

理论与实验研究

# 碳钢和耐候钢在盐雾环境下的腐蚀行为研究

张琳<sup>1,2</sup>, 王振尧<sup>1</sup>, 赵春英<sup>2</sup>, 曹公望<sup>1</sup>, 刘艳洁<sup>1</sup>

(1. 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;

2. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

**摘要:** 目的 研究 Q235 钢和耐候钢在 3.5% (质量分数) NaCl 盐雾/干燥循环加速腐蚀试验中的腐蚀过程, 比较它们的耐腐蚀性。方法 采用腐蚀失重分析、X-射线衍射分析、扫描电镜观测和电化学测试等进行研究。结果 Q235 钢和耐候钢的锈层没有明显的保护作用, 但耐候钢的耐蚀性略优于 Q235 钢。结论 在模拟海洋大气环境中, 该耐候钢没有优越性, 说明该耐候钢不适用于海洋大气环境中。

**关键词:** 钢; 大气腐蚀; 锈层; 加速腐蚀试验

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2014.01.001

**中图分类号:** TG172.3 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2014)01-0001-06

## Study on Corrosion Behavior of Carbon Steel and Weathering Steel in Salt Spray Test

ZHANG Lin<sup>1,2</sup>, WANG Zhen-yao<sup>1</sup>, ZHAO Chun-ying<sup>2</sup>, CAO Gong-wang<sup>1</sup>, LIU Yan-jie<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,

Shenyang 110016, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University,

Shenyang 110159, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the corrosion process of Q235 steel and weathering steel in 3.5% NaCl cyclic salt spray/dry accelerated corrosion experiment and to compare their corrosion resistance. **Methods** Weight-loss method, XRD, SEM and electrochemical test. **Results** The rust layer of Q235 steel and weathering steel had no significant protective effect, but the weather resistance of weathering steel was slightly better than that of Q235 steel. **Conclusion** In simulated Marine atmospheric environment, the weathering steel had no superiority. The weathering steel is not applicable

收稿日期: 2013-09-09; 修订日期: 2013-10-12

**Received:** 2013-09-09; **Revised:** 2013-10-12

**基金项目:** 国防技术基础项目(H102011B002); 国家电网科技项目(KG12K16004, 5211DS110493)

**Fund:** Supported by the Defense Technology Program (H102011B002) and the State Grid Technology Program (KG12K16004, 5211DS110493)

**作者简介:** 张琳(1988—), 女, 河北新乐人, 硕士研究生, 主要研究方向为材料大气腐蚀。

**Biography:** ZHANG Lin(1988—), Female, from Xinle, Hebei, Master graduate student, Research focus: atmospheric corrosion of materials.

to marine atmospheric environment.

**KEY WORDS:** steel; atmospheric corrosion; rust layer; accelerated corrosion test

如今无论在基础设施建设,还是在高科技产业中,钢铁都发挥着极其重要的作用,如高楼大厦、汽车桥梁、航天飞船、航空母舰等的研制都离不开钢铁,钢铁在人们的生活工作中占有越来越重要的地位。钢铁的腐蚀问题非常严重<sup>[1]</sup>,出现在各个部门以及行业中,对经济的稳定发展、人们的日常生活和环境产生了巨大的危害。研究碳钢及耐候钢在海洋大气环境中的应用,有助于开发海洋资源<sup>[2]</sup>。开展钢在盐雾条件下的腐蚀行为研究,对于了解和控制钢在海洋大气环境下的腐蚀有重要的意义<sup>[3]</sup>。

### 1 实验方法

实验所用的Q235钢以及耐候钢为某钢厂提供,其化学成分(以质量分数计)见表1。实验试样分为失重分析样和电化学分析样。Q235钢失重分析样的

尺寸为50 mm × 50 mm × 0.75 mm,耐候钢失重分析样的尺寸为48 mm × 28 mm × 5 mm,依次用150, 240, 400, 800号砂纸打磨。将试样浸于丙酮溶液中,超声清洗除油,再用乙醇溶液脱水,放置于干燥器中,24 h后用精确度为0.001 g的分析天平进行称量并作记录。两种钢电化学分析样的尺寸均为10 mm × 10 mm,同样用150至800号砂纸打磨,乙醇溶液脱水,吹风机吹干。盐雾试验介质为3.5%(质量分数)的NaCl溶液<sup>[4-5]</sup>,试验箱温度为(35 ± 2)℃,喷雾时的相对湿度在80%以上,以4 h为1周期,喷雾2 h,干燥2 h,失重分析样垂直悬挂。取样时间分别为24, 48, 108, 156, 204, 252 h,每次取失重分析样4个,其中3个进行失重分析,1个进行锈层形貌等方面的分析,同时取出3个电化学分析样进行电化学分析。

对取出的失重分析样进行除锈,除锈液为500

表1 Q235钢及耐候钢的主要化学成分  
Table 1 Chemical composition of Q235 steel and weathering steel

| 钢种   | C    | Si   | Mn   | S     | P     | Cr  | Cu    | Ni    |
|------|------|------|------|-------|-------|-----|-------|-------|
| Q235 | 0.18 | 0.25 | 0.5  | 0.018 | 0.016 |     |       |       |
| 耐候钢  | 0.20 | 0.30 | 0.56 | 0.004 | 0.013 | 0.3 | <0.02 | <0.02 |

mL盐酸+500 mL蒸馏水+20 g六次甲基四胺。将试样按编号浸入除锈液中,待锈层松动后,用毛刷将锈层刷去,同时用没有腐蚀的钢校正除锈液对钢基体的腐蚀。除净钢表面的锈层后,用乙醇清洗,用吹风机吹干,在干燥器中放置24 h后,用天平称量并作记录。每次取3个试样,取平均值为其实际质量。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 失重分析

Q235钢和耐候钢的腐蚀失重曲线如图1所示,

观察Q235钢的腐蚀失重曲线,发现失重趋势为先增大,后减小,再增大,但趋势不明显,分析其原因可能是因为前期锈层薄且疏松,没有起到保护作用。随着锈层的增厚,失重趋势减小,后期锈层掉落导致锈层减薄,保护作用减弱,所以失重趋势又增大。耐候钢的腐蚀失重曲线的趋势是先增大后减小,后期由于锈层的保护作用,所以腐蚀趋势减小。Q235钢和耐候钢的锈层在3.5%(质量分数)NaCl盐雾环境中对钢都没有明显的保护作用,耐候钢的腐蚀失重略小于Q235钢。这说明在3.5%NaCl盐雾加速腐蚀试验中,耐候钢的锈层在腐蚀过程后期有一定抑制腐蚀的作用<sup>[6]</sup>,耐候钢的耐腐蚀性比Q235钢略优。

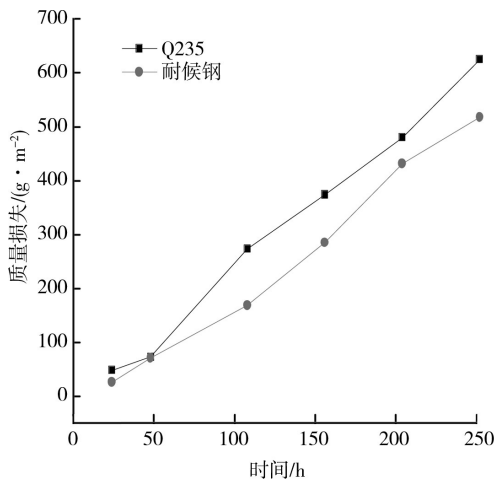
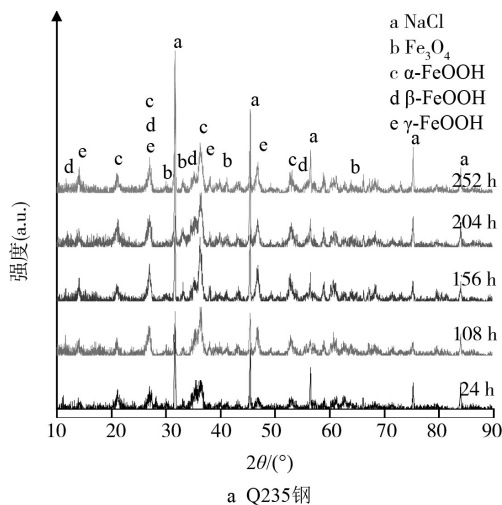


图1 Q235钢和耐候钢的腐蚀失重曲线

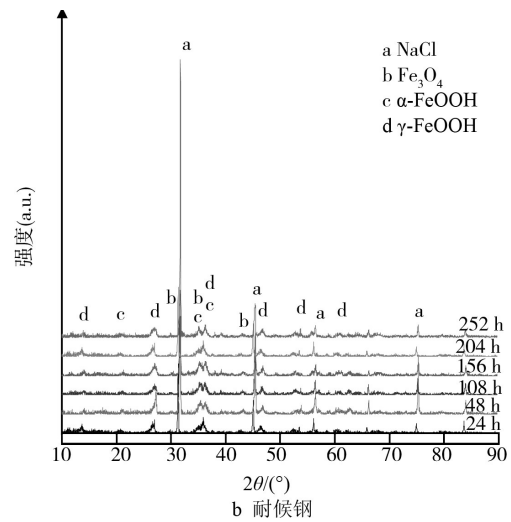
Fig.1 Mass loss vs test time for Q235 steel and weathering steel

### 2.2 锈层成分分析

Q235钢和耐候钢锈层的XRD谱如图2所示,分析表明,Q235钢锈层的主要成分为 $\alpha$ -FeOOH, $\beta$ -FeOOH, $\gamma$ -FeOOH和 $Fe_3O_4$ 。在试验初始周期中,锈层成分主要为还原性 $\gamma$ -FeOOH<sup>[7]</sup>,对基体没有明显的保护作用。后期锈层转化生成了较稳定的 $\alpha$ -FeOOH,结构致密,对基体有一定的保护作用<sup>[8-9]</sup>。耐候钢锈层主要成分为 $\alpha$ -FeOOH, $\gamma$ -FeOOH和 $Fe_3O_4$ ,没有发现 $\beta$ -FeOOH,可能是由于耐候钢中的元素抑制了 $\beta$ -FeOOH的生成。耐候钢锈层成分在实验期间变化不明显,合金元素及锈层对钢基体的进一步腐蚀有一定的抑制作用<sup>[10]</sup>。Nishimura等<sup>[11]</sup>认为,Ni元素在锈层中可能是以 $NiFe_2O_4$ 的形式存在,具有更高的电化学稳定性,使得锈层具有更好的保护性<sup>[12]</sup>。



a Q235钢



b 耐候钢

图2 腐蚀产物的XRD谱线

Fig.2 X-ray patterns of rusts formed at different test time

### 2.3 锈层形貌分析

从Q235钢的表面形貌图(如图3所示)可以看出,前108 h形成的锈层表面形貌多为片状或棒状<sup>[13]</sup>,较疏松,应为 $\gamma$ -FeOOH,108 h以后形成的多为棉球状的腐蚀产物,结构致密,应为 $\alpha$ -FeOOH<sup>[14]</sup>。锈层中的 $\alpha$ -FeOOH对基体有一定的保护作用。通过观察耐候钢的表面形貌图(如图4所示)可以看出,实验初期,耐候钢的锈层表面多为针状或片状,后期为球状 $\alpha$ -FeOOH,对钢基体具有保护作用。

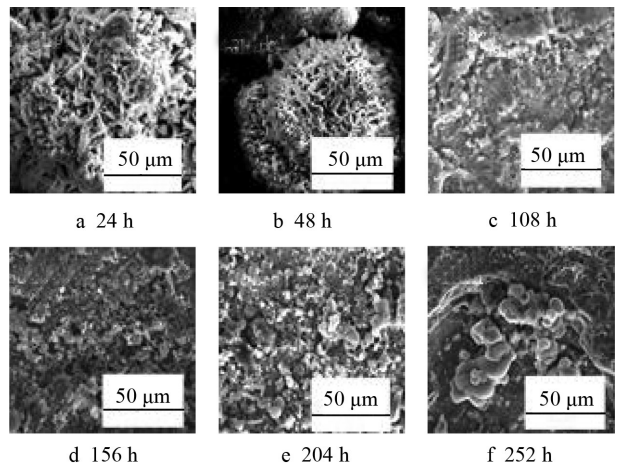


图3 Q235钢腐蚀不同时间后的锈层表面形貌

Fig.3 Surface morphology of rust layer of Q235 steel at different corrosion time

通过观察Q235钢的截面形貌图(如图5所示),发现实验前期锈层较薄,且比较疏松,有许多裂纹,

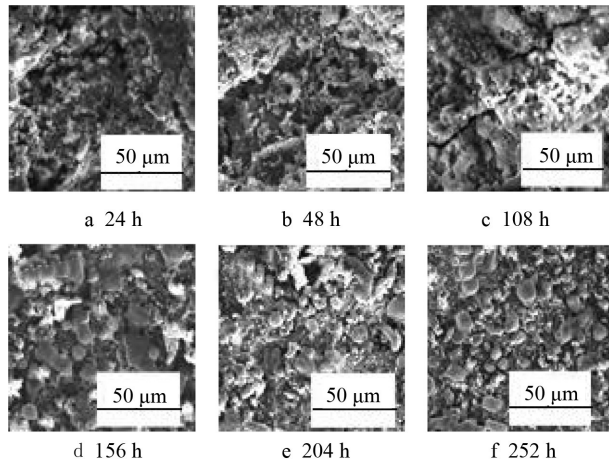


图4 耐候钢腐蚀不同时间后的锈层表面形貌  
Fig.4 Surface morphology of rust layer of weathering steel at different corrosion time

对钢基体的保护作用较小。随着实验的进行,锈层逐渐增厚,锈层的保护作用有一定增强,但后期锈层又开始变薄,可能是由于锈层的掉落导致的。通过观察耐候钢的截面形貌图(如图6所示),发现实验前期腐蚀锈层薄且不连续,锈层中有较大的孔洞。从108 h后,锈层开始分为内外两层;内层致密<sup>[15]</sup>,能有效抑制腐蚀介质和氧的进入;外层疏松,基本无保护作用<sup>[16]</sup>。

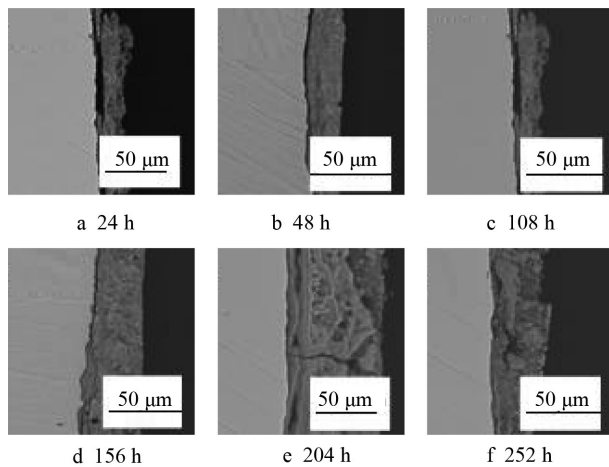


图5 Q235钢腐蚀不同时间后的锈层截面形貌  
Fig.5 Cross section morphology of rust layer of Q235 steel at different corrosion time

### 2.4 电化学分析

采用3.5%(质量分数)NaCl溶液为电解液,测定腐蚀试样的电化学极化曲线,如图7所示。Q235钢

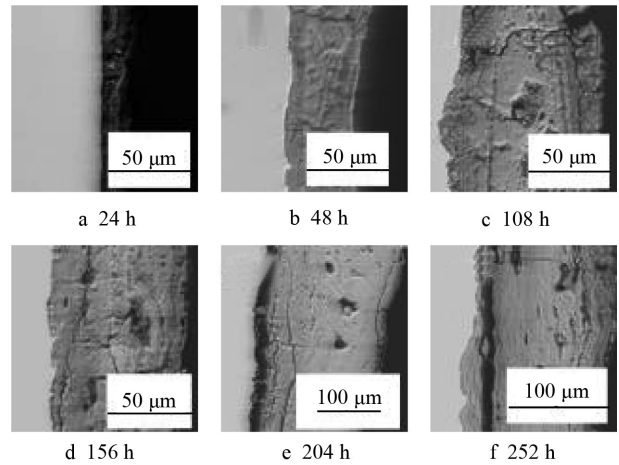


图6 耐候钢腐蚀不同时间后的锈层截面形貌  
Fig.6 Cross section morphology of rust layer of weathering steel at different corrosion time

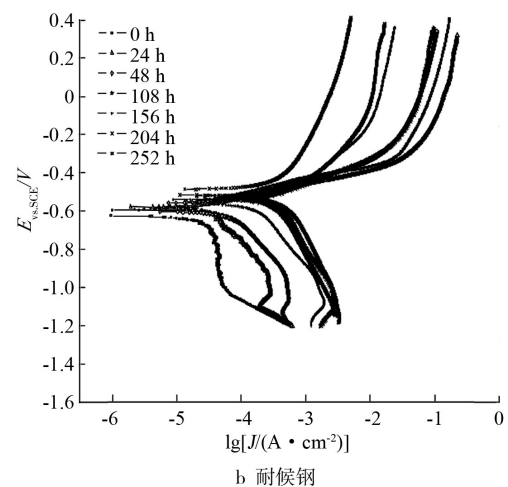
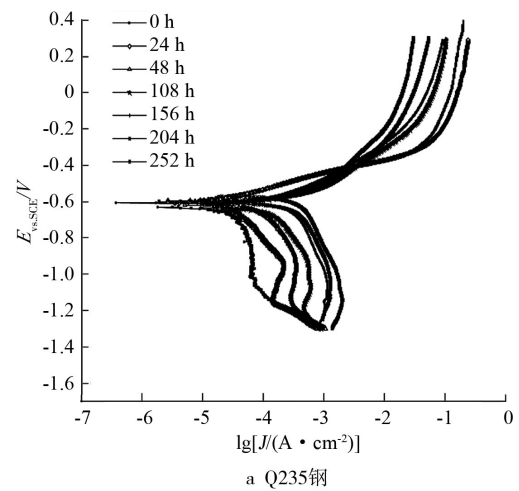


图7 Q235钢和耐候钢不同腐蚀时间试样的极化曲线  
Fig.7 Polarization curves for rusted samples of Q235 steel and weathering steel for various corrosion time

的腐蚀电位基本不变,后期有所上升,说明锈层对钢基体的保护作用非常有限。耐候钢的腐蚀电位随着实验时间的延长逐渐上升,说明锈层能够抑制钢的腐蚀,对钢基体有一定的保护作用。在相同的腐蚀时间内,耐候钢的腐蚀电位均高于Q235钢的腐蚀电位,说明耐候钢的耐蚀性优于Q235钢。观察Q235钢和耐候钢的阴极极化曲线,发现未腐蚀试样的阴极极化曲线出现氧扩散控制的特征现象<sup>[17]</sup>,腐蚀试样由于锈层中含有还原性物质,阴极极化曲线开始倾斜<sup>[18-19]</sup>。观察Q235钢和耐候钢的阳极极化曲线,发现随着试验时间的延长,曲线向着腐蚀电流减小的方向偏移,说明锈层抑制了阳极反应,保护了钢基体<sup>[20-21]</sup>。

### 3 结论

在3.5%(质量分数)NaCl溶液加速腐蚀实验中,耐候钢的腐蚀失重小于Q235钢。Q235钢锈层的主要成分为 $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,耐候钢锈层的主要成分为 $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。 $\alpha$ -FeOOH电化学性质稳定,对钢基体具有保护作用。耐候钢的内锈层致密,能够阻碍腐蚀介质和氧接触钢基体,从而减慢钢的腐蚀速度。相对于Q235钢,耐候钢所含的Cr等合金元素在腐蚀过程中发生了转移和化学反应,抑制了基体的腐蚀。在3.5%NaCl溶液中,耐候钢的优势并不明显,不适合用于海洋大气环境中。

#### 参考文献:

- [1] 丁国清,张波. 钢在自然环境中的大气腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程, 2010, 7(3):42-48.  
DING Guo-qing, ZHANG Bo. Research Progress of Atmospheric Corrosion of Steels in Natural Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(3):42-48.
- [2] 朱相荣,王相润. 金属材料的海洋腐蚀与防护[M]. 北京:国防工业出版社, 1999:133.  
ZHU Xiang-rong, WANG Xiang-run. The Marine Corrosion and Protection of Metal Materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999:133.
- [3] 何建新,秦晓洲,易平,等. Q235钢海洋大气腐蚀暴露试验研究[J]. 表面技术, 2006, 35(4):21-23.  
HE Jian-xin, QIN Xiao-zhou, YI Ping, et al. Corrosion Exposure Study on Q235 Steel in Marine Atmospheric [J]. Surface Technology, 2006, 35(4):21-23.
- [4] 周建龙,李晓刚,程学群,等. 深海环境下金属及合金材料腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(1):47-51.  
ZHOU Jian-long, LI Xiao-gang, CHENG Xue-qun, et al. Research Progress on Corrosion of Metallic Materials in Deep Sea Environment [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(1):47-51.
- [5] 林翠,王凤平,李晓刚. 大气腐蚀研究方法进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4):251-256.  
LIN Cui, WANG Feng-ping, LI Xiao-gang. Progress of Atmospheric Corrosion Study Method [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004, 24(4):251-256.
- [6] 尹力,曹顺安,吴善宏,等. Q235钢在海水以及海水淡化一级RO产水中的腐蚀特性研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3):43-46.  
YIN Li, CAO Shun-an, WU Shan-hong, et al. Research on Corrosion Properties of Q235 Carbon Steel in Seawater and One-stage RO Water of Seawater[J]. Surface Technology, 2012, 41(3):43-46.
- [7] SYED S. Atmospheric Corrosion of Hot and Cold Rolled Carbon Steel under Field Exposure in Saudi Arabia [J]. Corrosion Science, 2008, 50:1779-1784.
- [8] 王振尧,于国才,韩薇. 钢的大气暴露腐蚀与室内模拟加速腐蚀的相关性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2):70-73.  
WANG Zhen-yao, YU Guo-cai, HAN Wei. Investigation on Interrelation of Indoor Accelerated Corrosion and Atmospheric Exposure Corrosion of Steels [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(2):70-73.
- [9] BIESTEK T. Atmospheric Corrosion Testing of Electrodeposited Zinc and Cadmium Coatings, Atmospheric Corrosion [M]. W H Ailor Ed, New York: John Wiley, 1982:631.
- [10] 柯伟,董俊华. Mn-Cu钢大气腐蚀锈层演化规律及其耐候性的研究[J]. 金属学报, 2010, 46(11):1365-1378.  
KE Wei, DONG Jun-hua. Study on the Rusting Evolution and the Performance of Resisting to Atmospheric Corrosion for Mn-Cu Steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(11):1365-1378.
- [11] NISHIMURA T, KODAMA T. Clarification of Chemical

- State for Alloying Elements in Iron Rust Using a Binary-Phase Potential-pH Diagram and Physical Analyses [J]. *Corros Sci*, 2003, 45(5): 1073.
- [12] 高新亮, 付贵勤, 朱苗勇. 低合金耐候钢在含氯离子环境中的腐蚀行为[J]. *北京科技大学学报*, 2012, 34(11):1282-1287.
- GAO Xin-liang, FU Gui-qin, ZHU Miao-yong. Corrosion Behavior of Low-alloy Weathering Steel in Environment Containing Chloride Ions [J]. *Journal of Beijing University of Science and Technology*, 2012, 34(11):1282-1287.
- [13] 王成章, 张伦武, 汪学华, 等. 热带海洋大气环境中钢腐蚀异常原因分析[J]. *装备环境工程*, 2005, 2(2):68-75.
- WANG Cheng-zhang, ZHANG Lun-wu, WANG Xue-hua et al. Study on the Abnormality of Steels Corrosion at Tropic Seashore Atmosphere [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2005, 2(2):68-75.
- [14] 陈亮, 刘正生, 吴立新, 等. 耐大气腐蚀钢锈层的X射线衍射与SEM分析[J]. *钢铁研究*, 1994, 76(1):32-36.
- CHEN Liang, LIU Zheng-sheng, WU Li-xin, et al. X-ray Diffraction and SEM Analysis on Corrosion Layer of Atmospheric Corrosion Resistant Steel [J]. *Research on Iron Steel*, 1994, 76(1):32-36.
- [15] 田志强, 王崇碧, 孔小东, 等. 锈层对船体钢耐腐蚀性能影响研究[J]. *装备环境工程*, 2012, 9(3):66-70.
- TIAN Zhi-qiang, WANG Chong-bi, KONG Xiao-dong, et al. Effect of Rust Layer on Corrosion Resistance of Hull Steel [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2012, 9(3):66-70.
- [16] 白玉光, 田妮, 刘春明. 09CuPTiRE钢耐候性能及腐蚀过程研究[J]. *材料与冶金学报*, 2003, 2(1):63-67.
- BAI Yu-guang, TIAN Ni, LIU Chun-ming. Study on the Weather Resistance and Corrosion Process of 09CuPTiRE Steel [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2003, 2(1):63-67.
- [17] 张慧霞, 戚霞, 曾华波, 等. 海水全浸室内模拟加速试验方法的研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2010, 22(3):192-196.
- ZHANG Hui-xia, QI Xia, ZENG Hua-bo, et al. Study on Method of Accelerated Corrosion Experiment in Simulated Seawater [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2010, 22(3):192-196.
- [18] 杜敏, 孙兆栋. 410不锈钢在海水中阴极极化行为的研究[J]. *中国海洋大学学报*, 2010, 40(9):91-95.
- DU Min, SUN Zhao-dong. Study on the Cathodic Polarization Behavior of Stainless Steel 410 in Seawater [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2010, 40(9):91-95.
- [19] 刘建国, 李言涛, 侯保荣. N80钢模拟全浸区和干湿交替试样的腐蚀行为[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(11):925-931.
- LIU Jian-guo, LI Yan-tao, HOU Bao-rong. Corrosion Behavior of N80 Steel under Immersion and Wet-dry Cyclic Condition [J]. *Corrosion Protection*, 2012, 33(11):925-931.
- [20] 郑利云, 曹发和, 刘文娟. Q235钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究[J]. *装备环境工程*, 2011, 8(4):8-15.
- ZHENG Li-yun, CAO Fa-he, LIU Wen-juan. Corrosion Behavior of Q235 in Simulated Natural Environment by Electrochemical Technology [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2011, 8(4):8-15.
- [21] 陈琪, 梁玉英, 贾占强. 一种可行的盐雾试验方法[J]. *四川兵工学报*, 2009, 30(1):69-70.
- CHEN Qi, LIANG Yu-ying, JIA Zhan-qiang. A Practical Method of Salt Spray Test [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2009, 30(1):69-70.