

低合金钢耐大气腐蚀规律研究

韩 薇,汪 俊,王振尧,于国才,李洪锡

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:为快速评价和研究低合金钢在以二氧化硫为主工业污染环境中的耐蚀性,采用干湿复合循环实验、X 射线衍射和扫描电镜等方法研究了 5 种钢在试验环境中的腐蚀规律及腐蚀产物特征。结果显示出 5 种材料的耐蚀性降低的顺序为 06CuP, CortenA, 09CuP, 20Steel, A3。没有添加合金元素的 A3 钢的腐蚀速率是最耐蚀的 06CuP 的 2.49 倍;腐蚀失重随时间均遵从指数衰减规律: $Y = Y_0 + Ae^{-t/B}$ 。数据拟合计算的指前因子 $-A/B$ 顺序与 5 种材料的耐蚀顺序一致。

关键词:碳钢;低合金钢;气腐蚀

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)06-0315-05

ATMOSPHERIC CORROSION OF FIVE LOW ALLOY STEELS

HAN Wei, WANG Jun, WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, LI Hong-xi

State Key Laboratory of Corrosion and Protection,

Institute of Metal Reserch, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

ABSTRACT: For rapidly evaluating corrosion resistance to atmospheres containing SO₂ as the main pollutants of low alloy steels, five selected steels were tested by means of an immersion-wet-dry cycle test method, then the electrochemical corrosion feature of the rusted steels after corrosion test was studied by XRD and SEM etc. The results showed that a decrement order of the corrosion resistance of the 5 steels is as follow: 06CuP, CortenA, 09CuP, 20Steel, A3. The corrosion rate of A3 steel was 2.49 times higher than 06CuP which was the most corrosion resistant among the 5 steels. The weigh loss of the 5 steels all followed exponential decay function: $Y = Y_0 + Ae^{-t/B}$. The sequence of the factor $-A/B$ of the 5 steels obtained by fitting calculation was insistent with that of corrosion resistance.

KEY WORDS: mild steel; low alloy steel; atmospheric corrosion

碳钢是普遍使用的一种金属材料。但因暴露于大气中使用的钢的耐蚀性很差,通常采取在钢表面涂刷耐蚀涂料来减缓腐蚀。这种方法所耗资金是巨大的,因为日照和降雨等环境因素使涂料定期老化,需要重新涂刷。为此人们研究了更经济的方法——在钢中加入合金元素(如 Cu、Cr、Ni、P 和 Si 等^[1])以提高钢的耐蚀性和延长钢的使用寿命。研究发现耐候钢的锈层成分与普通碳钢基本相同,即主要由 $-FeOOH$, $-Fe_2O_3$ 和 Fe_3O_4 构成^[2],合金元素虽不能改变钢表面锈层的成分但可以改变锈层的结构,使锈层变得致密。但随各地区降水量、湿度、温度

和污染程度等环境因素不同,钢的耐蚀性也不同。为快速评价和研究耐候钢等低合金钢的耐蚀性,常采用室内加速试验方法。本文利用干湿交替实验方法来模拟沈阳工业大气污染环境对含不同合金元素的钢铁的腐蚀。比较和评价了普通碳钢与耐候钢的锈层及耐蚀性的差别。

1 实验方法

实验材料为 3 种耐候钢(06CuP, CortenA, 09CuP)和 2 种碳钢(20[#]钢, A3 钢),其成分如表 1。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。浸渍溶液的组成:0.01 mol/L NaHSO₃ + 0.001 mol/L NaCl,以此来模拟沈阳工业大气主要污染物(主要成分是 SO₂ 与少量 Cl⁻)溶解在液膜里形成的电解质溶液。试样尺寸为 50 mm ×

Table 1 Chemical composition of tested steels(mass %)

No.	brand	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N
1	20steel	0.17	0.011	0.016	0.036	0.07	0.02	<0.05	<0.05	0.03	0.0031
2	09CuP	0.02	<0.005	0.099	0.39	0.29	0.02	<0.05	0.29	0.034	0.0025
3	06CuP	0.071	0.006	0.061	0.67	0.2	0.02	<0.05	0.27	0.017	0.003
4	cortentA	0.09	0.005	0.081	0.35	0.3	0.48	0.27	0.28	0.037	0.0026
5	A3	0.08	0.019	0.023	0.4	0.18	<0.02	<0.05	<0.05	<0.015	0.0031

Table 2 Parameters of immersion - wet - dry cycle test

state	temperature ,	time ,min
imerision	40	4
wet	40	4
dry	50	12

Table 3 Parameters of fitting

	Y_0	A	B	R	$- A/B$
06CuP	327.95	- 327.59	90.6	0.9897	36.2
cortenA	310.52	- 438.19	88.2	0.9929	4.97
09CuP	462.09	- 498.7	87.34	0.9991	5.71
20steel	665.21	- 754.26	66.4	0.9976	11.36
A3	622.58	- 785.76	44.83	0.9963	17.53

Table 4 XRD results of rusted steels

material	- FeOOH, %	- FeOOH, %	Fe ₃ O ₄ , %	Fe ₂ O ₃ , %
06CuP	53	23	/	23
cortenA	54	32	/	12
09CuP	36	30	18	14
20steel	43	34	/	22
A3steel	21	17	45	16

50 mm × 1.5 mm,用砂纸磨至 800 号,用无水乙醇脱水,丙酮除油. 试验进行 5 天,每天取一次样,每种材料取 1 组(每组平行试样为 3 块),在扫描电镜(SEM/EDX)下观测腐蚀形貌,利用 X-Ray 粉末衍射测定腐蚀产物的组成.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀规律

图 1 为腐蚀失重随时间的变化曲线(数据点为实测值,线为拟合曲线). 由此干湿交替试验结果可见,此种加速腐蚀试验方法能明显区分钢的耐蚀性; 5 种材料的耐蚀性减弱顺序为: 06CuP, cortenA, 09CuP, 20steel, A3; 含有合金元素的 06CuP 最耐蚀,

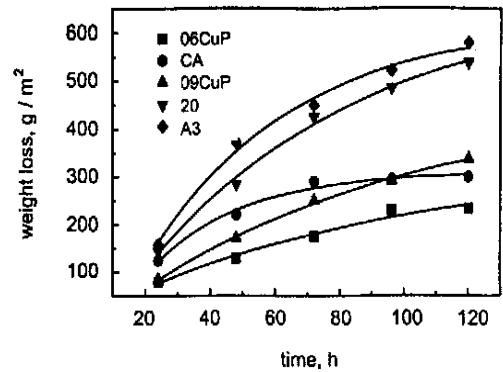


Fig.1 Weight loss of tested steels vs time(dot : test data ,line : fitting curves)

未加合金元素的 A3 钢的腐蚀速率是 06CuP 的 2.49 倍. 说明合金元素的合理添加能显著减慢钢的大气腐蚀.

从图 1 可以看到,在腐蚀的初期,失重快速增加,到后期失重的增加变慢,开始向一个极限值趋近. 对失重数据进行拟合,发现采用公式

$$Y = Y_0 + A e^{-t/B} \quad (1)$$

的结果最好, Y 是腐蚀失重, t 是时间(h), A 和 B 为常数. 由图 1 不难看出数据点与拟合曲线吻合很好. 表 3(拟合后的各参数值)中的 R 均接近于 1,说明本试验 5 种材料的腐蚀规律均符合(1)式表示的指数衰减规律. 含有合金元素钢的大气腐蚀规律与普通碳钢相同. 对 Y 求导数,得到腐蚀速率

$$v = \frac{dY}{dt} = -\frac{A}{B} e^{-t/B} \quad (2)$$

由式(2)有: 腐蚀速率不受 Y_0 的影响,而受指数前因子 $-A/B$ 的值影响很大. 该值越小,相应腐蚀速率越小. 从表 3 的 $-A/B$ 一栏中可以看到其顺序与 5 种材料的耐蚀顺序一致. 06CuP 的腐蚀失重 5 天内变化幅度最小,这表明从腐蚀一开始,06CuP 就生成了保护性良好的腐蚀产物层. 09CuP 的腐蚀失重变化趋势与 06CuP 相似,只是对应的腐蚀速率比 06CuP 大. cortenA 在初期腐蚀速率高于 09CuP,但

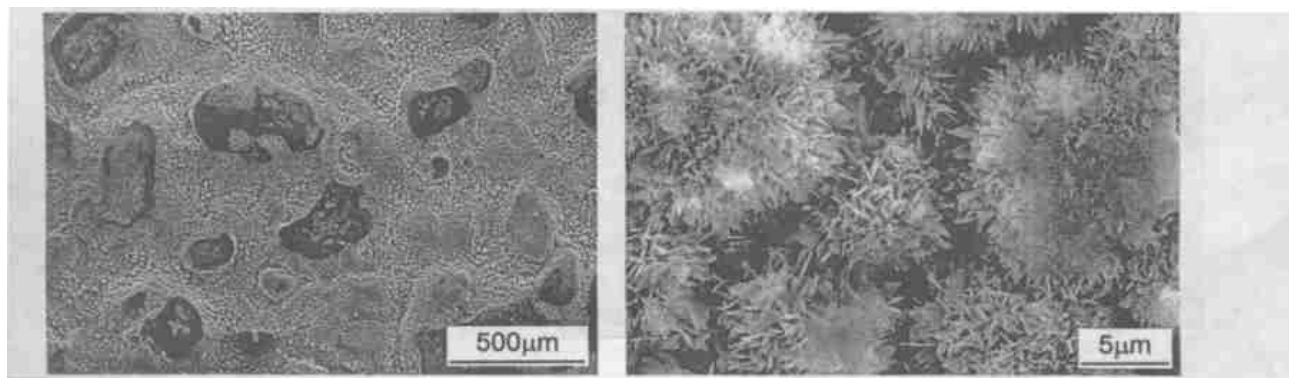


Fig. 2 Surface morphologies of 06CuP after corrosion for 120 h

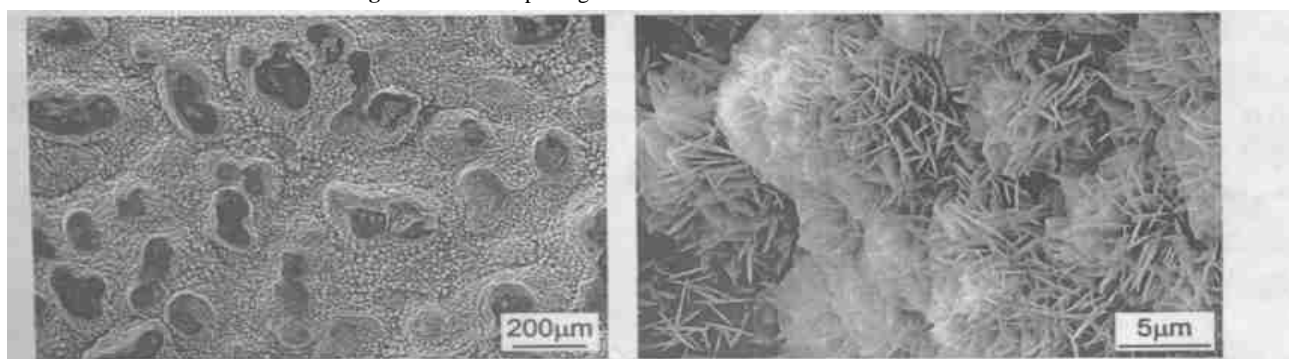


Fig. 3 Surface morphologies of cortenA after corrosion for 120 h

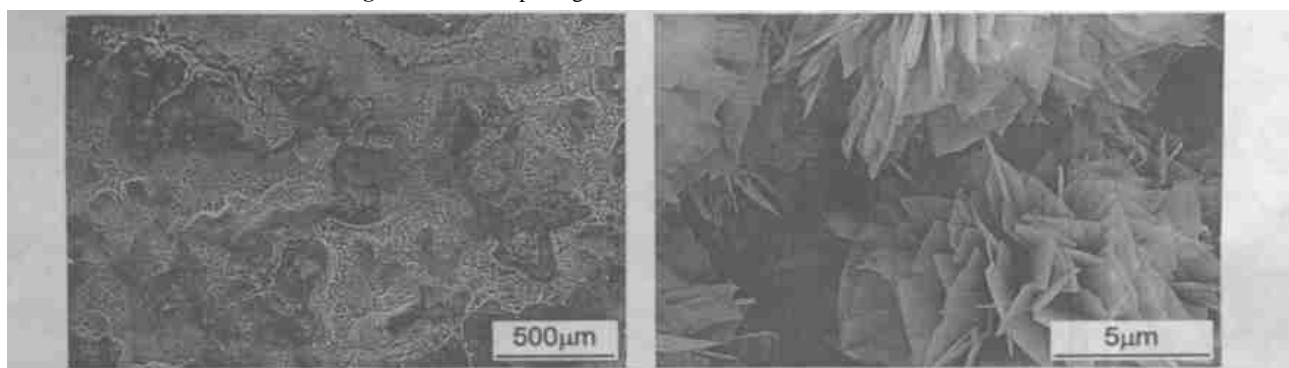


Fig. 4 Surface morphologies of 09CuP after corrosion for 120 h

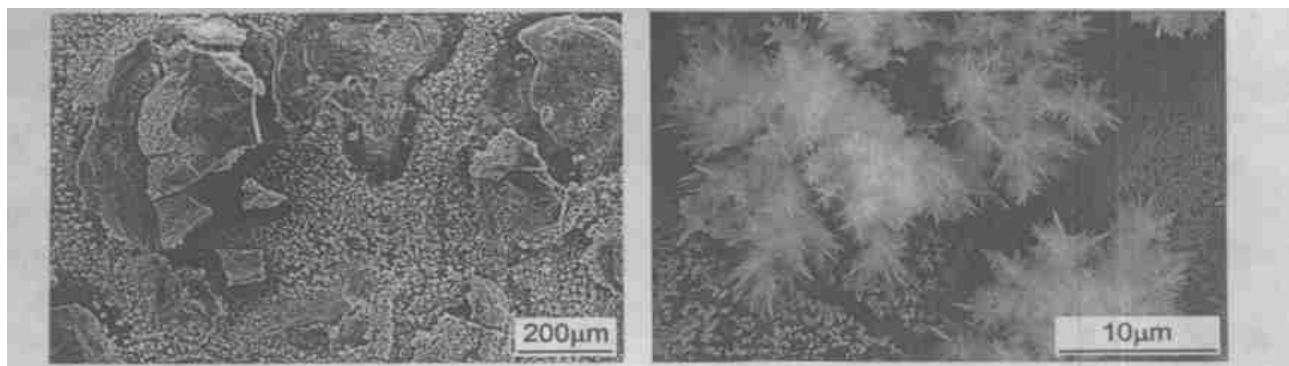


Fig. 5 Surface morphologies of 20steel after corrosion for 120 h

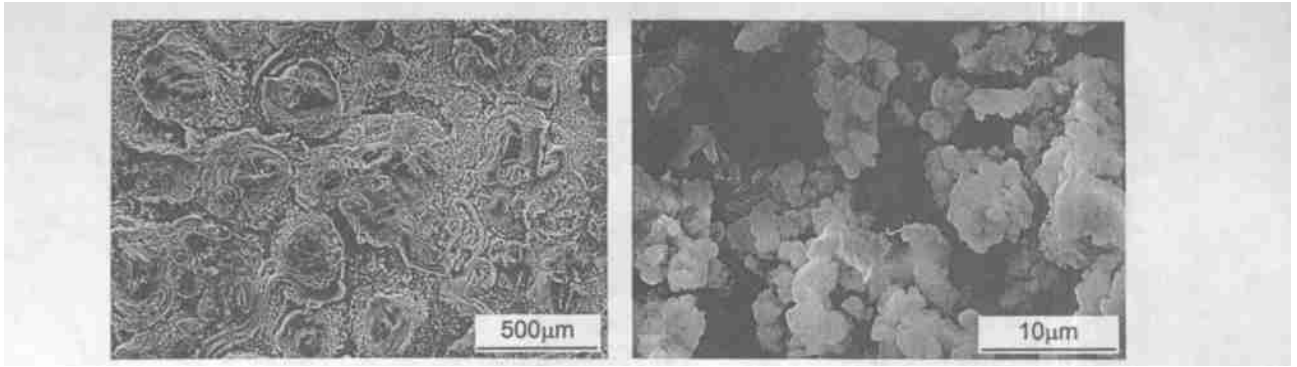


Fig. 6 Surface morphologies of A3 after corrosion for 120 h

4 天后腐蚀速率就下降到小于 09CuP, 表明保护性的锈层逐渐形成. 肉眼观测, 含有合金元素的 06CuP、09CuP 和 cortenA 的锈层呈红褐色, 而且明显比其余 2 种钢致密, 锈层几乎没有剥落. 图 2 至图 6 是 5 种材料的腐蚀试验 5 天后的腐蚀形貌扫描电镜照片. 每组照片前者为低倍, 后者为高倍. 扫描电镜照片也可证实 06CuP、09CuP 和 cortenA 的锈层比较均匀和致密, 裂纹少而细小.

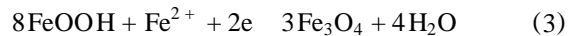
2.2 腐蚀产物分析

X 射线衍射图谱的分析结果(表 4)表明 5 种材料的腐蚀产物几乎都是 α -FeOOH、 β -FeOOH、部分 Fe_3O_4 、少量其他 Fe 的氧化物等. 腐蚀产物以 α -FeOOH 和 β -FeOOH 为主. 其中以 α -FeOOH 的含量居多. 与大气暴露试验的结果一致. 在腐蚀初期首先生成不稳定的 β -FeOOH, 然后再转化为更稳定的腐蚀产物^[3]. β -FeOOH 转化为 α -FeOOH. α -FeOOH 的还原性最弱, 并且 α -FeOOH 在热力学上是很稳定的^[4].

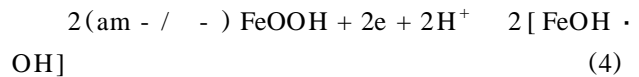
大气腐蚀是发生在薄液膜下的电化学腐蚀. 在这种情况下, 腐蚀微电池的电阻明显变大, 腐蚀微电池的作用范围变小. 因此, 大气腐蚀形态较海水或土壤腐蚀均匀, 阳极区的金属离子与阴极区的阴离子就在金属表面生成二次产物, 覆盖在表面, 成为具有一定保护性的腐蚀产物层. 锈层一般认为由两层组成, 外层是容易剥落的疏松的附着层, 内层则附着比较牢固、致密. 具有保护性的锈层则指这层内锈层.

Evans^[5]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. 在内锈层与金属界面发生金属的腐蚀, 即发生: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ 的阴极反应. 随后在溶液里发生

一系列转变, Fe^{2+} 水合, 再水解为 $[\text{FeOH}]^+$, 之后被氧化为 β -FeOOH. 阴极反应在内外锈层的界面:

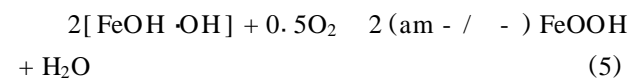


近年来对锈的电化学还原的深入研究, 认为 Evans 的模型大致合理, 但该模型中的 FeOOH 的结构是无定型的 α -FeOOH 或 β -FeOOH, 电化学还原反应^[5]应是:



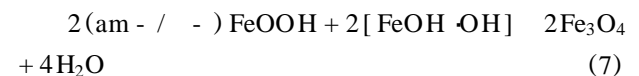
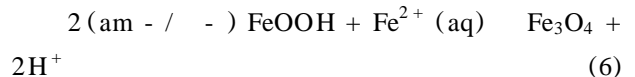
而随后的化学氧化不是 Fe_3O_4 的氧化. 而随条件的不同, 有如下不同的反应:

(1) 在锈层外部, 由于 O_2 较充足, 发生



形成 α -FeOOH 或 β -FeOOH 的电化学还原—化学氧化自循环过程.

(2) 在钢铁—水膜界面上, 与电化学还原反应的同时, 只发生下列并联或串联的化学反应



腐蚀加速, 但不象水膜表层那样发生锈的自循环腐蚀. 内锈层不是单一的 Fe_3O_4 , 而是 Fe_3O_4 与 β -FeOOH 的混合物. 氧还原的电子转换在锈/电解质溶液(水膜), 金属的腐蚀电子转换在内锈层缝隙里的电解质/基体. 从 XRD 结果可以看到 A3 钢的腐蚀产物里含有较多的 Fe_3O_4 , 前面分析 Fe_3O_4 (电子导体) 构成腐蚀原电池的电子通路, 它的数量多, 意味着电子通路阻力小, 有利于腐蚀. Fe_3O_4 由 Fe^{2+} 与 β -FeOOH 反应生成. 在铁锈的各种产物里^[6]: Fe_3O_4 存在于基体/锈层的界面处, 以层状生长, 并有积聚成颗粒的倾向, 这些颗粒由一个核积聚许多

晶体而成; - FeOOH 以类似花的折断面的聚形出现; - FeOOH 具有多孔结构,以针状或长方形片状生长(见图 2 至图 6)。

从 SEM 照片上可以看到 06CuP, cortenA, 09CuP 3 种材料的锈层由一个个致密的小的胞状物组成,每个胞状物放大后可以看见有许多针状物的结晶,再放大可以看到每根针实际是一块块小的片状物。这应该是 - FeOOH 的晶体。锈层的相变发生在锈层的外表面,从图 2 到图 4 可以看到这样的胞状物在图中颜色较暗的孤立的块状物下面逐渐生长。这块状物是腐蚀初期的产物 - FeOOH。在大气腐蚀的“湿”的阶段, - FeOOH 逐渐溶解,重新结晶,时效形成 - FeOOH。倘若结晶时的晶核越多,则形成的晶粒越细,锈层越致密。从其余 2 种材料即 20# 钢和 A3 钢的 SEM 照片(图 5 和图 6)上可以看到它们没有 3 种耐候钢那样的致密的锈层结构,表面锈层有明显的裂纹、分层和剥落。

3 结论

1 5 种材料在实验环境下腐蚀失重随时间的变化规律服从指数衰减规律 $Y = Y_0 + Ae^{-t/Bt}$ 。腐蚀速率受指前因子 - A/B 影响很大,计算的每种材

料的 - A/B 顺序与实测的腐蚀速率的顺序一致。耐腐蚀性降低的顺序为 06CuP, cortenA, 09CuP, 20Steel, A3,其中最不耐蚀的 A3 的腐蚀速率是最耐蚀的 06CuP 的 2.49 倍。

2 XRD 结果证明加速试验后的腐蚀产物主要是 -FeOOH、-FeOOH、部分 Fe₃O₄、少量其他铁的氧化物。A3 钢的产物里含有大量的 Fe₃O₄。

参考文献:

- [1] HE Townsend. Effect of alloying elements on the corrosion of steel in industrial atmospheres[J]. ON, 2001, 57(6):497.
- [2] Kamimura T, Nasu S, Tazaki T, et al. Mossbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel and mild steel exposed for a long term in an industrial environment[J]. Materials Transactions, 2002, 43(4):694.
- [3] A Raman, A Razvan, Ruban B, et al. Characteristics of The Rust From Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans[J]. Corrosion, 1986(8):447.
- [4] 陈俊明. 大气腐蚀的阴极过程和开发带锈涂料的途径[J]. 腐蚀与防护, 1988(2):2C.
- [5] U R Evans, C A J Taylor. Mechanism of Atmospheric Rusting [J]. Corrosion Science, 1972(3):227.
- [6] C Feigenbaum, L Gal - OR, J Yahalom. Microstructure and Chemical Composition of Natureal Scale Layers[J]. Corrosion, 1978(2):65.

欢迎订阅 2004 年《腐蚀科学与防护技术》

《腐蚀科学与防护技术》是全国性核心学术刊物,由中国科学院金属研究所主办,金属腐蚀与防护国家重点实验室和国家金属腐蚀控制工程技术研究中心承办。自 1989 年创刊以来,刊物的质量及水平迅速提高。目前,已成为“中国科技论文统计用刊”,并被国内外检索性刊物摘引收录(如《中国冶金摘》、Chemical Abstracts、Corrosion Abstracts、MA 等)。主要刊登金属腐蚀与防护领域中有创见的研究报告、综述、技术报告、研究简报、失效分析、经验交流等稿件,适于科研、教学、工程技术人员阅读参考。全部文章均附英文摘要,图题及表题也用英文标出,以飨国内外不同读者并便于国际检索。本刊为双月刊,国内定价:9.00 元/本,全年 54.00 元。邮发代号:8-64。请您在邮局《全国报刊目录》的辽宁部分查找,在邮局未订到者,可与编辑部联系补订,订单函索即寄。平寄加邮费 6.00 元/年,挂号加邮费 18.00 元/年。信汇或从邮局汇款给编辑部均可。

收款单位 中国科学院金属研究所

开户银行 工商银行沈阳市大南分理处 33010073092490027-32

邮局汇款地址 沈阳市文萃路 62 号(110016)

中国科学院金属研究所南区《腐蚀科学与防护技术》编辑部(收)

电 话:024-23893476

E-mail: cspt@icpm.syb.ac.cn