

# 冷轧钢板锈蚀原因及防锈对策

李处森 张学元 杜元龙

(金属腐蚀与防护国家重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳文萃路62号 110016)

**摘要** 通过对冷轧钢板在高温、高湿大气环境中锈蚀原因进行系统分析,提出了利用油-气两相缓蚀的方案解决钢板表面防锈油涂覆不均造成的腐蚀问题,阐述了气相防锈油DZL的设计方案,通过静态湿热腐蚀试验和气相防锈性能试验评价了接触缓蚀和气相缓蚀性能,并用电化学方法对其气相缓蚀作用进行了研究。

**关键词** 大气腐蚀 冷轧钢板 气相防锈油 气相缓蚀剂

**中图分类号** TG178 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)01-0052-04

## CORROSION AND PROTECTION OF COLD ROLLED STEEL PLATE IN HUMID ATMOSPHERE

LI Chusen, ZHANG Xueyuan, DU Yuanlong

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

**ABSTRACT** By analyzing systematically the reasons of corrosion and rust of cold rolled steel plate in humid atmosphere, it is put forward to use both oil and vapor phase inhibition to solve the serious corrosion problem on the surface of steel plate caused by partially covered anti-rust oil. In the paper, the design of the vapor phase anti-rust oil DZL was elaborated, and the properties of touching inhibition and vapor phase inhibition were evaluated by corrosion test in humid atmosphere and by vapor phase anti-rust test. In addition, the vapor phase inhibition was also studied and clarified by electrochemical methods.

**KEY WORDS** atmospheric corrosion, cold rolled steel plate, vapor phase anti-rust oil, vapor phase inhibitor

在连续生产线上滚涂防锈油<sup>[1,2]</sup>并进行封存包装是防止钢板表面在高温、高湿大气环境中生锈的最普遍的手段。然而在实际生产中,由于滚涂辊在冷轧钢板上涂油的工艺缺陷以及在贮运过程中出现的接触、挤压、叠放等工况,不可避免地造成冷轧钢板表面防锈油分布不均,甚至出现严重漏涂,与不涂防锈油相比,钢板表面普通防锈油涂覆不均,会促使暴露点更严重的腐蚀,从而造成重大经济损失。例如,某钢厂仅在1997年11月份就发生与锈蚀有关的质量异议7起,占冷轧钢板质量异议的88%,占整个冷轧产品质量异议的54%,经济损失近一百万元。

高温、高湿大气环境中由于昼夜温差、毛细凝聚和化学凝聚作用,在贮运过程中冷轧钢板表面将形

成薄层水膜。在薄水膜下方的暴露点(带)与非暴露点(带)之间,或薄水膜下的暴露点(带)和较厚水膜的区域之间,会形成腐蚀电池。

解决冷轧钢板在贮运过程中的防锈问题,应该研究开发兼具气相防锈性能的防锈油,本着经济实用的原则,对防锈油体系进行改进,选用气相防锈油,即将少量的气相缓蚀剂(VPI)溶于基础油中,缓蚀剂气体便会以一定的蒸气压充满封存空间,由于气体的无孔不入性,缓蚀剂气体分子均可被吸附到暴露的钢板表面,从而起到防锈作用。该方法还可推广到其它特殊结构形状(如:发动机机腔)的钢铁产品,用以防止防锈油涂覆不均造成的严重局部腐蚀。本文在探讨冷轧钢板锈蚀原因的基础上,报道和讨论了气相防锈油的研究结果。

\* 收到初稿:2000-02-20;收到修改稿:2000-04-13

作者简介:李处森,男,1970年生,硕士,实习研究员

## 1 气相防锈油的设计

根据 Henry 定律,一定温度下稀溶液中挥发性溶质的平衡蒸气分压与溶质在溶液中的摩尔分数成正比,即:

$$P_B = K \cdot X_B$$

$P_B$  为溶液上方气相中挥发性溶质 B 的蒸气压;  $X_B$  为溶液中溶质 B 的摩尔分数;  $K$  为 Henry 常数,其值与温度、压力及溶质和溶剂的性质有关. 由 Henry 定律可知,气相缓蚀剂的性质(如:饱和蒸气压、稳定性)、基础油的性质(如:粘度、挥发性)和气相缓蚀剂的含量直接影响着气相缓蚀剂在防锈油中的蒸气压及气相防锈能力.

有效的接触缓蚀能力是防锈油的基本性能. 以石油磺酸钡为主、司本-80 为辅的油溶性缓蚀剂具有优良的接触缓蚀性能<sup>[1]</sup>. 通常冷轧钢板的防锈封存都需要至少维持半年,因此必须要求添加的气相缓蚀剂在金属表面上具备迅速起作用与长期维持的性能. 同时为确保缓蚀剂在水膜中能达到一定的浓度,以充分发挥其缓蚀效能,气相缓蚀剂应是水溶性的.

通过大量试验,筛选出水溶性气相缓蚀剂 A、B、C(饱和蒸气压  $A > B > C$ ),通过特殊工艺将它们溶于以石油磺酸钡为主,司本-80 为辅的接触缓蚀剂和 L-AN7 机油(基础油)中<sup>[3]</sup>,配制成气相防锈油 DZL. 其常规性能见表 1.

## 2 实验方法

### 2.1 静态湿热腐蚀试验

考虑到储运过程中可能遇到高温、高湿气候因素,采取静态湿热试验评价气相防锈油 DZL 的接触缓蚀性能.

试样材质选用 20# 碳钢;经打磨、清洗和涂油处理后将试样挂入干燥器中;干燥器底部加蒸馏水,最后整个装置放入恒温水浴中. 水浴温度为  $49 \pm 1^\circ\text{C}$ , 8 h, 然后停止加热,自然冷却 16 h;每天干燥器内换

蒸馏水 1 次,开盖 2 次,每次 15 min,以换入新鲜空气. 上述整个操作过程为 1 个周期. 在试验 30 个周期后,取出试样,观察其锈蚀状况.

### 2.2 气相防锈性能试验

依据日本工业标准 JIS K2246-1994 测试气相防锈油 DZL 的气相防锈性能.

取 25 ml 气相防锈油 DZL 注入广口瓶底,再把装入 10 ml 35% 的甘油水溶液(在  $20^\circ\text{C}$  时,上部空间的相对湿度达 90%)的称量瓶放入瓶底中央,广口瓶口装置凹型试样(45# 碳钢),试样平面正对瓶底中央,试样凹面与一铝管相连接. 整个试验体封闭,在  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  下恒温保持 20 h 后,向铝管中注满冰水,凹型试样平面将出现凝露现象,随后在  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  下恒温保持 3h. 取出试样,洗净,吹干,观察试样表面有无锈迹. 按上述步骤一起试验 3 组,同时做 1 个空白试验(广口瓶底无防锈油).

将气相防锈油 DZL 在空气中开口放置 30 d 后,重复上述试验过程.

### 2.3 气相缓蚀作用的电化学试验

通过三电极体系来研究金属表面薄液膜下的缓蚀行为是比较困难的<sup>[4,5]</sup>,为此采取以下模拟方法<sup>[6]</sup>:(1)在基础水溶液中加入 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质模拟薄层电解液膜;(2)用气相缓蚀剂在基础水溶液中不同的浓度来模拟其不同的蒸气压.

通过动电位极化测量分别对气相缓蚀剂 A、B、C 的缓蚀作用进行研究. 同时,还对气相缓蚀剂 A、B、C 整体缓蚀作用及气相缓蚀剂 A 挥发净后气相缓蚀剂 B、C 的缓蚀作用进行了研究.

试验采用 EG & G Model 273 恒电位仪和 PAR-342 动电位扫描系统. 电位扫描速度为 0.2 mV/s. 以饱和甘汞电极作为参比电极、铂电极作为辅助电极. 工作电极采用 20# 碳钢. 电极固定于环氧树脂中,工作电极面积为  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ .

## 3 结果及讨论

### 3.1 静态湿热腐蚀试验

根据石油部颁标准 SY 2751-74S 观察 30 个周期试验后试样的表面状况,试验后的试样表面仍无明显变化,无锈蚀现象. 证明气相防锈油 DZL 具有优良的接触缓蚀性能.

分析其接触缓蚀的作用原理认为可能是油溶性接触缓蚀剂石油磺酸钡和司本-80 分子的极性基团对钢板表面的紧密吸附,同时借助 L-AN7 机油分子的范德华引力与接触缓蚀剂一起阻塞孔隙,从

Table 1 Physical properties of DZL vapor phase antirust oil

Flash point(open)/ $^\circ\text{C}$	>110
Water content	Trace
Kinetic viscosity( $40^\circ\text{C}$ )/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	15~20
Mechanical impurities	None
Temperature for storage or transportation/ $^\circ\text{C}$	> -5 (when < -5 $^\circ\text{C}$ , some solid will be separated out)

而在钢板表面形成完整的吸附膜以抑制腐蚀。

但是,针对钢板表面出现漏涂情况,根据前面的分析,若防锈油气相防锈效果不佳,则防锈油的接触缓蚀效果好,钢板表面暴露点的局部腐蚀将严重.因此,该防锈油的气相防锈性能也是至关重要的。

### 3.2 气相防锈性能试验

将空白试样和气相防锈试验试样同时取出,用丙酮冲洗、试样表面吹干后,观察到空白试样已锈而试验试样均光亮。

将气相防锈油 DZL 在空气中开口放置 30 d 后的气相防锈试验结果同上。

上述 2 个试验可以证明气相防锈油 DZL 在高温、高湿的环境中具有长期持续的气相防锈性能。

一定的温度和相对湿度下,通过温差作用在凹型试样表面形成薄层水膜,同时气相缓蚀剂从防锈油中挥发出来,并以不同的浓度溶入试样表面的水膜中,从而抑制试样表面的腐蚀.高温、高湿大气环境中,表面防锈油涂覆不均的冷轧钢板在贮运过程中由于昼夜温差较大等情况,表面的暴露区会形成薄层水膜.这一实际工况已被上述试验很好地模拟了,并引入气相缓蚀作用,以解决暴露区的局部腐蚀问题.对于气相缓蚀剂的具体缓蚀作用,将通过电化学试验加以深入研究、探讨。

### 3.3 气相缓蚀作用的电化学试验

从图 1~3 极化曲线测量结果可以看出:气相缓蚀剂 A 在低浓度时( $<0.5 \text{ mmol/L}$ )对腐蚀电位影响不大,随着浓度升高,腐蚀电位升高,腐蚀速度降低,且阴极曲线均无明显变化,对钢表面的腐蚀以阳极抑制为主;气相缓蚀剂 B 对钢表面阴、阳极作用相同;气相缓蚀剂 C 浓度升高,腐蚀电位下降,腐蚀速度降低,对钢表面的腐蚀以阴极抑制为主.从图 4 极化曲线测量结果可以看出:气相缓蚀剂 A、B、C 对钢表面共同作用时,以阳极抑制腐蚀为主;快速作用的气相缓蚀剂 A 挥发净后,气相缓蚀剂 B、C 对钢表面的腐蚀以阴极抑制为主。

气相缓蚀的初始阶段很可能以蒸气压高的缓蚀剂 A 对钢表面的阳极抑制腐蚀为主;气相缓蚀剂 A 挥发净后,气相缓蚀剂 C 对钢表面的阴极抑制腐蚀作用才得以显现.正是上述气相缓蚀剂 A、B、C 的前后作用,对钢板表面腐蚀的阴、阳极区共同抑制的结果,使得在高温、高湿的环境中,气相防锈油 DZL 对冷轧钢板表面既具有速效,同时又具有长效的气相防锈性能。

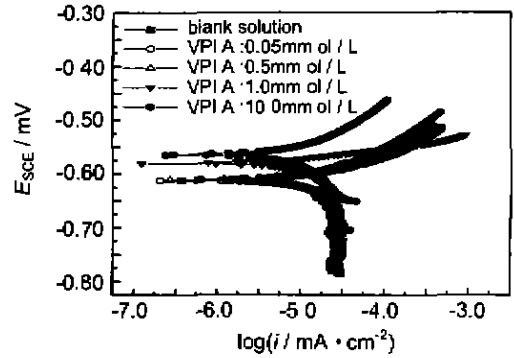


Fig.1 Polarization curves of steel in  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solutions with VPI A ( $0.05 \text{ mmol/L}$ ,  $0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $1.0 \text{ mmol/L}$ ,  $10.0 \text{ mmol/L}$ ) and without VPI A

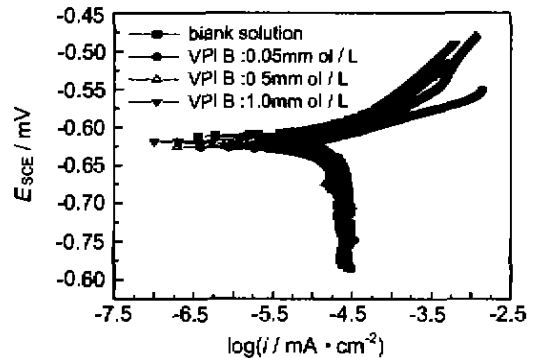


Fig.2 Polarization curves of steel in  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solutions with VPI B ( $0.05 \text{ mmol/L}$ ,  $0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $1.0 \text{ mmol/L}$ ) and without VPI B

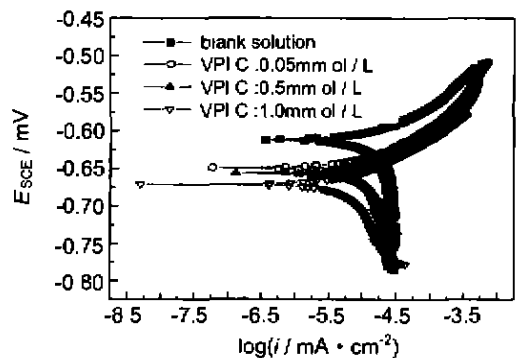


Fig.3 Polarization curves of steel in  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solutions with VPI C ( $0.05 \text{ mmol/L}$ ,  $0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $1.0 \text{ mmol/L}$ ) and without VPI C

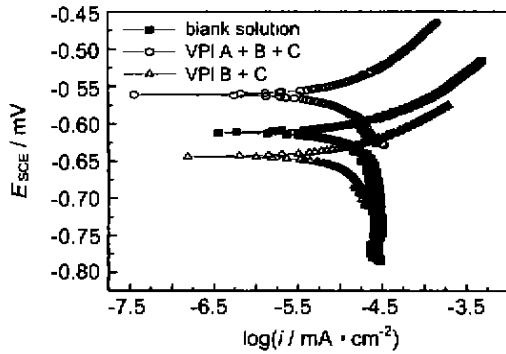


Fig.4 Polarization curves of steel in 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution with VPI A + B + C (10.0 mmol/L A + 0.5 mmol/L B + 0.05 mmol/L C), VPI B + C (0.5 mmol/L B + 0.05 mmol/L C) and without VPI

## 4 结论

以 L-AN7 机油作为基础油,以石油磺酸钡和

司本-80 作为接触缓蚀剂,以速效型与长效型的水溶性、挥发性缓蚀剂组成气相缓蚀剂,采用特殊工艺配制的气相防锈油 DZL,具有优良的接触缓蚀性能,同时还具有优良的速效和长效的气相防锈性能。对气相缓蚀剂 A、B、C 缓蚀作用的电化学研究表明,缓蚀剂能对钢板表面阴、阳极区共同抑制,从而达到优良的气相缓蚀防锈效果。

## 参考文献:

- [1] 张康夫,王秀容,陈聪儒等. 防锈封存包装手册. 北京:1665 号信箱出版发行,1982. 355
- [2] 彭福泉,姚贵生,周汝格等. 机械工程材料手册(非金属材料). 第四版. 北京:机械工业出版社,1990. 687
- [3] 李处森.“冷轧钢板锈蚀原因及对策研究”. 沈阳:中国科学院金属腐蚀与防护研究所. 硕士论文,1999. 14
- [4] 程玉峰,杜元龙. 腐蚀与防护,1995,16(3):105
- [5] Xueyuan Zhang, Yuanlong Du. J. Mater. Sci. Technol., 1998, 14(6):547
- [6] Cheng Y F, Cao J L, Du U L, et al. Bulletin of Electrochemistry, 1997, 13(4):145
- [7] Birnbaum H K. Environment Sensitive Fracture Mechanisms, Foroulis Z A ed. Warrendale: AIME 1977
- [8] Christmann K, Schober O, Ertl E, et al. Chem. Phys. 1974, 60:4528
- [9] Oriani R A, Ber Bunsenges. Phys. Chem. 1972, 76:848-57
- [10] Oriani R A. Proc. Conf. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unieux - Firminy, France, Houston: Natl. Assoc. Corros. Eng. 1977.
- [11] Beachem CD. Metall. Trans. 1972, 3:437
- [12] Louthan M R Jr, Caskey G R Jr, Donovan J A, et al. Mater. Sci. Eng 1972, 10:357
- [13] Windle R H, Smith G C. Met. Sci. J. 1970, 4:136
- [14] Yang K, Cao M Z, Wan X J, et al. Scripta Metallurgica, 1988, 22:1373
- [15] Bruzzoni P, Garavaglia R. Corrosion Science, 1992, 33(11):1797
- [16] RaK-Hyun Song, Su-II Pyun, Oriani R S. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(6):1703
- [17] Andrew P L, Haasz A A. J. Appl. Phys., 1991, 70(7):3600
- [18] Valentini R, Solina A. Materials Science and Technology, 1994, 10:908
- [19] Lun Liu, Lijei Qiao, Wuyang Chu. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(11):1449
- [20] Zakroczymski T, Klexhnya V, Flis J. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(4):1142
- [15] Hirth J P, Johnson H H. Corrosion 1976, 32:3
- [16] Alefeld G, Volkl J. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals I, New York: Springer-Verlag 1978, 28:321-48; 29:73-155
- [17] Wu E J. Electrochem. Soc. 1987, 134:2126
- [18] Pound B G. Corrosion 1989, 45:18
- [19] Johnson H H, Lin R W. Proc. Conf. Hydrogen Effects in Metals. Warrendale: The Metall. Soc. AIME 1981.
- [20] Wert C A. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I, 1978, 28:305
- [21] Schaumann G, Volkl J, Alefeld G. Phys. Rev. Lett. 1968, 21:891
- [22] Coehn A, Jurgens H Z. Phys. 1931, 71:179
- [23] Cotts R M. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I 1978, 28:227-65
- [24] Wagner F E, Wortmann G. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I 1978, 28:131-67
- [25] Skold K. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I 1978, 28:267-87
- [26] Nelson H G. Treatise on Materials Science and Technology, Embrittlement of Engineering Alloys, Briant C L, Banerji S K. ed. New York: Academic 1983, 25, 275

(上接第 45 页)