

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.04.002

促进剂对建筑结构钢锌钙系磷化膜形貌和耐蚀性的影响

孙伟^{1*}, 杨辉², 徐秀凤¹, 王璐¹

(1. 青岛黄海学院, 山东 青岛 266427; 2. 青岛海川建设集团有限公司, 山东 青岛 266427)

摘要: 在含硝酸盐的基础磷化液中分别添加钼酸钠、硝酸铜以及它们的组合作为促进剂, 在建筑结构钢表面制备出不同锌钙系磷化膜。研究了促进剂对不同磷化膜的形貌、成分和耐蚀性的影响。结果表明: 钼酸钠、硝酸铜以及它们的组合作为促进剂都可以使磷化膜结晶致密化, 进而提高磷化膜的耐蚀性。尤其是钼酸钠和硝酸铜的组合作为促进剂, 可以明显改善磷化膜的形貌, 获得的磷化膜具有良好的耐蚀性, 其容抗弧半径最大, 电荷转移电阻和低频时的阻抗值分别达到 $2.476 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $2.147 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 表面的液滴变色时间达到 165 s。硝酸铜作为促进剂不会对磷化膜的成分产生影响, 而钼酸钠以及钼酸钠和硝酸铜的组合作为促进剂对磷化膜的成分有一定影响。使用含钼酸钠和硝酸铜的基础液获得的锌钙系磷化膜更适用于建筑结构钢防腐保护。

关键词: 促进剂; 锌钙系磷化膜; 形貌; 成分; 耐蚀性

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Effects of accelerating agents on morphology and corrosion resistance of zinc-calcium phosphating films on building structural steel

Sun Wei^{1*}, Yang Hui², Xu Xiufeng¹, Wang Lu¹

(1. Qingdao Huanghai University, Qingdao 266427, China;

2. Qingdao Haichuan Construction Group Co., Ltd., Qingdao 266427, China)

Abstract: Different zinc-calcium phosphating films were prepared on the surface of building structural steel by adding sodium molybdate, lanthanum nitrate and their combination as accelerating agents to the basic phosphating solution containing nitrate. The effect of accelerating agents on the morphology, composition and corrosion resistance of different phosphating films was studied. The results showed that sodium molybdate, lanthanum nitrate and their combination as accelerating agents could promote crystallization densification and thus improve the corrosion resistance of phosphating films. Especially the combination of sodium molybdate and lanthanum nitrate as accelerating agents can obviously improve the morphology of phosphating films, and therefore the phosphating film has good corrosion resistance. The capacitive reactance arc radius was the largest, the charge transfer resistance and impedance at low frequency reached $2.476 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ and $2.147 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectively, and the discoloration time of droplet on the surface of phosphating film reached 165 s. Lanthanum nitrate used as accelerating agents has no effect on the composition of phosphating film, while sodium molybdate and the combination of sodium molybdate and lanthanum nitrate used as accelerating agents have some effect on the composition of

收稿日期: 2020-08-23

修回日期: 2020-09-16

作者简介: 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)

phosphating film. The zinc-calcium phosphating film obtained using the basic phosphating solution containing nitrate sodium molybdate and lanthanum nitrate was more suitable for anti-corrosion protection of building structural steel.

Keywords: accelerating agents; zinc-calcium phosphating films; morphology; composition; corrosion resistance

锌钙系磷化膜结晶较为致密,耐蚀性良好,适用于建筑结构钢防腐保护。笔者所在的课题组相继研究了磷化时间、添加稀土与否以及超声波对建筑结构钢表面锌钙系磷化膜的形貌、成分和耐蚀性的影响,通过优化筛选磷化工艺条件,旨在进一步提高锌钙系磷化膜的耐蚀性。

促进剂是磷化液中不可或缺的成分^[1],根据作用机制的不同,促进剂分成氧化性促进剂(如过氧化物、亚硝酸盐、硝酸盐等)、还原性促进剂(如碱金属亚硫酸盐)、重金属盐促进剂(如镍盐、铜盐等)。其中,应用较为广泛的是氧化性促进剂,以硝酸盐和亚硝酸盐为代表^[2-3]。然而,硝酸盐和亚硝酸盐都存在消耗较快的问题,其浓度要严格控制。为保证良好的磷化效果,可以将硝酸盐或亚硝酸盐与其他促进剂复合使用。已有学者研究了亚硝酸盐与硫酸羟胺单独及复合使用对锌系磷化膜的形貌、物相组成和耐磨性的影响^[4],亚硝酸盐与钼酸钠复合使用对锌钙系磷化膜的外观、膜重和耐蚀性的影响^[5]。但就目前来说,关于这方面的研究相对较少,有必要继续开展研究。

笔者在含硝酸盐的基础磷化液中分别添加钼酸钠、硝酸钼以及它们的组合作为促进剂,在建筑结构钢表面制备出不同锌钙系磷化膜。通过研究促进剂对不同磷化膜的形貌、成分和耐蚀性的影响,旨在为促进剂单独使用以及其它促进剂复合使用时的磷化效果提供实证,从而为建筑结构钢提供良好的防腐保护。

1 实验

1.1 基体预处理

基体预处理流程如下: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℃,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。

1.2 锌钙系磷化膜的制备

基础磷化液成分为:氧化锌 7~10 g/L、碳酸钙 20~25 g/L、硝酸 25~30 mL/L、磷酸 16~20 mL/L、硝酸镍 400~600 mg/L,在磁力搅拌恒温水浴箱中预热至60℃,边加热边搅拌。在含有硝酸盐的基础液中分别添加钼酸钠(1.00 g/L)、硝酸钼(0.05 g/L)以及它们的组合(钼酸钠 1.00 g/L+硝酸钼 0.05 g/L)作为促进剂,然后将预处理后的基体浸入磷化液中,分别进行实验。在基体表面发生连续的化学反应和电化学反应,制备出不同锌钙系磷化膜。保持22 min后取出基体,用常温去离子水清洗干净,随后吹干。

1.3 表征和性能测试

使用MARCLIN Compact型扫描电镜和Oxford Inca-Max20型能谱仪表征不同锌钙系磷化膜的形貌和成分,测试条件为:放大3000倍,加速电压10 kV。

使用标准三电极体系测试不同锌钙系磷化膜在3.5 wt.% NaCl溶液中的电化学阻抗谱,并拟合得到电荷转移电阻(R_{ct})、低频时的阻抗值($|Z|$)等相关参数。待开路电位稳定后进行测试,激励信号振幅为5 mV,扫描频率范围为 10^{-2} ~ 10^5 Hz。

根据GB/T 6807—2001通过硫酸铜点滴试验进一步测试不同锌钙系磷化膜的耐蚀性,溶液成分为: CuSO_4 40 mL/L、NaCl 20 mL/L、HCl(0.1 mol/L) 1 mL/L。在不同锌钙系磷化膜表面依次滴3滴溶液,用肉眼观察每滴溶液的变色时间,求平均值作为评价不同锌钙系磷化膜耐蚀性的依据。

2 结果与讨论

2.1 不同锌钙系磷化膜的形貌和成分

图1为不同锌钙系磷化膜的形貌。从图1可以看出,使用基础磷化液获得的磷化膜晶粒呈团簇状,尺寸为2~6 μm ,排列较为均匀。但晶粒之间存在明显的缺陷,以狭长的缝隙和形状各异的孔洞为主。使用含钼酸钠的基础液获得的磷化膜晶粒呈麦粒状

紧密排列,晶粒之间的缝隙和孔洞呈现变窄缩小的趋势。这说明钼酸钠作为促进剂可以使磷化膜结晶致密化,其原因是钼酸钠溶解生成的钼酸根离子能附着在基体表面,与基础液中的金属离子发生反应形成杂多酸盐膜^[6-7],这层膜在加速成膜的同时促进结晶致密化。使用含硝酸钼的基础液获得的磷化膜晶粒尺寸减小到1~2 μm ,部分晶粒的尺寸甚至达到亚微米数量级,晶粒之间的缝隙更窄,孔洞也缩小。其原因是硝酸钼作为一种稀土元素硝酸盐,易吸附

在基体表面晶体缺陷位置^[8-9],创造出更多的活性成核点,从而加速成膜,并促使结晶致密化。使用含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜晶粒尺寸更小,基本在亚微米数量级,晶粒之间没有较为明显的缝隙和孔洞。这说明钼酸钠和硝酸钼的组合作为促进剂效果优于钼酸钠、硝酸钼单独使用作为促进剂,可以明显改善磷化膜的形貌,获得晶粒细小、结构较为致密的磷化膜。

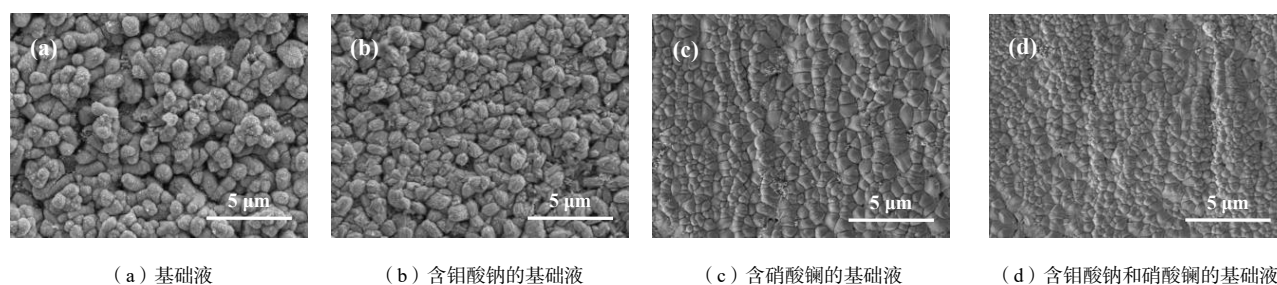


图1 不同锌钙系磷化膜的形貌

Fig.1 Morphology of different zinc-calcium phosphating films

表1为不同锌钙系磷化膜的成分。由表1可知,使用基础液以及含硝酸钼的基础液获得的磷化膜主要成分都为Zn、Ca、P和O,而使用含钼酸钠的基础液以及含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜成分除Zn、Ca、P和O以外,还有少量的Na和Mo。这说明硝酸钼作为促进剂不会对磷化膜的成分产生影响,而钼酸钠以及钼酸钠和硝酸钼的组合作为促进剂对磷化膜的成分有一定影响。其原因是稀土元素只起到加速成膜促进结晶致密化的作用,而不会参与沉积进入磷化膜中。钼酸根离子能与基础液中的金属离子发生反应形成杂多酸盐膜,这层膜成为磷化膜的一部分。由于添加的钼酸钠很少,所以在磷化膜中检测到的Na和Mo质量分数较低。

2.2 不同锌钙系磷化膜的耐蚀性

图2为不同锌钙系磷化膜在3.5 wt.% NaCl溶液中的电化学阻抗谱,表2为不同锌钙系磷化膜的电荷转移电阻和低频时的阻抗值。

从图2(a)可以看出,不同锌钙系磷化膜的Nyquist图都表现为单一的容抗弧,形状较为规则。但由于促进剂不同,容抗弧半径存在明显的差别。将容抗弧半径按从大到小进行排序,得到如下结果:使

表1 不同锌钙系磷化膜的成分

Tab.1 Components of different zinc-calcium phosphating films

不同试样	元素质量分数/ %					
	Zn	Ca	P	O	Na	Mo
基础液	34.87	7.16	17.32	40.65	—	—
含钼酸钠的基础液	35.37	7.42	17.36	37.02	2.35	0.48
含硝酸钼的基础液	35.74	8.03	17.45	38.78	—	—
含钼酸钠和硝酸钼的基础液	35.86	8.05	17.63	35.57	2.39	0.50

用含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜>使用含硝酸钼的基础液获得的磷化膜>使用含钼酸钠的基础液获得的磷化膜>使用基础液获得的磷化膜。

通常情况下,容抗弧半径越大,意味着电极表面形成的腐蚀产物膜对电极表面具有更强的保护作用,使电极表面发生电荷转移受到很大的阻力。反之,容抗弧半径越小,意味着电极表面形成的腐蚀产物膜对电极表面的保护作用越弱,电极表面发生电荷转移受到的阻力越小^[10-12]。

由表2可知,与使用基础液获得的磷化膜相比,使用含钼酸钠的基础液、含硝酸钼的基础液以及含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜的电荷转移

电阻和低频时的阻抗值都增大,与容抗弧半径的排序相对应,这说明钼酸钠和硝酸钼作为促进剂都可以提高磷化膜的耐蚀性,主要是因为钼酸钠和硝酸钼作为促进剂都可以使磷化膜结晶致密化。使用含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜的电荷转移

电阻和低频时的阻抗值都达到最大值,分别为 $2.476\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $2.147\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。其原因是钼酸钠和硝酸钼的组合作为促进剂可以明显改善磷化膜的形貌,获得晶粒细小、结构较为致密的磷化膜,从而表现出良好的耐蚀性。

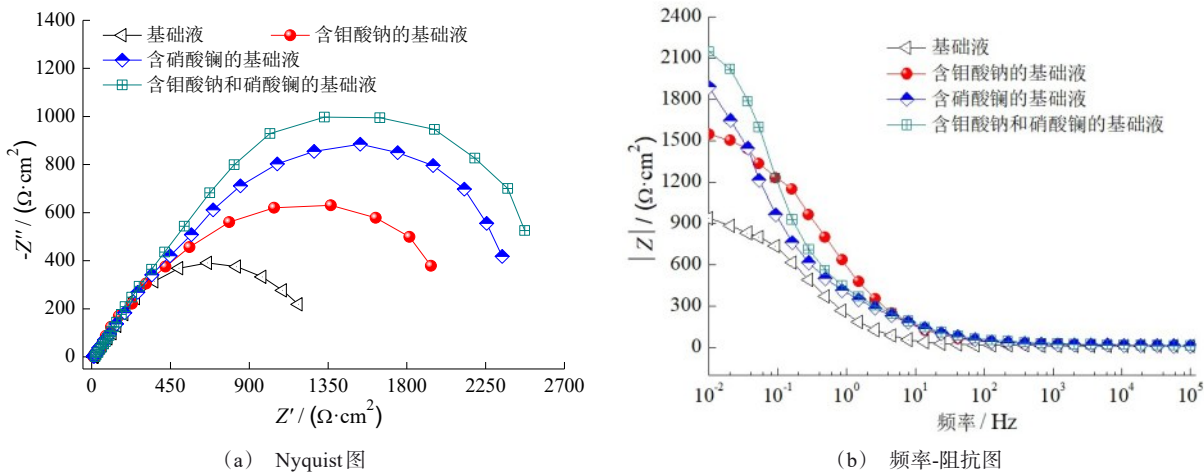


图2 不同锌钙系磷化膜在3.5 wt.% NaCl溶液中的电化学阻抗谱
Fig.2 Electrochemical impedance spectra of different zinc-calcium phosphating films in 3.5 wt.% NaCl solution

表2 不同锌钙系磷化膜的电荷转移电阻和低频时的阻抗值
Tab.2 Charge transfer resistance and impedance at low frequency of different zinc-calcium phosphating films

不同试样	$R_{ct}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$ Z /(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
基础液	1.712	0.939
含钼酸钠的基础液	1.974	1.548
含硝酸钼的基础液	2.335	1.893
含钼酸钠和硝酸钼的基础液	2.476	2.147

表3为不同锌钙系磷化膜表面的液滴变色时间。由表3可知,与使用基础液获得的磷化膜相比,使用含钼酸钠的基础液、含硝酸钼的基础液以及含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜表面的液滴变色时间都较长,分别平均延长了12 s、25 s、39 s。按变色时间由长到短进行排序,得到如下结果:使用含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜>使用含硝酸钼的基础液获得的磷化膜>使用含钼酸钠的基础液获得的磷化膜>使用基础液获得的磷化膜。液滴变色时间越长,说明磷化膜耐蚀性越好,这与图2电化学阻抗谱分析得到的结果一致。

表3 不同锌钙系磷化膜表面的液滴变色时间
Tab.3 Discoloration time of droplet on the surface of different zinc-calcium phosphating films

不同试样	液滴变色时间/s		
	液滴1	液滴2	液滴3
基础液	126	130	124
含钼酸钠的基础液	140	141	137
含硝酸钼的基础液	152	148	154
含钼酸钠和硝酸钼的基础液	168	164	165

3 结论

(1)硝酸钼作为促进剂不会对磷化膜的成分产生影响,使用基础液以及含硝酸钼的基础液获得的磷化膜主要成分都为Zn、Ca、P和O。而钼酸钠以及钼酸钠和硝酸钼的组合作为促进剂对磷化膜的成分有一定影响,使用含钼酸钠的基础液以及含钼酸钠和硝酸钼的基础液获得的磷化膜成分除Zn、Ca、P和O以外,还有少量的Na和Mo。

(2)钼酸钠、硝酸钼单独作为促进剂以及它们的组合作为促进剂,都可以使磷化膜结晶致密化。尤其是钼酸钠和硝酸钼的组合作为促进剂,可以获得

晶粒细小、结构较为致密的磷化膜,该磷化膜具有良好的耐蚀性,优于使用基础液、含钼酸钠的基础液以及含硝酸钼的基础液获得的磷化膜,因此更适用于建筑结构钢防腐蚀保护。

参考文献

- [1] 张巧云,陈泽民,张天金. 硫酸羟胺作为促进剂时磷化的成膜机理及所得膜层的性能[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(23): 1075-1079.
- [2] 齐三. 用于金属冷塑性变形的新型环保磷化工艺及其应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [3] 张明明,张涵,张圣麟. 三种促进剂对磷化膜耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(3): 200-204.
- [4] Xu Y D, Qi S, Wang L, et al. Effects of hydroxylamine sulfate and sodium nitrite on microstructure and friction behavior of zinc phosphating coating on high carbon steel[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, 28 (2): 197-202.
- [5] 候萍萍. 锌钙系常温磷化液的研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
- [6] Lwolek P, Dychton K, Pytel M. Orthophosphoric acid solutions of sodium orthovanadate, sodium tungstate, and sodium molybdate as potential corrosion inhibitors of the Al_2Cu intermetallic phase[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2019(23): 3019-3029.
- [7] 李现涛,魏雨. 钼酸钠在常温磷化中的作用[J]. 材料保护, 2009, 42(2): 35-36.
- [8] Kuang J. Phosphatization coating-forming mechanism based on green phosphating accelerator rare earth nitrate [J]. Advanced Materials Research, 2013(838-841): 2806-2810.
- [9] 郭国才,莫振宇,吴清源,等. 稀土铈对中温锌系磷化的影响[J]. 电镀与环保, 2018, 38(4): 37-41.
- [10] 董方,闫瑞军,杨宗佳,等. 稀土铈对22MnCrNiMo钢耐腐蚀性能的影响[J]. 中国冶金, 2019, 29(1): 30-37.
- [11] Wang Z H, Zhang J M, Li Y, et al. Corrosion resistance enhancement of micro-arc oxidation ceramic layer by Mg-Al-Co layered double hydroxide coating[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2020, 79(2): 59-66.
- [12] Hussein M A, Adesina A Y, Kumar A M, et al. Mechanical, in-vitro corrosion, and tribological characteristics of TiN coating produced by cathodic arc physical vapor deposition on $\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{13}\text{Zr}$ alloy for biomedical applications[J]. Thin Solid Films, 2020(709): 138-183.