

碳钢和耐候钢在北京城市大气环境中初期腐蚀行为

林 翠^{1,2} 李晓刚^{2,3} 刘晓东²

- (1. 南昌航空工业学院材料科学与工程系 南昌 330034;
- 2. 北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心 北京 100083;
- 3. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要:对碳钢和耐候钢在北京城市大气中的初期腐蚀行为进行了研究.主要采用金相、扫描电镜、X-射线衍射方法分析和探讨了初期腐蚀层形貌、腐蚀产物和合金元素的分布.结果表明:在腐蚀初期,耐候钢表面生成的锈层较碳钢致密,裂纹和孔洞相对较少;25 d后碳钢和耐候钢局部都出现了分层现象,腐蚀产物没有区别,差别主要是锈层中合金元素的作用.耐候钢锈层中有Cu、Cr合金元素的析出,聚集在裂纹处可抵御大气中水气及其有害离子的侵入,防止基体金属进一步腐蚀.

关键词:大气环境 碳钢 耐候钢 初期腐蚀 合金元素

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2005)04-0193-07

1 前言

20世纪30年代由美国钢铁公司开发并发展了耐候钢,并得到了广泛的应用^[1-3].此后各国陆续研制和开发适合不同环境的耐候钢.目前耐候钢在国内外的应用已十分普遍^[4,5].对耐候钢耐腐蚀性能最经典的评价方法,是实地大气暴露试验^[6].自这种材料出现以来,国外许多生产厂家和研究机构进行过一些牌号或成分的耐候钢在不同地点,即不同气候条件下的长期暴露试验,积累了大量的数据,并且由此得到了一些腐蚀速度的经验公式,如ASTM G 101等.我国的大气环境暴露试验开始于50年代,1955年开始建立大气腐蚀试验网站形成了标准的试验方法,积累了大量的数据^[7,8].尽管各试验站对多种材料的室外大气腐蚀进行了研究,长期以来,科研工作者做了大量的研究工作,但大多是对耐候钢形成稳定锈层的研究,对耐候钢在室外大气暴露实验中的初期腐蚀行为还未进行过系统的研究,而其初期的腐蚀行为,对缩短耐候钢形成稳定锈层的时间具有重要作用.基于这一现状,根据国家标准,采用大气暴露方法,研究了耐候钢和碳钢在北京暖湿带亚湿润区城市气候条件下的初期大气腐蚀行

为和环境因素对其初期腐蚀行为的影响,采用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)等表面分析技术对初期腐蚀形貌、腐蚀产物进行了分析和研究,具有重要的理论和实践意义.

2 实验方法

2.1 大气暴露实验

试样采用20g和宝钢B480NQR热轧板,具体成分见表1.尺寸为100 mm×60 mm×4 mm.

室外大气暴露试验地点:北京市海淀区北京科技大学校园(北温带亚湿润区城市气候,城市大气环境,地理位置东经116°16'和北纬39°59').试验时间:2003年4月~2003年5月中旬.

试样经200~800号水磨砂纸打磨至光亮,酒精擦洗,蒸馏水冲洗,冷风吹干.试样用尼龙绝缘夹具固定在大气暴露架上,与水平方向成45°角,面朝南(朝阳).

2.2 形貌和腐蚀产物的检测

每隔一定时间取一次试样用数码相机记录表面形貌;用日本理学D_{MAX}-RB(CuKα)XRD和Cambridge stereoscan 360扫描电镜分析腐蚀产物和微观腐蚀形貌;用MET型金相显微镜在偏振光下观察

定稿日期:2004-11-29

基金项目:科技部国家基础条件平台重点项目(2003data2C018)、973项目“材料环境行为与失效机理”(19990650)和江西省材料科学与工程研究中心课题(2×200401015)

作者简介:林翠,女,1976年生,博士生,研究方向为大气腐蚀行为和机理

Table 1 Chemical composition of 20g steel and B480NQR weathering steel (mass%)

material	C	Si	S	Mn	P	Cu	Cr	Ni
20g	0.16	0.2	0.056	0.65	0.018			
B480NQR	0.08	0.33	0.003	0.40	0.09	0.30	0.45	0.28

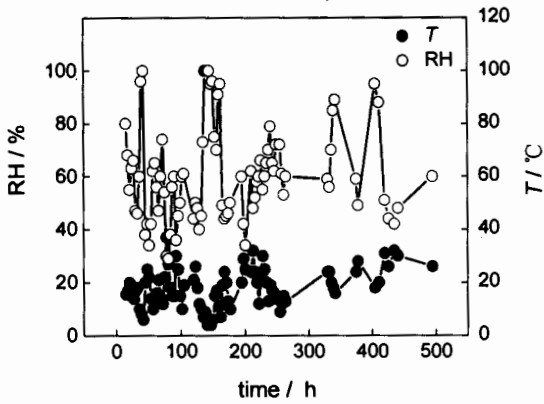


Fig.1 Variations of temperature and RH during the experiment

不同时期断面锈层的生长情况;利用电子能谱进行微区和线扫描分析,检测锈层中合金元素的分布.

3 结果与讨论

3.1 气象和污染因素

图 1 为试验过程中的温湿度变化.可知,湿度起伏较大,最高可达 100%,最低 25%.在试验期间,下了五场雨.根据气象站的资料,SO₂ 的含量为 50 μg/m³~280 μg/m³,NO₂ 的含量为 50 μg/m³~100 μg/m³,HCl 的含量为 20 μg/m³~40 μg/m³.

3.2 宏观分析

每隔一段时间将耐候钢和碳钢试样取出观察,并用数码相机拍摄下来以记录宏观腐蚀形貌.随着时间的延长,锈层颜色逐渐变化,腐蚀朝纵深方向发展,整个锈层逐渐加厚.在不同阶段呈现不同的宏观形貌.曝露第 9 d 时,发现碳钢和耐候钢试样表面均出现橙黄色的点状锈,试样边缘的锈蚀较严重,这是由雨水堆积所引起的.12 d 后,碳钢表面出现黄褐色麻点状锈,耐候钢也出现较均匀的麻点状锈,但颜色较浅.到第 18 d,碳钢表面布满深褐色锈,附着牢固,耐候钢大部分出现深褐色锈,但局部仍未腐蚀.第 25 d 时,碳钢锈层增厚,颜色仍为深褐色,而耐候钢也布满褐色锈,但颜色相对较浅.曝露 32 d 和 42 d 时耐候钢表面已布满深红色锈,碳钢的锈层颜色则更深,锈层更厚.

耐候钢的背面在观察期间腐蚀轻微,均为斑点状锈.到第 12 d 时腐蚀较重,但仍只在局部发生腐蚀,碳钢背面在最初时为斑点状.到第 25 d 时斑点增多,第 32 d 时大面积深褐色红锈.42 d 后两者反面锈层都较疏松,呈棕褐色,有潮湿感,原因在于试样正面受太阳光的直接照射、雨水冲洗、尘埃沉降等

环境因素的影响使得腐蚀产物较小,呈现平滑、致密状,试样反面很少受到阳光、雨水的直接作用,且形成湿润时间长,加上大气中有害因素的相互作用,因此使试样反面的腐蚀产物较大,呈现粗糙、疏松状.

从表面上看,碳钢与耐候钢相比,其腐蚀程度较严重,但两者总体看差别不大.

3.3 微观分析

图 2 和图 3 为碳钢和耐候钢腐蚀不同时期的微观形貌.在对碳钢和耐候钢不同时间的锈层微观形貌进行对比时发现,两者的锈层均呈颗粒状,在第 12 d 时,耐候钢的锈层颗粒较细,碳钢则较大,将其放大后发现,碳钢锈层的颗粒清晰可见(图 2a、图 3a),而且锈层很疏松.由 25 d 的锈层可见锈层在逐渐增密(图 2b),但碳钢的锈层有很多孔洞,颗粒状锈仍很清晰,而且缝隙很多(图 3b).32 d 的锈层更清晰,耐候钢锈层为圆形颗粒密集堆积,且较均匀(图 2c),而碳钢则出现了较明显的孔洞,颗粒状锈局部集中(图 3c).42 d 的耐候钢和碳钢的锈层颗粒都在逐渐长大,但碳钢的颗粒要更大些并出现了较大的裂纹(图 3d),耐候钢的较细密(图 2d),而且碳钢的锈层相对耐候钢锈层疏松,这有利于氧气的扩散,加速了基体的进一步腐蚀,不能起到对基体的保护作用.大气腐蚀主要为电化学的腐蚀过程,耐候钢的锈层相对致密,可阻碍氧的传输,也不利于在锈层缝隙中积水形成溶液,从而对钢的基体起到了一定的保护作用,因此碳钢的耐大气腐蚀性能较弱.

3.4 断面锈层分析

将在不同时期取得的试样,用环氧树脂封样,露出试样截面,经抛光后,在偏振光下观察,观察不同时期的锈层厚度和锈层的颜色(图 4 和图 5).耐候钢在第 12 d 时形成的锈层为橙黄色,且锈层较薄;到第 18 d 时,锈层略有增厚,显出两种颜色,外侧为橙黄色,内侧为暗红色;碳钢在第 18 d 时也出现了类似的现象,内外两侧锈层颜色不同,外侧为橙黄色,内侧为暗红色;25 d 后碳钢和耐候钢局部区域都出现了明显的分层现象,且耐候钢的外侧锈层较为致密,而碳钢的部分锈层出现了裂纹.随着时间的延长,锈层逐渐增厚,耐候钢第 42 d 时锈层已呈暗红色并夹杂有黑色物质,最外侧仍为橙黄色;碳钢在到第 32 d 和 42 d 时的锈层同样主要为暗红色,但夹杂着黑色成分,其锈层与基体之间都出现了孔洞,锈层附着力不好.

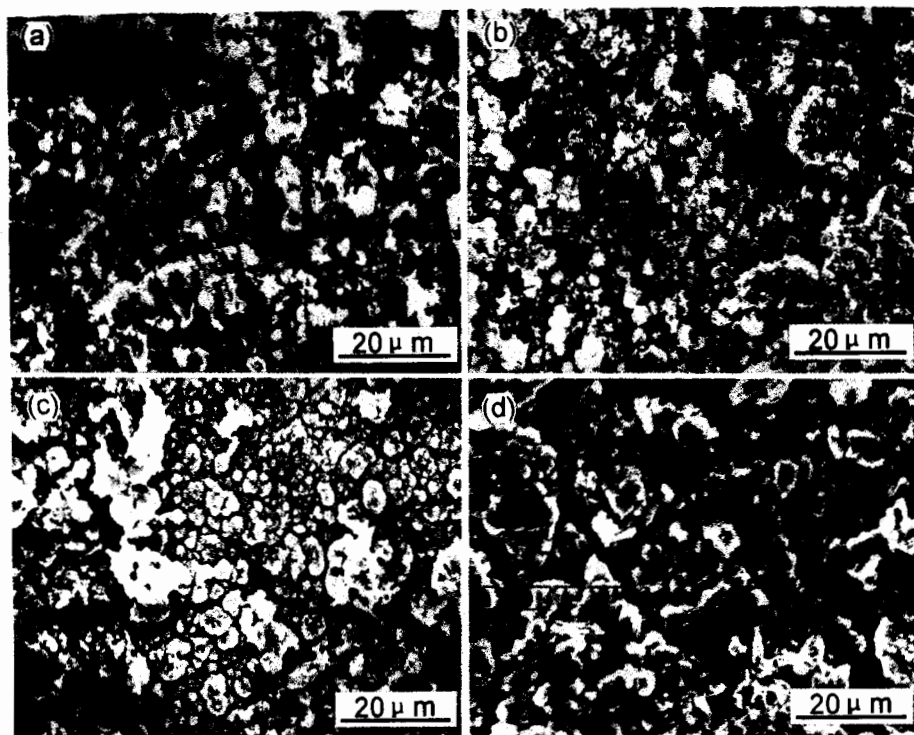


Fig.2 Surface morphology of weathering steel (a)12 d;(b)25 d;(c)32 d;(d)42 d

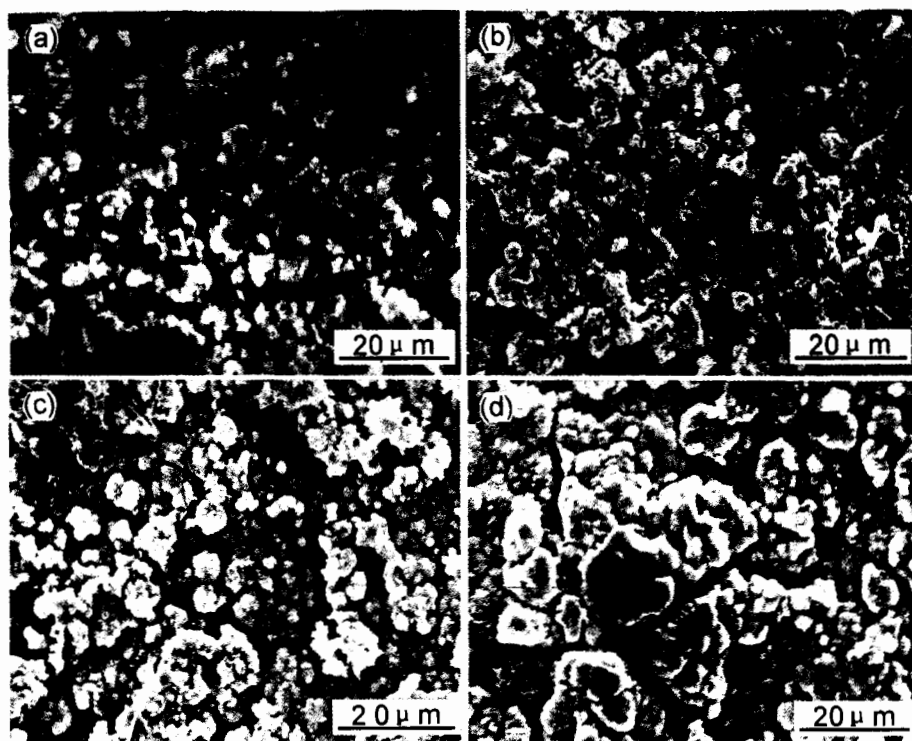


Fig.3 Surface morphology of carbon steel (a)12 d;(b)25 d;(c)32 d;(d)42 d

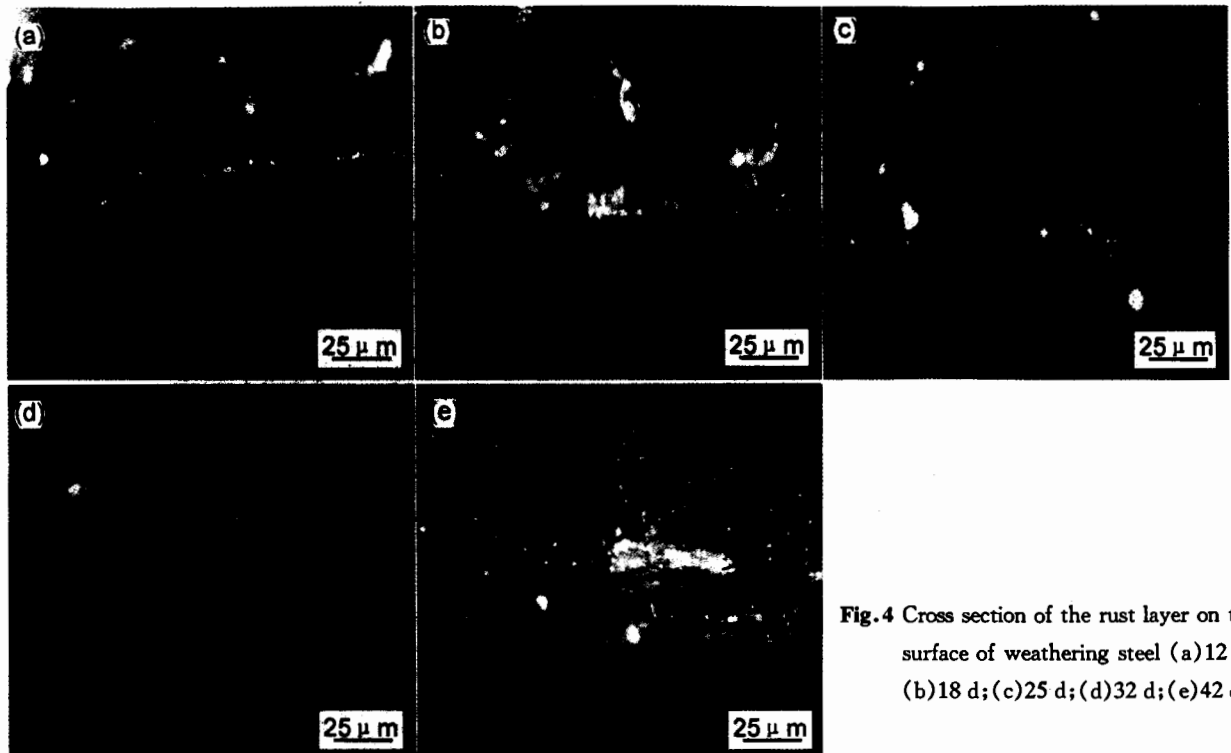


Fig. 4 Cross section of the rust layer on the surface of weathering steel (a) 12 d; (b) 18 d; (c) 25 d; (d) 32 d; (e) 42 d

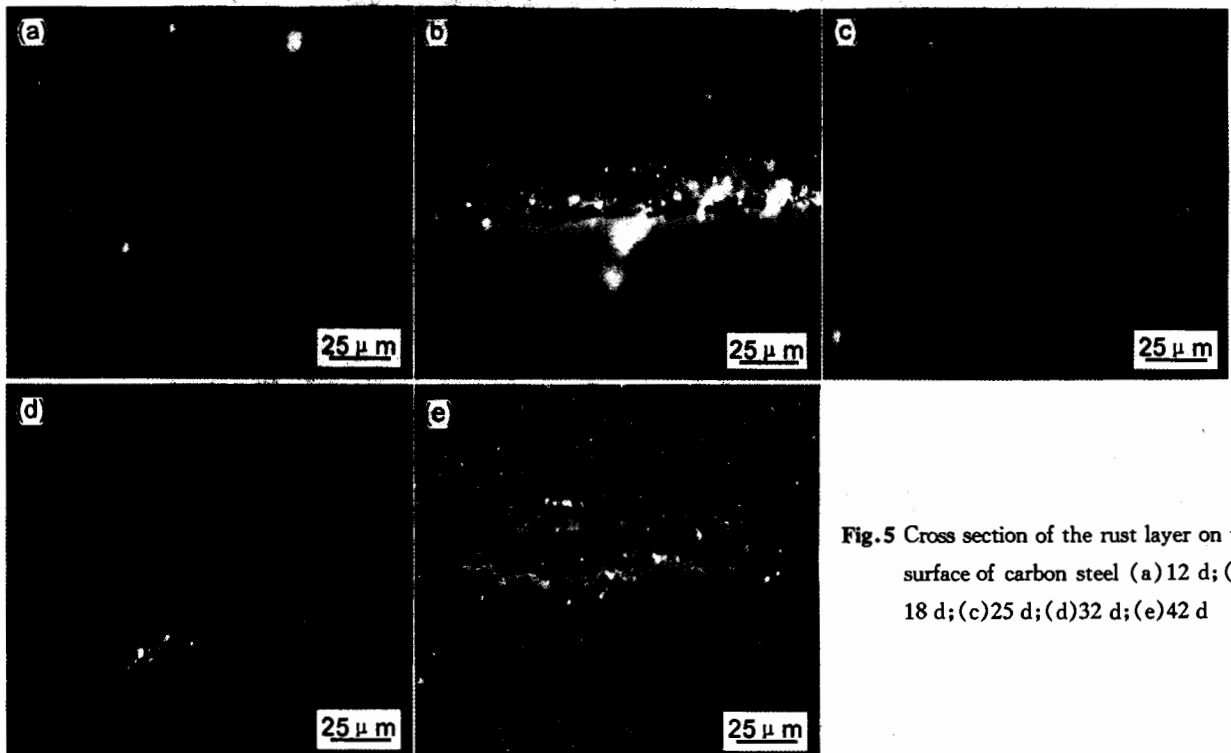


Fig. 5 Cross section of the rust layer on the surface of carbon steel (a) 12 d; (b) 18 d; (c) 25 d; (d) 32 d; (e) 42 d

3.5 合金元素的分布

扫描电镜对耐候钢试样的基体, 靠近基体的锈层以及外锈层的微区进行相对组成分析测定, 分析结果列入表 2. 可知耐候钢在第 18 d 时出现了分层现象, 试验中发现曝露 18 d 的耐候钢的内锈层与外锈层均有 Cr 的析出, 而 Cu 元素只在内锈层有较多析出. 在第 25 d 时 Cr、Cu 元素在内外锈层均有较多析出, P 有微量析出. 析出元素以 Cu、Cr 为主, P 的

析出较少, 说明在耐候钢腐蚀的初期, P 并不起主要作用.

Cr、P、Cu 合金元素在锈层中有不同程度的富集, 并由内锈层向外锈层递减, 同时随着腐蚀时间的增加, 合金元素在内锈层中的富集增加.

通过对耐候钢和碳钢锈层的元素分析还发现, 耐候钢锈层除了有 Cu、P、Cr、Ni 等合金元素的析出, 锈层中还有 Si、S、Ca 等元素, 其中 Si、Ca 是由大

气灰尘带来的(图 6)。

3.6 腐蚀产物

暴露不同时间的碳钢和耐候钢的表面锈层 X 射线衍射分析指出(图 7 和图 8), 最初的锈层较薄, X 射线图谱显示出的成份主要是 α -Fe, 但在第 42 d 时, 图谱的 α -Fe 的波峰已不明显, 说明锈层已较密集的覆盖基体, 这与数码照片看到的现象一致。依据 XRD 图谱, 可以定性地指出, 图 4、图 5 所示的不

同锈层产物: 在第 12 d 时就有 γ -FeOOH 的生成, 处于外侧的橙黄色锈层的成分应为 γ -FeOOH 和 Fe_2O_3 的混合物, 内侧的暗红色锈层成分应为 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 FeO 的混合物, 夹杂的黑色物质为 Fe_3O_4 , 说明在碳钢和耐候钢的腐蚀初期, 主要生成的产物均为 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。18 d 后, 部分 γ -FeOOH 转变为 β -FeOOH, 42 d 后有少量 α -FeOOH 生成。

Table 2 Elements distributed from matrix to outer layer on the surface of weathering steel (mass %)

exposure time	position	Fe	Cr	P	Cu	Cl
12 d	matrix	98.9758	0.8725	0.1517		
	inner layer	87.5615	—	—	0.7743	
	outer layer	89.0815	—	—		
18 d	inner layer	99.3112	0.8012	0.0201	1.3698	
	outer layer	97.3217	0.6688			0.1171
	inner layer		1.0151	0.058	1.7787	0.1593
25 d	douter layer		0.7882		1.6536	0.6819

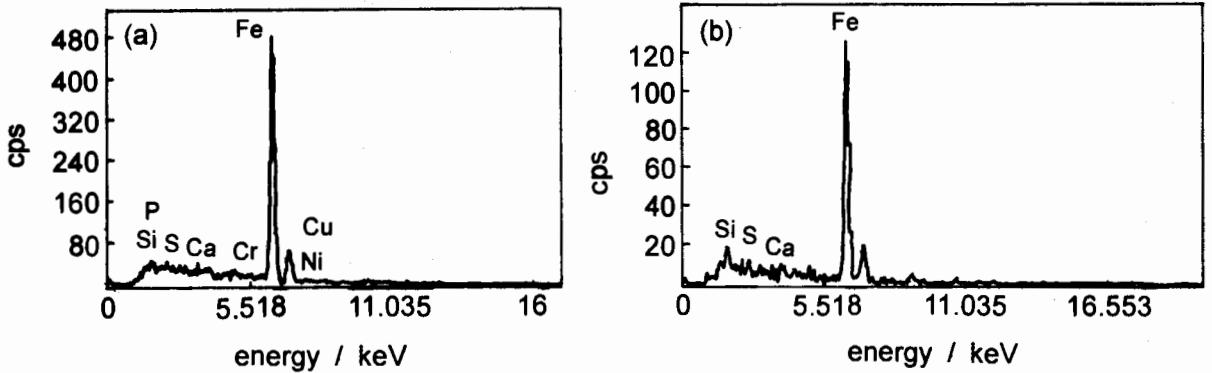


Fig. 6 EDX result of carbon and weathering steel (a) weathering steel; (b) carbon steel

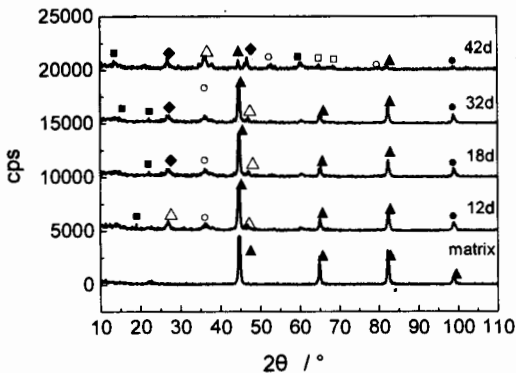


Fig. 7 X-ray diffraction analysis on the corrosion products of the carbon steel exposed after different periods

(\blacktriangle : α -Fe; \triangle : γ -FeOOH; \bullet : FeO; \blacksquare : γ - Fe_2O_3 ; \blacklozenge : β -FeOOH; \square : α -FeOOH; \circ : Fe_3O_4)

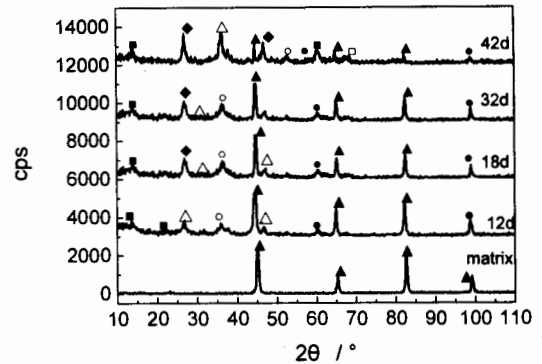


Fig. 8 X-ray diffraction analysis on the corrosion products of the weathering steel exposed after different periods

(\blacktriangle : α -Fe; \triangle : γ -FeOOH; \bullet : FeO; \blacksquare : γ - Fe_2O_3 ; \blacklozenge : β -FeOOH; \square : α -FeOOH; \circ : Fe_3O_4)

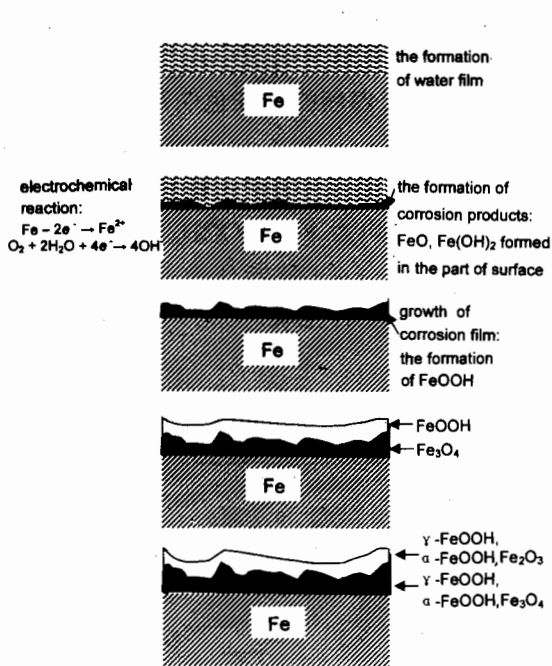


Fig. 9 Schematic diagram of corrosion process

两者腐蚀产物区别不大,但从宏观看,耐候钢的锈层与基体的结合更为紧密,未发现明显的裂纹,即使有裂纹处,裂纹也很短,并未延伸到基体;而碳钢则有多处垂直基体的裂纹,有些还穿透了锈层。覆盖在表面的锈层,由于干湿、冷、热交替的气候变化所产生的应力是锈层中出现裂纹的主要原因;而锈层中的空洞主要是由于疏松锈层中大量的水蒸气气泡所致,它使裂纹处积留溶液形成电解池并有助于氧气的传输,促进基体的进一步腐蚀。

3.7 讨论

钢的大气腐蚀主要属于电化学腐蚀,首先在钢的表面形成水膜。在腐蚀的起始阶段,表面形成连续的电解液膜,开始以氧的去极化为主的电化学腐蚀过程。气态的氧首先溶入水中,和 Fe 构成原电池,产生钢的电化学腐蚀。

阳极反应: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

阴极反应: $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow FeOH^+$

$FeOH^+ + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

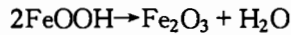
$Fe(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2FeOOH + H_2O$

总反应: $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeOOH + 2H^+$

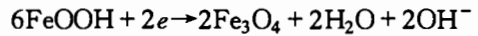
$Fe(OH)_2$ 不稳定,除一部分氧化生成 $FeOOH$,它还会分解生成 FeO 。

$Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$

此外,部分 $FeOOH$ 会逐渐脱去水分形成 Fe_2O_3



金属表面形成锈层后,其腐蚀产物在一定条件下会影响大气腐蚀的电极反应。Evans 认为钢在湿润条件下,铁锈层成为强烈的阴极去极化剂,此时金属/ Fe_3O_4 界面上发生着阳极氧化反应,而 $Fe_3O_4/FeOOH$ 界面上发生着阴极还原反应:



相对 Fe 来说,FeO 吉布斯自由能最高,属于热力学较不稳定状态,因此最先生成。以后顺序为 $Fe(OH)_2$ 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、 Fe_3O_4 ,最终将形成稳定的腐蚀产物 $\gamma-FeOOH$ 和 $\alpha-FeOOH$ (图 9)。

合金元素在耐候钢抗大气腐蚀中起着非常重要的作用,尤其是 Cr 元素,在缺陷处沉淀析出,加速缺陷的愈合,阻塞了腐蚀介质直接进入基体的通道,使锈层致密化,腐蚀速度降低。内锈层中,有合金元素不同程度的富集,说明合金元素在内锈层的形成过程中起着重要作用。据文献^[8],耐候钢之所以较碳钢有较好的抗腐蚀能力,和合金元素的作用有关。在试验中还发现,曝露一个月的耐候钢,内锈层中的裂纹附近的锈层中合金元素的含量也明显增高,说明合金元素有在锈层中缺陷处富集的趋势;在外锈层中,合金元素的富集不明显,而随着腐蚀时间的延长,合金元素的作用在逐渐加强。腐蚀的耐候钢锈层中有 Cr 的富集,由于 Cr 在基体和氧化层中的容度积不同,因此当耐候钢基体开始腐蚀后,原先固溶在 Fe 内的 Cr 在锈层中就要重新分配,并可能取代 Fe 原子的位置形成多元氧化物,并且易于在锈层裂纹和孔洞处析出,以降低表面能,使合金元素在锈层中富集而非均匀分布^[7]。Cr 可在钢表面形成致密的氧化膜,从而可抵御大气中水气及其有害离子的侵入,防止基体金属进一步腐蚀。

Cu 在钢的表面及锈层中的富集,一方面与钢之间的阴极接触,能促使钢阳极钝化,形成保护性较好的锈层;同时有可能在基体与锈层之间形成以 Cu、P 为主要成分的阻挡层,它与基体结合牢固,具有较好的保护作用。

Cu、Cr 元素主要聚集在裂纹处,说明 Cu、Cr 元素在防止裂纹处的腐蚀起到很大的作用。

4 结论

(1) 相对耐候钢锈层,碳钢的锈层疏松,这有利于氧气的扩散,加速基体的进一步腐蚀,因此碳钢的耐大气腐蚀性能较弱。耐候钢的锈层相对致密,可阻碍氧的传输,也不利于在锈层缝隙中积水形成溶液,从而对钢的基体起到了一定的保护作用。

(2)在碳钢和耐候钢的腐蚀初期,主要生成的产物均为 γ -FeOOH、FeO、Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃, 18 d 后, γ -FeOOH 转变为 β -FeOOH, 42 d 后有少量 α -FeOOH 生成。

(3)两者在锈层上的差别主要是合金元素的作用。析出元素以 Cu、Cr 为主,聚集在裂纹处可抵御大气中水气及其有害离子的侵入,防止基体金属进一步腐蚀。

参考文献:

- [1] Hou W T, Liang C F. Economic weathering steel[J]. J. Iron and Steel Research, 1994, 6(2):40-46
(侯文泰,梁采凤.经济耐候钢[J].钢铁研究学报,1994,6(2):40-46)
- [2] Wang C Y, Qi Z F. Chemical composition and property of atmospheric corrosion resistant steels[J]. Special Steel, 1997, 18(1):13-19
(王传雅,戚正风.耐候钢的化学成分和性能[J].特殊钢,1997,18(1):13-19)

- [3] Ahmed Z, Al-Sulaiman F A. Corrosion of cars in eastern coastal environment of Saudi Arabia[J]. Br. Corros. J., 1993, 28(2):112-116
- [4] Leng Q M, Fu G H, Zhao R M. Experimental research on atmospheric corrosion resistant steel used in car[J]. Steel Research, 1989, (2):41-49
(冷启明,傅国洪,赵润鸣.汽车用耐大气腐蚀钢的试验研究[J].钢铁研究,1989,(2):41-49)
- [5] Oesch S. The effect of SO₂, NO₂ and O₃ on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel - the results of laboratory exposures[J]. Corros. Sci., 1996, 38(8):1357-1368
- [6] Suzuki I, Hidamatsu Y. Nature of atmospheric rust on iron[J]. J. Electrochem. Soc., 1980, 127(10):2210-2215
- [7] Wang G Y, Wang H J, Li X L, et al. Corrosion and Protection of Natural Environment - Atmosphere · Sea Water · Soil[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997
(王光雍,王海江,李兴濂等编著.自然环境的腐蚀与防护-大气·海水·土壤[M].北京:化学工业出版社,1997)
- [8] Zhang Q C, Wu J S, Wang J J, et al. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77:603-608

THE INITIAL STAGE OF ATMOSPHERIC CORROSION OF CARBON AND WEATHERING STEEL IN BEIJING CITY ATMOSPHERE

LIN Cui^{1,2}, LI Xiaogang^{2,3}, LIU Xiaodong²

(1. Department of Material Science and Technology, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034;

2. Corrosion and Protection Center, School of Material Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

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

Abstract: This paper focuses on the initial corrosion behavior of carbon and weathering steel. The surface morphology of corrosion layer, corrosion products, structure and alloy elements of rust layer in natural city atmosphere were studied by metallographic observation, SEM and XRD. The results show that the rust layer of weathering steel was a little denser than that of carbon steel at the initial corrosion period. Two layers partly formed in both carbon and weathering steel after 25 days, there was no essential difference of corrosion products in both of them. The difference in rust layer was mainly due to the function of alloy elements. Cu, Cr elements were found in rust layer of weathering steel. They were concentrated in the cracks and voids, which prevented water, oxygen and pollutants penetrating to the steel substrate.

Key words: Beijing city atmosphere, carbon steel, weathering steel, initial stage, atmospheric corrosion, alloy elements