

金属包装用气相防锈纸缓蚀性能研究

赵艳东¹, 郝晓秀¹, 邢紫玉²

(1.天津职业大学, 天津 300410; 2.天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究基于苯并三氮唑 (BTA) 复配气相缓蚀剂涂布制成的气相防锈纸的缓蚀性能。**方法** 以苯并三氮唑作为主缓蚀剂, 采用正交试验与碘化钾、钨酸钠、乌洛托品、尿素进行复配, 研究分析气相防锈纸在氯化钠溶液条件下对碳钢和 10 号钢的缓蚀性能。**结果** 当苯并三氮唑、碘化钾、钨酸钠、乌洛托品、尿素的质量份配比为 12:12:8:12:25 时, 对碳钢的缓蚀效率达到 91.07%; 当苯并三氮唑、碘化钾、钨酸钠、乌洛托品、尿素的质量份配比为 12:20:8:16:25 时, 对 10 号钢的缓蚀效率达到 90.17%。**结论** 基于苯并三氮唑复配高效气相缓蚀剂涂布制备的气相防锈纸不仅绿色环保、安全无毒, 而且缓蚀效率高于市售气相防锈纸, 具有优良的防锈性能。

关键词: 金属包装; 缓蚀剂; 气相防锈纸; 苯并三氮唑

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)01-0128-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.01.020

Corrosion Inhibition of Gaseous Phase Antirust Paper for Metal Packaging

ZHAO Yan-dong¹, HAO Xiao-xiu¹, XING Zi-yu²

(1.Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China;

2.Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study the corrosion inhibition of gaseous phase antirust paper after coated by the BTA-based compound gaseous phase corrosion inhibitor. BTA was used as the main corrosion inhibitor to be compound with the potassium iodide, sodium tungstate, urotropine and urea by orthogonal test. The corrosion inhibition of carbon steel and No.10 steel by gaseous phase antirust paper in sodium chloride solution was studied. When the mass ratio of BTA, potassium iodide, sodium tungstate, urotropine and urea was 12:12:8:12:25, the corrosion inhibition rate of carbon steel reached 91.07%. When the mass ratio of BTA, potassium iodide, sodium tungstate, urotropine and urea was 12:20:8:16:25, the corrosion inhibition rate of No.10 steel reached 90.17%. The gaseous phase antirust paper coated by the BTA-based compound efficient gaseous phase corrosion inhibitor is not only green, safe and non-toxic, but also has a much higher corrosion inhibition rate than the marketed gaseous phase antirust paper. It also has excellent anti-corrosion performance.

KEY WORDS: metal packing; corrosion inhibitor; gaseous phase antirust paper; BTA

防锈包装是利用防锈材料对金属制品进行包装, 防止在运输、仓储过程中外界环境侵害金属零部件, 从而起到防护作用^[1]。金属产品在运输与仓储环节

中, 遭到环境条件的影响时非常容易生锈, 继而影响金属产品的外观质量和使用性能^[2], 因此, 使用气相防锈纸进行包装和防护是一种简便有效的方法。气相防锈纸

收稿日期: 2018-08-27

基金项目: 天津职业大学科学研究基金 (20171106)

作者简介: 赵艳东 (1981—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为包装材料与包装印刷技术。

的核心成分是缓蚀剂，可以抑制金属的锈蚀^[3]。亚硝酸盐类缓蚀剂会对环境和人体造成危害，因此已被淘汰。钨酸钠作为无毒无害的无机缓蚀剂，广泛应用于冷却水的处理^[4-7]，并且复配使用时具有更高的缓蚀效率^[8]。苯并三氮唑（BTA）主要用作水处理剂，具有优异的防锈和缓蚀作用^[9-12]。乌洛托品除了可以用作树脂和塑料的固化剂外，还是一种常用的腐蚀抑制剂，会在钢铁表面形成一层保护膜，可以抑制金属制品的生锈^[13-16]。尿素也是一种腐蚀抑制剂，对黑色金属有良好的缓蚀作用^[17-18]。上述缓蚀剂单独使用时不仅用量大，且缓蚀效率并不高，无法满足市场需求。

文中拟以苯并三氮唑作为主缓蚀剂，通过静态失重法及正交试验对碘化钾、钨酸钠、乌洛托品、尿素进行复配，并评估其缓蚀性能，以期得到最佳气相缓蚀剂配比。

1 试验

1.1 试剂及仪器

主要试剂及仪器有苯并三氮唑（分析纯，天津北科化学品有限公司）、碘化钾（分析纯，天津北辰方正化学试剂厂）、钨酸钠（分析纯，天津北科化学品有限公司）、乌洛托品（分析纯，天津北科化学品有限公司）、尿素（分析纯，天津北科化学品有限公司）、牛皮纸、市售气相防锈纸、数显恒温水浴锅（HH-4 型，江苏东鹏仪器制造有限公司）及万分之一电子天平（AUY220 型，平日本岛津公司）。

1.2 方法

1.2.1 试验方法

试验采用静态失重法对所选用缓蚀剂进行复配，然后在牛皮纸上进行涂布制成气相防锈纸，并评估其缓蚀性能。试验选取的试片为 10 号钢试片和 Q235 碳钢试片。

1) 使用 120 号和 320 号水砂纸研磨金属试片表面。

2) 分别用脱脂棉蘸取汽油和无水乙醇清洗试片。

3) 用热风吹干或用干净的医用纱布擦干试片，将其置于干燥器中冷却至室温使用（但应在 24 h 内使用，否则应重新研磨并清洁，清洁后的试片不适用裸手接触）。

4) 使用电子天平称量试片的初始质量。

5) 将试片悬挂在放有 1 g/L NaCl 溶液的烧杯上方，将防锈纸紧贴烧杯内壁。将塑料板用密封胶固定在大烧杯上，整个烧杯和塑料板用密封膜包裹，以保证整个试验环境的气密性。在相同条件下同时进行

试验，空白试验放置防锈原纸，对比试验放置市售防锈纸。若金属试片在空白试验期间不会生锈，则需要重新测试。

6) 将装置（见图 1）置于 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中加热 12 h，然后关闭水浴锅电源开关，使装置在水浴锅中自然冷却至室温并静置，共计 12 h，即 1 个试验周期为 24 h。

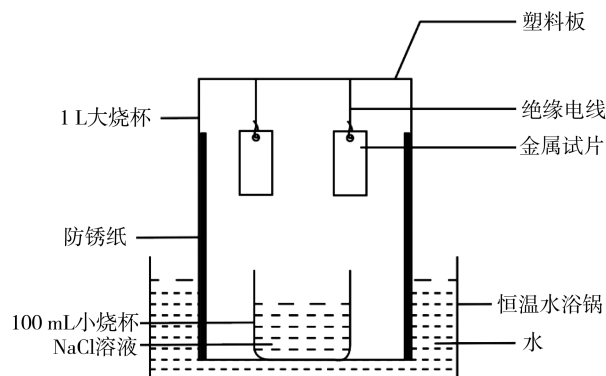


图 1 试验装置
Fig.1 Experimental device

试验结束后，首先使用配制好的酸洗液清洗金属试片，将金属试片表面的锈迹擦洗干净；然后用蒸馏水冲洗，冲掉金属试片表面残留的酸洗液，随后用乙醇擦拭 3 次，用冷空气吹干，或用干净的医用纱布擦干；最后放入干燥器中干燥 20 min，随后称量并计算腐蚀速率及缓蚀效率。

腐蚀速率和缓蚀效率的计算公式如下。

$$v = \frac{m_0 - m_1}{St} \quad (1)$$

式中： v 为腐蚀速率 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)； m_0 为试样初始质量 (g)； m_1 为试样腐蚀清洗后的质量 (g)； S 为试样表面积 (m^2)； t 为试验周期 (h)。

$$\eta = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： η 为缓蚀效率 (%)； v 为涂布气相缓蚀剂后试样失重时的腐蚀速度； v_0 为没有涂布气相缓蚀剂的试样失重时的腐蚀速度。

1.2.2 单一组分缓蚀剂的协同反应缓蚀效率研究进展

据报道，钨酸钠、乌洛托品及尿素用量的合理范围分别为 10, 15, 25 g/m^2 以上，3 者复配按质量份配比为 10:10:25 时，可以起到较好的缓蚀效果^[17]。由苯并三氮唑单组分试验结果可知，随着 BTA 浓度的增加，缓蚀作用加强，但需要较大用量才具有较好的缓蚀效果。此外，当 BTA 和 KI 按质量份配比为 2:10 复配时，可以起到较好的缓蚀效果^[19]。该试验以苯并三氮唑作为主缓蚀剂，质量份为 12，采用正交试验与 KI、钨酸钠、乌洛托品、尿素进行复配研究，各个因素质量份水平值见表 1。

表 1 各个因素质量份水平值
Tab.1 Level value of quality of each factor

水平	KI(A)	钨酸钠(B)	乌洛托品(C)	尿素(D)
1	12	12	12	30
2	15	10	10	25
3	20	8	16	20

2 结果和分析

2.1 缓蚀剂复配正交试验与极差分析

依据表 1 中各缓蚀剂质量份水平值采用静态失重法进行正交试验与极差分析,实验数据及计算结果见表 2,表中 K 为因素试验结果之和, k 为因素试验结果之和 (K) 与重复次数 (3 次) 的比值。

表 2 缓蚀效率正交实验数据与极差分析
Tab.2 Orthogonal test data and range analysis of corrosion inhibition efficiency

实验号	KI(A)	钨酸钠(B)	乌洛托品(C)	尿素(D)	缓蚀效率/%	
					10号钢	碳钢
1 [#]	12	12	12	30	-53.69	78.57
2 [#]	12	10	10	25	21.48	90.23
3 [#]	12	8	16	20	55.70	83.46
4 [#]	15	12	10	20	22.15	47.74
5 [#]	15	10	16	30	33.56	55.64
6 [#]	15	8	12	25	73.44	85.99
7 [#]	20	12	16	25	24.48	60.51
8 [#]	20	10	12	20	40.89	60.51
9 [#]	20	8	10	30	67.71	74.52
10号 钢	K_1	23.49	-7.06	60.63	47.57	
	K_2	129.14	95.92	111.33	119.39	
	K_3	133.07	196.85	113.74	118.74	
	k_1	7.83	-2.35	20.21	15.86	
	k_2	43.05	31.97	37.11	39.80	
	k_3	44.36	65.62	37.91	39.58	
	极差 R	36.53	67.97	17.70	23.94	
碳钢	K_1	252.26	186.83	225.07	208.73	
	K_2	189.37	206.37	212.49	236.72	
	K_3	195.54	243.97	199.61	191.71	
	k_1	84.09	62.28	75.02	69.58	
	k_2	63.12	68.79	70.83	78.91	
	k_3	65.18	81.32	66.54	63.90	
	极差 R	20.96	19.05	8.49	15.00	

由复配缓蚀剂的缓蚀效率分析可知,复配缓蚀剂中各组分的协同效应显著。KI 与有机缓蚀剂在金属表面可发生联合吸附,提高吸附层的稳定性,且能促进 BTA 成膜,对金属表面起到保护作用。钨酸钠在一定密闭包装环境中能使金属表面生成氧化膜,阻隔金属与外界反应。乌洛托品和尿素吸潮后均可释放出氨气,而氨气对金属具有很好的缓蚀作用。

k 值的大小及极差的大小反应了不同因素水平值对实验指标的影响程度, k 值、极差越大,水平越优。由表 2 可知,对于 10 号钢来说 极差值 $R_K(67.97) > R_A(36.53) > R_D(23.94) > R_C(17.70)$, $k_{3B}(65.62) > k_{3A}$

(44.36) $> k_{2D}(39.80) > k_{3C}(37.91)$, 因此,复配缓蚀剂中影响缓蚀效率的主次因素及最优水平依次为 B3, A3, D2, C3, 再对照表 1 中各个因素质量份水平值,即 B3 对应钨酸钠的适宜用量为 8 份、A3 对应 KI 的适宜用量为 20 份、D2 对应尿素的适宜用量为 25 份、C3 对应乌洛托品的适宜用量为 16 份。对于碳钢来说,用同样方法做极差值及 k 值分析,可知复配缓蚀剂中影响缓蚀效率的主次因素及最优水平依次为 A1, B3, D2, C1, 即 A1 对应 KI 的适宜用量为 12 份、B3 对应钨酸钠的适宜用量为 8 份、D2 对应尿素的适宜用量为 25 份、C1 对应乌洛托品的适宜用量为 12 份。

2.2 按最优配比制成的气相防锈纸与市售防锈纸的缓蚀效率分析

按照最优配比进行缓蚀剂复配后，涂布在防锈原纸上制成气相防锈纸并进行试验验证分析，试验结果见表 3。10 号钢在最优配比下的缓蚀效率为 90.17%；碳钢在最优配比下的缓蚀效率为 91.07%，最优配比的缓蚀效率均优于正交试验的缓蚀效率。最后，将最优配比制成的气相防锈纸与市售防锈纸进行对比，市售防锈纸对 10 号钢及碳钢的缓蚀效率分别为 57.05% 和 86.47%，最优配比制成的气相防锈纸的缓蚀效率均高于市售防锈纸。

表 3 按最优配比制成的气相防锈纸与市售防锈纸的缓蚀效率数据对比

Tab.3 Comparison of corrosion inhibition efficiency data between gaseous phase antirust paper made by optimum ratio and the marketed antirust paper

实验号	缓蚀效率/%	
	10号钢	碳钢
1 [#] （正交试验）	-53.69	78.57
2 [#] （正交试验）	21.48	90.23
3 [#] （正交试验）	55.70	83.46
4 [#] （正交试验）	22.15	47.74
5 [#] （正交试验）	33.56	55.64
6 [#] （正交试验）	73.44	85.99
7 [#] （正交试验）	24.48	60.51
8 [#] （正交试验）	40.89	60.51
9 [#] （正交试验）	67.71	74.52
10 [#] （市售防锈纸）	57.05	86.47
11 [#] （10号钢最优配比）	90.17	70.98
12 [#] （碳钢最优配比）	77.75	91.07

3 结语

通过研究发现基于苯并三氮唑的复配高效气相防锈纸能够有效抑制钢铁类金属的锈蚀。通过正交试验及极差分析得出当苯并三氮唑、碘化钾、钨酸钠、乌洛托品、尿素的质量份配比为 12：12：8：12：25 时，对碳钢的缓蚀效率达到 91.07%；当苯并三氮唑、碘化钾、钨酸钠、乌洛托品、尿素的质量份配比为 12：20：8：16：25 时，对 10 号钢的缓蚀效率达到 90.17%，缓蚀效率均高于市售气相防锈纸。该实验所用缓蚀剂均为无毒无害型缓蚀剂，由其制成的气相防锈纸符合绿色环保的要求，实验结果也表明其防锈性能优良，能够用作防锈包装来保护金属产品。

参考文献：

[1] 沈萍. 工业产品防锈包装现状及发展趋势[J]. 化工

管理, 2016(20): 56.
SHEN Ping. Current Situation and Development Trend of Rust Proof Packaging for Industrial Products[J]. Chemical Enterprise Management, 2016(20): 56.
[2] 宋首屹. 防锈包装为金属制品的储运保驾护航[J]. 中国包装工业, 2012(8): 34—36.
SONG Shou-yi. Rust Proof Packaging Protects the Storage and Transportation of Metal Products[J]. China Packaging Industry, 2012(8): 34—36.
[3] 李丹希, 刘全校, 许文才, 等. 气相防锈纸研究现状[J]. 北京印刷学院学报, 2014, 22(2): 37—39.
LI Dan-xi, LIU Quan-xiao, XU Wen-cai, et al. On Statues of Volatile Corrosion Inhibitor Paper[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2014, 22(2): 37—39.
[4] 郭强强, 董梦悦, 侯悦, 等. 钨酸钠三元复配缓蚀剂对模拟海水中碳钢的缓蚀作用[J]. 唐山学院学报, 2017, 30(3): 31—34.
GUO Qiang-qiang, DONG Meng-yue, HOU Yue, et al. A Study on Corrosion Inhibition Performance of Tungstate Composite Inhibitor in Simulated Seawater[J]. Journal of Tangshan University, 2017, 30(3): 31—34.
[5] 蔡国伟, 杨黎晖, 李言涛, 等. 海水环境中碳钢缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2): 101—107.
CAI Guo-wei, YANG Li-hui, LI Yan-tao, et al. Research and Development of Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Seawater[J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(2): 101—107.
[6] 付强, 田林, 杨洋, 等. 防止海水循环冷却系统腐蚀的缓蚀剂研究进展[J]. 电力与能源进展, 2015, 3(3): 63—67.
FU Qiang, TIAN Lin, YANG Yang, et al. Research Progress of Inhibitor to Prevent Materials in the Re-circulating Seawater Cooling System from Corrosion[J]. Advances in Energy and Power Engineering, 2015, 3(3): 63—67.
[7] 黄琳, 徐想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25—29.
HUANG Lin, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Corrosion Inhibition Performances of Sodium Tungstate and Its Composite for Carbon Steel in Simulated Seawater[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 25—29.
[8] GHAREBA S, OMANOVIC S. Interaction of 12-aminododecanoic Acid with a Carbon Steel Surface: Towards the Development of 'Green' Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 2104—2113.
[9] 徐群杰, 陆柱, 周国定. Na₂WO₄ 与 BTA 复配对碳钢的缓蚀作用[J]. 华东理工大学学报, 2003(5): 493—495.
XU Qun-jie, LU Zhu, ZHOU Guo-ding. Complex of Tungstate and BTA as an Inhibitor for Carbol-steel

- Corrosion[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2003(5): 493—495.
- [10] 周云. 钼酸钠和苯并三氮唑复配缓蚀剂对 Q235 碳钢的缓蚀作用[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- ZHOU Yun. Effects of Sodium Molybdate and BTA on Corrosion Inhibition of A235 Carbo Steel[D]. Beijing: Beijing University Of Chemical Technology, 2016.
- [11] RAMYA K, MOHAN R, JOSEPH A. Interaction of Benzimidazoles and Benzotriazole: Its Corrosion Protection Properties on Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(11): 4089—4101.
- [12] KHADOM A A. Protection of Steel Corrosion Reaction by Benzotriazoles: a Historical Background[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2015, 15(6): 794—802.
- [13] BIN X U, LIU C M, HAO J J, et al. The Influence of Corrosion Inhibitor for Pickling on Phosphating of Cold-roll Steel Sheets[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 48—50.
- [14] WANG Y, LI H, FANG H, et al. Corrosion Inhibition Performance of a New Solid Compound Inhibitor for 20 Carbon Steel in Pickling Solutions[J]. Corrosion Science & Protection Technology, 2015, 27(3): 243—248.
- [15] 孙波, 李增强, 盛宝彬. 乌洛托品气相生产工艺及生成反应的影响因素[J]. 山东化工, 2013, 42(10): 25—27.
- SUN Bo, LI Zeng-qiang, SHENG Bao-bin. Influence Factors of Urotropine Vapor Phase Process and Formation Reaction[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 42(10): 25—27.
- [16] 李生廷, 胡晓英. 氢氧化镁和乌洛托品合成工艺研究[J]. 盐业与化工, 2012, 41(12): 1—2.
- LI Sheng-ting, HU Xiao-ying. Technology Research on Synthesis of $Mg(OH)_2$ and Urotropine[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2012, 41(12): 1—2.
- [17] 黄颖为, 曹磊, 赵佳, 等. 环保型金属包装用气相防锈纸的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(1): 51—53.
- HUANG Ying-wei, CAO Lei, ZHAO Jia, et al. Development of a New Type Volatile Corrosion Inhibitor Paper for Metal Packaging[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(1): 51—53.
- [18] EMERSON J C, STEIMEL L H. Enhanced Galvanized Corrosion Inhibitor: US, 20070164258[P]. 2007-07-19.
- [19] 付占达. 苯并三氮唑复合缓蚀剂对海水中黄铜缓蚀性能研究[D]. 唐山: 河北理工大学, 2008.
- FU Zhan-da. Study of Corrosion Inhibitory Property of Benzotriazole and Compound Corrosion Inhibitors on Brass in Seawater[D]. Tangshan: Hebei Polytechnic University, 2008.