

碳钢超声磷化及在干热岩地热水中的耐蚀性能

孙秀秀¹, 刘明言^{1,2*}, 宋军超¹

(1. 天津大学化工学院 天津化学化工协同创新中心(天津), 天津 300072;

2. 化学工程联合国家重点实验室(天津大学), 天津 300072)

摘要: 碳钢在地热水中的腐蚀问题制约着地热能的高效和经济利用。磷化处理是提高碳钢耐腐蚀性能的途径之一。采用环境友好的硫酸羟胺为主要促进剂, 避免使用强氧化性物质, 并以超声处理来改进磷化工艺。通过动电位极化曲线方法研究了超声、促进剂、pH 值和磷化时间对磷化膜腐蚀性能的影响。结果表明, 超声处理能够细化磷化颗粒, 提高其耐腐蚀性能。pH 值和磷化时间显著影响磷化膜的耐蚀性, 需保持在较优的范围。采用交流阻抗谱图方法研究了优化工艺得到的磷化膜在模拟干热岩地热水中的耐腐蚀性能, 发现其电荷转移电阻由碳钢的 $1.44 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到 $3.39 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

关键词: 超声; 磷化; 干热岩; 地热水; 腐蚀

1 引 言

碳钢的机械强度高, 价格便宜, 通常作为设备、管道或管件的材质在地热能利用系统等具有广泛应用。但是, 碳钢的耐腐蚀性能很差极易腐蚀。

磷化作为一种表面处理技术, 广泛应用于铁、镀锌钢、锌、铝等金属基底的预处理。采用磷化处理是解决碳钢在地热水中腐蚀问题的一种可能的途径。目前, 磷化技术的研究主要集中在改进磷化液和磷化工艺方面。

磷化处理技术常用的促进剂主要有亚硝酸盐、氯酸盐、硝酸盐、钼酸盐、氟化物、金属离子等, 但这些促进剂大多具有一定的毒性, 且易分解为有害化合物, 对环境的危害性大。因此, 环保无污染促进剂已成为国内外研究的热点。目前常用的环保促进剂有 H_2O_2 、羟胺基化合物和稀土元素等, 其中 H_2O_2 是性能较好的促进剂, 且副产物为 H_2O , 对环境完全无污染, 但是 H_2O_2 在磷化过程中不稳定、易分解, 工艺上很难控制; 稀土元素通常不作为主要的促进剂; 羟胺基化合物, 尤其是硫酸羟胺, 由于其稳定性、环境友好性等被广泛研究。1955 年美国的 Nicholson 等首次以羟胺作为磷化促进剂, 得到了无定型磷化膜, 证明了其可行性, 但磷化工艺的弊端是温度为 60°C , 且需铬酸

进行后处理。1989 年, Kramer 在约 50°C 以硫酸羟胺为主要促进剂的磷化液中, 首次获得了晶体磷化膜, 此晶体磷化膜的形成更有利于涂层的抗腐蚀。2010 年, 国内的肖先举等的实验研究表明硫酸羟胺环保磷化液具有良好的成膜作用, 但此磷化液中同时需要强加速剂协同促进磷化。鲁维国等的研究表明, 硫酸羟胺是良好的室温促进剂。Fang 等的研究表明低温条件下以硫酸羟胺为主要促进剂的磷化工艺, 形成的磷化膜更致密更薄。但磷化速度较慢, 形成的磷化膜的耐蚀性较差。目前的研究一般采用 NaNO_2 或者 NaClO_3 等氧化性强的促进剂配合使用, 才具有较好的效果。为了避免使用这些氧化性强但对环境不利的促进剂, 需采用其他的手段来强化磷化效果。

对于磷化工艺的改进上, 主要有后处理、电化学处理和超声处理等。其中, 超声处理不产生化学污染, 且操作简单。Domnikov1967 年的研究发现, 超声可以强化磷化过程, 从而获得更低孔隙率和更高防腐性能的磷化膜。Yang 等 1983 年的实验研究表明, 超声能增加磷化膜的膜重, 减小孔隙率, 增加成核中心, 改善膜表面的形貌, 并认为超声能够促进磷化是由于超声的空化作用所致。朱立群等 2007 年在低温条件下将超声运用于含 NO_3^- 促进剂的碳钢磷化, 得到的磷化膜在 3%NaCl

溶液中产生锈蚀点的时间为 4h。因此,超声能够有效的改善磷化膜的性能,但是应用于促进剂不强的磷化液中,得到的磷化膜的耐蚀性较差。而将超声处理运用于以硫酸羟胺为主要促进剂的环保磷化工艺,可能是强化磷化速度且形成耐腐蚀性能良好磷化膜的有效途径。

本文针对在地热能利用系统中碳钢基底材料,以环保的硫酸羟胺为主要促进剂,以超声强化磷化工艺制备磷化膜。随后以模拟干热岩地热水为腐蚀介质,评价超声工艺制备的磷化膜的耐腐蚀性能。

2 实验方法

金属材料基底为 20#碳钢样片,其化学成分(质量分数,%)为 C 0.17~0.23, Si 0.17~0.37, Mn 0.35~0.65, Cr≤0.25, Ni≤0.30, Cu≤0.25, P≤0.035, S≤0.035。尺寸为 50×25×2mm 50×25×2mm 50×25×2mm 50×25×2mm。

磷化液的配方为: ZnO : 5~20g·L⁻¹, H₃PO₄ (85wt.%) : 50~80g·L⁻¹, 硫酸羟胺 (HAS) : 2~14g·L⁻¹, NaNO₃ : 20~50g·L⁻¹, 50% Mn(NO₃)₂ : 2-1220-50g·L⁻¹。所用的化学试剂均为分析纯。磷化工艺流程为: 基底样片脱脂→醇洗→蒸馏水清洗→超声磷化→蒸馏水冲洗→晾干。磷化液的 pH 值为 2.2~2.8。磷化方式为浸泡式。磷化温度为 20~30℃。磷化时间为 10~40min。超声处理采用 KQ-400KDE 超声波清洗器,其功率为 160~400W,频率为 40~100kHz。

采用 YP402N 电子天平称重,采用 PHB-4 便携式 pH 计测量 pH 值以调节磷化液的 pH 值,采用环境扫描电镜 (SEM, S-4800, Hitachi Co., Japan) 观察磷化膜表面的表现形貌。

磷化膜的耐蚀性能通过浸渍法和电化学测量评估,浸渍法按标准 GBT6807-2001 进行,在 15~25℃下将磷化后的试样浸入到 3wt.% NaCl 溶液中,记录磷化膜出现锈蚀的时间。

电化学测量采用的仪器为电化学工作站 (IM6&Zennium, Zahner Co., Germany)。测量时采用三电极系统,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),工作电极即为所测量样片。样片的测量面积为 1cm²,测量腐蚀性介质为模拟干

热岩地热水,其化学成分依据大庆莺深干热岩组分进行配比,为: HCO₃⁻ : 2560mg/L, Cl⁻ : 4480mg/L, SO₄²⁻ : 264mg/L, Ca²⁺ : 25.1mg/L, Mg²⁺ : 21.3mg/L, Na⁺/K⁺ : 3910mg/L,总矿化度为 11300mg/L。配置模拟地热水所用的化学试剂均为分析纯。电化学测试在开路电位 (OCP) 下测量,且测量之前浸渍 15min 以使系统达到稳定。极化曲线的电压扫描范围为 -1.5V~0.5V (相对于饱和甘汞电极 (SCE)),扫描速率为 1mV/s,扫描步长为 0.5mV。交流阻抗谱图 (EIS) 测量的频率范围为 10mHz~100kHz,测量信号为幅值为 10mV 的正弦波。极化曲线通过泰勒外推法确定腐蚀电化学参数: 腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr})、阳极塔菲尔斜率 (β_a) 和阴极塔菲尔斜率 (β_c)。极化电阻 (R_p) 通过公式 (1) 计算得出。交流阻抗谱图通过等效电路拟合得出电化学参数 R_f 、 R_{ct} 、 Q 等。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 磷化工艺参数对磷化膜腐蚀性能的影响

3.1.1 超声处理对磷化膜腐蚀性能的影响

图 1 为磷化液只含 HAS 促进剂时,施加超声处理与不加超声处理形成的磷化膜的 SEM。磷化

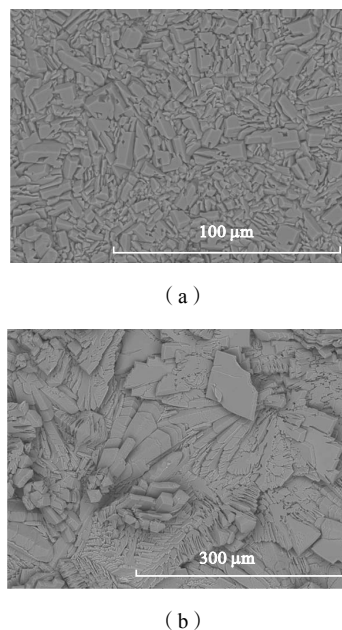


图 1 施加超声处理与不加超声处理形成的磷化膜的 SEM 像

液的 pH 值为 2.4 ~ 2.8, 超声处理的时间为 30min。超声处理的功率为 160 ~ 400W, 频率为 40 ~ 100kHz。对比图 1(a) 和(b), 不经超声处理的磷化膜表面粗糙(图 1(b)), 磷化颗粒粗大, 呈薄片状, 尺寸在 70 ~ 120 μm 之间, 且表面可以看到裸露的基底。而经过超声条件处理后的磷化膜表面致密(图 1(a)), 已完全覆盖基底表面, 磷化颗粒为粗粒状, 尺寸在 5 ~ 20 μm 之间。由此可见, 超声能改善磷化膜的表面形貌, 进而有利于磷化膜耐腐蚀性能的提高。

图 2 为只有 HAS 促进剂时的磷化液中, 施加超声处理与不加超声处理所得的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线。表 1 为由极化曲线泰勒外推得到的电化学参数。由图 2 可以看出, 磷化膜的阴极和阳极曲线相对于碳钢均左移, 说明磷化膜可以有效地抑制电化学腐蚀中的阴极和阳极过程, 且超声处理比不加超声处理所得的磷化膜左移的要明显。由表 1 可知, 磷化液促进剂中只含 HAS 时所形成的磷化膜, 在地热水中的腐蚀电流密度由 $1.49 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $7.32 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相对于碳钢降低不到一个数量级, 耐腐蚀性能有一定提高。而在磷化的同时施加超声处理后, 磷化膜的腐蚀电流密度相比于碳钢基底由 $1.49 \times$

$10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $8.31 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 降低了近两个数量级。相对于不加超声处理的磷化膜, 耐腐蚀性能得到提高。对于腐蚀速率, 碳钢基底、超声磷化、无超声磷化分别为 $0.1740 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $0.0854 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $0.0096 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 由此以硫酸羟胺为促进剂的磷化工艺形成的磷化膜具有一定的耐腐蚀性能, 而施加超声处理后磷化膜的耐腐蚀性明显提高。这与超声所造成的空化作用有关。超声所造成的空化作用, 能够导致基底与溶液界面局部高温高压, 以此增加基底表面磷化的晶核, 同时, 超声能促进新鲜溶液扩散到金属溶液界面, 从而形成性能较好的磷化颗粒。

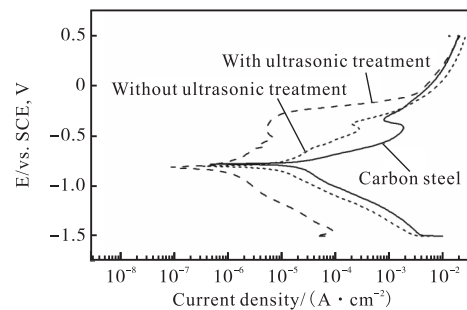


图2 超声与不加超声处理时的磷化膜在地热水中的极化曲线

表 1 超声处理与不加超声处理时磷化膜在地热水中极化曲线的电化学参数

With/Without ultrasonic	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\beta_a/\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$	$\beta_c/\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$CR/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
Carbon steel	-0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
Without	-0.815	7.32×10^{-6}	0.1015	0.1008	3000	0.0854
With	-0.832	8.31×10^{-7}	0.1381	0.0890	28285	0.0097

3.1.2 三种促进剂对磷化膜腐蚀性能的影响

促进剂决定着磷化成膜的程 度, 进而影响磷化膜的腐蚀性能。本磷化液主要的促进剂为硫酸羟胺。另外为了提高其耐蚀性, 以锰离子、硝酸根离子配合促进磷化。

图 3 为超声条件下 HAS、HAS 与 Mn^{2+} 、HAS 与 NO_3^- 、HAS 与 Mn^{2+} 和 NO_3^- 作用下, 形成的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线, 考察 Mn^{2+} 、 NO_3^- 的添加对磷化膜耐腐蚀性能的影响。表 2 为在极化曲线上进行泰勒外推得到的电化学参数。此磷化工艺中磷化液的 pH 为 2.4 ~ 2.8, 磷化时间为 30min。结合图 3 和表 2 可知, 以 HAS 单独作为磷化工艺的促进剂, 腐蚀电流密度相比于碳钢基底降低约一个数量级, 从腐蚀速率 CR

上来看从 $0.174 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 降低到 $0.0096 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 具有一定的耐腐蚀能力。

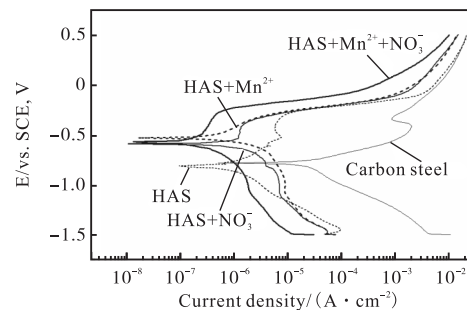


图3 不同促进剂下的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线

对于 Mn^{2+} 和 NO_3^- 的加入, 相对于促进剂只有 HAS 的磷化膜, 腐蚀电位均正移, 腐蚀电流密度

均降低,腐蚀速率均减小,在一定程度上提高了磷化膜的抗腐蚀性能。当磷化液中的促进剂为 HAS、 Mn^{2+} 、 NO_3^- 作用时,磷化膜在地热水中的抗腐蚀性能最好。极化曲线中腐蚀电流密度相比于碳钢基底从由 $1.49 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $1.04 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (降低了 2 个数量级) 腐蚀电阻由 $1006 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到 $159574 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀速率从 $0.1740 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 降低到 $0.0012 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

原因分析, Mn^{2+} 的作用是在磷化膜上形成晶核中心, 促进磷化颗粒的形成, 同时参与成膜形成 $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 颗粒^[20]; 硝酸根离子在磷化液中起促进作用, 主要原理如反应式 (R1)^[6], 消耗 H^+ , 导致局部的 pH 值升高, 从而促进 H_3PO_4 水解成更多的 PO_4^{3-} , 与 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 生成磷化颗粒。

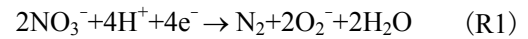


表 2 不同促进剂下的磷化膜在模拟干热岩地热水中极化曲线的电化学参数

Accelerator	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\beta_a/\text{V} \cdot \text{dec.}^{-1}$	$\beta_c/\text{V} \cdot \text{dec.}^{-1}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$CR/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
Carbon steel	-0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
HAS	-0.832	8.31×10^{-7}	0.1411	0.1100	32309	0.0096
HAS+ Mn^{2+}	-0.532	2.94×10^{-7}	0.0706	0.0358	35128	0.0034
HAS+ NO_3^-	-0.595	2.79×10^{-7}	0.0392	0.0337	28242	0.0032
HAS+ Mn^{2+} + NO_3^-	-0.576	1.04×10^{-7}	0.0941	0.0643	159574	0.0012

3.1.3 不同 pH 值对磷化膜腐蚀性能的影响

pH 值是影响磷化成膜及磷化膜性能好坏的一个重要参数。在磷化膜的形成过程中, H^+ 浓度的大小直接影响磷化的程度, 从而影响磷化膜的表面特性和抗腐蚀性能。

图 4 为不同 pH 值时所形成的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线。表 3 为由极化曲线得到的电化学参数。磷化液以 HAS、 Mn^{2+} 、 NO_3^- 为促进剂, 并采用超声处理 30min。由图 4 和表 3 可知, 在低 pH 值时 (本磷化液 pH 值为 2.2, 2.4 时), 磷化膜的腐蚀电位均正移, 腐蚀电流密度均降低不到 1 个数量级, 耐腐蚀性能略有提高。且磷化液 pH 值为 2.4 所得的磷化膜的腐蚀电位的正移程度要高于 pH 值为 2.2 时, 腐蚀电流降低的也相对较多。当磷化液的 pH 值升高到 2.6 左右, 形成的磷化膜的腐蚀电流密度相对于碳钢可降低 2 个数量级, 腐蚀速率可由 $0.1740 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 降低到 $0.0020 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 相对于 pH 值为 2.2, 2.4 时的磷化膜的耐蚀性有较大的提高。这主要是由于在较低的 pH 值时磷化液对基底腐蚀, 而 pH 值的升高会促进磷化颗粒在基底的形成^[21]。当继续升高 pH

值至 2.8, 磷化膜的腐蚀电位有所升高, 腐蚀电流密度较 pH 为 2.6 时接近。但是, pH 值为 2.6 所形成磷化膜的阳极和阴极极化曲线, 相对于碳钢左移程度比 pH 值为 2.8 时得多。且 pH 值为 2.6 所形成磷化膜的阳极塔菲尔斜率和腐蚀电阻, 均高于 pH 值为 2.8 时的磷化膜。所以, 当磷化液的 pH 值由 2.6 升高到 2.8 时, 磷化膜的耐腐蚀性有所降低。这是由于当 pH 值较高时, 磷化液对基底的腐蚀减弱, H^+ 转化为 H_2 的电子不充足, 不能形成良好的磷化膜^[21]。因此, 磷化液的 pH 值必须保持在一定的范围, 才能形成耐腐蚀性良好的磷化膜。

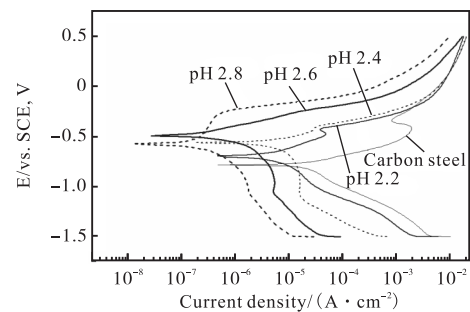


图 4 不同 pH 值时的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线

表 3 不同 pH 值时的磷化膜在模拟干热岩地热水中极化曲线的电化学参数

pH value	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\beta_a/\text{V} \cdot \text{dec.}^{-1}$	$\beta_c/\text{V} \cdot \text{dec.}^{-1}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$CR/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
Carbon steel	-0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
2.2	-0.708	3.74×10^{-6}	0.0818	0.0742	4518	0.0436
2.4	-0.576	3.05×10^{-6}	0.0478	0.0764	4189	0.0355
2.6	-0.576	1.04×10^{-7}	0.0942	0.0643	159574	0.0012
2.8	-0.486	1.68×10^{-7}	0.0487	0.0385	55530	0.0020

3.1.4 不同磷化时间对磷化膜腐蚀性能的影响

图 5 为不同超声磷化时间所形成的磷化膜,在模拟干热岩地热水中的极化曲线。表 7 为由极化曲线得到的电化学参数。磷化液以 HAS、 Mn^{2+} 、 NO_3^- 为促进剂,并采用超声处理。由图 5 和表 4 可知,随着超声磷化时间从 10min 增加到 30min,磷化膜的腐蚀电位逐渐正移,腐蚀电流逐渐降低,腐蚀电阻逐渐增加,腐蚀速率逐渐减小。可见磷化膜的耐腐蚀性能随着磷化时间的增加逐渐增强,这是由于磷化初期随着磷化时间的延长,磷化过程不断进行,磷化膜在基底慢慢形成,最终完全覆盖基底表面,形成致密的磷化膜。再继续增加磷化的时间到 40min,虽然磷化膜的腐蚀电位有所正移,但是腐蚀电流有所增加,阳极塔菲尔斜率减小,腐蚀电阻减小,腐蚀速率相对于磷化时间为 30min 时稍有增加。图 6 为磷化时间分别为 30min (a) 和 40min (b) 时,磷化膜的 SEM 图像。由图 6,磷化时间为 30min 时磷化膜已完全覆盖表面。而当磷化时间延长至 40min,磷化颗粒有所增

大,表面堆积也相对杂乱,这可能导致耐腐蚀性能有一定程度的下降。

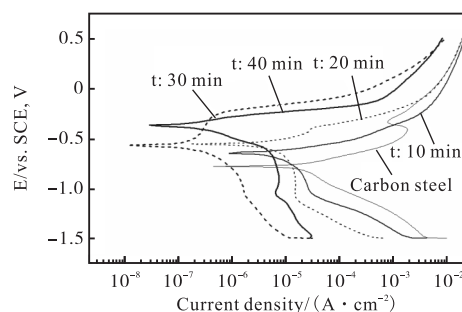


图 5 不同超声磷化时间下的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线

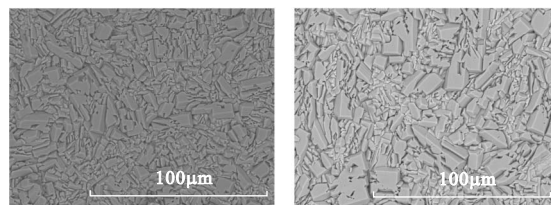


图 6 磷化时间为 30min 和 40min 时磷化膜的 SEM 图像

表 4 不同超声磷化时间下的磷化膜在模拟干热岩地热水中极化曲线上的电化学参数

Phosphating time /min	E_{corr}/V	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	$\beta_a/V \cdot dec^{-1}$	$\beta_c/V \cdot dec^{-1}$	$R_p/\Omega \cdot cm^2$	$CR/mm \cdot a^{-1}$
Carbon steel	-0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
10	-0.663	5.16×10^{-6}	0.0351	0.1030	2205	0.0602
20	-0.576	3.05×10^{-6}	0.0478	0.0764	4189	0.0355
30	-0.576	1.04×10^{-7}	0.0942	0.0643	159574	0.0012
40	-0.386	2.64×10^{-7}	0.0334	0.0802	38803	0.0030

3.2 超声磷化工艺的耐蚀性

在考察了磷化工艺参数对磷化膜腐蚀性能影响的基础上,对较优条件下所得的超声磷化膜进行性能测量。

3.2.1 浸渍法

在 15~25℃下将磷化后的试样浸入到 3wt.% NaCl 溶液中,此磷化膜出现锈蚀的时间为 48h。而鲁维国等以 NaClO_3 和 HAS 为主要促进剂所得的磷化膜,在 3%NaCl 溶液中产生锈蚀点的时间为 3h。肖先举在强促进剂和 HAS 配合使用的磷化液中的磷化膜的耐 3%NaCl 时间约为 1h。朱立群^[17]以 NO_3^- 为促进剂的碳钢超声磷化膜,其耐 3%NaCl 溶液的时间为 4h。同目前的磷化工艺相比,以硫酸羟胺为促进剂的超声磷化工艺,不仅环保,而且其磷化膜的耐蚀性有很大的提高。

3.2.2 超声磷化在模拟干热岩地热水中的交流阻

抗谱图测量

对超声磷化膜进行交流阻抗谱图的测量,测量介质为模拟干热岩地热水。图 7 为碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水介质中的 Bode 图(a)和 Nyquist 图(b)。由图 7(a)的 Bode 图可以看出,碳钢的阻抗谱只有一个时间常数,而磷化膜阻抗谱的时间常数有两个,其中高频阶段的时间常数是磷化膜涂层引起的。对比磷化膜和碳钢的总阻抗,磷化膜的总阻抗从 $10^3 \Omega \cdot cm^2$ 提高到 $1.3 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$,提高 3 个多数量级。图 7(b)的 Nyquist 图谱上,低频区磷化膜的容抗弧半径要明显大于碳钢基底,表明该磷化膜在模拟干热岩地热水中的耐腐蚀性能得以提高。

图 8 为碳钢基底(a)和磷化膜(b)交流阻抗谱的等效电路图。表 5 为由等效电路拟合得到的电化学参数,其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电

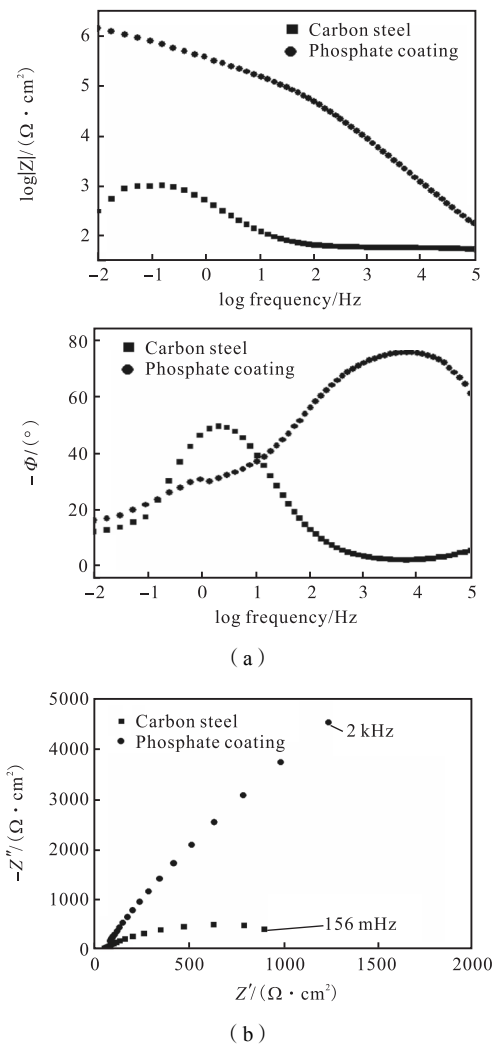


图7 碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水介质中的交流阻抗谱图

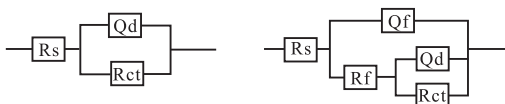


图8 碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水中交流阻抗谱图的等效电路图

阻, Q_d 为常相位角元件, R_f 和 Q_f 都是与涂层有关的参数。电荷转移电阻 R_{ct} 表示电荷转移的难易程度, 在一定程度上可以表征磷化膜的耐腐蚀性能。电荷转移电阻越大, 表示其抗腐蚀性能越强。表 8 中, 碳钢的电荷转移电阻为 $1.44 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而磷化膜的电荷转移电阻提高到 $3.39 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

磷化膜具有一定的阻止电荷转移的能力, 即具有了在一定程度上阻止电化学腐蚀的能力。常相位角元件 Q 是与电解质渗入有关的一个参数, 数值越大表明其渗入越严重。表 5 中, 碳钢的 Q_d 为 $463.5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, 磷化膜的 Q_d 只有 $1.187 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, 表明磷化膜可以在腐蚀溶液与基底之间形成一层保护层。对于 n , 磷化膜 n 值的显著减小可能与磷化膜表面的粗糙度有一定的关系。

表5 碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水中交流阻抗谱图的拟合电化学参数

Sample	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_d/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$	n
Carbon steel	57	—	1.44×10^3	463.5	0.756
Phosphating coating	43	$2.02\text{E}5$	3.39×10^6	1.187	0.413

4 结 论

(1) 超声处理能改善磷化膜的表现形貌, 细化磷化颗粒, 同时提高磷化膜在地热水中的耐腐蚀性能。本磷化工艺在超声条件下, 促进剂采用 HAS、 Mn^{2+} 、 NO_3^- 三种促进剂协同促进磷化, 得到的磷化膜的抗腐蚀性能最佳, 极化曲线中腐蚀电流密度相比于碳钢基底可由 $1.49 \times 10^{-5} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $1.04 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

(2) pH 和磷化时间是磷化工艺两个重要参数。pH 值过低不利于磷化颗粒的沉淀, 过高磷化液对基底的腐蚀不够。同时, 磷化时间的长短又决定着磷化膜的覆盖程度。因此, 磷化液的 pH 值和磷化时间均需保持在较优的范围内, 才能形成性能良好的磷化膜。

(3) 采用本文的优化磷化工艺制备的磷化膜, 在 3wt.% NaCl 溶液中浸渍, 出现锈蚀的时间为 48h。同目前的磷化工艺相比, 此磷化工艺不仅环保, 而且其耐蚀性有很大的提高。同时, 在模拟干热岩地热水中的交流阻抗谱测试表明: 相对于碳钢, 磷化膜的总阻抗有较大的提高, R_{ct} 由 $1.44 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高到 $3.39 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Q_d 由 $463.5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $1.187 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, 耐腐蚀性能显著提高。

转自《腐蚀科学与防护技术》

2016.28.(5)