建筑钢结构磷化处理提供技术保障。

1 实验方法

1.1 16Mn钢预处理

切割40.0 mm×22.0 mm×1.5 mm的16Mn钢试片,用800~2000目的砂纸逐级打磨去除氧化皮后,在碱性除油剂中浸泡15 min。再用去离子水冲洗后,放入盐酸(体积分数10%)中活化,直到表面均匀附着气泡为止。最后在水乙醇中超声波清洗,浸入去离子水中待用。

1.2 磷化膜制备

水浴加热使磷化液(配方见表1)达到50℃并保持恒温状态。采用浸渍法在16Mn钢表面制备磷化膜,实验过程中仅改变柠檬酸浓度,磷化时间都为15 min。

1.3 表征与测试

采用X'Pert Pro型X射线衍射仪表征磷化膜物相,扫描角度20~90°,以8°/min恒定速率步进式扫描。测试数据导入Jade软件中进行分析,得到磷化膜的物相。另外,采用Nova Nano SEM450型扫描

电镜观察磷化膜形貌。

表1 磷化液配方

Tab.1 Formula of phosphating solution

试剂	浓度
氧化锌	6 g/L
磷酸	6 mL/L
硝酸	4 mL/L
柠檬酸	1~4 g/L
硝酸镍	0.5 g/L
乙二胺四乙酸	0.2 g/L

在PARSTAT 2273型电化学工作站上进行电化学腐蚀实验,测试磷化膜的阻抗谱,包括Nyquist谱和Bode谱。配制3.5%(质量分数)氯化钠溶液作为腐蚀介质,扫描频率10⁻²~10⁵ Hz,所加正弦波激励信号幅值为10 mV,采用配置的软件对测试数据进行解析拟合。

在KY60型盐雾箱中进行中性盐雾实验,依据GB/T 6807-2001和GB/T 10125-2012配制5%(质量分数)氯化钠溶液作为腐蚀介质,实验过程中48 h持续喷洒腐蚀介质,环境温度维持在30℃左右。实验结束后清洗磷化膜,采用MERLIN Compact型扫描电镜观察磷化膜的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸对磷化膜物相的影响

添加不同浓度柠檬酸制备的5种磷化膜的XRD图谱如图1所示。可知5种磷化膜都由Zn₃(PO₄)₂·4H₂O和Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O相组成,添加柠檬酸未形成新的物相,原因是柠檬酸在磷化液中主要起络合和促进作用,与亚铁离子形成稳态的络合物抑制其氧化,同时加速基体溶解。

2.2 柠檬酸对磷化膜形貌的影响

添加不同浓度柠檬酸制备的5种磷化膜形貌如图2所示。可以看出,不加柠檬酸时磷化膜结晶较疏松、表面粗糙,存在较多的缝隙和不规则的孔洞等缺陷。随着柠檬酸浓度从1 g/L增加到2 g/L,磷化膜表面平整度和致密性相比于不加柠檬酸时逐步改善。这是由于分子存在两种活性基团可与亚铁离子配位形成稳态的络合物^[8],能提高磷化液活性,同时加快基体的溶解速度,促进更快成膜且结晶较均匀致密。但随着柠檬酸浓度从2 g/L继续增加到4 g/L,磷化膜表面平整度和致密性降低,局部凸起

和凹陷严重,缝隙和孔洞等缺陷增多。这是由于柠檬酸浓度过高时其络合能力太强,抑制了成膜过程。

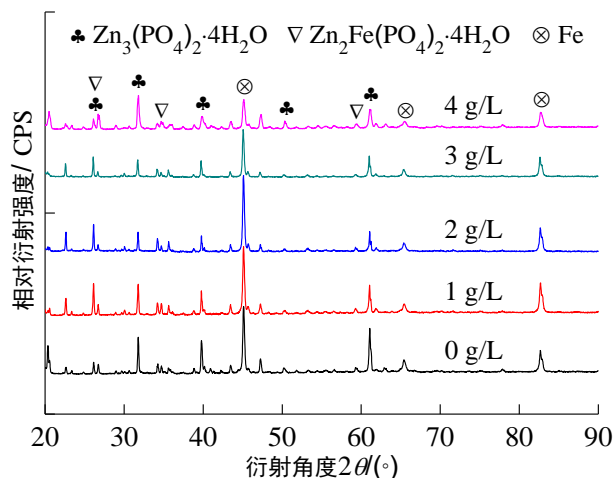


图 1 添加不同浓度柠檬酸制备的 5 种磷化膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of five phosphating films prepared by adding different concentration of citric acid

2.3 柠檬酸对磷化膜耐蚀性的影响

2.3.1 阻抗谱

添加不同浓度柠檬酸制备的 5 种磷化膜的阻抗谱如图 3 所示。可以看出,无论是否添加柠檬酸, Nyquist 谱都表现出单容抗弧特征,但添加柠檬酸对容抗弧半径和阻抗模值有一定影响,说明 5 种磷化膜的阻抗不同。随着柠檬酸浓度从 1 g/L 增加到 4 g/L,容抗弧半径和阻抗模值都呈现先增大后减小的趋势,当柠檬酸浓度为 2 g/L 时容抗弧半径最大,对应的磷化膜阻抗模值达到 $2819 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较不加柠檬酸时阻抗模值增大了约 $680 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表现出较强的阻碍电解质离子扩散的能力。而当柠檬酸浓度增加到 4 g/L 时,容抗弧半径最小,明显小于不加柠檬酸时容抗弧半径,阻抗模值仅为 $1434 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较不加柠檬酸时阻抗模值减小了约 $708 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明柠檬酸浓度过高会导致磷化膜阻抗降低,阻碍电解质离子扩散的能力下降。

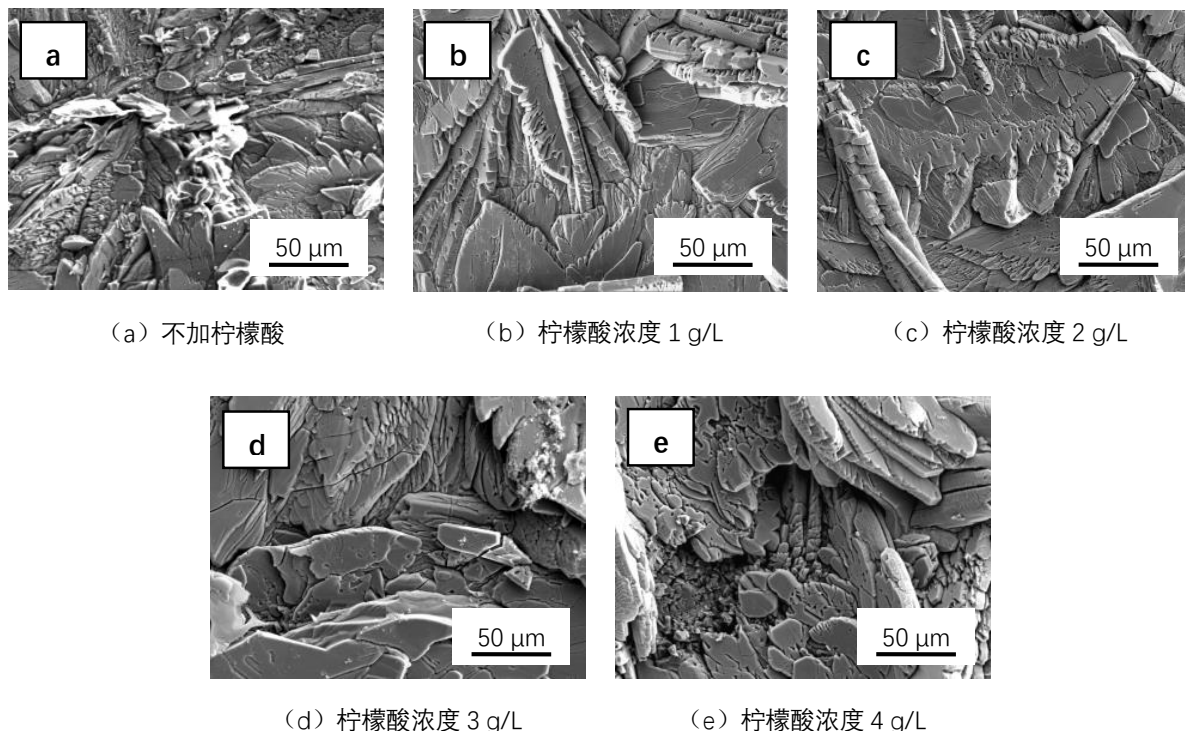


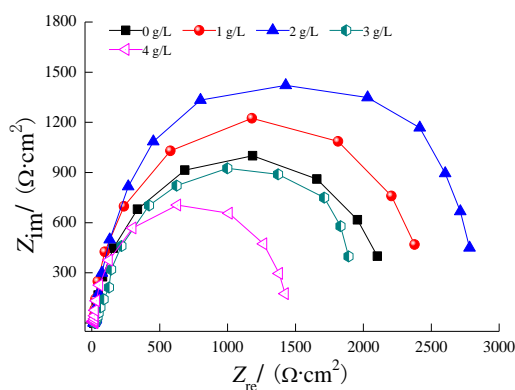
图 2 添加不同浓度柠檬酸制备的 5 种磷化膜形貌

Fig.2 Morphology of the phosphating films prepared by adding different concentration of citric acid

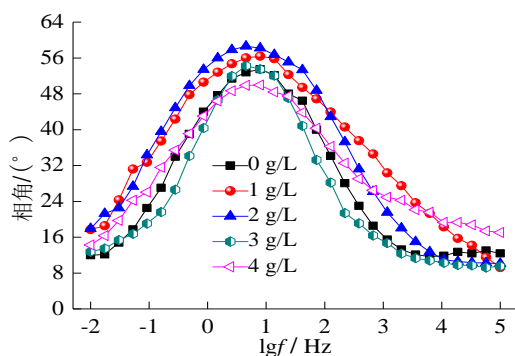
分析认为,磷化膜的容抗弧半径不同主要归因于不同浓度柠檬酸的作用机理存在差异。当柠檬酸

浓度处在一定范围内(1~2 g/L),柠檬酸起到较好的络合和促进作用使磷化膜的均匀性和致密度逐步改

善,因此表现出较强的阻碍电解质离子扩散的能力。而当柠檬酸浓度过高时,其络合性能太强抑制了成膜过程,导致磷化膜阻碍电解质离子扩散的能力下降。



(a) Nyquist 谱



(b) Bode 谱

图3 添加不同浓度柠檬酸制备的5种磷化膜的阻抗谱

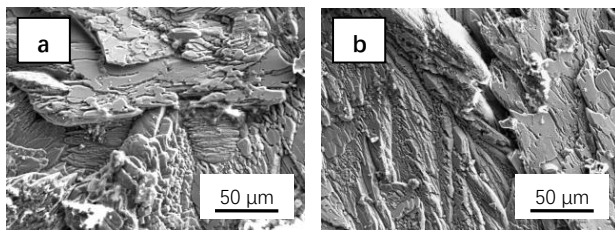
Fig.3 Impedance spectroscopy of five phosphating films prepared by adding different concentration of citric acid

添加不同浓度柠檬酸制备的5种磷化膜的Bode谱如图3(b)所示。可以看出,无论是否添加柠檬酸,5种磷化膜的Bode谱表现出相似的特征,随着频率从 10^5 Hz扫描到 10^{-2} Hz,相位角都呈现先增大后减小的趋势,并且只出现一个峰。不加柠檬酸时,最大相位角约为 53.5° 。当柠檬酸浓度为2 g/L时,最大相位角达到 58.4° ,而当柠檬酸浓度增加到4 g/L时,最大相位角减小到 50.0° 。研究发现,最大相位角可用来衡量磷化膜的耐蚀性优劣,最大相位角越大,磷化膜的耐蚀性越好^[9-12]。因此,当柠檬酸浓度为2 g/L时,磷化膜的耐蚀性最好,而当柠檬酸浓度增加到4 g/L时,磷化膜的耐蚀性最差,这与上述分

析结果一致。

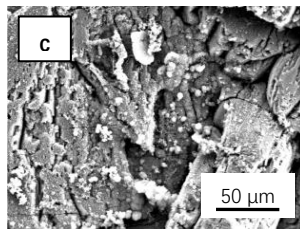
2.3.2 腐蚀形貌

添加不同浓度柠檬酸制备的磷化膜的腐蚀形貌如图4所示。可以看出,不加柠檬酸时磷化膜腐蚀后表面更粗糙疏松,缺陷明显增多而且局部堆积有腐蚀产物。当柠檬酸浓度为2 g/L时,磷化膜腐蚀后表面也变粗糙,致密性降低,但相比于不加柠檬酸时腐蚀程度较轻。这是由于柠檬酸浓度处在一定范围内促使磷化膜的均匀性和致密度逐步改善,表现出较好的阻止氯离子和水分子沿着缺陷处渗透及扩散的能力。而当柠檬酸浓度增加到4 g/L时,磷化膜腐蚀后表面存在很深的缝隙和局部碎裂,缺陷处堆积的腐蚀产物更多,其腐蚀程度明显加重。这是由于柠檬酸浓度过高时抑制了成膜过程,导致磷化膜的均匀性和致密度降低,本身存在较多缺陷。由于缺陷处表面能较低,致使氯离子和水分子容易渗透从而造成局部腐蚀,并逐步发展成严重腐蚀。



(a) 不加柠檬酸

(b) 柠檬酸浓度 2 g/L



(c) 柠檬酸浓度 4 g/L

图4 添加不同浓度柠檬酸制备的磷化膜的腐蚀形貌

Fig.4 Corrosion morphology of the phosphating films prepared by adding different concentration of citric acid

3 结论

(1)添加不同浓度柠檬酸制备的5种磷化膜都由 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相组成,但5种磷化膜的形貌和耐蚀性存在一定差异。

(2)当柠檬酸浓度为2 g/L时,磷化膜结晶较均匀致密,平整度较好,表现出较强的阻碍电解质离子扩散的能力,能够有效提高16Mn钢的耐蚀性。而当柠檬酸浓度过高时,会抑制成膜过程,导致磷化膜表面平整度和致密性降低,腐蚀程度明显加重,无法有效提高16Mn钢的耐蚀性。

参考文献

- [1] Liu J, Zhang B, Qi W H, et al. Corrosion response of zinc phosphate conversion coating on steel fibers for concrete applications[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 5912-5921.
- [2] Tamilselvi M, Kamaraj P, Arthanareeswari M, et al. Effect of nano ZrO_2 on nano zinc phosphating of mild steel [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(2): 8880-8888.
- [3] 孙伟, 范晓鹏, 张伟华. 磷化时间对建筑结构用钢板表面锌-锰磷化膜性能的影响[J]. *电镀与环保*, 2020, 40(1): 37-39.
- [4] 张伟华, 孙伟, 安丽洁, 等. 不同磷化工艺对建筑用16Mn钢的磷化效果研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(12): 5-9.
- [5] 张庆芳, 王明, 邵忠财. 植酸改善镁合金锌系磷化膜耐蚀性的研究[J]. *电镀与环保*, 2014, 34(5): 23-25.
- [6] 李亚娟, 梁平, 秦华, 等. 酒石酸钾钠对镁合金表面磷化膜耐蚀性的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2013, 34(1): 26-29.
- [7] 孙雅茹, 苏晓贺. 电流密度和添加剂对镁合金电化学磷化膜耐蚀性的影响[J]. *材料保护*, 2011, 44(11): 42-44.
- [8] 周自成, 李利元. 聚乙二醇, EDTA 和柠檬酸对氧化沉淀法制备纳米 Mn_3O_4 晶粒尺寸的影响[J]. *沧州师范学院学报*, 2020, 36(2): 12-16.
- [9] Chelliah N M, Padaikathan P, Kumar R. Evaluation of electrochemical impedance and biocorrosion characteristics of as-cast and T4 heat treated AZ91 Mg-alloys in Ringer's solution[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, 7(1): 134-143.
- [10] Singh P, Shrivastava V, Srivastava S K, et al. Microstructural evolution, compressive deformation and corrosion behaviour of thermally oxidized porous Ti4Al4Co alloy made of mechanically alloyed powder[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021(261): 124191.
- [11] 张心华, 周仲康, 徐群杰, 等. 富镍导电涂层在模拟海水中的耐蚀性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, 37(2): 189-194.
- [12] Gu L B, Li L H, Ai M, et al. Improvement of solid particle erosion and corrosion resistance using TiAlSiN/Cr multilayer coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020(402): 126270.