

低碳钢带锈电极的腐蚀行为

董杰¹,董俊华^{1,2*},韩恩厚²,刘春明¹,柯伟²

1. 东北大学,材料冶金学院,沈阳 110004; 2. 中国科学院金属研究所,材料环境腐蚀中心,沈阳 110016

摘要:研究了一种低碳钢在干湿交替腐蚀加速实验条件下的锈蚀速度变化.结果表明:在初期,锈蚀速度随干湿交替次数的增加而增大,随后转为随干湿交替次数的增加而降低;低碳钢锈蚀速度的转变与铁锈组成的变化有关, γ -FeOOH和 Fe_3O_4 的形成是腐蚀速度出现转化的因素之一.带锈低碳钢的电化学极化行为表明,干湿交替初期的腐蚀产物对阴极和阳极过程都有促进作用,在后期表现为对阳极过程抑制,而对阴极过程促进.同时,提出了一种描述低碳钢大气腐蚀行为的流程图.

关键词:低碳钢;干湿交替环境;腐蚀;带锈电极

中图分类号:TG172.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)06-0414-04

CORROSION BEHAVIOR OF RUSTED MILD STEEL UNDER MEANS OF WET/DRY ALTERNATE CONDITIONS

DONG Jie¹, DONG Jun-hua^{1,2}, HAN En-hou², LIU Chun-ming¹, KE Wei²

1. Institute of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004;

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

ABSTRACT:Corrosion rate of mild steel under wet/dry alternate conditions with 0.3% NaCl solution was studied. The corrosion rate increased with increasing wet/dry alternate cycles in the initial stage, while it decreased in the later stage. The transformation of corrosion rate of mild steel related to the evolution of the rust composition, which may be characterized by the occurrence of γ -FeOOH and Fe_3O_4 in the rust layer. Polarization curves of the rusted mild steel in 0.3% NaCl solution showed that the corrosion products formed in the initial stage accelerated both anodic and cathodic process, while in the later stage it suppressed the anodic process and accelerated the cathodic process. A flow chart was proposed to describe the atmospheric corrosion behavior of mild steel.

KEY WORDS:mild steel; wet/dry alternate environment; corrosion rusted electrode

锈蚀是低碳钢在大气中服役时的主要失效形式,因气温交替变化影响而导致气候的干湿交替变化是钢铁发生大气腐蚀的主要原因^[1].气温较低时,在大气相对湿度高于临界值(25℃,RH60%)的情况下,因表面张力作用空气中的水份会在钢铁表面结露而形成薄液膜,此时钢的表面发生电化学腐蚀;气温较高时,大气的相对湿度低于临界湿度,钢铁表面处于干燥状态,表面的电化学腐蚀处于停止状态^[2].随着时间的推移,钢表面的电化学腐蚀产物积累为锈层,钢的大气腐蚀转变为带锈钢的大气腐蚀.与裸钢表面的腐蚀行为不同

的是,带锈钢的锈层结构、组成以及化学活性不仅可以影响腐蚀电极系统的传质行为,也可能对界面的电荷转移行为产生影响.Suzuki^[3]等利用液汞电极还原法研究了铁锈组份的电化学活性,指出锈层中的 γ -FeOOH可以在阴极过程中还原为 Fe_3O_4 ,而 α -FeOOH则不能被还原.Misawa^[4]等着重研究了低合金钢的锈蚀机理以及锈层中的非晶对钢的保护作用.传统大气腐蚀研究重视现场暴晒和腐蚀数据积累以及锈层组份和结构的物理分析等工作,而对钢在带锈情况下的电化学反应研究较少^[5].实际上带锈钢所经历的腐蚀时间要远远长于裸钢,因此研究带锈钢的腐蚀行为对发展新型耐候钢以及研究预测此类结构钢的大气腐蚀寿命显得更有意义.Nishimura^[6]等研究了在干湿交替条件下的锈蚀过程,指出绿色腐蚀产物(Green rustII)和 β -FeOOH的形成与 Cl^- 的存在有必然联系,并研究了初期带锈的低碳钢的电化学极化行为,指出了初期产物对阴极和阳极过程的作用.然而,这些研究结果对带锈低碳钢乃至低合金钢锈蚀产物演化的论述仍

收稿日期:2006-09-05 初稿;2006-09-15 修改稿

基金项目:国家重大基础研究发展规划(973)——“提高钢铁质量和使用寿命的冶金学基础研究”(2004CB619101)和国家自然科学基金重大项目(50499336)资助

作者简介:董杰(1962-),男,在职博士研究生,莱钢技术中心高级工程师.主要从事钢铁冶金与加工.

* Tel:024-23841883 E-mail:jhdong@imr.ac.cn

Table 1 Chemical composition of Q235 steel (mass%)

C	Si	Mn	S	P	Cu	Fe
0.21	0.21	0.58	0.036	0.017	0.02	balance

不明确,对锈层影响低碳钢腐蚀的电化学过程也有不同看法,对腐蚀速度的极值现象没有论述.本文研究经不同干湿交替周期处理的带锈低碳钢电极在 0.3% NaCl 大气模拟液中的电化学行为,重点分析不同干湿交替处理阶段锈层组份与带锈电极极化行为的关系.

1 实验方法

试验材料为莱芜钢铁集团生产的 Q235 级低碳钢,钢的化学成份见表 1.试样形状为正方形,尺寸为 10 mm × 10 mm,背部用铜导线引出,非工作表面用环氧树脂密封.采用干湿交替加速腐蚀实验(CCT)方法^[6]制备带锈钢电极,在 CSH-210 稳定性试验箱中进行,设定条件:温度 30℃,相对湿度 60%.实验开始前,先用水磨砂纸按 400#、600# 和 800# 逐级打磨,用无水乙醇洗去试样表面的油污.干燥后以 0.3mass% NaCl 为实验溶液,按 40 μl/cm² 将实验溶液滴加至试样表面,并使溶液铺展均匀,放入稳定性试验箱 12 h.取出后称重,然后用蒸馏水洗去表面盐份以防止结晶为大的颗粒影响锈层结构.洗涤中要确保腐蚀产物不被洗掉.自然晾干后再用 0.3mass% NaCl 溶液润湿表面并在稳定性试验箱干燥,依此循环制得供进行电化学测试所需要的低碳钢带锈电极.

电化学测量采用三电极体系,以制备的裸电极和带锈电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,面积为 9 cm² 的铂片做辅助电极,工作电极与参比电极之间用以 KCl 饱和的琼脂盐桥连通.使用 Solartron 1287 + 1260 电化学测试系统在 0.3mass% NaCl 溶液中测量极化曲线.

锈组成的定量分析采用 X-射线衍射法(XRD),根据各相的标准衍射峰面积与相含量的线性关系按内标法分析锈中各相的含量.标准试样 α-FeOOH、γ-FeOOH 和 Fe₃O₄ 均为分析纯级,β-FeOOH 经水热合成制备^[7].将各个标准试样分

别研磨后用 CaF₂ 为固体溶剂进行定量稀释,配制成不同的标准浓度.采用 Rigaku-D/max 2000 衍射仪,靶材为 CuK 靶,功率为 50 kV × 250 mA,扫描速度为 2 度/分钟,对各个标准样品进行衍射测量.绘制反映各相标准衍射峰面积与含量线性关系的工作曲线.将从钢样品表面上刮下来的铁锈研磨并用 CaF₂ 为固体溶剂进行定量稀释,依次在与各标样对应的衍射峰范围内测量锈中各相的衍射峰.对各个衍射峰做面积积分后,分别在对应的工作曲线上查找并计算锈中各相的含量.

2 结果与讨论

在前五次干湿交替反应中,可以发现处于干燥时的低碳钢表面有少量绿色铁锈,这是由于模拟液中存在氯离子造成的,其化学组成为(Fe_m(II)(Cl⁻, H₂O)_N)^[6].在后续的干湿交替腐蚀中,这些绿色产物逐渐消失,转化为棕黄色铁锈.图 1 为低碳钢在模拟干湿交替腐蚀加速环境下的生锈增重对数坐标曲线.可以看出增重曲线在腐蚀初期和后期分为两段,前 30 次干湿交替过程斜率较大,之后降低.分段做线性拟和的结果分别为:

$$\lg \Delta W = -3.383 + 1.184 \lg(N), N \leq 30 \quad (1)$$

$$\lg \Delta W = -2.873 + 0.863 \lg(N), N \geq 30 \quad (2)$$

式中,ΔW 表示单位面积低碳钢在干湿交替腐蚀过程中所增加的平均质量,量纲为 g/cm².N 表示干湿循环次数.依式(1)和(2)所计算的每次干湿交替作用下的腐蚀速度与干湿交替次数之间的关系示于图 2.它表明在腐蚀初期,低碳钢的腐蚀速度随表面锈层量的富积而增大,至 30 次干湿交替时达到极大值.当表面锈层积累到一定量后,由于锈层的阻挡作用,腐蚀速度转为下降.图 3 所示为低碳钢在分别经历了 40 和 120 次干湿交替腐蚀后腐蚀产物化学成份的 XRD 定量分析结果.低碳钢在经历 40 次干湿交替处理后,锈层中非晶含量高达 88%,同时也含有约 7.5% 的 β-FeOOH 和 2.6% α-FeOOH,而 γ-FeOOH 和 Fe₃O₄ 的总含量则不足 2%.低碳钢在经历了 120 次干湿交替处理后,锈层中非晶含量约为 85%,β-FeOOH 约为 7.5%,α-FeOOH 约为 3.1%,而 γ-FeOOH 和 Fe₃O₄ 的总含量则接近 5%.这意味着,在前几次

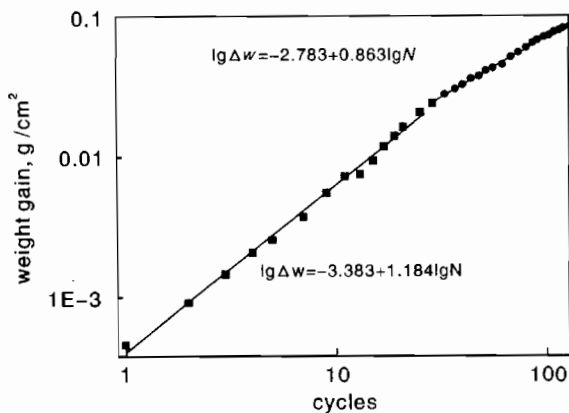


Fig. 1 Weight gain of mild steel under wet/dry alternate condition with 0.3mass% NaCl solution

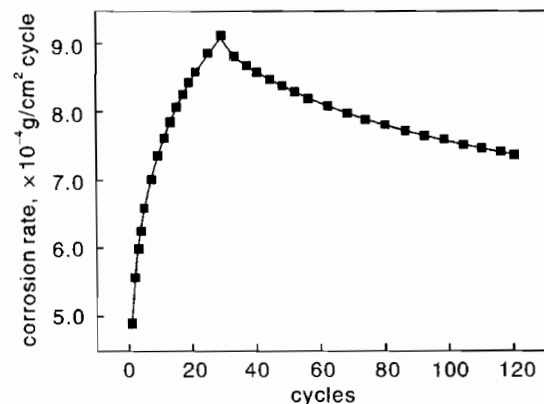


Fig. 2 Relations of corrosion rate to cycles of wet/dry alternate test of mild steel

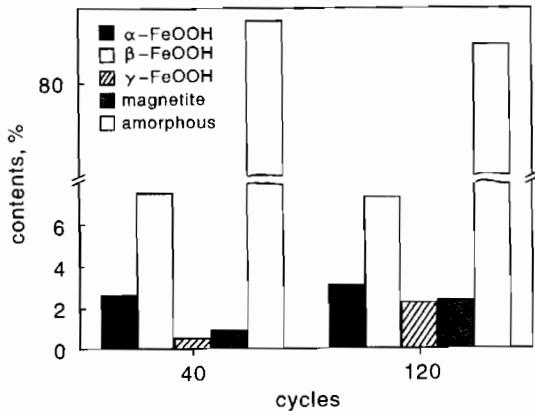


Fig. 3 Chemical compositions of a rust formed under wet/dry alternate condition (by XRD quantitative analysis)

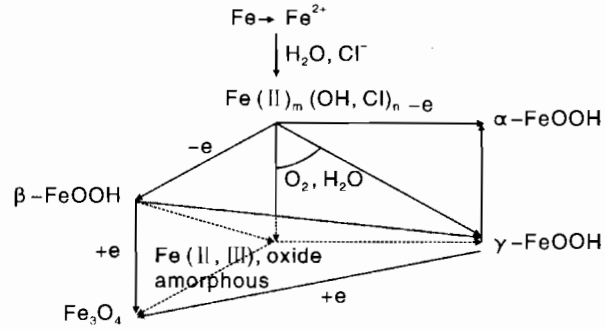


Fig. 5 Rusting flow chart of mild steel corroded under wet/dry alternate conditions

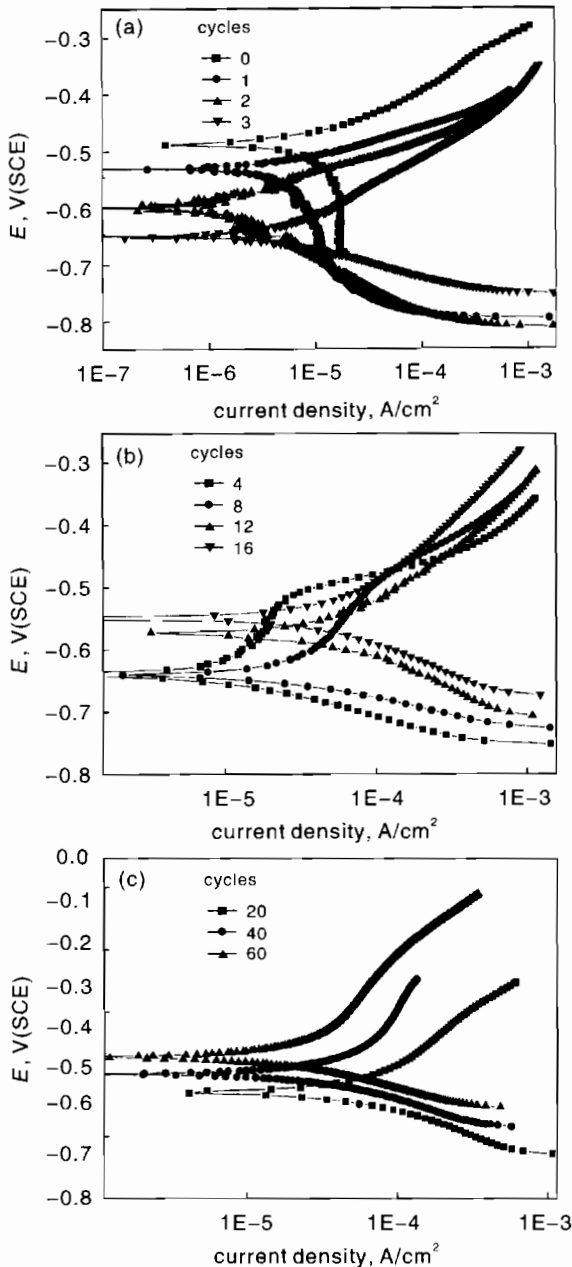


Fig. 4 Polarization curves of rusted mild steel. a) 0~3cycles; b) 4~16cycles; c) 20~60cycles

干湿交替中形成的绿色腐蚀产物将先转化为非晶、 β -FeOOH 和少量的 α -FeOOH, 而 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 则由非晶和 β -FeOOH 的还原以及相变转化形成. 同时, 根据 Suzuki^[3] 和 Nishimura^[6] 的结果, 也存在由 γ -FeOOH 向 Fe_3O_4 还原转化和 β -FeOOH 向 Fe 的二价和三价非晶氧化物还原转化的阴极反应. 将这个结果与图 1 和图 2 对比, 可以发现, γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 的生成与低碳钢腐蚀速度出现极值转换有关.

图 4a~c 是低碳钢在经过不同干湿循环次数腐蚀后在 0.3% NaCl 溶液中的极化曲线. 图 4a 显示, 裸低碳钢电极的阴极行为受溶解氧极限扩散控制, 阳极极化下铁表面发生由电荷转移控制的电化学溶解. 对于经历一次干湿交替腐蚀的低碳钢, 其阴极过程表现为溶解氧还原的极限扩散和腐蚀产物还原的电荷转移混合控制, 但以极限扩散控制为主要特征. 在经历了第 2、3 次干湿交替处理后, 带锈低碳钢阴极过程的溶解氧还原的极限扩散特征逐渐消失, 以腐蚀产物还原反应为主的电荷传递控制逐渐成为主要特征. 在低碳钢经历前三次的干湿交替处理中, 带锈电极的腐蚀电位逐步负移, 阳极过程被加速, 阴极过程在前两次受抑制, 随后转为以 Tafel 斜率减小为特征的受促进, 并在后续的干湿交替处理中保持一个基本恒定的 Tafel 斜率. 第一次干湿交替后, 由于 Fe 在绿色腐蚀产物中呈二价, 在阴极过程中不能被还原, 因此, 极化曲线中氧还原的阴极扩散电流密度减小是因表面绿色腐蚀产物的覆盖而引起的, 在后续过程阴极 Tafel 斜率的减小则是由于表面腐蚀产物之一 β -FeOOH 发生阴极还原导致的, 其还原产物在阴极电位极化值较大时电位下为 Fe_3O_4 , 在阴极电位极化值较小时主要为 Fe 的二价和三价非晶氧化物^[6]. 阳极电流密度则因表面绿色产物的进一步氧化而增大, 这种电化学氧化是绿色腐蚀产物中的 Fe(II) 向 Fe(III) 转化引起的. 结合图 4b 可以看到, 在第 3 次到第 8 次的干湿交替过程中, 低碳钢的腐蚀电位基本处于一个稳定状态, 对应较低阳极极化电位的表观极化曲线的 Tafel 斜率先逐渐增大, 并在第 4 次干湿交替处理后呈现出钝化特征. 随后这种特征逐渐减弱, 腐蚀电位正移, 并自第 12 次处理后过渡到一种新的状态, 即拥有基本恒定的阳极和阴极 Tafel 斜率. 它表

明从此开始,低碳钢表面的锈层性质基本趋于稳定,腐蚀的阳极和阴极行为受固定的锈层结构、性质和厚度的影响.这种短时的钝化特征可能是由于在前几次干湿交替处理中,表面腐蚀产物主要为化学活性相对稳定的 Fe 的二价和三价非晶氧化物,在达到一定累积量后均匀覆盖了低碳钢表面,从而降低了阳极腐蚀电流密度.在随后的过程中,由于所积累的 α -、 β -FeOOH 的量的增加以及其自身的晶化转变导致非晶覆盖层被破坏,从而使阳极电流密度以 Tafel 斜率减小的方式增大.Nishimura^[6]的研究没有出现腐蚀产物导致阳极电流密度增大和初期锈层短时期致钝低碳钢表面的现象.结合图 4c 可以发现,随着干湿交替次数的增加,因为表面积累的腐蚀产物逐渐增多和其性质达到稳定,阳极极化行为因厚锈层对离子的阻碍作用而受到抑制,阴极极化行为则因可还原性腐蚀产物 γ -FeOOH 的增多而受到促进.

综上,低碳钢的大气腐蚀过程可以用图 5 所示的流程图来描述.铁在薄液膜下先发生阳极溶解,生成 Fe^{2+} ,随后水解并在干燥过程中转化为绿色的铁锈,它的出现与模拟液中存在 Cl⁻ 有依赖关系^[6].绿色铁锈在后续的化学氧化和电化学氧化中,转化为大量的非晶和少量的 β -FeOOH 以及 α -FeOOH,其中的电化学氧化是造成极化曲线阳极电流密度随干湿交替次数增加而增大的原因.锈层中的 γ -FeOOH 由 β -FeOOH 转化而来, γ -FeOOH 也可以再进一步转化为 α -FeOOH.处于非晶态的 Fe 的 II 价和 III 价氧化物的晶化可以转化锈层中的 Fe_3O_4 ,同时, β -FeOOH 和 γ -FeOOH 可以通过电化学阴极过程还原为 Fe_3O_4 ^[3].这种电化学还原是造成阴极极化曲线由氧还原的极限扩散特征转化为电化学 Tafel 特征的原因.随着锈层中 β -FeOOH 和 γ -FeOOH 的总量因腐蚀时间延长而积累,阴极电流密度逐渐增强.同时,由于还原生成的 Fe_3O_4 的积累以及化学活性很低 α -FeOOH 在电极表面的积累,Fe 的阳极溶解逐渐受到抑制.

3 结论

1. 低碳钢在海岸模拟大气下的锈蚀过程分为 2 个阶段,在初期腐蚀速度随干湿交替次数增加逐渐加快,至 30 次时达到极大值,随后随干湿交替次数增加逐渐减慢.

2. 在第一阶段,腐蚀速度受非晶、 α -FeOOH 和 β -FeOOH 的影响. γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 的生成可能是腐蚀速度出现极值转折的原因.

3. 低碳钢在海岸模拟大气下形成的锈层由非晶、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 组成.Cl⁻ 的存在导致早期有绿色腐蚀产物生成,随后经水解、化学氧化、电化学氧化和晶化等步骤转化为非晶、 α -FeOOH、 β -FeOOH.而在经历多次干湿交替交替后,非晶、 β -FeOOH 和经结晶化和电化学还原步骤可以转化为 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 .

参考文献:

- [1]柯伟.中国腐蚀调查报告[M].北京:化学工业出版社,2003. 13.
- [2]C Leygraf, T Graedel. Atmospheric Corrosion[M]. New York. Wiley-Interscience. 2000. 9.
- [3]I Suzuki, N Masuko, Y Hisamatsu. Electrochemical Properties of Iron Rust[J]. Corrosion Science, 1979, 19:521.
- [4]T Misawa, K Asami, K Hashimoto, et al. The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Protective Amorphous Rust on Low Alloy Steel[J]. Corros. Sci., 1974, 14:279.
- [5]曹楚南.中国材料的自然环境腐蚀[M].北京:化学工业出版社,2005. 69.
- [6]T Nishimura, H Katayama, K Noda, et al. Effect of Sodium Chloride on Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel Under Wet/Dry Condition[J]. Corrosion, 2000, 56:935.
- [7]S Musi, S Krehula, S Popovi. Thermal Decomposition of β -FeOOH[J]. Materials Letters, 2004, 58:444.