

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.010

建筑结构钢锌钙系磷化膜的结构与耐蚀性研究

孙伟*, 许霞, 张伟华

(青岛黄海学院, 山东 青岛 266427)

摘要: 研究了磷化时间对建筑结构钢表面锌钙系磷化膜的厚度、化学成分和耐蚀性的影响, 并对锌钙系磷化膜的物相结构进行了分析。结果表明: 随着磷化时间延长, 磷化膜厚度逐渐增加, 但达到一定限度后基本不变。在不同磷化时间下获得的6种磷化膜的化学成分均为Zn、Ca、P、O和Fe元素, Zn、Ca和P的质量分数随着磷化时间延长均呈现先升高后下降的趋势, 而Fe的质量分数显著下降后基本不变。6种磷化膜的耐蚀性存在一定差异。磷化24 min获得的磷化膜厚度达到8.1 μm , Zn、Ca和P的质量分数均达到最高, 分别为34.78%、7.74%、17.15%, 电荷转移电阻和低频区的阻抗值分别达到1937 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、1157 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。该磷化膜的主要物相为 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 耐蚀性相对较好。

关键词: 耐蚀性; 锌钙系磷化膜; 建筑结构钢; 磷化时间

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Investigation on Structure and Corrosion Resistance of Zinc-Calcium Phosphating Films on Building Structural Steel

SUN Wei*, XU Xia, ZHANG Weihua

(Qingdao Huanghai University, Qingdao 266427, China)

Abstract: The effect of phosphating time on the thickness, chemical components and corrosion resistance of zinc-calcium phosphating films on the surface of building steel was studied, and the phase structure of zinc-calcium phosphating film was also analyzed. The results showed that with the extension of phosphating time, the thickness of phosphating films increased gradually, but it remained nearly unchanged after reaching a certain limit. The chemical components of six phosphating films obtained at different phosphating time were all composed of Zn, Ca, P, O and Fe. The mass fraction of Zn, Ca and P all showed a trend of first increasing and then decreasing with the extension of phosphating time, while the mass fraction of Fe remained nearly unchanged after a significant decrease. There was a significant difference between the corrosion resistance of six phosphating films. The thickness of phosphating film obtained by phosphating for 24 min reached 8.1 μm , and the mass fraction of Zn, Ca and P reached 34.78%, 7.74% and 17.15% respectively. The charge transfer resistance and low frequency area impedance value reached 1937 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ and 1157 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectively. The main phase of the phosphating film was $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and its corrosion resistance was relatively good.

Keywords: corrosion resistance; zinc-calcium phosphating films; building structural steel; phosphating time

收稿日期: 2020-08-16

修回日期: 2020-09-16

*通信作者: 孙伟(1981—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向: 建筑结构材料, 表面技术等。

email: sun_huang0619@126.com

基金项目: 青岛黄海学院校级科研项目(2020KJ04)

磷化膜是一种不导电、化学性质比较稳定的膜层,具有结晶均匀、与基体结合良好等优点^[1-2],适用于建筑结构钢防腐保护。以提高建筑结构钢的耐蚀性为目标,笔者所在的课题组在建筑结构钢表面分别制备了锌系磷化膜、锌锰系磷化膜和锌钙系磷化膜,并对这几种磷化膜的耐蚀性进行了优化。与锌系磷化膜、锰系磷化膜和锌锰系磷化膜相比,目前关于锌钙系磷化膜的研究相对较少。锌钙系磷化膜结晶尤其致密,其耐蚀性也更为优良。因此,进一步提高锌钙系磷化膜的耐蚀性,对促进其较大规模地用在建筑结构钢上具有一定的现实意义。

磷化时间是重要的磷化工艺参数之一,笔者前期研究表明,磷化时间对锌锰系磷化膜的耐蚀性有一定的影响,需将磷化时间控制在合理范围内才能获得具有良好耐蚀性的锌锰系磷化膜^[3]。本文以前期实验作为参考,选取建筑结构钢表面的锌钙系磷化膜作为研究对象,继续研究磷化时间对锌钙系磷化膜耐蚀性的影响,旨在优化磷化时间,从而进一步提高锌钙系磷化膜的耐蚀性。

1 实验

1.1 材料与试剂

基体为 35.0 mm×20.0 mm×1.5 mm 的 16Mn 钢片,选用分析纯试剂及去离子水配制锌钙系磷化液,具体成分见表 1。

表 1 锌钙系磷化液具体成分

Tab.1 Specific components of zinc-calcium phosphating solution

成分	浓度
$\text{Zn}^{2+}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	7~10
$\text{Ca}^{2+}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	20~25
$\text{PO}_4^{3-}/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	16~20
$\text{NO}_3^-/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	25~30
$\text{Ni}^{2+}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.4~0.6

1.2 锌钙系磷化膜的制备

锌钙系磷化膜的制备过程:16Mn 钢片准备→砂纸打磨除氧化膜→热碱溶液(5 g/L NaOH+10 g/L Na_2CO_3 +20 g/L Na_4SiO_4 溶液, 60 °C, 10 min)中浸泡除油脂→去离子水清洗→稀盐酸溶液(体积分数为 10%)中浸泡活化→去离子水清洗→磷化→去离子水清洗→吹风机吹干。

磷化工艺参数:磷化液温度 60 °C,磷化时间 4~

45 min。磷化液温度保持不变,在不同磷化时间下分别进行实验,获得 6 种锌钙系磷化膜。

1.3 磷化膜表征和性能测试

1.3.1 厚度

使用数显式测厚仪(TT260 型,北京时代创合科技有限公司)测量磷化膜的厚度,测量方法为:在磷化膜表面选取 3 个点,所选的点均避开边缘处,记录每个点的测量结果,取平均值。

1.3.2 表面形貌和化学成分

使用场发射式扫描电镜(MERLIN Compact 型,蔡司公司)放大 2500 倍观察磷化膜的表面形貌,并使用能谱仪(Oxford 型,牛津仪器公司)通过面扫描得到磷化膜的化学成分。

1.3.3 物相结构

使用 X 射线衍射仪(D/Max 2500 VL/PC 型,日本理学公司)分析磷化膜的物相结构,测试条件为:扫描速率 8 °/min,步长 0.02 °,扫描角度 10~100 °。

1.3.4 耐蚀性

使用电化学工作站(CHI660E 型,上海辰华仪器有限公司)测试磷化膜的电化学阻抗谱,测试方法为:将铂片、饱和甘汞电极、封装好的磷化膜样品分别作为辅助电极、参比电极、工作电极,置于 3.5 % NaCl 溶液中。正弦波扰动电位幅值为 5 mV,在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 频率范围内由高频扫描至低频。

通过盐雾试验对磷化膜的耐蚀性进一步验证,盐雾试验方法为:将封装好的磷化膜样品挂在盐雾箱中的样品架上,摆放方式满足 GB/T 10125-1997 要求。选用分析纯试剂以及去离子水配制配制 5 % NaCl 溶液,连续喷雾 36 h,期间盐雾箱内环境温度为 35 ± 1 °C 保持不变。试验完成后清洗样品,吹干后使用扫描电镜观察腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 磷化时间对磷化膜厚度的影响

在不同磷化时间下获得的 6 种磷化膜厚度如图 1 所示。从图 1 可以看出,磷化 4 min 获得的磷化膜很薄,厚度为 3.0 μm 左右。随着磷化时间延长,磷化膜厚度逐渐增加,磷化 24 min 获得的磷化膜最厚,达到 8.1 μm。此后随着磷化时间继续延长,磷化膜厚度基本不变。这表明磷化膜厚度不会随着磷化时间延长无限制地增加,其原因是磷化过程实质为化学平衡过程,在基体溶解的同时伴随着可溶性磷

酸盐向不溶性磷酸盐转化,并沉积在基体表面形成磷化膜,即基体溶解与磷化膜形成是相辅相成的过程^[4]。当磷化时间较短时,形成的磷化膜甚至无法完全覆盖基体。当磷化时间达到一定限度,可以认为基体溶解与磷化膜形成达到动态平衡,因此磷化膜厚度不再增加。

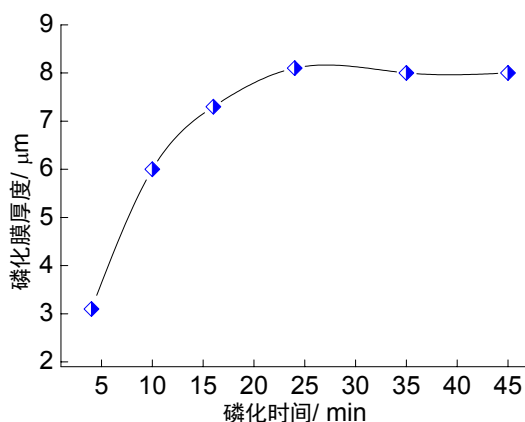


图1 在不同磷化时间下获得的6种磷化膜厚度

Fig.1 Thickness of six phosphating films obtained at different phosphating time

2.2 磷化时间对磷化膜化学成分和物相结构的影响

在不同磷化时间下获得的6种磷化膜的化学成分如图2所示。由图2可知,6种磷化膜的化学成分均为Zn、Ca、P、O和Fe元素,随着磷化时间从4 min延长到45 min,磷化膜中Zn、Ca和P的质量分数均呈现先升高后下降的趋势,而Fe的质量分数显著下降后基本不变。

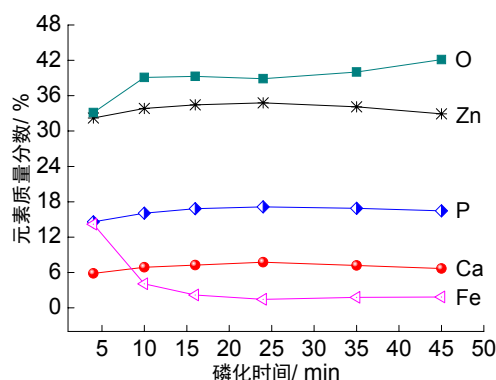


图2 在不同磷化时间下获得的6种磷化膜的化学成分

Fig.2 Chemical components of six phosphating films obtained at different phosphating time

根据锌钙系磷化膜形成机理,磷化时间较短时形成的磷化膜较薄,再加上晶粒结合不太紧密,晶粒间可能存在直达基体的缝隙^[5-6],因此磷化膜中Zn、Ca和P的质量分数较低,而Fe的质量分数较高。随着磷化时间延长,基体溶解与磷化膜形成过程得以持续进行,磷化膜逐渐增厚,且晶粒结合较为紧密,因此磷化膜中Zn、Ca和P的质量分数都呈现升高的趋势。磷化24 min获得的磷化膜中Zn、Ca和P的质量分数均达到最高,分别为34.78%、7.74%、17.15%。该磷化膜的XRD谱图如图3所示,从图3可以看出Fe和 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两种物相的衍射峰,前者为基体的物相,后者则为磷化膜的物相。

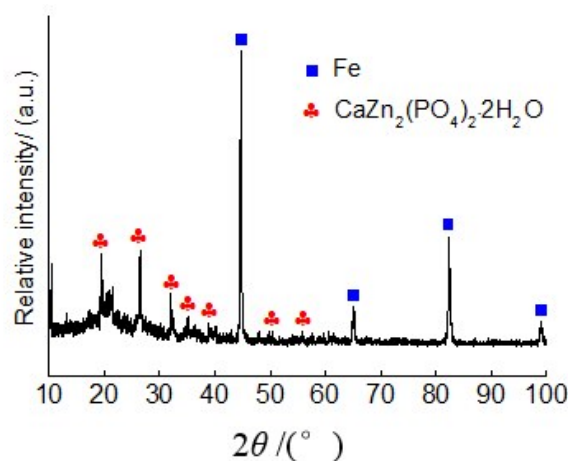


图3 磷化24 min获得的磷化膜XRD谱图

Fig.3 XRD pattern of the phosphating film obtained by phosphating for 24 min

2.3 磷化时间对磷化膜耐蚀性的影响

在不同磷化时间下获得的6种磷化膜的电化学阻抗谱如图4所示。从图4(a)所示的Nyquist图可以看出,在不同磷化时间下获得的6种磷化膜均表现为单容抗弧特征,随着磷化时间从4 min延长到45 min,容抗弧半径呈现先增大后略有减小的趋势。通常情况下,容抗弧半径被用来评价膜层的耐蚀性,两者的对应关系为:容抗弧半径越大,膜层的耐蚀性越好^[7-8]。以此为依据,磷化24 min获得的磷化膜容抗弧半径明显大于磷化4 min、10 min和16 min获得的磷化膜容抗弧半径,也稍大于磷化35 min和45 min获得的磷化膜容抗弧半径,因此该磷化膜的耐蚀性相对较好。

从图4(b)所示的Bode图可以看出,在不同磷化时间下获得的6种磷化膜低频区的阻抗值有所不

同,反映出 6 种磷化膜的耐蚀性存在一定差异。例如,频率均为 10^{-2} Hz 时,磷化 4 min 获得的磷化膜阻抗值最小,约为 $340 \Omega \cdot \text{cm}^2$,其耐蚀性相对较差。磷

化 24 min 获得的磷化膜阻抗值明显增大,达到 $1157 \Omega \cdot \text{cm}^2$,其耐蚀性相对最好。

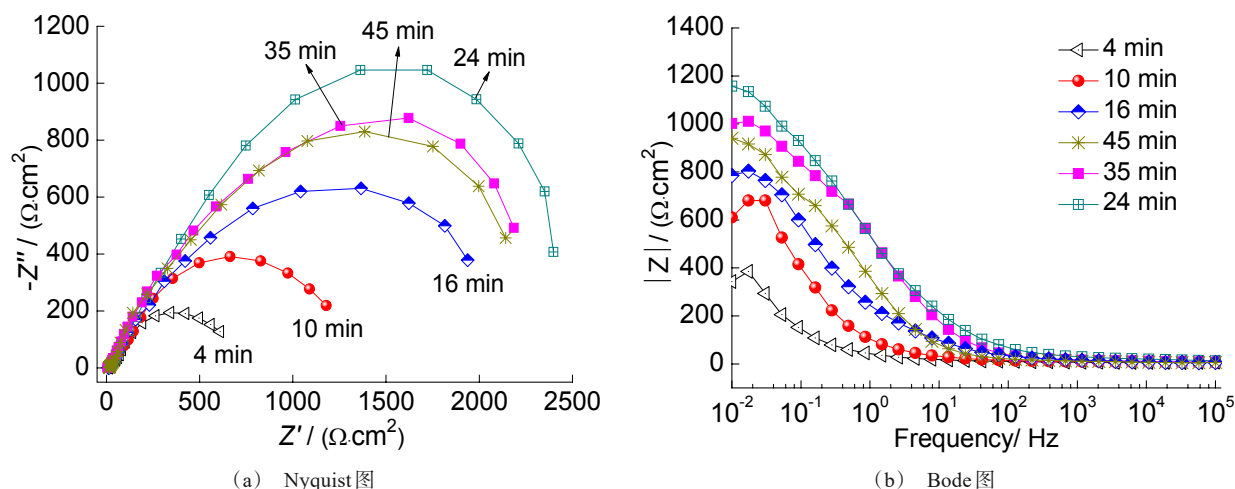


图 4 在不同磷化时间下获得的 6 种磷化膜的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectrum of six phosphating films obtained at different phosphating time

在不同磷化时间下获得的磷化膜盐雾试验前后的表面形貌如图 5 所示。从图 5(a₁)和 5(a₂)可以看出,磷化 4 min 获得的磷化膜盐雾试验前后的表面形貌有显著差异,这是由于该磷化膜很薄,在盐雾环境中遭到严重腐蚀。从图 5(b₁)和 5(b₂)、5(c₁)和 5(c₂)、5(d₁)和 5(d₂)可以看出,磷化 16 min、24 min 和

45 min 获得的三种磷化膜盐雾试验前后的表面形貌也有较大差异,主要表现为晶粒遭到不同程度的腐蚀,并出现了不同程度的贯穿性裂纹。相比较来看,磷化 24 min 获得的磷化膜在盐雾环境中的腐蚀程度最轻,出现的裂纹局限在某一区域,而并非呈横向或纵向延伸。

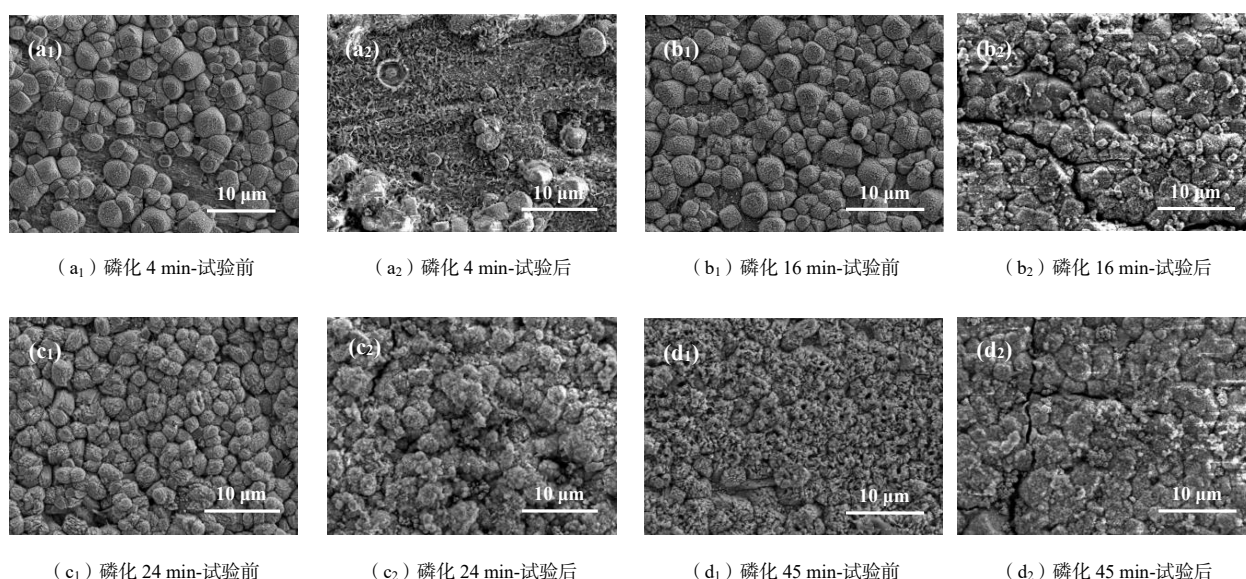


图 5 在不同磷化时间下获得的磷化膜盐雾试验前后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of phosphating films obtained at different phosphating time before and after salt spray test

除此之外,电荷转移电阻和低频区的阻抗值也被用来评价膜层的耐蚀性^[9-12]。采用Zsimpwin软件对Nyquist图进行拟合,得到6种磷化膜的电荷转移电阻如图6所示。从图6可以看出,随着磷化时间从4 min延长到45 min,电荷转移电阻呈现先增大后减小的趋势,与容抗弧半径的变化趋势一致,进一步证明了适当延长磷化时间有利于提高磷化膜的耐蚀性,且磷化24 min获得的磷化膜的耐蚀性相对较好。

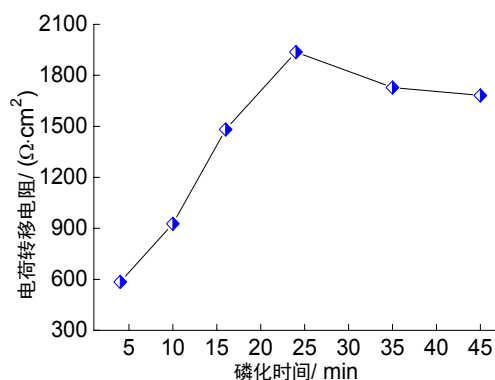


图6 在不同磷化时间下获得的6种磷化膜的电荷转移电阻

Fig.6 Charge transfer resistance of six phosphating films obtained at different phosphating time

3 结论

(1)磷化时间对磷化膜厚度、耐蚀性以及磷化膜中各元素的质量分数都有一定影响,随着磷化时间延长,磷化膜厚度不会无限制地增加,达到一定限度后基本不变。磷化膜中Zn、Ca和P的质量分数随着磷化时间延长均呈现先升高后下降的趋势,而Fe的质量分数显著下降后基本不变。磷化膜的耐蚀性呈现先逐渐提高后下降的趋势,盐雾试验前后的表面形貌有较大差异。

(2)磷化24 min获得的磷化膜最厚,达到8.1 μm,磷化膜中Zn、Ca和P的质量分数均达到最高,分别为34.78%、7.74%、17.15%。该磷化膜的主要物相为CaZn₂(PO₄)₂·2H₂O,耐蚀性优于在不同磷化时间下获得的其他5种磷化膜。

参考文献

- [1] Soha A G. Enhancing corrosion resistance of galvanized steel by phosphating and silicate post-sealing[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(3): 2688-2704.
- [2] 姚知深, 牛宗伟, 刘斌, 等. 超声振动对65钢电解磷化膜表面形貌与耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(9): 24-28.
- [3] 孙伟, 范晓鹏, 张伟华. 磷化时间对建筑结构用钢板表面锌-锰系磷化膜性能的影响[J]. 电镀与环保, 2020, 40(1): 37-39.
- [4] 胡国辉. 金属磷化工艺技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
- [5] 孟园月. 合金钢表面锰系磷化膜成膜机理及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.
- [6] Chen J, Lan X N, Wang C. The formation mechanism and corrosion resistance of a composite phosphate conversion film on AM60 alloy[J]. Materials, 2018, 11(3): 402-412.
- [7] Xu J L, Xiao Q F, Tong Y X, et al. Microstructure, corrosion resistance and formation mechanism of alumina micro-arc oxidation coatings on sintered NdFeB permanent magnets[J]. Surface and Coatings Technology, 2017 (309): 621-627.
- [8] 张天翼, 柳伟, 范玥铭. 海洋大气环境Cu/Ni协同作用对低合金钢耐蚀性影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(6): 511-518.
- [9] 邹忠利, 王北平, 马金福, 等. AZ31B镁合金氧化石墨烯掺杂钇盐转化膜耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 164-170.
- [10] 何保军, 徐小宁, 张国鹏, 等. 阳极氧化电流密度对热浸镀铝45钢耐蚀性能影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(10): 1151-1155.
- [11] Mukhopadhyay A, Barman T K, Sahoo P. Corrosion resistance of electroless Ni-B-W-Mo coatings using electrochemical impedance spectroscopy[J]. Portugaliae Electrochimica Acta, 2019, 37(3): 193-203.
- [12] Fernandez F, Alberro M, Garikano X, et al. Evaluation of the corrosion resistance of Ni(P)Cr coatings for bipolar plates by electrochemical impedance spectroscopy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(40): 20632-20646.