

实用技术

电化学循环伏安法在防锈油性能研究中的应用

林白银, 曾海燕, 张鹏

(广州国机润滑科技有限公司, 广东 广州 510700)

[摘要] 盐雾试验、湿热试验存在检测周期较长、数据的重复性差等缺点,根据防锈油的性能研究需求,将电化学工作站中的腐蚀试验测试方法应用于防锈油的防锈性能研究中,探究防锈油的电化学性能与盐雾试验、湿热试验数据的相关性。在盐雾试验、湿热试验的基础上,进一步采用电化学循环伏安法研究防锈油的性能,验证了电化学方法研究防锈油的性能与盐雾试验、湿热试验的结果一致性。在实际研究防锈油性能时提高了评估检测效率。

[关键词] 防锈油; 性能评价; 一致性; 循环伏安法

[中图分类号] TQ632.4 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2023.0123

[文章编号] 1001-1560(2023)05-0191-05

Application of Electrochemical Cyclic Voltammetry in the Study of Anti-Rust Oil Properties

LIN Bai-yin, ZENG Hai-yan, ZHANG Peng

(Guangzhou Guo ji Lubrication Technology Co., Ltd., Guangzhou 510700, China)

Abstract: Salt spray test and damp heat test have some disadvantages such as long test cycle and poor data repeatability. According to the performance research requirements of anti-rust oil, the corrosion test method in electrochemical workstation was applied to the anti-rust performance research of anti-rust oil, and the data correlation between the electrochemical performance, salt spray test and damp heat test of anti-rust oil was explored. On the basis of salt spray test and damp heat test, electrochemical cyclic voltammetry was further used to study the performance of anti-rust oil, which verified the uniformity among the results of electrochemical method, salt spray test and damp heat test to study the performance of anti-rust oil. The practical research on the performance of anti-rust oil has improved the evaluation and detection efficiency.

Key word: anti-rust oil; performance evaluation; uniformity; cyclic voltammetry

0 前言

金属材料暴露在外界环境中,在一定条件下会与 O_2 、 H_2O 等腐蚀介质发生化学或电化学反应^[1],从而产生锈蚀。这不仅影响金属材料的外观、设备的精密度,甚至可直接影响设备的使用寿命^[2]。防锈油是在基础油中加入防锈添加剂及其他辅助添加剂^[3]制得的,一般用于金属材料的工序间、运输或者短时间储存时的防锈。它具有防锈性能良好、使用简便、价格低廉、易涂覆和易清理等优点,因而在防锈领域中占有重要的比例,是目前金属材料或机械设备表面防护的关键方式,国内外均有大量投产与使用^[4]。

防锈的原理为隔绝水、氧气与环境中腐蚀性介质对金属材料的腐蚀。防锈油在实际应用操作中通常采用手工涂覆或静电喷涂等方式对金属进行防护^[5]。目前防锈油的性能评价主要是一些传统的试验方法,如:盐雾箱试验、湿热试验、耐化学蚀试验等。但这些试验方法存在一定的缺点。实际上,盐雾试验没有一个特定的测试环境来模拟大气的暴露条件,也没有一个完全准确的简单数理关系可以确定盐雾箱中暴露的时长与实际使用条件下产品的使用寿命之间的关系^[6];而且部分防锈油具有易于乳化的油膜这一特点^[7],很大程度上影响防锈油产品性能评价的准确性以及产品研制的效率。金属材料的腐蚀过程可以通过盐雾试验或

[收稿日期] 2022-11-16

[通信作者] 林白银(1997-),研发工程师,主要从事防锈油、冲压拉伸类、金属加工液等产品研发,电话:17376761870, E-mail: 1069174454@qq.com

电化学分析来评测,盐雾试验和电化学法是相辅相成的^[8],且金属腐蚀的本质是电化学腐蚀,采用电化学技术研究腐蚀过程更为合适^[9]。Usman 等^[10]通过介质浸泡试验和盐雾试验交替进行,利用电化学测试方法通过电化学阻抗谱(EIS)在选定的时间评估腐蚀过程等方式进行评估腐蚀性能。Ito 等^[11]利用电化学阻抗研究了碳钢在中性盐雾试验(NSS)室内的腐蚀行为。

本工作在盐雾试验、湿热试验的基础上,进一步采用电化学循环伏安法测试防锈油的防锈性能。在设定的电位区间内,选用设定的扫描速度与扫描次数,通过极化电流大小的对比,进行评价防锈油的防锈性能。将电化学测试方法数据分析结果与盐雾箱试验、湿热试验的结果进行对比,可知电化学测试中的循环伏安法相对而言更加精确、灵敏、快速、简便。

1 试验

1.1 试片制备

采用 ISO 3754 的 CR4 级冷轧碳素钢板(100 mm×50 mm×3 mm),平行数量 3 块,采用 P240 目砂纸,将冷轧碳素钢板试片按 SH/T 0218 标准^[12]进行打磨,采用无水乙醇清洗干净、干燥。制样时,用吊钩把干净的试片垂直地浸入溶剂型薄层防锈油的试样 1 min,接着以约 100 mm/min 的速度提起挂在架子上,自然晾干 24 h,备用。防锈油样配方见表 1。

表 1 防锈油样的配方 %

Table 1 The formula of the sample %

| 项目 | 参比样 β | 试样 A | 试样 B | 试样 C | 试样 D |
|-----|-------|------|------|------|------|
| 基础油 | 91.8 | 89.8 | 73.8 | 79.8 | 75.8 |
| 防腐剂 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 脱水剂 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 防锈剂 | 0 | 4.0 | 8.0 | 12.0 | 20.0 |
| 成膜剂 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

1.2 测试分析

1.2.1 盐雾试验

参照 GB/T 10125-2012 标准^[13],采用 S450xp 盐雾腐蚀试验箱。控制盐雾沉降量在(1.5±0.5) mL/h、浓度为 5% NaCl 溶液、箱内温度为(35±2) °C、饱和温度为(47±1) °C。以开始出现锈点的时间作为判断是否发生腐蚀的节点。

1.2.2 湿热试验

采用 FUS-250 型防锈油脂试验箱,参照 GB/T 2361-1992 标准^[14],通过防锈油湿热试验法,模拟高温

高湿条件进行腐蚀试验。试验温度(49±1) °C, RH≥95%,每 24 h 作为 1 个周期,并在 24 h 的试验周期后检查试片表面的锈蚀情况,根据试片上锈点的数量,参照 SH/T 0217 标准^[15]进行评级,判断防锈油的防锈性能。

1.2.3 电化学循环伏安方法

采用符合 ISO3754 的 CR4 级冷轧碳素钢板(100 mm×50 mm×3 mm),经处理后试片的工作面积为 1 cm²,表面用砂纸打磨,无水乙醇清洗、干燥后均匀涂覆防锈油;试片晾干成膜后,采用去离子水配制 3.5% 的 NaCl 溶液作为电解液,温度为室温。采用三电极体系,以石墨作为辅助电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。采用 DH7003 电化学工作站,将工作电极片(1 cm²)浸泡在浓度为 3.5% NaCl 溶液中^[16],设定扫描速率为 50 mV/s,在电位区间为-0.6~0.3 V(vs SCE)进行循环扫描,设定扫描次数为 8,记录所测得的最大极化电流。

2 结果与讨论

2.1 耐盐雾性能

在相同的试验条件下,涂覆不同防锈油样的试片在盐雾箱中的抗腐蚀性能如图 1 所示。试片的抗盐雾时间的长短与防锈剂添加量有关,参比样 β 中防锈剂添加量为 0 时,试片的抗盐雾时间最短,约为 6 h。试样 A、B、C 随着防锈剂添加量的增加,抗盐雾时间随之延长,当防锈剂的量为 12.0% 时,试样 C 的抗盐雾性能最佳,约为 40 h。当防锈剂的添加量提高到一定程度时,试样 D 的抗盐雾性能反而下降。

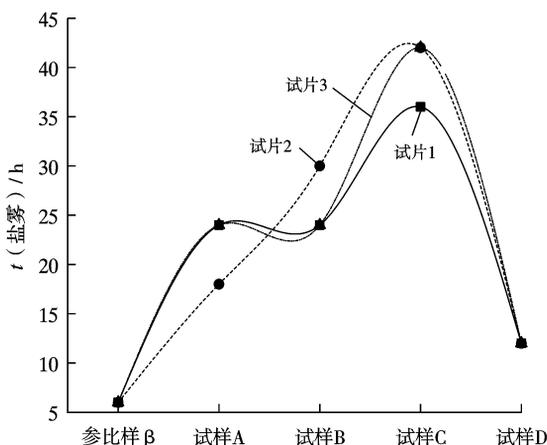


图 1 不同添加量的防锈剂对试样抗盐雾性能的影响
Fig. 1 The effect of different addition amounts of rust inhibitors on the performance of salt spray

由图 1 数据分析可知,在涂覆同一试验油样的 3 个试片,试片 1、2、3 的腐蚀时间并不完全一致,如试样 C 的腐蚀时间分别 36, 42, 42 h。在相同试验条件下,其

他试样也出现了试验数据的重复性较差的情况。这很有可能与试片在盐雾箱内摆放的位置有关,涂覆同油样的试片的摆放位置距离喷雾口较远时,试片被腐蚀程度较轻,而试片的摆放位置距离喷雾口越近,接收盐雾的沉降量相对越多时,试片被腐蚀得越严重。这也可能与试片的制样过程中的操作存在的差异、从而影响油膜厚度和均匀性等有关,从而导致试验结果存在一定的误差,难以精确地评价防锈油的耐盐雾性能。

盐雾试验方法对防锈油性能的评价存在的缺点主要是数据重复性差。盐雾的沉降量、试片摆放位置的不同,喷雾是否均匀沉降在试片上,都可能对试验结果产生偏差。这可能使部分试验数据与实际应用过程中的耐腐蚀性能有差异。

2.2 耐湿热性能

采用湿热试验方法对防锈油进行性能评价的试验,结果如图2所示。

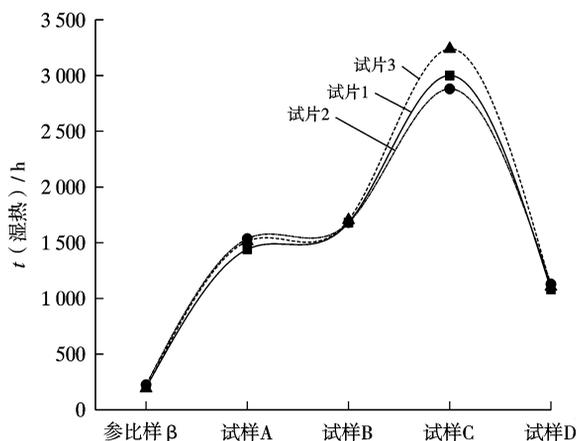


图2 不同添加量的防锈剂对耐湿热性的影响

Fig. 2 The influence of different addition amounts of rust inhibitors on heat and humidity resistance

当防锈剂添加量为0(参比样β)时,试样的耐湿热时间约为204 h。当防锈剂的添加量为12.0%(试样C)时,耐湿热性能可达到最佳,时间约为3040 h。随着防锈剂添加量的增加,耐湿热性能也随之增加,但试样D中防锈剂的添加量达到一定含量时,耐湿热性能开始减弱。可能存在的原因是当防锈剂提高到一定量时,基础油与各类添加剂之间的配伍较差,反而使油样的防锈性能下降。除了防锈剂的添加量的影响外,还可能与油膜较易被乳化等有关。易于乳化的油膜,会在重力作用下被冷凝水附带走,从而更易引起试片的腐蚀。

湿热试验中,涂覆同一油样的不同试片的试验结果重复性具有一定的偏差,但比盐雾测试的不同试片试验结果平行性好,湿热试验周期较长,部分油样试验

周期长达2~4个月左右,在实际应用中很难把控涂覆防锈油的金属材料的实际腐蚀情况,给防护效果评估带来不便。

2.3 循环伏安法对电化学腐蚀性能的研究

涂覆不同油样的电极片在浓度为3.5% NaCl溶液的电解液中,采用相同的测试条件进行循环伏安曲线测试。经过8次循环扫描后参比样β的结果如图3所示,涂覆参比油样β的电极片在测试过程中,电解液的颜色无明显变化。在循环伏安法测试过程中,工作电极片A、B、C、D在测试过程中电解液均逐渐出现由无色变为黄色液体的现象。在测试工作电极片C与D的过程中,电解液颜色明显加深。电解液颜色变化现象可能是由于试验过程中达到一定的电极电流时,涂覆试样A、B、C、D的电极片上的防锈油膜逐渐被破坏,油膜溶解在电解液中而引起的。而涂覆参比样β的电极片上的防锈油膜极薄,防锈油膜被破坏时难以引起电解液颜色的明显变化,工作电极片C与D中的电解液变化明显,可能是防锈剂的添加量较多,使工作电极片C与D表面形成的油膜相对较厚,溶解后使电解液颜色加深。

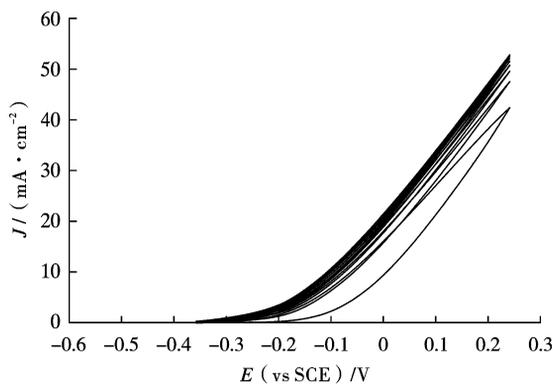


图3 参比样β在相同条件下的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic volt-ampere curves of the reference sample β under the same conditions

由油样配方(表1)分析:随防锈剂添加量的增加,试样防锈性能也随之提高。但当防锈剂达到一定的添加量时,随着防锈剂的增加,防锈性能反而有所下降。涂覆油样C的电极极化电流密度最小,约为18.5 mA/cm²。由图3可知,涂覆参比样β的电极极化电流密度最大,约为52.5 mA/cm²。由图4可知,涂覆A、B、D油样的电极极化电流相近,这说明在相同极化条件下,参比样β油样的油膜破坏得最严重,试样C的油膜基本上没有被破坏,试样A、B、D的油膜破坏程度差异不大。由图4可知,这5种防锈油耐腐蚀性能的次序为:β<D<A<B<C。

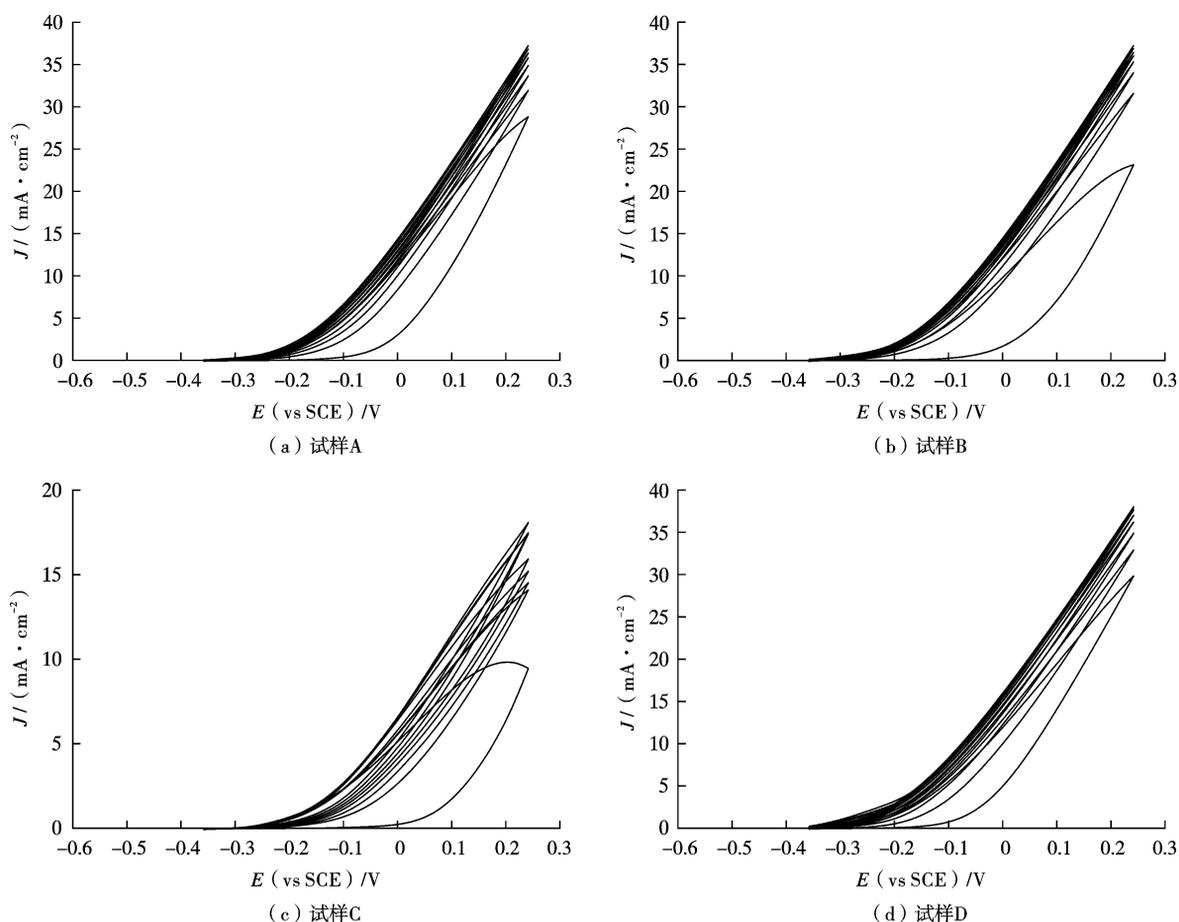


图4 金属电极在相同条件下的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic volt ampere curve of metal electrode under the same conditions

3 结论

(1) 防锈油的抗盐雾腐蚀研究中, 采用的盐雾箱喷雾试验, 对试片摆放位置、盐雾沉降量等试验条件要求比较苛刻。试验过程中盐雾箱打开的周期及次数也会影响结果的准确性, 涂覆相同油样的不同试片试验数据结果存在重复性较差等缺点。

(2) 防锈油的耐湿热性能研究的试验数据有一定的偏差, 试验周期较长, 影响防锈油的性能研究效率。在实际应用过程中, 试验环境存在不确定性, 很难准确判断产品的耐湿热腐蚀性能。

(3) 利用电化学工作站中的循环伏安法进行防锈油的性能测试, 所得结果与盐雾试验、湿热试验的结果一致。电化学方法相较于传统的试验方式, 能够更加直观地反映产品的性能; 而且采用电化学方法进行腐蚀性能的评价更加快速、操作简便, 数据更加准确可靠, 在实际应用中可提升产品研发的效率, 可将电化学工作站应用于产品研制中, 进一步深入研究防锈油的防锈机理。

[参 考 文 献]

- [1] FANG B Y, LU L, DING M Z, et al. Study on corrosion resistance of rust - preventive oil under shipment and storage conditions [J]. Baosteel Technical Research, 2015, 9 (1): 24-32.
- [2] 俎喜红, 胡剑青, 王锋等. 环境友好防锈涂料的研究进展 [J]. 化工进展, 2008, 27(9): 1 394-1 399.
ZU X H, HU J Q, WANG F, et al. Research progress of environmentally friendly antirust coatings [J]. Progress in Chemical Industry, 2008, 27(9): 1 394-1 399.
- [3] 陈红星, 祁庆璐, 应白桦. 防锈油的研究开发与应用 [J]. 表面技术, 2005, 34(2): 4.
CHEN H X, QI Q J, YING B H. Research, development and application of antirust oil [J]. Surface Technology, 2005, 34(2): 4.
- [4] 陆 明. 静电喷涂防锈油(脱脂型)的研究和应用 [J]. 表面技术, 2001, 30(6): 43-44.
LU M. Research and application of electrostatic spraying antirust oil (degreasing type) [J]. Surface Technology, 2001, 30(6): 43-44.

- [5] 刘伟平, 何大礼. 耐盐雾型透明防锈油的研究及应用[J]. 润滑油, 2018, 33(1): 26-29.
LIU W P, HE D L. Research and application of salt spray resistant transparent antirust oil[J]. Lubricating Oil, 2018, 33(1): 26-29.
- [6] Bäßler R. Corrosion Books: Corrosion Tests and Standards - Application and Interpretation[J]. Materials and Corrosion, 2006, 57: 951-964.
- [7] 罗逸, 烈炜, 郑家桑, 等. 抗盐雾腐蚀防锈油的研究[J]. 材料保护, 2002(5): 8-39.
LUO Y, LIE W, ZHENG J S, et al. Study on anti salt spray corrosion antirust oil[J]. Materials Protection, 2002(5): 8-39.
- [8] 吴景浪. 静电喷涂防锈油的性能, 应用及其操作维护[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(2): 62-63.
WU J L. Performance, application, operation and maintenance of electrostatic spraying antirust oil [J]. Chemical Engineering Design Communication, 2020, 46(2): 62-63.
- [9] D'ALESSANDRO O, SELMI G J, SARLI A, et al. Accelerated tests, a necessary complement of electrochemical assays to evaluate anti-corrosive coatings[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2019, 49(3): 811-822.
- [10] USMAN B J, SCENINI F, CURIONI M. Corrosion Testing of Anodized Aerospace Alloys: Comparison Between Immersion and Salt Spray Testing using Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(4): 041 505.
- [11] ITO M, OOI A, TADA E, et al. In Situ Evaluation of Carbon Steel Corrosion under Salt Spray Test by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(10): 101 508.
- [12] SH/T 0218, 防锈油脂试验用试片制备法[S].
SH/T 0218, Preparation method of test coupons used in antirust oil testing[S].
- [13] GB/T 10125-2012, 人造气氛腐蚀试验盐雾试验[S].
GB/T 10125-2012, Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests[S].
- [14] GB/T 2361-1992, 防锈油脂湿热试验法[S].
GB/T 2361-1992, Rust preventing oils and greases — Test method of wet heat[S].
- [15] SH/T 0217, 防锈油脂防锈试验试片锈蚀评定方法[S].
SH/T 0217, Rust preventive oils and greases — Evaluation of rusting grade[S].
- [16] 王玉琴, 张巧云, 陈泽民, 等. 水基防锈剂的研制[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(22): 1 202-1 207.
WANG Y Q, ZHANG Q Y, CHEN Z M, et al. Development of water-based rust inhibitor[J]. Electroplating and Finishing, 2019, 38(22): 1 202-1 207. [编校: 郑霞]

2023 中国机械工程学会工业大数据与智能系统分会学术年会暨 第六届大数据驱动的智能制造学术会议第一轮会议通知

为进一步交流和探讨我国工业大数据相关技术的最新研究与应用进展,定于2023年7月17~19日在郑州召开中国机械工程学会工业大数据与智能系统分会学术年会暨第六届大数据驱动的智能制造学术会议,本次会议主题为“工业大数据驱动的装备制造业转型升级”。欢迎从事工业大数据、工业互联网、智能系统等相关领域专家和学者参会。

一、会议基本信息

大会荣誉主席:李培根 院士、魏世忠 教授
大会主席:高亮、张洁、李浩
程序主席:李新宇、汪俊亮、文笑雨、王昊琪、钟润阳、秦威、彭涛、郑湃

会议时间:2023年7月17~19日

会议地点:中国·郑州

二、会议主办单位

主办单位:中国机械工程学会
承办单位:中国机械工程学会工业大数据与智能系统分会、郑州轻工业大学、河南省机械装备智能制造重点实验室
协办单位:

河南工业大学、华北水利水电大学、中原工学院、上海工业大数据与智能系统工程技术研究中心、纺织工业人工智能技术教育部工程研究中心

三、会议研讨主题

工业大数据驱动的智能制造新方法;工业大数据驱动的智能制造方法体系,工业大数据分析模型与算法,新一代人工智能方法等;

工业大数据驱动的智能制造新技术:工业大数据感知、工业大数据集成、工业大数据建模、CPS技术、工业数据平台、边缘计算、数字孪生等;

工业大数据驱动的智能制造新应用:产品智能设计、智能车间分析与优化、产品的智能运维、智能物流等;
工业大数据驱动装备制造业转型升级的新模式、新业态与新场景。

四、会议议程

7月17日全天报到注册(全天)

7月18日08:00-12:00 大会开幕式、大会报告

7月18日14:00-18:00 分会场邀请报告、论文口头汇报

7月19日08:30-12:00 大会报告

7月19日15:00-17:00 河南省机械装备智能制造重点实验室参观交流

五、会议征文

围绕上述主题,本次会议将征集论文长摘要(中英文均可、发表/未发表均可),长摘要格式将稍后发布。论文摘要将经过专家委员会的评审,评审通过的论文摘要需参加现场口头汇报,所有汇报论文将由主办方出具本次会议的口头报告证书。投稿方式详见第二轮会议通知。参加现场口头汇报的未发表论文,在会议结束后,将根据论文评审情况与现场报告情况,结合论文主题推荐投稿到相关领域高水平学术期刊的专刊/专栏。优秀论文汇编成“第六届大数据驱动的智能制造学术会议优秀论文集”(比例≤20%),并出具证明。

六、会务联系方式

分会联系人:

庄老师 027-87557742, 18771081785, zhuangyuanlin@hust.edu.cn

郑州轻工业大学联系人:

杨老师 17671673386, 2021049@zzuli.edu.cn;

王老师 18810328053, Haoqi.wang0218@163.com