

钢的大气暴露腐蚀与室内模拟加速腐蚀的相关性

王振尧, 于国才, 韩 薇

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:通过大气暴露试验和实验室的浸渍干燥湿润复合循环试验, 结合腐蚀产物的表面分析, 研究了4种钢在沈阳地区的大气腐蚀规律和模拟大气腐蚀过程的腐蚀规律. 结果表明: 在大气暴露试验和室内模拟加速腐蚀试验中, 4种钢的腐蚀产物都具有不同程度的保护性, 腐蚀规律可用 $\Delta W = Kt^n$ 公式描述, 室内外腐蚀试验结果有较好的相关性. 采用 0.01 mol/L NaHSO_3 + 0.001 mol/L NaCl 介质为加速剂, 通过干湿复合循环试验, 可模拟钢在沈阳大气环境中的腐蚀过程, 近似推测户外长期暴露试验的结果.

关键词:钢; 大气腐蚀; 加速腐蚀试验

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2004)02-0070-04

INVESTIGATION ON INTERRELATION OF INDOOR ACCELERATED CORROSION AND ATMOSPHERIC EXPOSURE CORROSION OF STEELS

WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, HAN Wei

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

ABSTRACT: The law of atmospheric corrosion of 4 steels in Shenyang area was studied by means of atmospheric exposure tests and their corrosion products were analyzed by XRD and IRAS. For comparison, an accelerated weathering tests of immersion - dry - wet combined cycles with the medium of NaHSO_3 and NaCl was used to simulate the field corrosion process. The results showed that, in the two conditions of field and laboratory, the corrosion process of steels could be described by a formulary of $\Delta W = Kt^n$; the main corrosion products are α -FeOOH and γ -FeOOH. It is obvious that there exists a rather good the interrelation between simulating accelerated corrosion and atmospheric exposure corrosion. The corrosion process of steels in Shenyang atmosphere could be simulated by accelerated weathering tests of immersion - dry - wet combined cycles with the medium of 0.01 mol/L NaHSO_3 and 0.001 mol/L NaCl .

KEY WORDS: steels; atmospheric corrosion; accelerated corrosion test

大气腐蚀是材料在干湿(薄液膜)交替条件下发生的电化学腐蚀过程, 与日照时间、降雨量、空气的温度、湿度、污染物的种类与浓度、降尘量、干湿交替的频率等诸因素有关. 自然环境下的暴露实验是研究大气腐蚀最常用的试验方法, 它能真实反映所在地点的腐蚀状况, 以此计算出材料在该环境下的腐

蚀速率, 可为工程防腐设计提供合理可靠的设计依据. 但是, 由于大气暴露试验周期很长, 试验区域性强, 促使人们开展模拟加速腐蚀试验研究^[1~4], 以推测户外长期暴露试验的结果. 但到目前为止, 普遍认为加速试验不能简单地代替大气腐蚀暴露试验^[5~8]. 这使得加速腐蚀试验与暴露试验的相关性研究成为大气腐蚀研究领域的热点之一. 本研究通过4种钢在沈阳地区的大气暴露试验和实验室的干湿复合循环试验, 并结合腐蚀产物的表面分析, 探讨室内外腐蚀结果的相关性.

1 实验方法

试验使用的4种钢化学成分见表1. 试样的尺

收稿日期: 2003-01-20 初稿

基金项目: 国家重点基础研究发展规划专项基金资助项目 (G19990650); 社会公益研究专项资金项目 (2001DIA1007)

作者简介: 王振尧(1962-), 男, 副研究员, 主要从事材料自然环境腐蚀研究.

Tel: 024-23893544 E-mail: zhywang@imr.ac.cn

Table 1 Chemical composition of tested materials(mass%)

material	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N
20steel	0.23	0.009	0.013	0.47	0.22	0.02	<0.05	<0.05	0.03	0.0034
06CuP	0.071	0.006	0.061	0.67	0.2	0.02	<0.05	0.27	0.017	0.003
CortenA	0.09	0.005	0.081	0.35	0.3	0.48	0.27	0.28	0.037	0.0026
A3	0.037	0.008	0.015	0.26	<0.03	<0.02	<0.05	<0.05	<0.045	0.0021

Table 2 Parameters of immersion - wet - dry cycle test

state	temperature, °C	time, min
immersion	40	4
wet	40	4
dry	50	12

Table 3 Regression analysis of mass loss of steels and time for exposed test

material	regression equation	R ²
A3	$\Delta W = 98.605t^{0.3631}$	0.888
20	$\Delta W = 65.402t^{0.4421}$	0.831
06CuP	$\Delta W = 53.274t^{0.4702}$	0.813
Corten A	$\Delta W = 76.854t^{0.3115}$	0.802

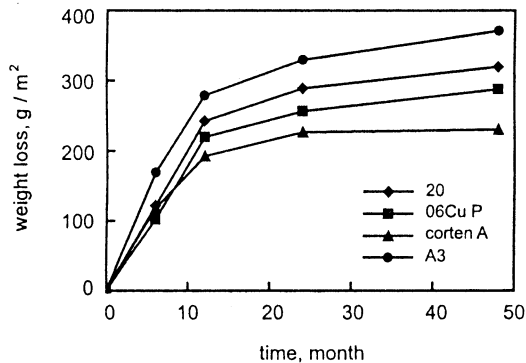


Fig. 1 Relationship between mass loss of specimens and exposure time

寸为 100 mm × 50 mm × (3~5) mm, 经铣床、磨床, 加工至光洁度 $\nabla 7$, 丙酮除油, 乙醇脱水, 放置干燥器 24 h 后, 用感量为 0.1 mg 分析天平称重. 除锈液采用 500 ml 盐酸 + 500 ml 蒸馏水 + 20 g 六次甲基四胺, 室温下将锈除净为止, 同时用未腐蚀的钢样校正除锈液对钢基体的腐蚀. 参照 ISO - 4542 标准在沈阳地区进行大气暴露试验, 试验期间 (1998.10 ~ 2002.10) 的环境参数见文献^[9]. 模拟加速试验采用 DW - UD - 3 型浸渍干湿复合循环实验装置, 试验

参数见表 2, 选择 0.01 mol/L NaHSO₃ + 0.001 mol/L NaCl 为浸渍溶液, 以此来模拟沈阳大气主要污染物溶解在液膜里形成的电解质溶液.

2 结果与讨论

2.1 大气暴露试验

4 种钢在沈阳地区腐蚀失重随时间变化关系见图 1. 试验第 1 年, 4 种钢的腐蚀失重都随时间快速增加, 锈层没有保护性; 1 至 4 年期间, 4 种钢的腐蚀失重随时间的递增速度都明显的下降, 表明锈层有阻滞作用, 低合金钢的耐蚀性都比碳钢好. 以 A3 钢 4 年腐蚀的相对耐蚀性为 1, 则 3 种低合金钢的相对耐蚀性分别为: 20 钢为 1.16, 06CuP 钢为 1.29, CortenA 钢为 1.61. 结果表明, 在沈阳污染大气条件下, 低合金钢显示一定的优越性, CortenA 钢的耐蚀性最好.

对 4 种钢平均腐蚀失重与时间关系采用 $\Delta W = Kt^n$ 回归分析^[2], 其中 ΔW 为腐蚀失重 (g/m^2), t 为时间 (month), K 和 n 为与环境 and 材料有关的常数, R 为相关系数. 结果 (表 3) 表明, 4 种钢的回归方程中的 n 值均小于 1, 表明腐蚀率随时间不断衰减, 钢表面形成的腐蚀产物具有保护性. CortenA 钢的 K 值仅低于 A3 钢的, 但其 n 值最小, 这说明该钢初期腐蚀较快, 但在较短时间内即形成保护性锈层, 其腐蚀率开始以较大的速度衰减.

2.2 加速腐蚀试验

4 种钢在加速试验条件下的腐蚀失重随时间变化关系见图 2. 表 4 为 4 种钢平均腐蚀失重与时间关系采用 $\Delta W = Kt^n$ 公式的回归分析. 结果表明 4 种钢的腐蚀产物有阻滞作用, 腐蚀速度都随时间而衰减, CortenA 钢的衰减最快, 表现出最好的耐蚀性. 尽管在试验时间内 CortenA 钢的腐蚀速度表现为高于 06CuP 钢的, 但从曲线发展规律看, 只要适当延长试验时间, CortenA 钢的腐蚀速度就会低于 06CuP 钢的, 与沈阳大气暴露试验的顺序相一致.

Table 4 Regression analysis of mass loss of steels and time for accelerated test

material	regression equation	R^2
A3	$\Delta W = 14.229t^{0.7944}$	0.9421
20	$\Delta W = 15.174t^{0.6872}$	0.9899
06CuP	$\Delta W = 8.529t^{0.7049}$	0.9871
Corten A	$\Delta W = 22.69t^{0.564}$	0.9127

2.3 腐蚀产物的分析

取 A3 和 Corten A 钢在沈阳大气暴露 4 年的腐蚀产物分别做 X 射线衍射(XRD)分析,结果表明两种钢的主要腐蚀产物都是 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_2O_3 和少量的含结晶水的 $FeSO_4$, 前者还含有一定量的 Fe_3O_4 . 再利用 Fourier 变换红外光谱(FTIR)对这两种钢表面的腐蚀产物进行分析,图谱见图 3, 表 5 是根据红外吸收峰位确定的腐蚀产物,与 XRD 分析结果较为一致,进一步证实腐蚀产物中存在铁的硫酸盐. 这表明 SO_2 污染参与了钢的大气腐蚀过程.

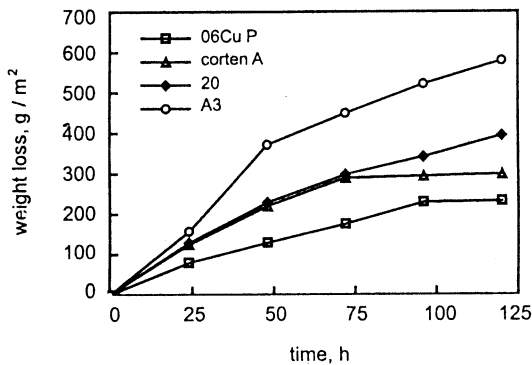


Fig. 2 Relationship between mass loss of specimens and accelerated time

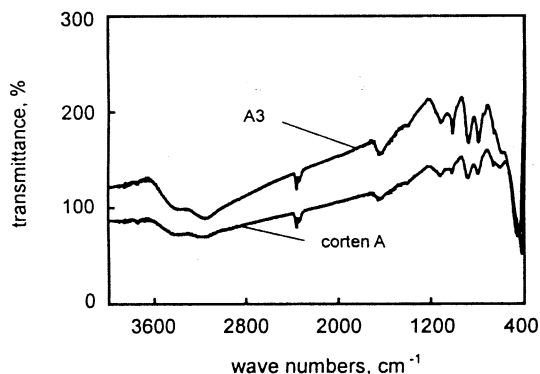


Fig. 3 IR absorption spectra of tested steels after exposure 4 years in Shenyang

Table 5 FTIR results for corrosion products formed on 4 years exposed specimens

material	experimental peak position, $1/cm$	corresponding compound	reference peak position, $1/cm$ [10-13]
A3	884.71, 798.08	α -FeOOH	900-880, 796
	1021.71, 457.68	γ -FeOOH	1020, 460
	457.68	γ - Fe_2O_3	460
	1653.73	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ and/or α -FeOOH $\cdot nH_2O$	1650
Corten A	885.01, 799.04	α -FeOOH	900-880, 796
	421.93	γ -FeOOH	425
	1125.87	δ -FeOOH	1124
	613.49	γ - Fe_2O_3 and/or $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	640, 620
	1653.67	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ and/or α -FeOOH $\cdot nH_2O$	1650

Table 6 Result of XRD analysis of rusted samples

material	γ -FeOOH, %	α -FeOOH, %	Fe_3O_4 , %	Fe_2O_3 , %
06CuP	53	23	/	23
CortenA	54	32	/	12
20	43	34	/	22
A3	21	17	45	16

取加速腐蚀 120 小时的腐蚀产物进行 XRD 分析,结果(表 6)表明 4 种材料的腐蚀产物几乎都是 α -FeOOH, γ -FeOOH, 部分 Fe_2O_3 , 其中 A3 钢的还有相对含量较高的 Fe_3O_4 . 主要腐蚀产物与大气暴露试验的结果一致.

大气腐蚀是发生在薄液膜下的电化学腐蚀. Evans^[2]曾提出一个模型:内锈层由 Fe_3O_4 及渗入缝隙的电解质溶液组成,外锈层由 FeOOH 及外部的电解质溶液组成. 内锈层与金属构成阳极区. 内外锈层界面构成阴极区. 内锈层的缝隙里的电解质溶液构成连接阴阳极的离子通道, Fe_3O_4 提供电子通道. 带锈的钢铁由于铁锈的电化学还原和化学氧化的自循环,导致其大气腐蚀速率比光洁钢要快许多. 目前看来,这个模型对某些钢不完全正确,如耐候钢的腐蚀速率在其表面的锈生成后会明显减小,带锈钢的进一步腐蚀明显与锈层有很大的关系. 钢大气腐蚀初期首先生成不稳定的 γ -FeOOH, 然后再经溶解、重新结晶等一系列步骤,转化为更稳定的腐蚀产物 α -FeOOH^[3]. α -FeOOH 的还原性最弱,在热力学上是很稳定的.

2.4 加速性分析

在加速试验和大气暴露试验过程中,四种钢的

Table 7 Relationship of times when the same mass loss was reached of samples by field and accelerated test respectively

material	equation
A3	$\ln t_{\text{外}} = 2.188 \ln t_{\text{内}} - 5.331$
20	$\ln t_{\text{外}} = 1.554 \ln t_{\text{内}} - 3.305$
06CuP	$\ln t_{\text{外}} = 1.499 \ln t_{\text{内}} - 3.896$
Corten A	$\ln t_{\text{外}} = 1.811 \ln t_{\text{内}} - 3.916$

腐蚀过程均遵循幂指数规律,由于是非线性方程,所以加速倍率(加速试验与暴露试验的腐蚀率的比)是随试验时间而变化的.也可以把由室内外试验得到相同腐蚀量所对应的时间比的倒数定义为加速倍率,由此可求得室内外试验得到相同腐蚀量所对应的时间关系,即:

$$\Delta W_{\text{外}} = \Delta W_{\text{内}}$$

$$K_{\text{外}} t_{\text{外}}^{n_{\text{外}}} = K_{\text{内}} t_{\text{内}}^{n_{\text{内}}}$$

其中 $t_{\text{外}}$ 和 $t_{\text{内}}$ 对应的时间分别为月和小时,两边取对数、移项,得:

$$\ln t_{\text{外}} = (n_{\text{内}} \ln t_{\text{内}} + \ln K_{\text{内}} - \ln K_{\text{外}}) / n_{\text{外}}$$

由表 3 和表 4 的数据对应代入上式,得到 4 种钢的室内与室外试验时间的关系,即线性双对数关系,结果见表 7,可以由实验室的试验时间推测户外暴露试验的对应时间.如 $t_{\text{内}} = 24$ 小时,对应的户外时间大约分别为:A3 钢 152 天、20 钢 154 天、06CuP 钢 71 天、Corten A 钢 189 天,这表明 4 种加速试验都具有显著的加速性.

3 结论

本模拟加速大气腐蚀试验的结果相对于沈阳地区的大气暴露试验结果满足:(1)具有显著的加速腐蚀性:几十倍至几百倍,加速倍率随时间而变化;(2)主要腐蚀产物与户外大气暴露的主要腐蚀产物一致:都是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$;(3)室内外的试验结果均较好地符合幂指数规律 $\Delta W = Kt^n$,而且 4 种钢的腐蚀轻重顺序室内外能保持一致;(4)重复试验证明具有很好的再现性.因此,采用 0.01 mol/L $\text{NaHSO}_3 + 0.001$ mol/L NaCl 介质为加速剂,通过干湿复合循环试验,可以模拟钢在沈阳大气环境中

的腐蚀,从试验室加速腐蚀试验结果近似推测户外长期暴露试验的结果,这具有一定的实际应用价值.

参考文献:

- [1] M Pourbaix, J. Van Muylder, A Pourbaix and J Kissel. An electrochemical wet and dry method for atmospheric corrosion testing, Atmospheric Corrosion [M]. W. H. Ailor, Ed, New York:Joha Wiley, 1982. 167.
- [2] A R Mendoza, F Corvo, Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals[J]. Corrosion science, 2000, 42 (7):1123.
- [3] T Biestek, Atmospheric corrosion testing of electrodeposited zinc and cadmium coatings, Atmospheric Corrosion [M]. W. H. Ailor, Ed, New York:Joha Wiley, 1982. 631.
- [4] A R Mendoza, F Corvo, Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel[J]. Corrosion science, 1999, 41(1):75.
- [5] B. Boelen, B. Schmitz, J. Defourmy, F. Blekkenhorst, A Literature Survey on the Development of Accelerate Laboratory Test Method for Atmospheric Corrosion of Precoated Steel Products [J]. Corros. Sci, 1993, 34(11):1923.
- [6] A. J. Glueckert, Correlating Accelerated Tests and Outdoor Exposure Tests for Exterior Coating Gloss[J]. Materials Performance, 1995, 34(9):32.
- [7] J. De Damborenea, Comparison of Accelerated and Atmospheric Exposure Tests for Corrosion of Aluminum Alloy[J]. Br. Corros. J., 1995, 30(4):292.
- [8] E. Johansson and J. Gullman, Corrosion Study of Carbon Steel and Zinc - Comparison Between Field Exposure and Accelerated Tests, ASTM STP 1239 Atmospheric Corrosion [M]. W. W. Kirk and H. H. Lawson, Eds., ASTM, Philadelphia, 1995, 240.
- [9] 王振尧, 于国才, 韩薇, 有色金属在沈阳地区的大气腐蚀规律[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2):367.
- [10] A Cox, S B Lyon, An Electrochemical Study of the Atmospheric Corrosion of Iron - II Cathodic and Anodic Processes on Un corroded and Pre-corroded Iron[J]. Corrosion Science, 1994, 35(7):1177.
- [11] I M Allam, J S Arlow, H Saricimen, Initial Stages of Atmospheric Corrosion of Steel in the Arabian Gulf[J]. Corrosion Science, 1991, 32(2):417.
- [12] A Richard, Infrared Spectra of Inorganic Compounds [M]. London, Academic Press, UK, 1971.
- [13] A Raman, B Kuban, B Razvan, The Application of Infrared Spectroscopy to the Study of Atmospheric rust Systems - I. Standard Spectra and Illustrative Applications to Identify Rust Phases in Natural Atmospheric Corrosion Products[J]. Corrosion Science, 1991, 32(7):1295.