

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.08.003

辅助促进剂对建筑结构钢锌锰系磷化膜耐蚀性的影响

王 飞^{1*}, 张 龙²

(1. 武汉交通职业学院, 湖北 武汉 430000; 2. 武汉轻工大学, 湖北 武汉 430023)

摘要: 分别向磷化液中添加柠檬酸钠、钼酸钠、硝酸锶作为辅助促进剂, 选取常用的建筑结构钢Q345作基体制备锌锰系磷化膜, 研究不同类型辅助促进剂对磷化膜的微观形貌、成分、厚度和耐蚀性的影响。结果表明: 添加不同类型辅助促进剂制备的磷化膜表面平整度和致密性相比于基础磷化膜明显改善, 耐蚀性有不同程度的提高。柠檬酸钠、钼酸钠和硝酸锶对磷化膜的成分和厚度影响不太显著, 但辅助促进剂的添加能加快成膜速率。硝酸锶吸附在Q345钢表面能提供更多的活性成核点, 促进更快成膜且结晶细致, 制备的磷化膜缺陷少、致密性较好, 其电荷转移电阻、阻抗模值和耐点蚀时间分别达到 $2964\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $7931.6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、172 s, 无论形貌还是耐蚀性都好于添加柠檬酸钠和钼酸钠制备的磷化膜。与柠檬酸钠和钼酸钠相比, 硝酸锶是较佳的辅助促进剂, 能更有效地提高建筑结构钢表面锌锰系磷化膜的耐蚀性。

关键词: 锌锰系磷化膜; 耐蚀性; 辅助促进剂; 柠檬酸钠; 钼酸钠; 硝酸锶

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Effect of Auxiliary Accelerators on Corrosion Resistance of Zinc-Manganese Phosphating Film on Construction Structural Steel

WANG Fei^{1*}, ZHANG Long²

(1. Wuhan Technical College of Communications, Wuhan 430000, China; 2. Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Sodium citrate, sodium molybdate and praseodymium nitrate were added into the phosphating solution as auxiliary accelerators respectively, and zinc-manganese phosphating film was prepared on Q345 steel which was commonly used for construction structural steel. The effect of different types of auxiliary accelerators on the microstructure, components, thickness and corrosion resistance of phosphating film was studied. The results showed that the surface flatness and compactness of the phosphating film prepared by adding different types of auxiliary accelerators were obviously improved compared to that of the basic phosphating film, and the corrosion resistance was improved in different degrees. Sodium citrate, sodium molybdate and praseodymium nitrate have no significant effect on the components and thickness of phosphating film, but the addition of auxiliary accelerator can accelerate the film forming rate. Praseodymium nitrate adsorb on the surface of 16 Mn steel can provide more active nucleation and promote faster film formation and fine crystallization, the phosphating film has fewer defects and better compactness, its charge transfer resistance, impedance modulus and pitting resistance time reached to $2964\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, $7931.6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ and 172 s, respectively. The morphology and corrosion resistance of the phosphating film prepared by adding praseodymium nitrate were better than those of the

收稿日期: 2021-03-05

修回日期: 2021-03-07

*通信作者: 王飞(1982—), 硕士, 讲师, email: wangfei20200106@126.com

基金项目: 湖北武汉教育委员会科学技术研究项目(201905628)

phosphating film prepared by adding sodium citrate and sodium molybdate. Compared with sodium citrate and sodium molybdate, praseodymium nitrate was a better auxiliary accelerator, which can more effectively improve the corrosion resistance of zinc-manganese phosphating film on surface of construction structural steel.

Keywords: zinc-manganese phosphating film; corrosion resistance; auxiliary accelerators; sodium citrate; sodium molybdate; praseodymium nitrate

结构钢(如 Q345、Q235 等)在建筑行业用量很大,主要用于制作梁、立柱和框架等支撑件^[1-2]。这类支撑件当处在潮湿环境或海洋大气环境中,会遭受腐蚀,且腐蚀程度随着放置时间延长而加重。为此,结构钢的腐蚀问题一直以来备受关注。磷化是钢铁表面防护的重要手段,磷化膜作为一种不溶性、非金属的隔离层,能起到较好的防护作用,有效减缓钢铁腐蚀。目前,关于钢铁磷化的研究主要集中在磷化膜的生长过程及形成机理、工艺参数(如磷化温度、时间、pH 等)对磷化膜性能的影响等方面^[3-7],而促进剂(尤其是辅助促进剂)对磷化膜生长过程及性能影响的报道很少。研究发现,柠檬酸盐、钼酸盐、稀土硝酸盐都具有促进更快成膜的作用,可以作为磷化辅助促进剂。目前尚未见研究不同类型辅助促进剂对磷化膜性能影响的报道。

笔者选取常用的建筑结构钢 Q345 作为基体进行磷化处理,向磷化液中分别添加柠檬酸钠、钼酸钠、硝酸锆作为辅助促进剂制备锌锰系磷化膜,研究不同类型辅助促进剂对磷化膜的微观形貌、成分和耐蚀性的影响,以期筛选出较佳的辅助促进剂,更有效地提高建筑结构钢表面磷化膜的耐蚀性。

1 实验

1.1 Q345 钢预处理

Q345 钢片的预处理流程为:砂纸打磨→丙酮中超声波清洗→碱洗(40% 氢氧化钠)→水洗→酸洗(15% 盐酸)→水洗→冷风吹干。

1.2 锌锰系磷化膜的制备

基础磷化液的成分为:马日夫盐 18~20 g/L、磷酸二氢锌 36~40 g/L、硝酸锌 56~60 g/L、硝酸锰 50~55 g/L、酒石酸 0.5~1.0 g/L、亚硝酸钠 0.5 g/L、氯化钠 0.5~1.0 g/L。其中,硝酸盐和亚硝酸盐作为主促进剂,另外分别添加柠檬酸钠(1.0 g/L)、钼酸钠(0.6 g/L)、硝酸锆(50 mg/L)作为辅助促进剂。充分

搅拌磷化液使添加的辅助促进剂彻底溶解,同时加热磷化液使其温度达到 60 °C。

预处理后的 Q345 钢浸渍在基础磷化液中制备的锌锰系磷化膜称为基础磷化膜,浸渍在添加了柠檬酸钠、钼酸钠、硝酸锆的磷化液中制备的锌锰系磷化膜依次称为柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜、硝酸锆-磷化膜。

1.3 性能测试

利用 Quanta SEM450 型扫描电镜和 X-max 50 型能谱仪表征不同磷化膜的微观形貌和成分,扫描模式设置面扫描。利用测厚仪测量不同磷化膜的厚度,取 5 点测量求平均值。

利用 Parstat 2273 型电化学工作站测试不同磷化膜在 3.5% 氯化钠溶液中的阻抗谱,扰动电位为 10 mV,由高频 10^5 Hz 向低频 10^{-2} Hz 扫描。测试数据 ZSimpWin 软件和 Origin 软件拟合分析,得到电荷转移电阻和阻抗模值。

利用点滴实验测试不同磷化膜的耐点蚀时间,按照 GB/T 6807—2001 规定的实验方法,室温下在不同磷化膜表面滴一滴酸性硫酸铜溶液,观察液滴颜色的变化,从蓝色变成暗黄色经历的时间即为耐点蚀时间。根据耐点蚀时间长短,判定不同磷化膜的耐蚀性。另外,利用中性盐雾实验,将不同磷化膜在连续喷雾的盐雾箱中放置 48 h,用去离子水清洗并烘干后观察腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 辅助促进剂对磷化膜形貌的影响

图 1 为不同磷化膜的形貌。从图 1(a)看出,基础磷化膜呈现类似断层状形貌,杂乱的裂缝和孔洞较多,较粗糙且疏松。从图 1(b)、1(c)和 1(d)看出,柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜和硝酸锆-磷化膜的裂缝和孔洞较少,表面平整度和致密性相比于基础磷化膜明显改善。这是由于柠檬酸钠、钼酸钠和

硝酸锆都能起到促进成膜、促使结晶细致的作用,然而柠檬酸钠、钼酸钠和硝酸锆的作用机理不尽相同,这导致柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜和硝酸锆-磷化膜的平整度和致密性存在一定差异。

柠檬酸钠实质是一种络合型促进剂^[8],能促进 Q345 钢溶解,同时加快磷化膜的形成,还能生成一层络合物膜,在一定程度上弥补磷化膜形成过程中产生的缺陷。钼酸钠的作用机理主要体现在两方面:一方面,钼酸根与正磷酸根反应生成杂多钼酸根离子,能吸附在磷化膜表面,促进磷化膜以更快的速度沉积;另一方面,杂多钼酸根离子与三价铁离子反应生成钼酸盐络合物膜,在一定程度上弥补磷化膜快速沉积过程中产生的缺陷,改善磷化膜的均匀性和致密性。硝酸锆是一种稀土化合物^[9-10],极易吸附在 Q345 钢表面的缺陷处,能提供更多的活性成核点,促进更快成膜且结晶细致。通过比较发现,钼酸钠-磷化膜和硝酸锆-磷化膜的平整度和致密性好于柠檬酸钠-磷化膜,且硝酸锆-磷化膜表面较平整也更为致密。

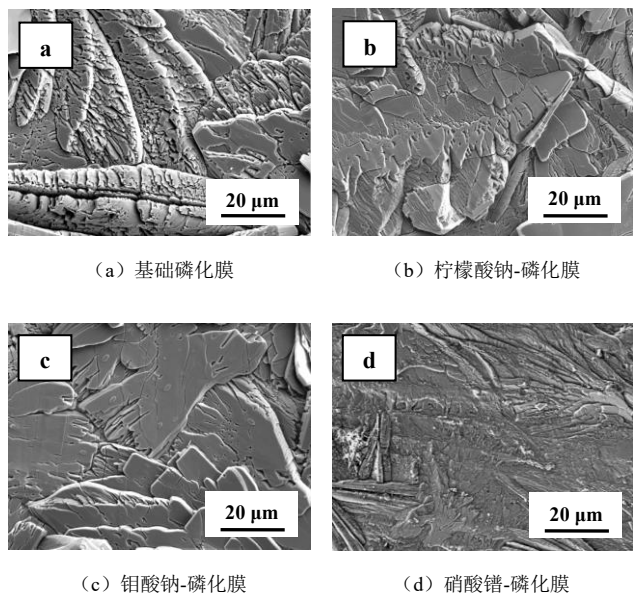


图 1 不同磷化膜的形貌

Fig.1 Morphology of different phosphating films

2.2 辅助促进剂对磷化膜成分的影响

表 1 列出了不同磷化膜的成分,可知基础磷化膜与柠檬酸钠-磷化膜、硝酸锆-磷化膜的元素组成相同,都为 Zn、Mn、P 和 O,由于硝酸锆不参与成膜

过程^[11],所以在硝酸锆-磷化膜中未检测到 Pr 元素。而钼酸钠-磷化膜的元素组成为 Zn、Mn、P、O 和 Mo,相比于其它 3 种磷化膜多了 Mo 元素。这是由于钼酸根与正磷酸根会发生反应生成杂多钼酸根离子 ($[P(Mo_3O_{10})]^{2-}$ 或 $[P(Mo_3O_7)_6]^{2-}$),该离子能吸附在磷化膜表面并与磷化液中的主要成分发生反应,形成一层钼酸盐络合物膜,被不断沉积的磷化膜覆盖,由此将 Mo 元素引入磷化膜中。

表 1 不同磷化膜的成分

Tab.1 Components of different phosphating films

磷化膜种类	元素含量/%				
	Zn	Mn	P	O	Mo
基础磷化膜	35.08	5.24	15.47	44.21	—
柠檬酸钠-磷化膜	36.29	6.03	14.76	42.92	—
钼酸钠-磷化膜	35.72	5.78	14.69	43.33	0.48
硝酸锆-磷化膜	36.40	6.15	15.02	42.43	—

无论基础磷化膜还是柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜、硝酸锆-磷化膜,其中 O 元素含量都最高,分别为 44.21%、42.92%、43.33%、42.43%,其次为 Zn 元素含量,分别为 35.08%、36.29%、35.72%、36.40%,而 Mn 元素含量相对较低。

2.3 辅助促进剂对磷化膜厚度的影响

图 2 为不同磷化膜的厚度。基础磷化膜的厚度为 10.3 μm,柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜和硝酸锆-磷化膜的厚度相比于基础磷化膜都有所降低,分别为 10.1 μm、9.8 μm、9.7 μm。这是由于基础磷化膜表面粗糙较蓬松,而其他 3 种表面平整度和致密性明显改善,变得紧致密实。虽然 3 种辅助促进剂对磷化膜的厚度影响不太显著,但在实验过程中观察发现,辅助促进剂的添加能加快成膜速率。

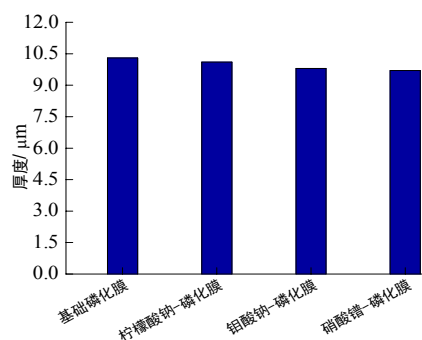


图 2 不同磷化膜的厚度

Fig.2 Thickness of different phosphating films

2.4 辅助促进剂对磷化膜耐蚀性的影响

图3为不同磷化膜在3.5%氯化钠溶液中的阻抗谱,图4为模拟等效电路,其中 R_s 、 R_f 、 R_{ct} 分别表示溶液电阻、磷化膜电阻、电荷转移电阻,单位均为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, CPE_f 、 CPE_{dl} 分别表示磷化膜电容、双电层电容,单位均为 $\text{S} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2$ 。图5为阻抗谱拟合得到的电化学腐蚀参数,可知基础磷化膜的阻抗谱半径最小,对应的电荷转移电阻和阻抗模值最低,分别为 $1280.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $3360 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明其阻碍水分子和氯离子扩散和电荷转移的能力较弱。相比于基础磷化膜,柠檬酸钠-磷化膜的阻抗谱半径增大,电荷转移电阻和阻抗模值随之提高到 $1658 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $4229.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明柠檬酸钠-磷化膜与基体之间的电荷转移速率降低,同时阻碍水分子和氯离子扩散的能力增强。这是由于柠檬酸钠起到促进成膜并弥补结晶缺陷的作用,使得磷化膜的致密性有所改善。相比于基础磷化膜和柠檬酸钠-磷化膜,钼酸钠-磷化膜和硝酸锘-磷化膜的阻抗谱半径更大,电荷转移电阻分别为 $2137.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $2964 \Omega \cdot \text{cm}^2$,阻抗模值分别为 $5319.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $7931.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。根据文献报道,电荷转移电阻和阻抗模值越高,磷化膜的耐蚀性越好^[12-15]。因此,硝酸锘-磷化膜的耐蚀性最好,其次为钼酸钠-磷化膜、柠檬酸钠-磷化膜,基础磷化膜的耐蚀性最差。由于硝酸锘-磷化膜表面较平整,裂缝和孔洞更少,致密性较好,能显著增加腐蚀阻力,抑制腐蚀过快发展,从而展现出良好的耐蚀性。

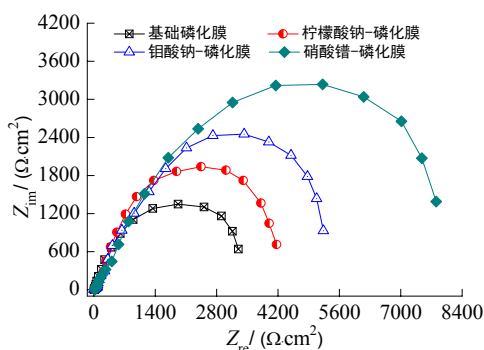


图3 不同磷化膜在3.5%氯化钠溶液中的阻抗谱

Fig.3 Impedance spectra of different phosphating films in 3.5% sodium chloride solution

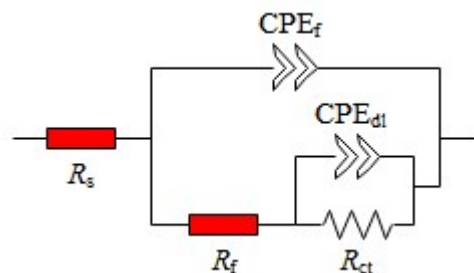


图4 模拟等效电路

Fig.4 Simulated equivalent circuit diagram

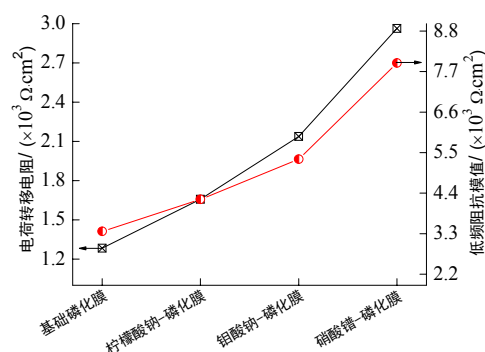


图5 阻抗谱拟合得到的电化学腐蚀参数

Fig.5 The electrochemical corrosion parameters obtained by fitting impedance spectra

图6为不同磷化膜的耐点蚀时间,可知基础磷化膜的耐点蚀时间最短,为116 s。这是由于基础磷化膜的孔隙较多,氯离子具有很强的穿透性,会沿着孔隙向磷化膜内部扩散,从而导致基础磷化膜的在较短时间内发生点蚀。相比于基础磷化膜,柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜和硝酸锘-磷化膜的耐点蚀时间分别延长了约15 s、30 s、60 s,由于柠檬酸钠、钼酸钠和硝酸锘都能起到促使结晶细致、改善磷化膜致密性的作用,且它们的作用机理不尽相同,所以柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜和硝酸锘-磷化膜的耐蚀性得到不同程度的提高。其中硝酸锘-磷化膜的耐点蚀时间最长,说明其耐蚀性最好,这与图3和图4分析结果相吻合。硝酸锘-磷化膜的致密性较好,使得氯离子渗透扩散受到很大阻力,所以耐点蚀时间更长。

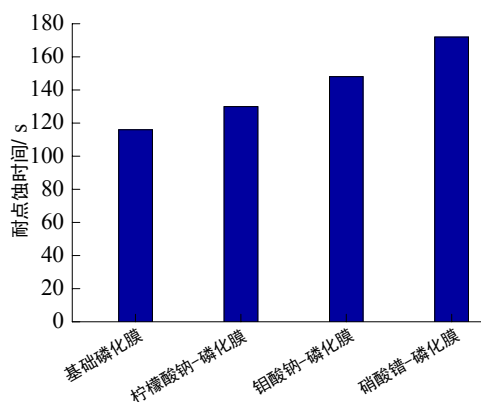


图 6 不同磷化膜的耐点蚀时间

Fig.6 Pitting resistance time of different phosphating films

图 7 为不同磷化膜的腐蚀形貌。从图 7(a) 看出, 腐蚀后基础磷化膜的孔洞和裂缝更多, 也更杂乱, 局部还出现了很深的凹陷, 使得表面更粗糙疏松。从图 7(b)、7(c) 和 7(d) 看出, 腐蚀后柠檬酸钠-磷化膜、钼酸钠-磷化膜和硝酸锶-磷化膜表面也变得粗糙, 杂乱的缝隙和孔洞相比于腐蚀前明显增多, 这是由于盐雾实验中氯化钠晶体沉积在磷化膜表面, 促进了对水分的吸附, 在磷化膜表面形成一层很薄的水膜, 导致易发生点蚀和电化学腐蚀。随着腐蚀由磷化膜表面向内部扩展, 进而形成更深的裂缝和不同程度凹陷。

基础磷化膜本身存在较多杂乱的裂缝和孔洞, 这为水分子和氯离子向内部扩散提供了路径, 使得基础磷化膜在更短的时间内发生腐蚀, 且腐蚀程度较严重。柠檬酸钠、钼酸钠和硝酸锶都能起到促使结晶细致、改善磷化膜致密性的作用, 使得水分子和氯离子向磷化膜内部扩散的路径被阻断, 腐蚀阻力增大, 腐蚀程度明显减弱。由于钼酸钠-磷化膜和硝酸锶-磷化膜的平整度和致密性好于柠檬酸钠-磷化膜, 所以它们对水分子和氯离子扩散具有更强的阻碍作用, 能抑制腐蚀过快发展, 从而展现出良好的耐蚀性, 并且硝酸锶-磷化膜的耐蚀性更好。

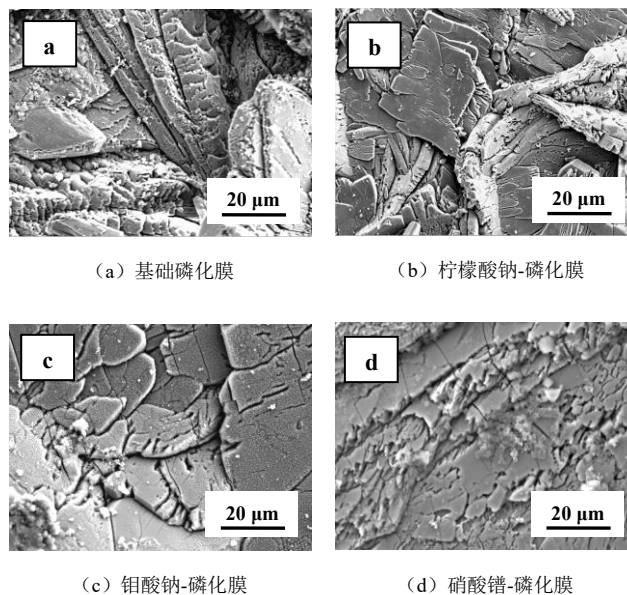


图 7 不同磷化膜的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphology of different phosphating films

3 结论

(1) 添加柠檬酸钠、钼酸钠和硝酸锶都能起到促进成膜、促使结晶细致的作用, 制备的锌锰系磷化膜裂缝和孔洞较少, 表面平整度和致密性相比于基础磷化膜明显改善, 耐蚀性有不同程度的提高。

(2) 与柠檬酸钠和钼酸钠相比, 硝酸锶是较佳的辅助促进剂, 制备的磷化膜缺陷少、致密性较好, 其形貌和耐蚀性都好于添加柠檬酸钠和钼酸钠制备的磷化膜。添加硝酸锶作为辅助促进剂能更有效地提高建筑结构钢表面锌锰系磷化膜的耐蚀性。

参考文献

- [1] 吴耀华. 中美建筑钢结构钢材性能对比分析[J]. 钢结构, 2020, 35(9): 26-43.
- [2] 韩桃庆. Q235 碳钢表面富锌底漆的改性及其作用机理的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.

- [3] Tamilselvia 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.
- [4] Peres R S, Cassel E, Ferreira C A, et al. Black wattle tannin as a zinc phosphating coating sealer[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(1): 1-6.
- [5] 马冬威, 史秋月, 袁国民, 等. 工艺参数对38MnVS钢锰系磷化膜表面形貌和耐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(8): 221-225.
- [6] 陈俊超, 张林海. 工艺参数对Q345钢锌系磷化膜耐腐蚀性能的影响[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(8): 18-21.
- [7] 林宏超, 解田, 姜小明, 等. 钢丝磷化工艺优化及磷化膜性能[J]. *腐蚀与防护*, 2019, 40(4): 276-280.
- [8] 李灿权, 孙雅茹, 徐炳辉, 等. 柠檬酸钠在常温磷化中的作用[J]. *材料保护*, 2006, 39(8): 16-18.
- [9] Avdin V V, Mosunova T V, Bogdanov A V. Influence of pH and synthesis duration on the composition and thermal behavior of hydrolysis products of lanthanum nitrate [J]. *Materials Science Forum*, 2019(946): 150-155.
- [10] Chen L, Chen C G, Wang N N, et al. Study of cerium and lanthanum conversion coatings on AZ63 magnesium alloy surface[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(2): 333-338.
- [11] 邝钜炽. 添加稀土引致的磷化膜变化与促进机制[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2006, 18(3): 190-191.
- [12] Tiburcio C G, Rangel M M, Miramontes J A C, et al. Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD on inconel 718 using electrochemical impedance spectroscopy technique[J]. *Coatings*, 2020, 10(6): 521.
- [13] Zeng D, Liu Z, Bai S, et al. Corrosion resistance of bis-silane-modified epoxy coatings on an Al-Zn-Mg-Cu alloy [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020(29): 5282-5290.
- [14] 刘海霞, 刘新泰, 孟克. 机械传动部件用钢的表面处理及镀层耐蚀性[J]. *电镀与环保*, 2019, 39(1): 1-3.
- [15] 颜晨曦, 王胜荣, 张天翼, 等. 海洋大气环境下玻璃鳞片/环氧复合涂层制备及其耐蚀性评价[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2019, 31(6): 597-602.