

不同涂油量对汽车钢 DC06 电化学腐蚀行为影响规律研究

郑昊青¹, 郑之旺¹, 左 军¹, 苏冠侨^{1,2}

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 澳大利亚伍伦贡大学, 新南威尔士 伍伦贡 2522)

摘 要: 利用恒温恒湿试验、电化学极化曲线测试及微区电化学阻抗测试试验对不同涂油量的 DC06 钢板在不同温度条件下的腐蚀规律进行了研究。结果表明: DC06 钢板的腐蚀速率随温度增加而逐步提高, 且当温度为 40 °C 时, 发生了严重的点蚀现象, 随温度增加, 腐蚀加快的程度越高。随着涂油量增加至 1 500 mg/m², 钢板的腐蚀速率下降了 20% 左右; DC06 钢板在粗糙度为 1.2 μm 时具有最佳的耐腐蚀性能; DC06 钢板腐蚀产物的活性溶解程度随温度的增加而加大, 防锈油无法在高温条件下形成稳定的保护膜层, 钢板表面存在不均匀的微区阻抗特性, 共同导致高温条件下 DC06 钢板耐蚀能力的下降。

关键词: 汽车钢; DC06; 动电位极化曲线; 涂油量

中图分类号: TF76

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0157-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.024

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Effect of different amounts of oil on electrochemical corrosion behavior of DC06 automobile steel

Zheng Haoqing¹, Zheng Zhiwang¹, Zuo Jun¹, Su Guanqiao^{1,2}

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. University of Wollongong, Wollongong, 2522, Australia)

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of DC06 steel plate under different temperatures and oil content was studied by constant temperature and humidity, electrochemical polarization curve and local electrochemical impedance tests. The experimental results showed that the corrosion rate of the DC06 steel plate increased with the increase in temperature under different temperature conditions, and severe pitting corrosion occurred when the temperature was 40 °C. With the increase of oil content to 1500 mg/m², the corrosion rate of steel plate decreased by about 20%, and with the increase in temperature, the corrosion performance improved; DC06 steel plate with a roughness of 1.2 μm can be obtained the optimum corrosion resistance. Moreover, the active dissolution degree of corrosion products of DC06 steel plate increased with the increase in temperature. The corrosion resistance of DC06 steel at high temperature was reduced due to the failure of antirust oil to form a stable protection film at high temperature and the uneven impedance characteristics of the micro area.

Key words: automobile steel, DC06, potentiodynamic polarization curves, amount of oil

收稿日期: 2021-08-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2015AA03A501)。

作者简介: 郑昊青(1989—), 男, 高级工程师, 主要从事先进钢铁材料研发和腐蚀与防护研究, E-mail: 47215569@qq.com。

0 引言

低碳钢作为用途最广泛的金属材料之一,广泛用于汽车、建筑、海洋等其它工业领域当中^[1-4]。然而,低碳钢的多元化功能性却因其在服役过程中受到腐蚀环境的影响而遭到限制。作为减轻这种限制的手段之一,涂防锈油的方法可在钢板存储和转运过程中在钢板表面形成有效的抑制性氧化薄膜,进而减缓钢板基材与腐蚀介质的电化学反应,保证了材料的使用性能^[5-6]。

近年来,汽车用钢的腐蚀性能测试及腐蚀行为的表征已受到了广泛地关注,且涉及的涂镀材料的选择及相关防腐方法的使用也变得尤为重要。Chen等^[7]研究了TiN夹杂物对汽车用无间隙原子钢在充气氯化钠溶液中腐蚀过程的影响机制,结果表明,在中性氯化钠腐蚀溶液中钢表面的阶梯状点

蚀的形成主要与TiN相关。Yilmaz等^[8]研究了在0.1 M NaOH溶液中微观组织缺陷对冷轧及热轧无间隙原子钢的腐蚀行为的影响,结果表明,随着钢中微观组织缺陷的增加,腐蚀产物的防护能力下降,这与腐蚀产物中相对耐蚀的 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 比例下降也密不可分。然而,关于涂油量的选择及其对钢板腐蚀行为的影响的相关研究却鲜有报道,这会间接带来对高环保性、功能性材料生产的限制。笔者以汽车常用的超深冲冷轧无间隙原子钢DC06为对象,研究钢板在不同涂油量条件下及不同温度条件下的电化学腐蚀行为,以期对无间隙原子钢的高性能涂油防护路径提供扩展思路。

1 试验材料和方法

本研究所采用的材料为0.8 mm的DC06无间隙原子钢,主要化学成分如表1所示。

表1 试验钢的主要合金成分
Table 1 Main chemical compositions of the tested steel

钢种	C	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Cu	Ti	Co
DC06	0.001	0.003	0.05	0.028	0.004	0.007	0.011	0.043	0.072	0.024

恒温恒湿模拟试验的恒温恒湿养护箱型号为SHBY-40B,试验湿度为95%,试验温度分别设为20、30℃和40℃,参照大气腐蚀室内模拟研究标准,试验腐蚀溶液选择浓度为0.5 mol/L的分析纯 Na_2SO_4 溶液。利用线切割将试样制备为工作面积为5 cm×5 cm的样品,倾斜45°放置于试验箱内。恒温恒湿试验箱采用的温湿度控制仪的型号为HY-13,加湿装置采用的是超声波发生器,可以准确的控制参数湿度。试验前,利用电子天平对原始试样进行称重并记录。经过不同时间(2、6、12、24、36、48、72、96、120、144、168 h)腐蚀后,在室温下利用化学清洗液对腐蚀后的样品进行除锈,风干后利用电子天平称重并记录。化学清洗液是由500 mL盐酸(36.5 vol%) + 500 mL蒸馏水 + 10 g六次甲基四胺 + 4 g苯并三氮唑组成的均匀混合溶液。依据腐蚀试验前后样品的重量差值,利用ASTM G01-03标准中的公式(式1)计算年腐蚀速率。

$$CR = \frac{87\,600\Delta m}{tS} \quad (1)$$

式中,CR代表平均年腐蚀速率,mm/a; Δm 为试验前

后试样质量变化,g; S为试样总表面积, cm^2 ; ρ 为试样钢的密度, 7.85 g/cm^3 ; t为腐蚀时间,h。

电化学性能测试采用IME6型电化学工作站。在三电极工作体系中,工作电极为待测腐蚀试样,参比电极为饱和KCl甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。分别测试不同涂油量(0、400、800 mg/m^2 和1 500 mg/m^2)腐蚀试样的动电位极化曲线。测试中试样的工作面积为1 cm^2 ,非工作面用焊锡焊接上铜线,其余部分采用聚四氟乙烯封装。电位极化曲线测试时,扫描电压范围为-0.3 ~ 0.8 V(相对于开路电位),扫描速度为0.333 mV/s,测试温度为室温。

试样表面的局部腐蚀行为采用微区电化学阻抗技术(LEIS)进行测试,试验溶液采用0.03 mol/L Na_2SO_4 溶液进行微区阻抗测试,X轴和Y轴的扫描区域长度分别为200、150 μm 。测试在开路电位及室温环境条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 微观组织形貌

图1为冷轧低碳钢DC06的金相组织照片和

TEM 照片。从金相组织照片(图 1(a)、(b))中可以看出, DC06 超低碳无间隙原子铁素体钢晶粒尺寸为 $20\ \mu\text{m}$ 左右, 晶粒比较均匀, 在低倍金相照片中可以看到有小尺寸黑色夹杂物出现, 显微组织的均匀性很好, 晶粒内部无明显缺陷存在。从样品的 TEM 照片(图 1(c)、(d))中同样可以看出, 试验钢的微观结构表现良好, 材料为单一铁素体相, 晶界及晶内比较洁净, 纳米级的碳化物均匀分布在材料内部, 且在材料内部的亚结构及晶界附近无明显的第二相富集及偏析, 晶界清晰可见, 局部存在由于加工出现的位错线。

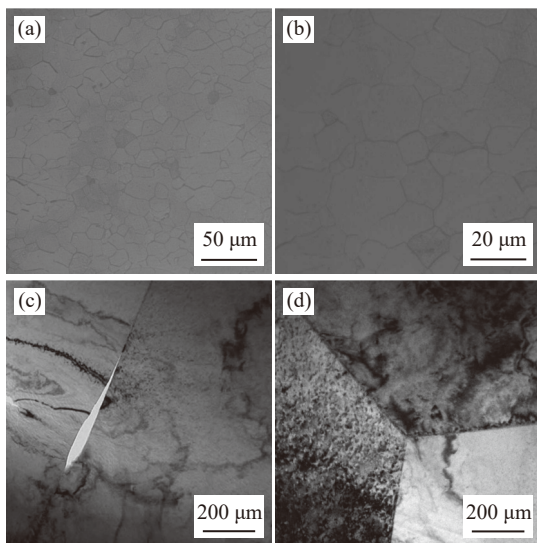


图 1 试验钢的微观组织形貌

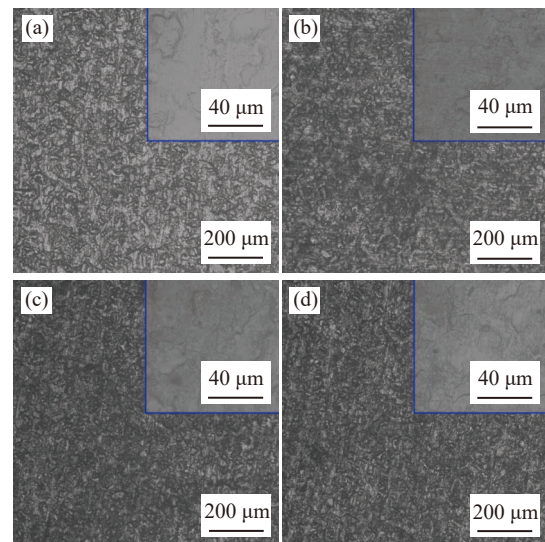
Fig. 1 Microscopic morphology of the tested steel

试验钢在不同涂油量(0、400、800、 $1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^2$)涂油处理后, 利用金相显微镜对表面形貌进行观察, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着涂油量的增加, 试样表面液体附着越来越明显, 且在局部有富集的现象, 呈现出黑色颗粒状。从局部放大图片上看, 样品的油膜涂敷衬度均匀性良好, 油膜厚度是导致样品宏观表面形貌差异的根本原因。

2.2 不同温度和不同涂油量对 DC06 钢腐蚀速率的影响

图 3(a)表示出了不同涂油量的 DC06 钢在不同温度条件下腐蚀 168 h 后的腐蚀速率。在 $20\ ^\circ\text{C}$ 条件下 DC06 钢试样涂油前腐蚀速度超过 $1.1\ \text{mm}/\text{a}$, 涂油 400 、 $800\ \text{mg}/\text{m}^2$ 后, 腐蚀速度略有降低, 当防锈油涂油量提高到 $1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^2$ 后, 腐蚀速度最低降至 $0.854\ \text{mm}/\text{a}$, 这说明防锈油涂装量达到 $1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^2$ 后才起到一定的防护作用。在 $30\ ^\circ\text{C}$ 下, 防

锈油在较高温度和湿度的环境中不能较长时间起到有效的保护作用, 在 $0\sim 800\ \text{mg}/\text{m}^2$ 中, 随着涂油量的提高, 其腐蚀速度没有显著下降; 在 $30\ ^\circ\text{C}$ 、湿度 95% 湿热条件下、涂油量为 $1\ 500\ \text{mg}/\text{m}^2$ 涂装处理后腐蚀速度发生了大幅降低, 这是由于腐蚀产物的厚度导致的, 但仍然无法较长时间保护 DC06 钢板材料避免发生锈蚀。在 $40\ ^\circ\text{C}$ 条件下 DC06 材料涂油前后腐蚀速度发生显著变化, 涂油量增大的防锈油涂装试样展现出稍好的耐腐蚀能力, 但本质上无法避免材料在高温、高湿度环境中出现锈蚀。高温条件下局部出现的严重点蚀是材料表面氧化物夹杂电化学腐蚀及缺陷位置处防锈油梯度性覆盖导致不能形成完整的油膜保护(图 3(b))。在高温环境下, 水分子容易吸附在氧化物表面, 作为阴极相, 氧化物夹杂促进材料发生微电偶腐蚀, 因此在局部发生严重的点蚀现象。



(a) $0\ \text{mg}/\text{m}^2$; (b) $400\ \text{mg}/\text{m}^2$;

(c) $800\ \text{mg}/\text{m}^2$; (d) $1500\ \text{mg}/\text{m}^2$

图 2 DC06 钢板不同涂油量涂油处理后表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of DC06 steel plate after different amounts of oil treatment

2.3 表面粗糙度对 DC06 钢腐蚀行为的影响

利用不同规格的金相砂纸预制不同表面粗糙度 Ra 为 0.6 、 0.9 、 $1.2\ \mu\text{m}$ 的 DC06 钢样品, 具体方法按照 ASTM A480-2017 标准中砂纸目数对应的材料表面粗糙度进行样品的制备。对于冷轧基板, 若不进行涂油处理, 粗糙度越大, 其表面规整性越差, 则其耐蚀性应该越差; 而涂油处理后, 粗糙度越大, 有利于油膜的涂覆, 可提高整体耐蚀性。

随后进行电化学腐蚀试验, 动电位极化曲线如图 4 所示。

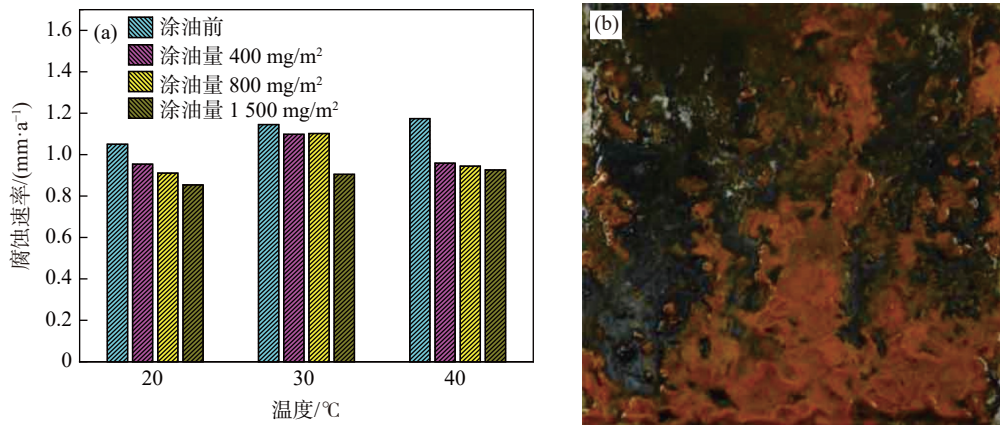


图3 (a) DC06 钢板在不同温度和涂油量条件下的腐蚀速率; (b) 40 °C、涂油量为 1 500 mg/m² 条件下的腐蚀产物宏观形貌
 Fig. 3 (a) Corrosion rates of DC06 steel plate under different temperatures and different amounts of oil treatment; (b) macro morphology of the corrosion product obtained at 40 °C and 1 500 mg/m² of oil treatment

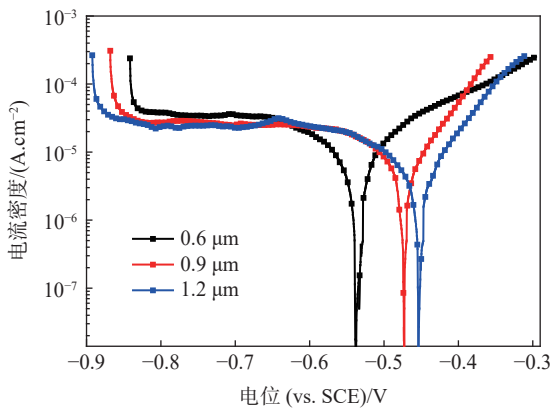


图4 不同表面粗糙度条件下的 DC06 钢动电位极化曲线
 Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of DC06 steel with different surface roughness parameters

从不同表面粗糙度条件下的 DC06 钢动电位极化曲线结果可知, 粗糙度的变化对材料腐蚀的阴极过程影响不大, 主要影响体现在对腐蚀电化学阳极过程的促进作用。粗糙度为 0.6 μm 时腐蚀电位为 -0.54 V, 腐蚀电流密度为 2.61×10⁻⁵ A/cm²; 当粗糙度提高到 0.9 μm 时腐蚀电位提高 70 mV 达到

-0.47 V, 腐蚀电流密度为 1.62×10⁻⁵ A/cm²; 粗糙度继续变大为 1.2 μm 后腐蚀电位为 -0.45 V, 腐蚀电位提高 20 mV, 腐蚀电流密度为 1.65×10⁻⁵ A/cm²。可以看出, 在粗糙度为 1.2 μm 的情况下, 腐蚀电位值处于最高状态, 腐蚀电流密度最低, DC06 材料粗糙度为 1.2 μm 时具有最佳的耐腐蚀性能。

2.4 涂油量对 DC06 钢腐蚀行为的影响

对不同涂油量涂装的 DC06 钢试样进行动电位极化曲线测试, 以研究涂油处理对试验钢在不同温度条件下腐蚀行为的影响规律。不同涂油量的试样在不同温度条件下的极化曲线测试结果如图 5 所示。从动电位极化曲线测试结果(图 5(a))可以看出, 防锈油的涂装由于在表面形成油膜导致腐蚀电位一定程度的提高, 涂油后对材料的阴极反应影响较小, 防锈油通过抑制材料腐蚀反应中的阳极反应从而提高材料的耐腐蚀性能, 塔菲尔斜率增大, 涂油后材料腐蚀速度变化不大。因此, 涂装防锈油对 DC06 钢保护作用有限。

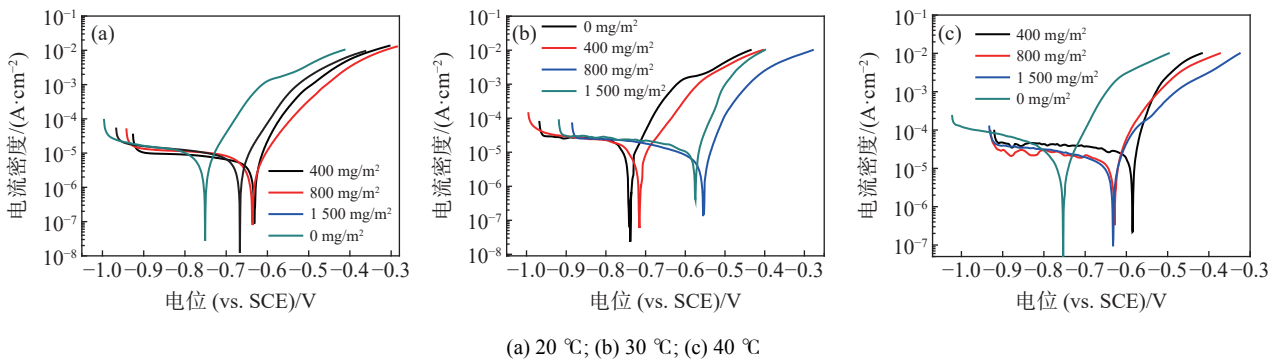


图5 不同温度下多种涂油量条件下 DC06 钢的动电位极化曲线

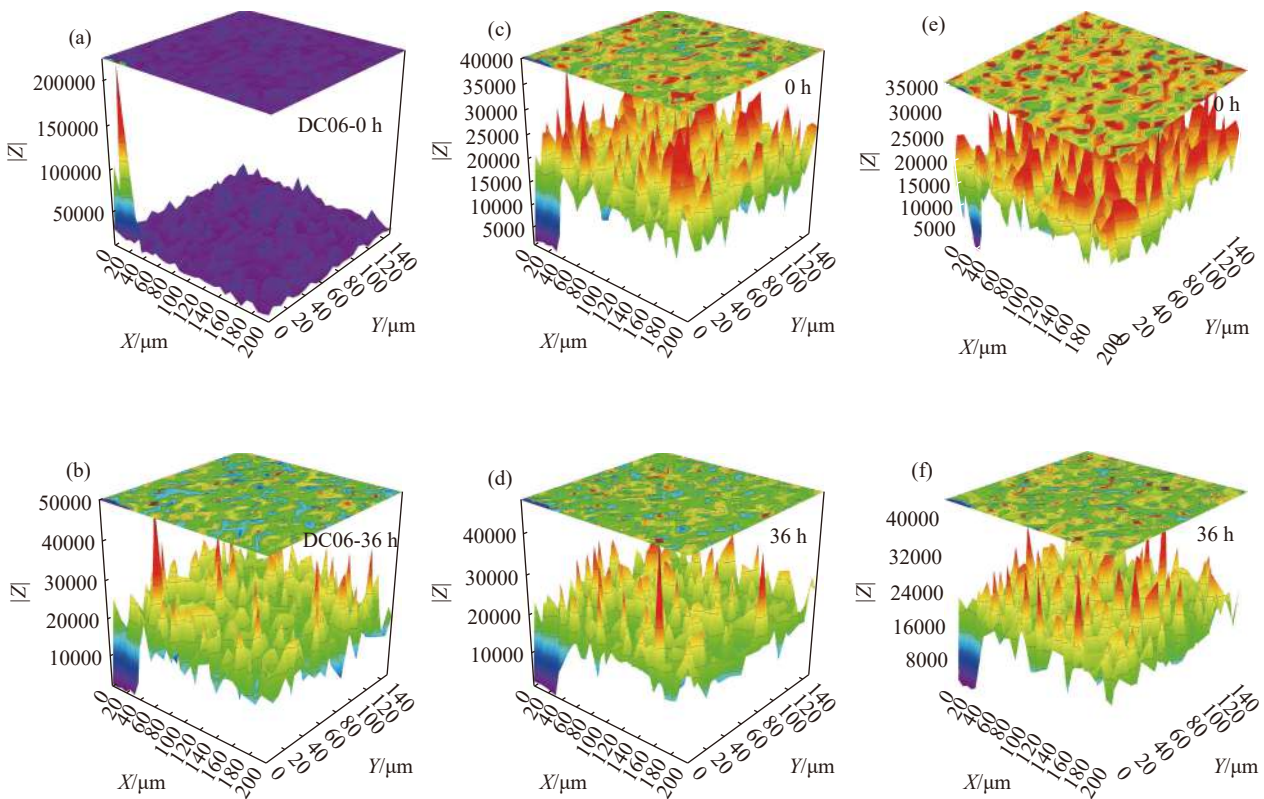
Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of DC06 steel under different temperatures and different amounts of oil treatment

从图 5(b) 可以看出, 当防锈油的涂油量为 400 mg/m^2 (温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$) 的时候, 自腐蚀电位略有提高, 腐蚀电流密度没有明显变化, 说明涂装防锈油对腐蚀速度无显著影响; 当防锈油涂油量提高至 800 mg/m^2 时, 试样腐蚀电位显著升高, 升幅达到 150 mV 左右, 阴极塔菲尔斜率没有变化, 阳极塔菲尔斜率增大, 说明此时油膜附着产生阳极极化效应, 自腐蚀电流密度值减小, 腐蚀速度显著降低; 当涂油量提高到 1500 mg/m^2 时, 腐蚀电位略有降低, 自腐蚀电流密度略有提高, 这可能是由于涂油量在增加到一定量后, 由于表面自由能的原因, 一些位置出现微油滴, 部分位置未见有明显增厚, 使腐蚀电位未见有明显改变。

$40 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的动电位极化曲线如图 5(c) 所示, 从图中可以看出, 空白样品的腐蚀电位在 -0.75 V 左右, 涂油量提高到 400 mg/m^2 时, 自腐蚀电位提高到 -0.6 V , 腐蚀速度明显提高, 涂油量提高到 800 和 1500 mg/m^2 时, 材料的腐蚀电位略有降低, 说明有一定的保护作用, 这说明防锈油在高温条件下无法形成稳定的膜层以对 DC06 起到良好的保护作用。

2.5 DC06 钢微区腐蚀行为

电化学阻抗谱可反映试样整体的腐蚀信息, 而微区阻抗则可以获得试样表面微观区域的电化学不均匀性, 从而研究材料的局部腐蚀敏感性。从微区电化学阻抗谱测试结果(图 6)中可以看出, 在测试初期材料表面出现均匀的电化学稳定性, 材料表面总体表现出较为一致的阻抗值。随着腐蚀时间的延长, 材料表面逐渐出现腐蚀电化学不均匀性的特征, 且低阻抗值区域面积越来越大, 反映出材料表面的活性点数量越来越多, 这种现象主要是由于水分子向油膜迁移进入到油膜/金属界面引起的, 从而反映出 400 mg/m^2 防锈油涂装 DC06 钢板没有对其起到水分子有效的隔离作用, 进而不能有效防止材料的大气腐蚀。涂油量为 800 mg/m^2 涂油量的 DC06 钢试样在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的微区电化学阻抗谱如图 6(c)、(d) 所示。从图中可以看出, 随着涂油量的增加, 在 DC06 钢材料表面从浸泡初期就出现明显的腐蚀电化学不均匀性, 随着浸泡时间的延长, 低阻抗值区域面积越来越大, 样品在浸泡 36 h 后全面发生腐蚀。经过 1500 mg/m^2 防锈油涂油量涂装后, DC06 钢表



(a) (b) 400 mg/m^2 ; (c) (d) 800 mg/m^2 ; (e) (f) 1500 mg/m^2

图 6 DC06 钢在不同涂油量和不同温度下的微区电化学阻抗测试结果

Fig. 6 Local electrochemical impedance test results of DC06 steel sample with different amounts of oil treatment

面高阻抗值区域面积占比较高,同时也表现出不均匀性特征,从而开始阶段表面处于一定的保护状态,随着时间的延长,材料表面低阻抗值区域占比越来越大,说明材料进入均匀腐蚀状态,防锈油快速被水分子渗透从而失去保护作用。

3 结论

1)DC06 钢板在不同温度条件下进行腐蚀,腐蚀速率随温度增加而逐步提高,当温度为 40 ℃ 时,发生了严重的点蚀现象。随温度增加,腐蚀速率提

升的程度越高。

2)随着涂油量的增加,DC06 钢板的耐蚀性逐渐增加,当增至 1 500 mg/m² 时,钢板的腐蚀速率下降了 20%。

3)DC06 钢板表面粗糙度为 1.2 μm 时具有最佳的耐腐蚀性能。

4)由于 DC06 钢板腐蚀产物活性溶解的程度随温度的增加而加大,防锈油无法在高温条件下形成稳定的保护膜层,钢板存在不均匀的微区阻抗特性,导致了高温条件下 DC06 钢板耐蚀能力的下降。

参考文献

- [1] Li Guangying, Ma Mingtu. The present situation and prospect of automobile plate production in China[J]. Roll Steel, 2014, 31(4): 22.
(李光瀛, 马鸣图. 我国汽车板生产现状及展望[J]. 轧钢, 2014, 31(4): 22.)
- [2] Kang Yonglin, Zhu Guoming. The development trend of Chinese automobiles and the opportunities and challenges faced by automobile steels[J]. Steel, 2014, 49(12): 1.
(康永林, 朱国明. 中国汽车发展趋势及汽车用钢面临的机遇与挑战[J]. 钢铁, 2014, 49(12): 1.)
- [3] Li Guangying, Tang Di, Wang Xianjin. The development of automobile plate deep processing technology[J]. Roll Steel, 2013, 30(1): 1.
(李光瀛, 唐荻, 王先进. 汽车板深加工技术的发展[J]. 轧钢, 2013, 30(1): 1.)
- [4] Li Lin, He Yanlin, Zhang Mei, et al. Research and development of advanced high strength automobile steel plate[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2011, 17: 480.
(李麟, 何燕霖, 张梅, 等. 先进高强度汽车钢板的研制[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2011, 17: 480.)
- [5] Zhong Qingdong, Rohwerder Michael, Zhang Zhao. Study of lubricants and their effect on the anti-corrosion performance as temporarily protective oil coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(2/3): 234-239.
- [6] Bhagavathi L R, Chaudhari G P, Nath S K. Mechanical and corrosion behavior of plain low carbon dual-phase steels[J]. Materials & Design, 2011, 32: 433.
- [7] Chen Heng, Lu Lin, Huang Yunhua, et al. Insight into TiN inclusion induced pit corrosion of interstitial free steel exposed to aerated NaCl solution[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 13-24.
- [8] Yilmaz A, Traka K, Pletincx S, et al. Effect of microstructural defects on passive layer properties of interstitial free (IF) ferritic steels in alkaline environment[J]. Corrosion Science, 2021, 182: 109271.

编辑 邓淑惠

安宁股份年产 6 万 t 能源级钛 (合金) 材料 全产业链项目落户攀枝花钒钛高新区

3月31日,攀枝花钒钛高新区管委会与四川安宁铁钛股份有限公司签署项目合作协议,安宁股份年产6万t能源级钛(合金)材料全产业链项目正式落户钒钛高新区。

据介绍,安宁股份年产6万t能源级钛(合金)材料全产业链项目总预算投资约100亿元,选址钒钛高新区立柯片区,占地面积约2000亩。项目以攀枝花钒钛磁铁矿生产的钛精矿为原料,采用10万t级电炉、万吨级EB炉等先进装备,建设年产6万t能源级钛(合金)材料全产业链项目,包括高端钛材轧制加工生产线以及相配套的海绵钛、富钛料、氯气生产线和公辅设施,以满足氢能产业对先进材料的需求,实现钒钛产业与绿氢产业的有机融合。项目建成后预计年产值达到180亿元,年利税达到20亿元,解决就业约3000人,将为推动攀枝花市打造氢能产业示范城市贡献积极力量。

摘自 <http://www.panzhishua.gov.cn/zwggk/gzdt/bdyw/4163867.shtml>