

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.07.005

处理时间对建筑用热镀锌板镧盐转化膜耐蚀性的影响

陈天丽

(郑州升达经贸管理学院 建筑工程学院, 河南 新郑 451191)

摘要: 将热镀锌板浸入含有柠檬酸的处理液中制备镧盐转化膜, 并研究处理时间对镧盐转化膜形貌、表面成分、物相及耐蚀性的影响。结果表明: 镧盐转化膜含有 Zn、La、C 和 O 元素, 主要由 ZnO 和 La_2O_3 相组成。随着处理时间延长, La 元素质量分数呈增加趋势, 伴随着 Zn 元素质量分数降低, 镧盐转化膜的形貌先趋于致密而后表面龟裂出现脱落现象, 导致耐蚀性先逐步提高而后下降。对热镀锌板化学转化处理 8 min 后, 表面出现白锈的时间延长了约 30 h, 耐醋酸铅点滴时间延长了约 40 s, 膜层电阻和电荷转移电阻都提高约 2 倍, 耐蚀性明显提高。

关键词: 镧盐转化膜; 热镀锌板; 处理时间; 耐醋酸铅点滴时间; 盐雾实验

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Effect of Treatment Time on Corrosion Resistance of Lanthanum Salt Conversion Films on Hot Galvanized Plate Used in Construction

CHEN Tianli

(Department of Architectural Engineering, Shengda Trade Economics & Management College of Zhengzhou, Xinzheng 451191, China)

Abstract: Hot galvanized plate was immersed in a treatment solution containing citric acid to prepared lanthanum salt conversion films, and the effect of treatment time on the morphology, surface composition, phase and corrosion resistance of lanthanum salt conversion films was studied. The results showed that lanthanum salt conversion film contains Zn, La, C and O elements, and was composed of ZnO and La_2O_3 phase. With the extension of treatment time, the mass fraction of La element shows an increasing trend along with the decrease of the mass fraction of Zn element, and the morphology of lanthanum salt conversion films tend to be dense at first and then the surface cracked and fell off, leading to the corrosion resistance increased at first and then decreased. When chemical conversion treatment of hot galvanized plate for 8 min, the time of white rust appeared on the surface was prolonged by about 30 h, the lead acetate resistance time was prolonged by about 40 s, and the film resistance and charge transfer resistance were increased by about two times, indicating that the corrosion resistance of hot galvanized plate was significantly improved.

Keywords: lanthanum salt conversion film; hot galvanized plate; treatment time; lead acetate resistance time; salt spray test

收稿日期: 2021-08-05

修回日期: 2021-11-06

作者简介: 陈天丽(1984—), 硕士, 讲师, Email: huajing0000@126.com

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102310972)、河南省高等学校重点科研项目(20B560016)

热镀锌板在建筑行业应用广泛,虽然其耐蚀性好于普通钢板,但在含氯离子的海洋大气环境中以及含酸、碱等介质的环境中,依然容易遭受腐蚀。因此,通常进行化学转化处理以进一步提高热镀锌板的耐蚀性^[1-3]。长期以来主要采用铬酸盐化学转化工艺,处理后热镀锌板的耐蚀性显著提高,然而铬酸盐化学转化严重危害环境,将逐渐被弃用。

近年来研究发现^[4-5],稀土盐化学转化具有低能耗、无污染环保、形成的转化膜耐蚀性良好等优点,有望替代铬酸盐化学转化普遍应用于热镀锌板表面处理。目前关于稀土盐化学转化的研究主要针对铈盐化学转化和镧盐化学转化^[6-9],前者的研究相对较多,而后者的研究很少。化学转化工艺涉及多个工艺参数,其中处理时间是关键工艺参数,但很少有学者研究处理时间对铈盐或镧盐转化膜性能的影响。为了获得耐蚀性良好的镧盐转化膜从而进一步提高热镀锌板的耐蚀性,笔者将热镀锌板浸入含有柠檬酸的处理液中制备镧盐转化膜,并研究处理时间对镧盐转化膜形貌、表面成分及耐蚀性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

选用40 mm×25 mm×1 mm的无锌花热镀锌板作基体,依次在丙酮中超声波除油5 min、10%的氢氟酸溶液中浸泡活化40 s,再用去离子水清洗,吹干后置于恒温干燥箱中备用。

1.2 热镀锌板化学转化处理

第一步:配制500 mL处理液,成分如下:硝酸镧20~24 g/L、过氧化氢8~10 mL/L、柠檬酸14~16 g/L,水浴加热使处理液温度达到(70±0.5)℃。

第二步:将预处理的热镀锌板浸入处理液中,处理时间分别为2、5、8、13、18、25 min,在热镀锌板表面形成改进镧盐转化膜。

第三步:达到设定的处理时间后取出热镀锌板,用去离子水清洗,干燥后进行测试分析。

1.3 测试分析

采用场发射扫描电镜(Quanta FEG450型,美国FEI公司)观察镧盐转化膜的形貌,同时分析其表面成分。采用X射线衍射仪(X'Pert Pro MRD型,荷兰Nalytical公司)分析镧盐转化膜的物相,步进式扫描,扫描速度为4°/min,扫描角度20~90°。

采用GB/T 10125-2012所述的方法,在盐雾箱

(YWX/Q-150型,上海精密仪器仪表有限公司)中进行盐雾实验,考察镧盐转化膜的耐蚀性。实验条件如下:质量分数5%的氯化钠溶液作为腐蚀介质,雾化喷洒在密封的恒温箱中沉降到试样表面,环境温度(35±2)℃,喷雾16 h、停8 h,重复两个周期。实验过程中记录镧盐转化膜表面出现白锈经历的时间,并在实验结束后观察腐蚀形貌。

采用GB/T 9791-1988所述的方法,测试镧盐转化膜表面醋酸铅点滴从开始变黑到完全变黑经历的时间,以下简称耐醋酸铅点滴时间。为了降低误差,同一试样表面随机选3处不同位置测试,取平均值。

采用电化学工作站(CHI660E型,上海辰华仪器有限公司)测试镧盐转化膜的Nyquist谱,待测试样、饱和甘汞电极、铂电极分别作为工作电极、参比电极、辅助电极。测试频率范围100 kHz~0.01 Hz,采用Zview软件拟合测试数据。

2 结果与讨论

2.1 镧盐转化膜的表面成分

镧盐转化膜中各元素质量分数随处理时间的变化曲线如图1所示。由图1可知,处理时间对镧盐转化膜的元素组成没有影响,不同镧盐转化膜都含有Zn、La、C和O元素,但处理时间较短(例如2 min)时,镧盐转化膜中La元素质量分数较低、仅为1.22%,而Zn元素质量分数较高、达到30.25%。随着处理时间延长(2~13 min),La元素质量分数呈增加的趋势,伴随着Zn元素质量分数逐渐降低。但当处理时间超过13 min,La元素质量分数增加趋缓,Zn元素质量分数基本不变。这是由于随着处理时间延长镧盐转化膜持续生长增厚,在热镀锌板表面覆盖趋于均匀。但当处理时间延长到一定限度,镧盐转化膜生长速度变慢,导致La元素质量分数增加趋缓。

处理时间为8 min时镧盐转化膜表面元素分布如图2所示。由图2可知Zn、La、C和O元素都呈较均匀分布,但La元素的像素点较稀疏,说明其质量分数较低。

2.2 镧盐转化膜的物相

图3为热镀锌板和不同镧盐转化膜的XRD谱。由图3可知,热镀锌板的物相主要为Zn。在不同镧盐转化膜的XRD谱上都显示La₂O₃、Zn和ZnO相的

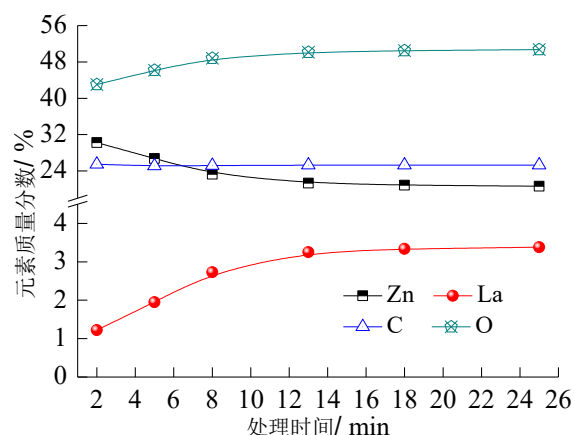


图1 镧盐转化膜中各元素质量分数随处理时间的变化
Fig.1 Mass fraction of each element in lanthanum salt conversion membrane changed with treatment time

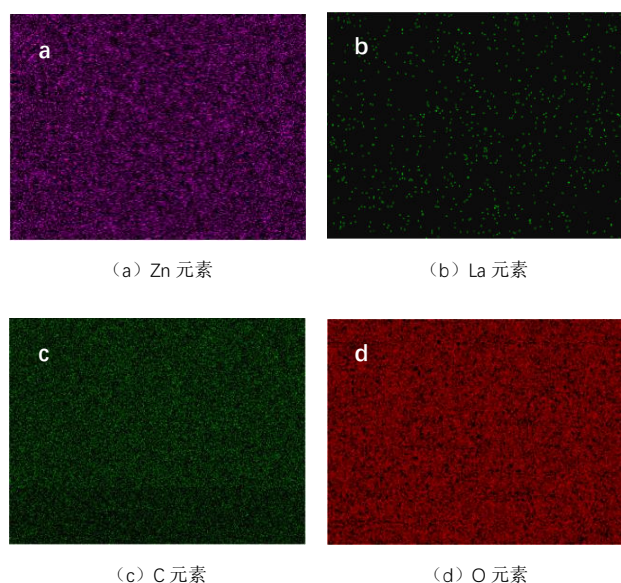


图2 处理时间为8 min时镧盐转化膜表面元素分布

Fig.2 Surface element distribution of lanthanum salt conversion film when the treatment time was 8 min

特征峰,每种物相对应的衍射角几乎相同。扣除基体特征峰后镧盐转化膜的物相主要为 ZnO 和 La_2O_3 ,并且处理时间对镧盐转化膜的物相没有影响。

2.3 镧盐转化膜腐蚀前后的形貌

图4为热镀锌板和不同镧盐转化膜腐蚀前的形貌。由图4可知,不同镧盐转化膜腐蚀前的形貌与热镀锌板腐蚀前的形貌相比存在显著差异,热镀锌板表面较均匀平整、无裂缝,而不同镧盐转化膜表面都存在长条状裂缝。当处理时间为2 min时,镧盐

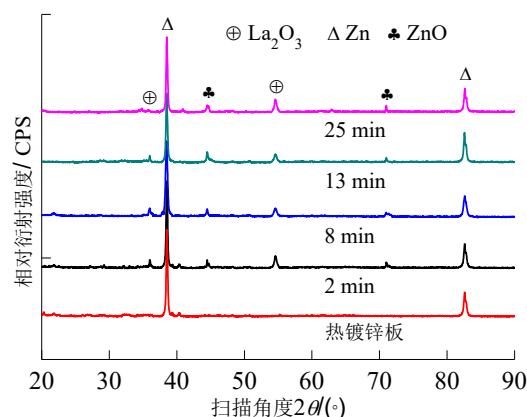


图3 热镀锌板和不同镧盐转化膜的XRD谱

Fig.3 XRD pattern of hot galvanized plate and different lanthanum salt conversion films

转化膜完全覆盖热镀锌板表面,其形貌明显不同于热镀锌板。虽然出现了裂缝,但是较细。处理时间为8 min时,镧盐转化膜出现了更长的裂缝,呈不规则网状分布,但仍然较致密。当处理时间为13 min时,镧盐转化膜仍完全覆盖热镀锌板表面,但是裂缝变宽且断续分布,裂缝边缘出现翘起迹象。当处理时间为25 min时,镧盐转化膜存在很宽的裂缝,将转化膜分割成龟裂状,局部出现脱落现象,可能是随着处理时间延长镧盐转化膜持续增厚导致内应力增大,引起断裂而脱落。

图5为热镀锌板和不同镧盐转化膜腐蚀后的形貌。由图5可知,热镀锌板腐蚀程度严重,形成的腐蚀产物呈颗粒状和絮状覆盖了较大区域,显得粗糙疏松。当处理时间为2~8 min时,镧盐转化膜的腐蚀程度与热镀锌板相比较轻,虽然表面裂缝变宽,但是未出现翘起脱落现象,表面仍然较均匀平整。尤其是处理时间为8 min时,镧盐转化膜的耐盐雾腐蚀效果良好。但当处理时间超过8 min,镧盐转化膜表面裂缝明显变宽,裂缝处积存更多的腐蚀介质导致腐蚀程度逐渐加重,形成的腐蚀产物增多,耐盐雾腐蚀效果变差。例如,当处理时间为25 min时,镧盐转化膜腐蚀后表面裂缝很宽,被分割的支离破碎,出现严重脱落现象,其耐盐雾腐蚀效果很差。

2.4 镧盐转化膜的耐蚀性

2.4.1 盐雾实验结果

图6为热镀锌板和不同镧盐转化膜表面出现白锈经历的时间。由图6可知,盐雾实验16 h后,热镀锌板表面开始出现白锈,而镧盐转化膜直到22 h后

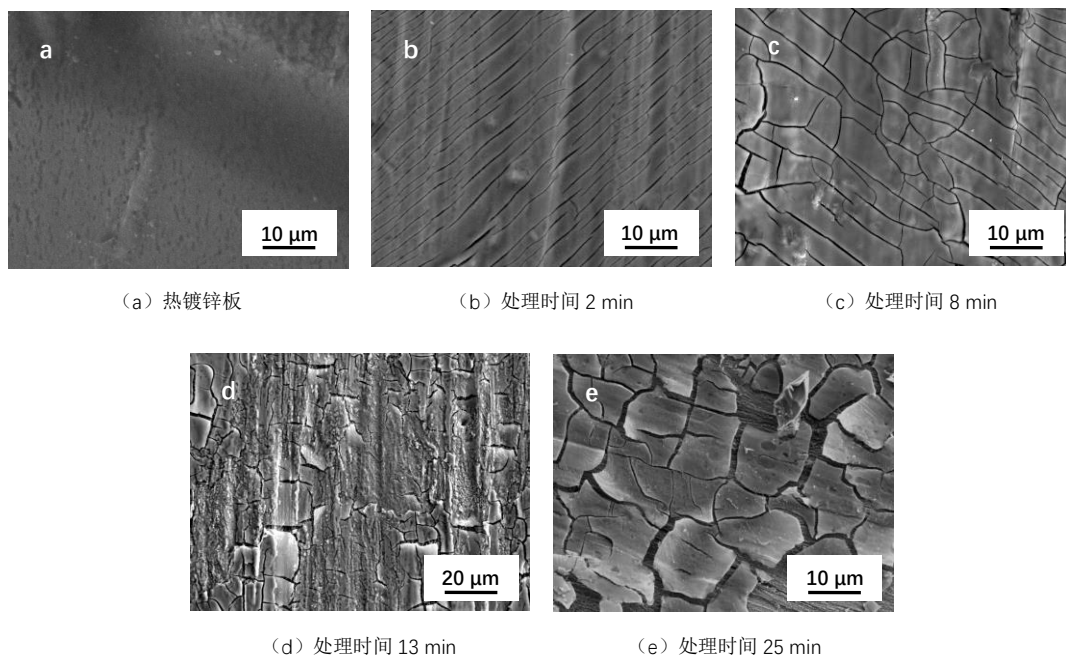


图 4 热镀锌板和不同镧盐转化膜腐蚀前的形貌

Fig.4 Morphology of hot galvanized plate and different lanthanum salt conversion films

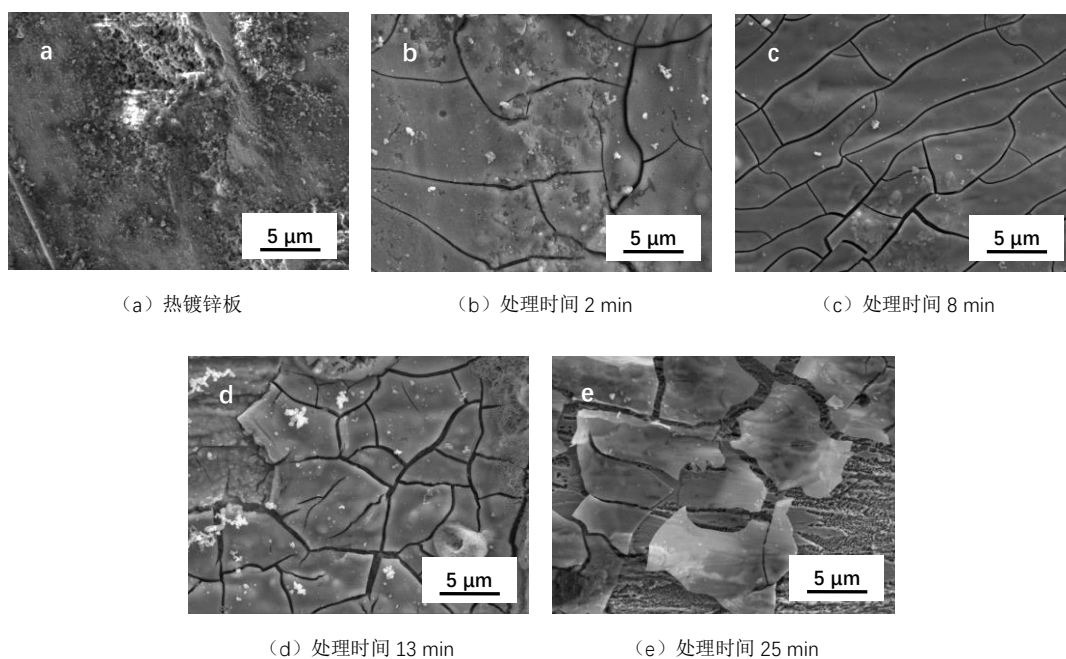


图 5 热镀锌板和不同镧盐转化膜腐蚀后的形貌

Fig.5 Morphology of hot galvanized plate and different lanthanum salt conversion films

才开始出现白锈,并且随着处理时间延长,出现白锈经历的时间呈先延长后缩短的趋势。当处理时间为 8 min 时,镧盐转化膜表面出现白锈经历的时间最

长、为 45 h,进一步表明其耐盐雾腐蚀效果良好。原因是该镧盐转化膜较致密,使腐蚀介质渗透扩散阻力增大,腐蚀过程缓慢。然而,当处理时间较短时,

由于形成的镧盐转化膜很薄,对腐蚀介质渗透扩散的阻碍作用较弱,腐蚀过程发展较快。当处理时间超过 8 min,虽然形成的镧盐转化膜增厚,但是由于内应力增大导致裂缝变宽^[10-11],镧盐转化膜被分割出现较严重的断裂脱落现象,使得腐蚀介质在局部积存,从而造成较严重的腐蚀。

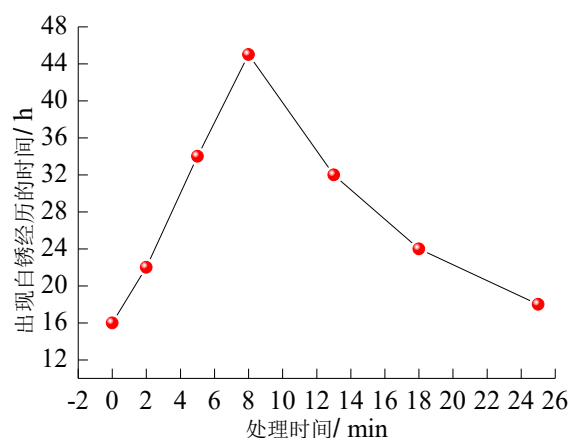


图6 热镀锌板和不同镧盐转化膜表面出现白锈经历的时间

Fig.6 The time of white rust appeared on the surface of hot galvanized plate and different lanthanum salt conversion films

2.4.2 醋酸铅点滴实验结果

图7为热镀锌板和不同镧盐转化膜耐醋酸铅点滴时间。由图7可知,热镀锌板的耐醋酸铅点滴时间约为 25 s,当处理时间为 2 min 时,镧盐转化膜的耐醋酸铅点滴时间为 32 s,较热镀锌板变化幅度不大。这是由于处理时间较短时形成的镧盐转化膜很薄,对热镀锌板的腐蚀防护作用不显著。当处理时间为 8 min 时,镧盐转化膜的耐醋酸铅点滴时间达到 64 s,较处理时间 2 min 时形成的镧盐转化膜延长了近一倍,说明适当延长处理时间使镧盐转化膜对热镀锌板的腐蚀防护作用增强,原因是镧盐转化膜具有较好的致密性,有效阻碍了腐蚀介质渗透扩散。当处理时间为 18 min、25 min 时,镧盐转化膜的耐醋酸铅点蚀时间分别为 36 s、30 s,较处理时间为 8 min 时形成的镧盐转化膜缩短了 28~34 s,说明处理时间超过一定限度产生不利影响,导致镧盐转化膜对热镀锌板的腐蚀防护作用减弱。

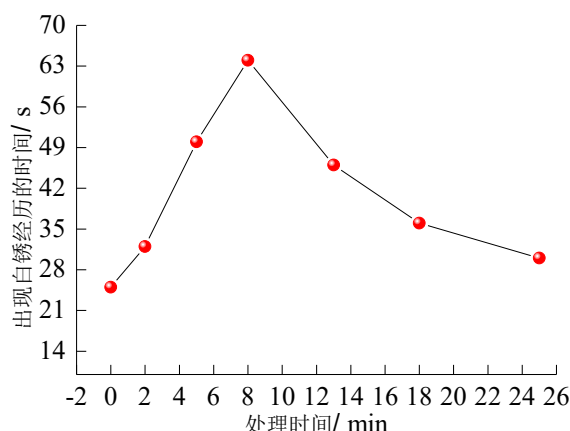


图7 热镀锌板和不同镧盐转化膜耐醋酸铅点滴时间

Fig.7 Lead acetate resistance time of hot galvanized plate and different lanthanum salt conversion films

2.4.3 Nyquist 谱测试结果

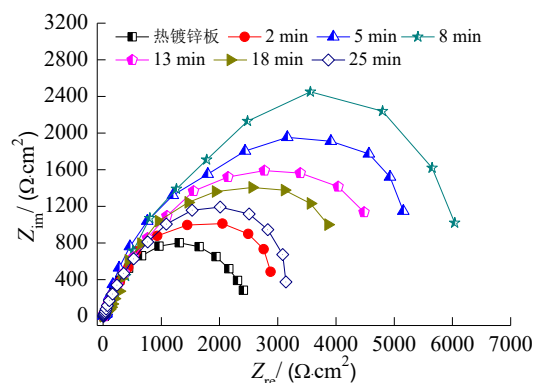


图8 热镀锌板和不同镧盐转化膜的 Nyquist 谱

Fig.8 Nyquist graph of hot galvanized plate and different lanthanum salt conversion films

图8为热镀锌板和不同镧盐转化膜的 Nyquist 谱,图9为等效电路,其中 R_s 表示溶液电阻、 R_f 表示膜层电阻、 R_{ct} 表示电荷转移电阻、 CPE_f 表示膜层电容、 CPE_{dl} 表示双电层电容。由图8可知,热镀锌板和不同镧盐转化膜的 Nyquist 谱特征相似,都为较规则容抗弧,但镧盐转化膜的容抗弧半径大于热镀锌板,并且随着处理时间延长,容抗弧半径呈先增大后减小的趋势,反映出镧盐转化膜的耐蚀性先逐步提高而后下降。

表1为 Nyquist 谱拟合结果。由表1可知,热镀锌板的膜层电阻和电荷转移电阻都较低,分别为 $123.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1156.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。处理时间为 2 min 时,

镧盐转化膜的膜层电阻为 $160.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 较热镀锌板提高了约 $40 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 电荷转移电阻为 $1381.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 较热镀锌板提高了约 $225 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着处理时间延长到 8 min, 镧盐转化膜的膜层电阻和电荷转移电阻都最大, 分别为 $311.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $2899.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 其耐蚀性最好。证实了适当延长处理时间使镧盐转化膜对腐蚀介质渗透扩散的阻碍作用增强, 抑制了腐蚀反应过程。但当处理时间超过 8 min, 镧盐转化膜的膜层电阻和电荷转移电阻都呈降低的趋势, 耐蚀性下降。例如, 当处理时间为 25 min 时, 镧盐转化膜的膜层电阻和电荷转移电阻分别为 $172.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1507.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与热镀锌板相比提高幅度不大, 由此证实了处理时间过长导致镧盐转化膜的耐蚀性下降, 对热镀锌板的腐蚀防护作用减弱。

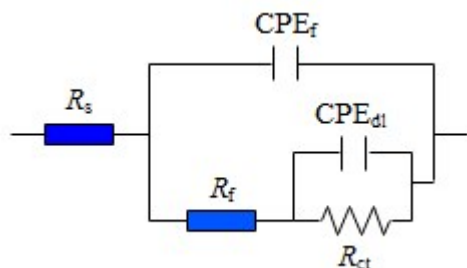


图 9 等效电路

Fig.9 Equivalent circuit

表 1 Nyquist 谱拟合结果

Tab.1 Nyquist graph fitting results

处理时间/min	膜层电阻/ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	电荷转移电阻/ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	123.7	1156.8
2	160.8	1381.2
5	271.2	2475.0
8	311.3	2899.2
13	234.0	2152.1
18	197.6	1854.8
25	172.1	1507.4

3 结论

(1) 处理时间对镧盐转化膜的成分和物相没有影响, 不同镧盐转化膜都含有 Zn、La、C 和 O 元素, 且主要由 ZnO 和 La_2O_3 相组成。但随着处理时间延

长, La 元素质量分数呈增加的趋势, 伴随着 Zn 元素质量分数降低, 镧盐转化膜的形貌也发生明显变化, 导致耐蚀性先逐步提高而后下降。

(2) 适当延长处理时间使镧盐转化膜表面趋于致密, 有效阻碍腐蚀介质渗透扩散, 从而提高耐蚀性。对热镀锌板化学转化处理 8 min 后, 表面出现白锈经历的时间延长了约 30 h, 耐醋酸铅点滴时间延长了约 40 s, 膜层电阻和电荷转移电阻都提高约 2 倍, 耐蚀性明显提高。

参考文献

- [1] 周婉秋, 刘艳荣, 王建, 等. 热镀锌板钼酸盐转化膜制备及耐腐蚀性能研究[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2013, 31(2): 148-152.
- [2] 黄婷婷, 周婉秋, 王宇玲, 等. 添加剂用量对钼酸盐失效转化液再生的影响[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2016, 34(1): 6-9.
- [3] 赵艳. 热浸镀锌层表面钛盐转化处理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
- [4] 吴晓晓. 热浸 Galfan 镀层表面镧盐转化膜的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [5] 甘树坤, 刘爽, 吕雪飞. 金属表面耐蚀性稀土转化膜的研究进展[J]. 吉林化工学院学报, 2017, 34(9): 79-83.
- [6] 吴海江, 徐国荣, 许剑光, 等. 热镀锌钢铈盐/硅烷复合膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2013, 46(1): 16-18.
- [7] 孔纲, 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.
- [8] 吴海江, 卢锦堂. 热镀锌钢表面铈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.
- [9] 史立平, 郭瑞光. 镀锌钢铈盐转化膜硅酸钠封闭后的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2013, 46(6): 15-17.
- [10] 田飘飘, 张振海, 徐丽萍, 等. 钴盐对热镀锌板有机硅烷转化膜耐腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(7): 13-15.
- [11] 李丽洁, 房永超, 蔡召兵, 等. 镁合金无水化学转化膜表面裂纹行为的计算机模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(2): 431-435.