

# Cu、Mn 的协同作用对低合金钢在模拟海洋大气环境中腐蚀的影响

刘国超,董俊华,韩恩厚,柯伟

中国科学院金属研究所 材料环境腐蚀试验研究中心,沈阳 110016

**摘要:**用增重法、扫描电镜、X 射线衍射、电子探针和 X 射线光电子能谱等手段研究了在模拟海洋大气干湿交替环境下 16Mn 钢和 Cu-Mn 耐候钢的腐蚀行为及 Cu、Mn 共添加对低合金钢腐蚀行为的影响。结果表明:Cu-Mn 耐候钢的腐蚀速率低于 16Mn 钢,其锈层更致密;两种钢的铁锈均由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  和大量无定形相组成;添加 Cu 使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含量增加,添加 Mn 使  $\gamma\text{-FeOOH}$  含量减少;Cu 在 Cu-Mn 耐候钢锈层中以  $\text{CuFeO}_2$  存在;Mn 在两种钢锈蚀初期以 MnO 存在,后期为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。Cu、Mn 的协同作用使 Cu-Mn 耐候钢抗大气腐蚀性能优于 16Mn 钢。

**关键词:**干湿交替;海洋大气环境;耐候钢;协同作用

**中图分类号:**TG172.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2008)04-0235-04

## INFLUENCE OF Cu AND Mn ON CORROSION BEHAVIOR OF LOW ALLOY STEEL IN A SIMULATED COASTAL ENVIRONMENT

LIU Guo-chao, DONG Jun-hua, HAN En-hou, KE Wei

Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

**Abstract:** Corrosion rates of 16Mn steel and Cu-Mn weathering steel in a simulated coastal environment are measured by wet/dry cyclic test. The rust layer was observed and analyzed by SEM, XRD and XPS. The experimental results show that the corrosion rate of Cu-Mn weathering steel was lower than that of 16Mn steel, due to the formation of a denser rust layer. The rusts on the two steels were consisted of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  and amorphous. The amount of  $\alpha\text{-FeOOH}$  and  $\beta\text{-FeOOH}$  in the rust of 16Mn was larger than in that of Cu-Mn steel. The addition of Cu increased the amount of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , while the addition of Mn decreased the amount of  $\gamma\text{-FeOOH}$  in the rusts. XPS results show that, Cu existed in the form of  $\text{CuFeO}_2$ ; Mn existed as MnO in the initial stage, and then transferred to  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  after the rust layer stabilized. The synergetic effect of Cu and Mn improved the corrosion resistance of Cu-Mn steel.

**Keywords:** wet/dry cyclic; weathering steel; XRD; EPMA; XPS

近年来,腐蚀产物和合金元素的作用成为耐候钢研究的热点<sup>[1,2]</sup>。然而,传统的耐候钢所含的合金元素一般是价格比较昂贵的元素,如 Ni 和 Ti 等,使其应用受到很大的限制。董俊华、陈新华等人<sup>[3]</sup>通过大量研究发现 Cu、Mn 复合添加到普通低碳钢中可以显著提高钢在含  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子环境中的耐蚀性,呈明显的协同作用;据此开发出并成功应用于工业的一种新型 Cu-Mn 经济耐候钢。本文在上述研究基础上,研究 16Mn 钢和 Cu-Mn 耐候钢在模拟海洋大气环境下生成的锈层,及 Cu、Mn 对低合金钢在模拟海洋大气环境下的协同作用影响。

## 1 实验方法

实验材料为 16Mn 钢和 Cu-Mn 耐候钢,其化学成分如表 1 所示。样品尺寸为 20 mm × 20 mm × 5 mm。样品经由环氧树脂封样后,采用砂纸打磨到 800# 后用丙酮超声波清洗,再用酒精冲洗、吹干,在干燥器中放置 48 h 后置于干湿交替箱中进行实验。

干湿交替实验用 0.3 mass% NaCl 溶液、在用 ESPEC 公

**Table 1 Compositions of 16Mn steel and Cu-Mn weathering steel (mass%)**

| steel                  | C    | Si   | Mn   | S     | P     | Cu   | Fe      |
|------------------------|------|------|------|-------|-------|------|---------|
| 16 Mn steel            | 0.18 | 0.31 | 1.43 | 0.024 | 0.021 | 0.05 | balance |
| Cu-Mn weathering steel | 0.17 | 0.70 | 1.50 | 0.012 | 0.019 | 0.29 | balance |

收稿日期:2007-03-19 初稿;2007-05-22 修改稿

基金项目:国家重大基础研究发展规划(973)(2004CB619101)和国家自然科学基金重大项目(50499336)资助

作者简介:刘国超(1982-),男,硕士,研究方向为低合金钢的腐蚀。  
Tel:024-23891903 E-mail:geliu@im.ac.cn

司生产的 PR-2KP 恒温恒湿箱中进行. 步骤: 1) 在样品上滴加溶液(按  $40 \mu\text{l}/\text{cm}^2$  计算); 2) 在干湿交替箱中保持 12 h, 温度恒定在  $30^\circ\text{C}$ , 湿度(RH)恒定在 60%; 3) 用蒸馏水冲洗样品表面, 防止样品表面积累 NaCl; 4) 吹干样品; 5) 重复上述步骤.

每完成一个 12 h 的干湿交替周期的实验, 对样品连同环氧树脂一起称重(精度为  $0.0001 \text{ g}$ ), 得到腐蚀增重与干湿交替周期之间的关系.

将干湿交替 40 周期以后的样品锯开, 再用环氧树脂封装并制成金相磨片, 在扫描电镜下观察腐蚀截面形貌. 为了研究 Cu-Mn 耐候钢合金元素与铁锈相组成之间的关系, 刮下腐蚀样品表面上的铁锈, 研磨后以  $\text{CaF}_2$  为固体溶剂进行稀释, 采用内标法, 对铁锈粉末用 X 射线衍射法(XRD)进行定量分析. 采用 Rigaku-D/max 2000 衍射仪, Cu 靶, 功率为  $50 \text{ kV} \times 250 \text{ mA}$ , 扫描速度为  $2 \text{ 度}/\text{min}$ . 内标法所用的  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均为分析纯级,  $\beta\text{-FeOOH}$  经水热合成制备<sup>[4]</sup>. 锈层中未定型相的含量计为 100% 减去所测晶相的百分数的代数和用电子探针(EPMA)研究了 Cu、Mn 在基体和锈层中沿深度的分布.

用 Thermo VG 公司生产的 ESCALAB 250 系统对样品表面刮下的铁锈进行 X 射线光电子能谱分析. 单色的  $\text{Al K}\alpha$  衍射源(束斑直径为  $500 \text{ m}$ , 光电子能为  $1486.6 \text{ eV}$ ), 阴阳极溅射. 采用  $\text{C}1\text{s}$  峰(电子结合能  $284.6 \text{ eV}$ ) 标定 XPS 能谱的值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀增重曲线与腐蚀形貌观察

由图 1 样品腐蚀增重与干湿交替周期之间的关系可见, 16Mn 钢的腐蚀速率明显大于 Cu-Mn 耐候钢, 说明 Cu、Mn 复合添加对提高钢抗大气腐蚀的能力效果显著.

图 2 是样品经 40 周期干湿交替后的腐蚀截面形貌. 可以看出, 16Mn 钢外锈层比较厚, 非常疏松; 内锈层中有较多裂纹, 有的还贯通到外锈层中. Cu-Mn 钢的外锈层较薄; 内锈层非常致密, 几乎没有裂纹与孔洞.

由于 Cu-Mn 耐候钢锈层比 16Mn 钢更加致密, 对基体有更好的保护作用, 有效地阻止了腐蚀离子(氯离子)向基体的渗透, 起到所谓的物理阻挡效果<sup>[5]</sup>, 降低了钢的腐蚀速率, 因此 Cu-Mn 耐候钢在模拟海洋大气环境中表现出良好的抗大气腐蚀性能. 以上实验结果与腐蚀增重曲线有着良好的对应关系.

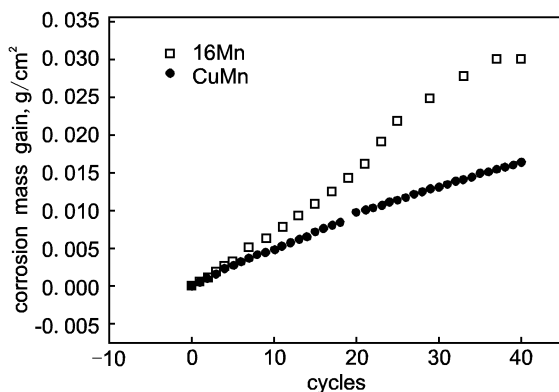


Fig. 1 Weight gain as a function of wet/dry cycles

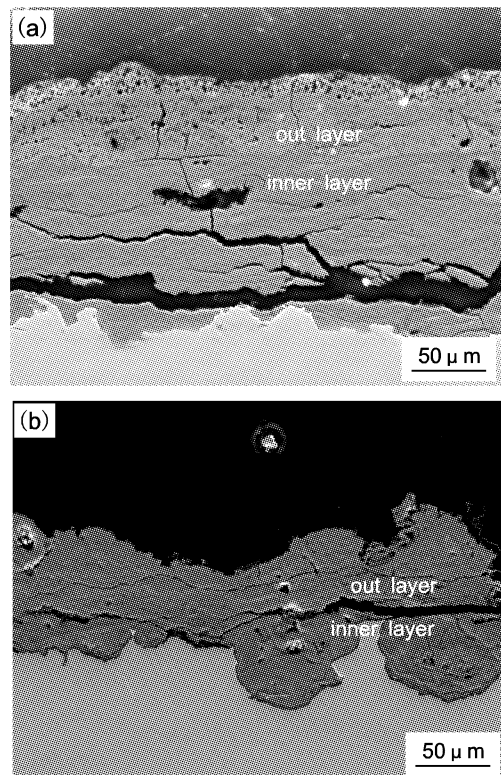


Fig. 2 Cross-section of rusts on 16Mn steel(a) and Cu-Mn weathering steel(b)

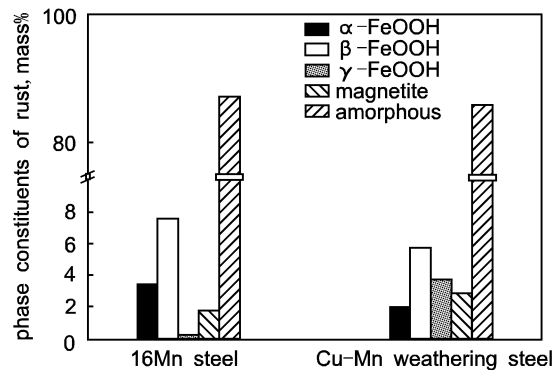


Fig. 3 Mass fraction of phase-constituents of rusts on 16Mn steel and Cu-Mn weathering steel

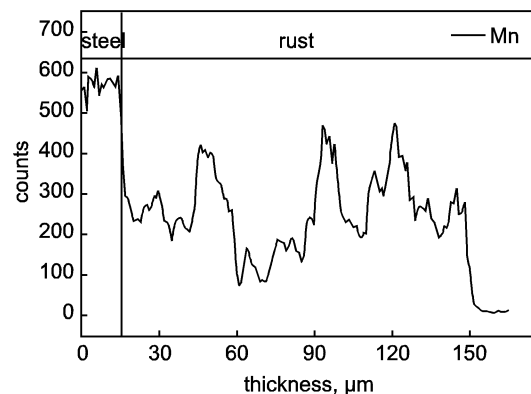


Fig. 4 Mn line profile across rust layer/substrate for 16Mn steel after 40 cycles

2.2 XRD 定量分析

图3为16Mn钢和Cu-Mn耐候钢在0.3 mass% NaCl 介质中干湿交替试验40周期后的铁锈相组成.可以看出,两种钢的铁锈均由Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH 和大量的无定形相(含量占80%以上)组成.16Mn钢锈层中α-FeOOH和β-FeOOH质量百分含量比Cu-Mn钢中多,而γ-FeOOH和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的质量百分含量比Cu-Mn钢中少.结果说明,16Mn钢锈层中较多的β-FeOOH对钢的腐蚀可能有加速作用,而γ-FeOOH和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的含量低则意味着锈层中的保护性成份减少<sup>[6]</sup>.Cu-Mn耐候钢锈层对腐蚀的抑制作用则是因为锈层中含有较少的β-FeOOH和较多的γ-FeOOH和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

β-FeOOH的生成是由于干湿交替所用的氯化钠溶液导致的.低合金钢在含氯离子环境下腐蚀时,初期生成不稳定的β-FeOOH,然后逐步转化为亚稳定的γ-FeOOH或在干燥

过程中转化成稳定的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,长时间后最终转变成稳定的α-FeOOH.合金元素的添加导致了各相相对含量的变化:Cu导致Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>增加,Mn使γ-FeOOH减少.

2.3 EPMA 元素成分深度分析

图4和图5为16Mn钢、Cu-Mn耐候钢干湿交替40周期后锈层中合金元素沿深度分布图.可以看出,对16Mn钢和Cu-Mn耐候钢来说,锈层由内至外,合金元素的含量均逐渐减少,其在锈层中的含量明显低于基体中的含量.Cu、Mn在内锈层中的局部区域有富集,通过成像观察发现富集区域恰为裂纹或孔洞位置,这说明在腐蚀过程中,Cu、Mn溶解到内锈层中并在裂纹与孔洞处富集,填充裂纹与孔洞,从而在一定程度上改善锈层的致密性,这一点与SEM结果有着良好的对应关系.

2.4 XPS 分析

采用X射线光电子能谱分析了两种钢在干湿交替试验

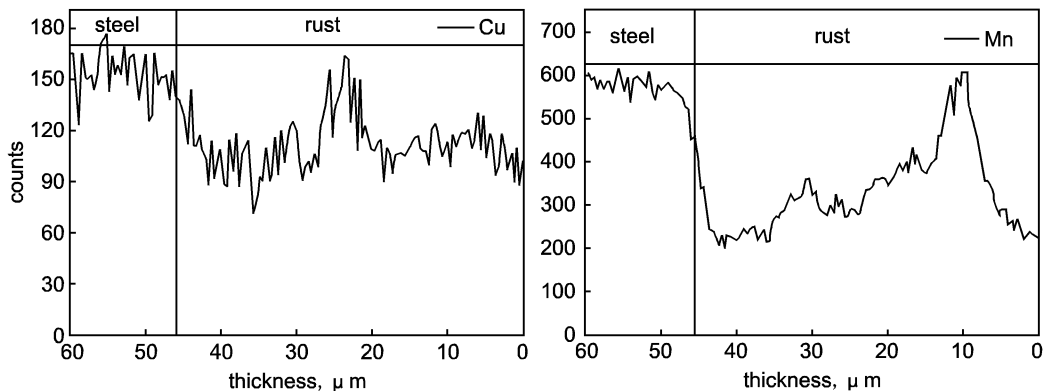


Fig. 5 Profiles of Cu and Mn across rust layer/substrate for Cu-Mn steel after 40 cycles

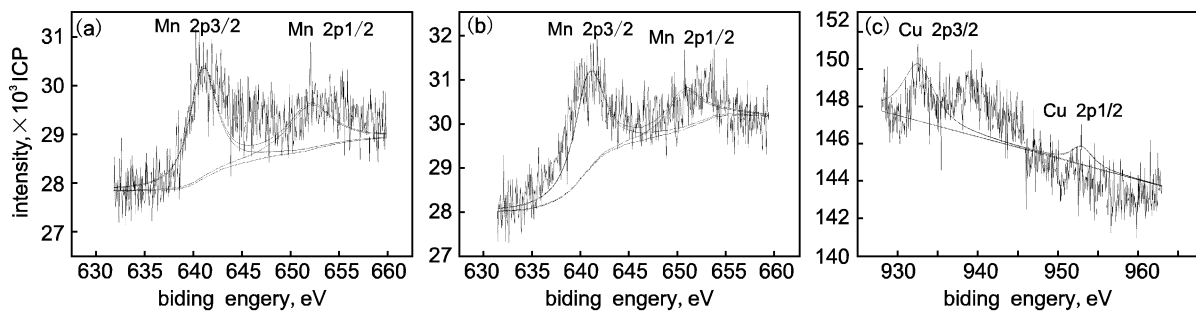


Fig. 6 XPS spectra of rusts of steels after one cycle(a) Mn2p3/2 for 16Mn steel(b) Mn2p3/2 for Cu-Mn steel(c) Cu2p3/2 for Cu-Mn steel

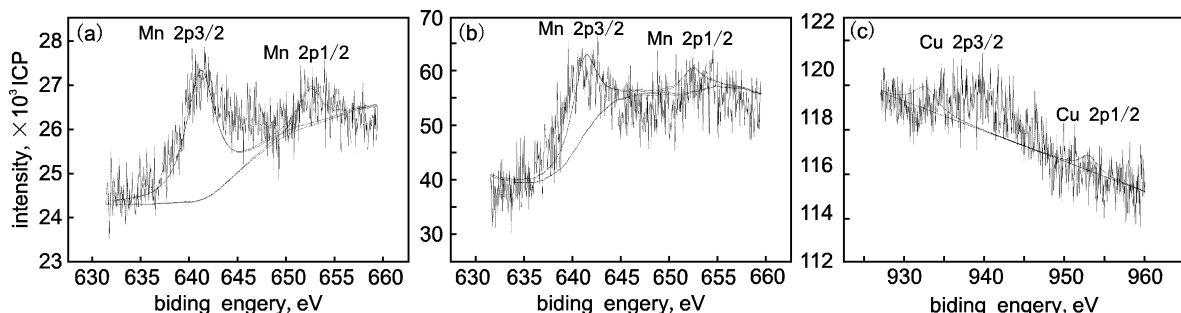


Fig. 7 XPS spectra of rusts of steels after three cycles(a) Mn2p3/2 for 16Mn steel(b) Mn2p3/2 for Cu-Mn steel(c) Cu2p3/2 for Cu-Mn steel

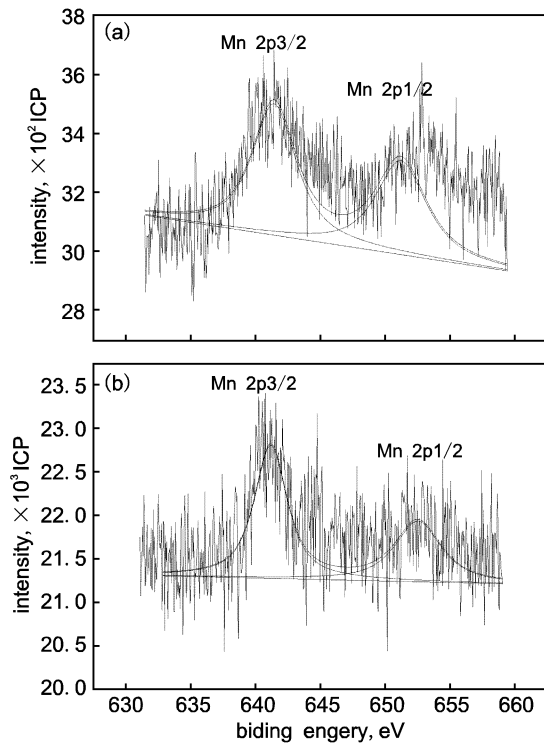


Fig. 8 XPS spectra of rusts of steels after 40 cycles  
(a) Mn 2p<sub>3/2</sub> for 16Mn steel, (b) Mn 2p<sub>3/2</sub> for Mn-Cu steel

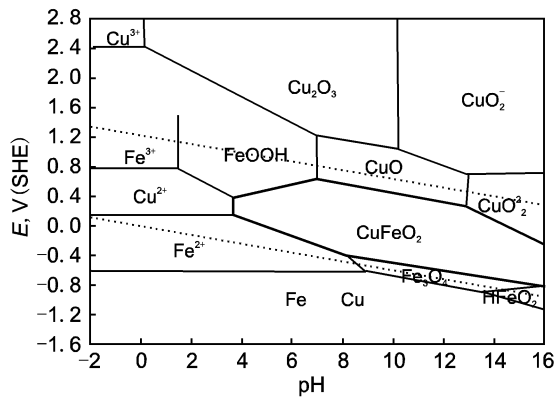


Fig. 9 Pourbaix diagram for Fe-Cu-H<sub>2</sub>O system (298K, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 101325Pa, aFe<sup>2+</sup> = aFe<sup>3+</sup> = 10<sup>-6</sup>)

1 周期、3 周期和 40 周期后生成的锈层中合金元素的化学状态, XPS 谱分别如图 6、图 7 和图 8 所示. 结果显示, 干湿交替 1 周期后, 16Mn 钢和 Cu-Mn 耐候钢锈层中的 Mn2p<sub>3/2</sub> 结合能都均 640. 8 eV, 可能的化合物形式为 MnO; Cu-Mn 耐候钢锈层中 Cu2p<sub>3/2</sub> 结合能为 932. 6eV, 以 CuFeO<sub>2</sub> 形式存在.

干湿交替 3 周期后, 16Mn 钢和 Cu-Mn 耐候钢锈层中 Mn2p<sub>3/2</sub> 结合能均为 641. 2 eV, 说明 Mn 在两种钢的锈层中均以 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形式存在, 化学状态发生变化; Cu-Mn 耐候钢锈层中 Cu2p<sub>3/2</sub> 结合能为 932. 6 eV, 仍以 CuFeO<sub>2</sub> 形式存在.

干湿交替 40 周期以后, 没能检测到 Cu 元素; 无论是在 16Mn 钢锈层中还是在 Cu-Mn 钢锈层中, Mn2p<sub>3/2</sub> 结合能均为 641. 2 eV, 以 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的化合物形式存在.

为了弄清 CuFeO<sub>2</sub> 的生成环境, 根据热力学定律及能斯特方程, 绘制了 Fe-Cu-H<sub>2</sub>O 系的电位—pH 图, 如图 9 所示 (计算所需热力学数据来源于文献<sup>[7,8]</sup>). 由图可知, 在 pH 值为 6 ~ 8 附近的区域, 钢相对于标准氢电极的电位值在 -0. 37 ~ 0. 55 的范围内, Cu 均是以具有尖晶石结构的 CuFeO<sub>2</sub> 的形式存在, 这进一步验证了 XPS 结果的正确性.

Cu-Mn 耐候钢之所以比 16Mn 钢具有更好的抗大气腐蚀性能, 是由于 Cu、Mn 复合添加产生的协同效应. 前人研究 Cu 单独添加对钢铁抗大气腐蚀性能的作用有<sup>[9,10]</sup>: 1) 推迟锈的生长, 抑制氧气的进入; 2) 加速钢的均匀溶解和初始锈层的生成; 3) 降低电导性; 4) 抑制锈的结晶, 促使无裂纹锈的生成. 在本实验中, Cu 在 Cu-Mn 耐候钢锈层内部以 CuFeO<sub>2</sub> 形式存在; Mn 在两种钢锈蚀初期的存在形式是 MnO, 后期为 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 这些氧化物可能填充裂纹与孔洞处, 使得锈层更加致密, 从而阻止氯离子向基体的渗透, 提高钢铁的腐蚀性能. Cu、Mn 在锈层内部协同作用, 使得 Cu-Mn 耐候钢比 16Mn 钢具有更优良的抗大气腐蚀性能.

### 3 结论

1. 在使用 0. 3 mass% NaCl 介质模拟的干湿交替环境中, Cu-Mn 耐候钢的腐蚀速率低于 16Mn, 锈层更加致密.
2. 16Mn 钢和 Cu-Mn 耐候钢的铁锈均由 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH 和大量的无定形相组成.
3. Cu 在 Cu-Mn 耐候钢锈层中以 CuFeO<sub>2</sub> 形式存在; Mn 在两种钢锈层中的存在形式初期是 MnO, 而后期为 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Cu、Mn 在锈层中协同作用, 使得 Cu-Mn 耐候钢比 16Mn 钢具有更优良的抗大气腐蚀性能.

### 参考文献:

- [ 1 ] Misawa T, Asami K, Hashimoto K, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel[J]. Corrosion Science, 1974, 14: 279.
- [ 2 ] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century[J]. Corrosion Science, 1994, 36: 283.
- [ 3 ] Dong J H, Chen X H, Han E H, et al. The synergistic inhibition to atmospheric corrosion in Mn-Cu alloying steel[ R]. Second International Conference on Advanced Structural Steels (IC-ASS), Shanghai: Chinese Society for Metals, 2004. 332.
- [ 4 ] Music S, Gotic M, Ljubecic N. Influence of sodium polyanethol sulphate on the morphology of β-FeOOH particles obtained from the hydrolysis of a FeCl<sub>3</sub> solution[J]. Materials Letters, 1995, 25(10): 69.
- [ 5 ] 刘国超, 董俊华, 韩恩厚, 等. 耐候钢锈层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术. 2006, 18(4): 268.
- [ 6 ] J H Dong, X H Chen, E H Han, et al. Synergistic effect of copper and manganese on resistant to atmospheric corrosion for low alloy steel[J]. Iron & Steel, 2005, 40: 127.
- [ 7 ] Donald D Wagman, William H Evans, Vivian B Parker, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties [ J ]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1982, 11 (2): 154.
- [ 8 ] Kubachewskili O, Alock C B, Spencer PJ. Materials Thermochemistry, 6<sup>th</sup> ed. [ M ]. Berlin: Pergamon Press, 1993.
- [ 9 ] Misawa T, Asami K, Hashimoto K, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel[J]. Corrosion Science, 1974, 14: 279.
- [ 10 ] Tahara A, Shinohara T. Influence of the alloy element on corrosion morphology of the low alloy steels exposed to the atmospheric environments[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 2589.