

理论与实验研究

45#钢在西双版纳大气环境下的腐蚀研究

曹公望, 王振尧, 汪川, 刘艳洁

(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: 目的 研究西双版纳热带雨林地区大气环境下材料的初期腐蚀行为。方法 使用45#碳钢在西双版纳大气环境下进行1年的大气暴露腐蚀试验, 并利用质量损失分析、SEM、XRD和FTIR等技术, 分析45#碳钢在西双版纳大气环境下暴露1年的腐蚀行为。结果 45#碳钢的腐蚀产物以 γ -FeOOH, Fe(OH)₃和Fe₃O₄为主, 并有少量的 α -FeOOH。结论 西双版纳大气环境腐蚀性为C2级。在暴露1年的时间内, 锈层化学稳定性随试验时间的延长逐渐增强, 对基体的保护性逐渐加大。

关键词: 45#碳钢; 西双版纳; 大气腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.02.001

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)02-0001-06

Research on Atmospheric Corrosion of 45# Carbon Steel in Xishuangbanna Area

CAO Gong-wang, WANG Zhen-yao, WANG Chuan, LIU Yan-jie

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

ABSTRACT: Objective To investigate the initial-stage corrosion behavior of material exposed to the atmosphere of Xishuangbanna. **Methods** Several methods including weight loss analysis, SEM, XRD and FTIR were used to study the corrosion rate and corrosion products of No.45 Carbon Steel exposed to the atmosphere in Xishuangbanna for 1 year. **Results** In the initial stage of corrosion, the main corrosion products were γ -FeOOH, Fe(OH)₃ and Fe₃O₄, together with a small amount of α -FeOOH. **Conclusion** The results showed that the corrosion level of Xishuangbanna atmospheric environment was C2. The chemical stability of rust layer gradually increased with the time, which then strengthened the protection function of the rust layer for the substrate.

KEY WORDS: No.45 carbon steel; Xishuangbanna; atmospheric corrosion

收稿日期: 2013-12-16; 修订日期: 2014-01-18

Received: 2013-12-16; **Revised:** 2014-01-18

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

Fund: Supported by the Defense Technology Program(H102011B002) and the State Grid Technology Program(KG12K16004)

作者简介: 曹公望(1986-), 男, 沈阳人, 主要研究方向为大气腐蚀。

Biography: CAO Gong-wang(1986-), Male, from Shenyang, Research focus: atmospheric corrosion.

碳钢、低合金钢具有优良的力学性能和较低的成本,为在大气环境中使用的主要结构材料。由于大气腐蚀造成的经济损失占总腐蚀损失的一半以上^[1],因此近百年来,在世界范围内,对材料的大气腐蚀进行了广泛深入的研究。自1983年来,我国自然环境腐蚀试验网站,对17种碳钢、低合金钢、低合金耐候钢等进行了5个周期1,2,4,8,16年的大气暴露腐蚀数据积累及规律性研究,并取得了阶段性成果^[2-3]。钢的自然环境暴露腐蚀试验为进行环境腐蚀评价、各种钢材的腐蚀性能对比和建立钢的腐蚀速率与多种环境因素数据之间的关联模型等提供重要数据。同时,暴露腐蚀试验结果对于研究钢在实际服役条件下的腐蚀情况具有重要的参考价值,因此,研究钢在自然环境中的大气腐蚀具有重要意义^[4-5]。大气初期腐蚀的主要环境因素是雨水的pH值、平均相对湿度、降雨和凝露的天数,可以称之为早期金属表面的水介质腐蚀^[6]。文中针对45#钢在西双版纳大气环境下的腐蚀行为进行分析,为在此环境下的机械制造及零部件的使用提供数据基础。

1 实验

1.1 试样制备

选用45#钢为实验材料,其化学成分(以质量分

数计)见表1。按照GB/T 6464-1997进行大气腐蚀实验前的试样制备,试样尺寸为100 mm × 50 mm × 3 mm。对所有试样进行表面除油,经酒精脱水后,置于干燥器中。24 h后用分析天平称量,精确至0.0001 g。

表1 45#钢的化学组成

Table1 The chemical composition of No.45# steel

								%
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
0.42	0.28	0.58	0.011	0.015	0.04	0.02	0.02	98.6

1.2 大气暴露试验场环境

西双版纳纬度较低,地形、地貌极其复杂,形成了温暖、湿润、静风的独特气候。全年可分为2个季节,即旱季和雨季,5月中旬至10月下旬为雨季,其他月份为旱季。旱季降水量占年总量的10%~20%,雨季降水量占年总量的80%~90%,降雨日数达168~216天^[7]。西双版纳试验站位于东经100° 40'、北纬:21° 35'、海拔626 m。其气候类型属于热带季风气候。西双版纳试验站的主要环境因子的年平均值见表2。

1.3 方法

在大气环境下暴露3,6和12个月后取试样,每

表2 西双版纳试验站主要环境因子

Table 2 The main environmental Factors of Xishuangbanna experiment station

平均温度/°C	平均湿度/%	降雨量/mm	SO ₂ /(mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹)	NH ₃ /(mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·100 cm ⁻² ·d ⁻¹)	雨水pH值
22.2	79	106.8	0.0212	0.0147	0.0045	6.4

次取4片,保留其中1片用于锈层分析。腐蚀质量损失测量依据GB/T 16545-1996,采用500 mL浓盐酸+500 mL蒸馏水+3.5 g 六次甲基四胺的除锈液,在室温下对试样进行浸泡、刷洗,将锈除净为止。同时用未腐蚀的钢样校正除锈液对基体的腐蚀。除锈的试样经水洗、酒精脱水、吹干后放入干燥器中,24 h后取出称量。每组取3片平行试样测定腐蚀质量损失值。

利用数码相机对试样腐蚀表面进行宏观拍照,然后将大气暴露样品切割成10 mm × 10 mm的试样,

进行表面和截面锈层形貌分析。为增强锈层的导电性,在锈层表面喷碳。使用FEI公司的XL30 ESEM FEG型环境扫描电镜观察分析锈层形貌及元素含量。

对于较疏松的外层腐蚀产物,直接用粗毛刷将其清除。对于较致密且附着力较大的内层腐蚀产物,则用锋利的小刀将腐蚀产物刮下(避免刮碰基体),研磨均匀后放在干燥器中备用。使用Rigaku-D/max-2500PC型X射线衍射仪,在50 kV-250 mA条件下以4(°)/min的扫描速度对腐蚀产物进行定性分

析,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。最后采用Jade软件对X射线衍射结果进行分析,并利用红外衍射对其腐蚀产物的特征吸收峰进行分析。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率

对在西双版纳大气环境下经过3,6和12个月暴露的试样进行腐蚀速率分析,按GB/T 19292.4-2003计算腐蚀速率,如图1所示。从45#碳钢腐蚀速率随暴露时间的变化曲线可见,在腐蚀12个月期间内,45#碳钢在暴露6个月左右的时候,其腐蚀速率达到最大值,而后腐蚀速率随时间的延长开始下降。由于西双版纳试验站的年降雨时数长,平均温度和相对湿度较高,试样表面腐蚀液成膜率高,使其腐蚀速率在6个月左右达到最高值。依据GB/T 19292.1-

2003,根据45#碳钢1年的腐蚀速率,评估西双版纳的大气环境腐蚀性为C2级。

2.2 锈层形貌

45#钢在西双版纳大气中,不同暴露时间下表面锈层的宏观照片如图2所示。可以看出,试样在暴露3个月时,锈层没有覆盖整个试样表面;暴露6个月后,试样表面基本被锈层覆盖。对比腐蚀速率随时间的变化曲线(如图1所示),可以说明,腐蚀初期,在锈层未完全覆盖试样基体表面时,腐蚀速率增加;经过一段时间后,锈层形成并逐渐致密,对基体有了一定的保护作用,腐蚀速率开始下降。

45#碳钢在西双版纳大气中暴露3,6和12个月后表面腐蚀产物的微观形貌如图3所示,在不同暴露时间下均可见碳钢表面锈层上的腐蚀产物呈环状。因西双版纳大气环境的特殊性,常年湿度较高,在试样表面形成的液滴存在时间较长,使得45#碳钢

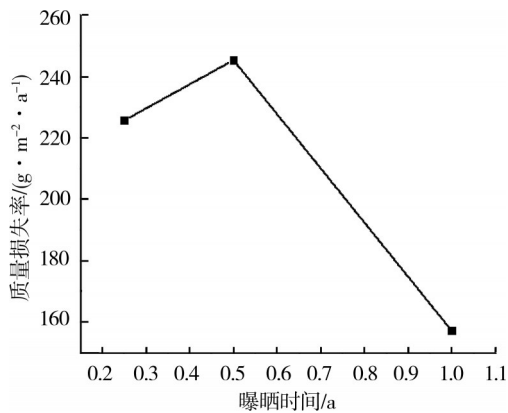


图1 45#钢在西双版纳大气中的腐蚀动力学曲线

Fig.1 Atmospheric corrosion kinetics of No.45 steel in Xishuangbanna area

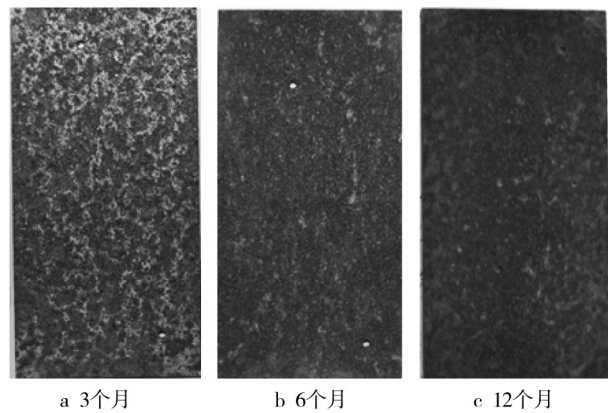


图2 45#钢在西双版纳大气站暴露不同时间的宏观形貌

Fig.2 Macroscopic surface of No.45 steel exposed to Xishuangbanna atmosphere at different time

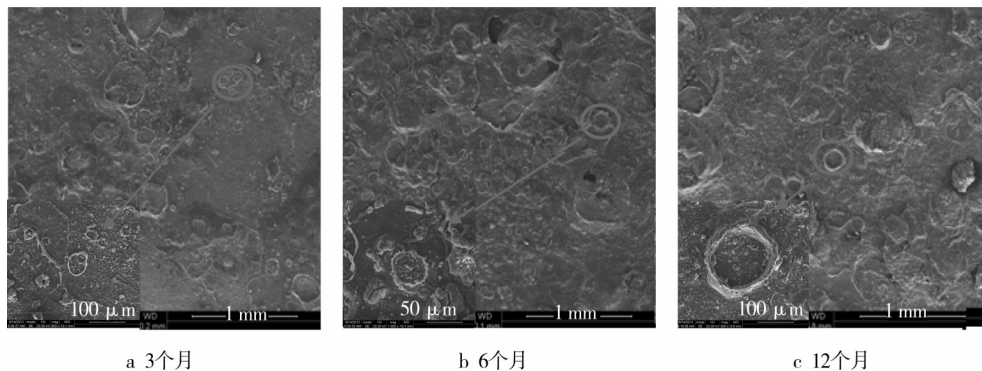


图3 45#钢在西双版纳大气站暴露不同时间的微观形貌

Fig.3 Microscopic surface of No.45 steel exposed to Xishuangbanna atmosphere at different time

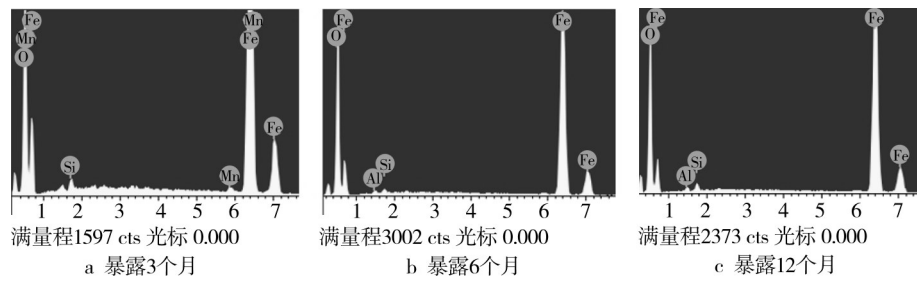


图4 45#碳钢在西双版纳大气中表面锈层的EDAX

Fig.4 EDAX of the rust layer of No.45 steel exposed to Xishuangbanna atmosphere at different time

的腐蚀产物在液滴的边缘堆积,形成环状。在暴露6个月内,环的数量随着时间的延长而增加;暴露12个月时,试样表面单位面积上环的数量减少,但单个环的相对面积增大。对比腐蚀速率随时间的变化曲线可以看出,当腐蚀速率增加时,试样表面单位面积内环状腐蚀产物数的量增多;当腐蚀速率低于一定值的时候,其试样表面单个环状腐蚀产物的面积增大,但单位面积内环状腐蚀产物的数量减少。

2.3 锈层元素分析

45#碳钢在西双版纳大气中表面锈层的EDAX如图4所示。不同暴露周期,试样表面锈层中Fe和O的相对比例差别不大。在图4a中,因为其表面锈层未全部覆盖,使其基体中的Mn元素被检测出来(Mn元素的质量分数0.56%,与实验前对试样基体成分的测量结果一致),Si元素为样品表面降尘中的成分。在后2个周期中(图4b和图4c),当锈层完全覆盖试样表面后,锈层中测出的Al, Si元素,为降尘中污染物。这些污染物随着试样表面环状腐蚀产物的形成,被堆积在环状腐蚀产物的环上。

通过对锈层XRD分析可以发现(如图5所示),45#碳钢在西双版纳地区大气暴露的主要腐蚀产物为 γ -FeOOH, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe_3O_4 ,在12个月的试验周期后还有少量的 α -FeOOH。利用红外光谱分别对45#碳钢在西双版纳大气环境暴露不同周期的锈层分析结果如图6所示。使用Thermo Scientific Omnic软件分析红外图谱(图6a),发现1149, 1019, 745 cm^{-1} 对应 γ -FeOOH的特征吸收^[8-9],说明产物中以 γ -FeOOH为主。在1630 cm^{-1} 附近吸收带存在强吸收峰,由于该处是-OH的面内弯曲振动特征峰,表明腐蚀产物中存在着大量的结晶水。另外,在图6b中,可以看出795 cm^{-1} 对应 α -FeOOH的特征吸收峰^[10],随暴

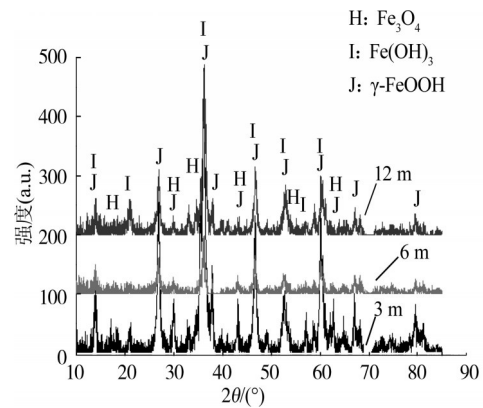


图5 45#碳钢在西双版纳中的腐蚀产物的X射线衍射谱

Fig.5 X-ray diffraction spectra of the corrosion product of No.45 steel exposed to Xishuangbanna atmosphere

露时间的增长慢慢体现出来,说明在12个月的周期内,后期 γ -FeOOH开始向 α -FeOOH的转变。

在铁的各种羟基氧化物中, α -FeOOH的电化学稳定性最好,而其他的腐蚀产物如 β -FeOOH, γ -FeOOH, δ -FeOOH以及非晶态相都具有电化学活性,容易被还原。因此,当锈层中出现 α -FeOOH后,对锈层有一定的保护作用。Kassim^[11]等人研究了铁在室温纯水溶液中的腐蚀过程,发现Fe表面的固态腐蚀产物羟基氧化铁在水溶液中的转化规律为: γ -FeOOH的晶体形貌取决于OH⁻的浓度,而其向 α -FeOOH的转化则取决于反应时间。在西双版纳高湿的大气环境下,12个月的暴露周期形成了 γ -FeOOH。由于其腐蚀周期不够长,所以在锈层中没有检测出大量的 α -FeOOH腐蚀产物。这说明在试样表面虽然已形成了致密的锈层,但其锈层本身存在电化学不稳定性。

综合XRD与红外光谱的分析结果,45#碳钢在西双版纳大气环境下暴露12个月的腐蚀产物以

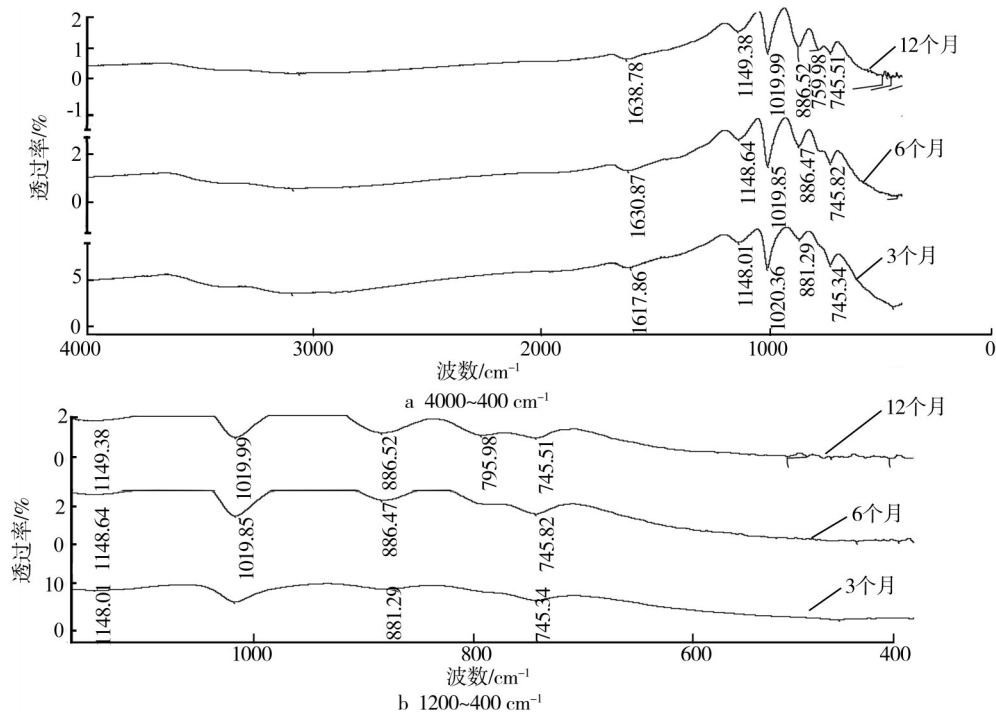


图6 45#碳钢在西双版纳中的腐蚀产物的红外光谱

Fig.6 The infrared spectra of the corrosion product of No.45 steel exposed to Xishuangbanna atmosphere at different wavelength

γ -FeOOH, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe_3O_4 为主, 并有少量的 α -FeOOH, 且产物中存在着大量的结晶水。用扫描电镜在锈层中分析出的降尘污染物没有破坏锈层结构。结合腐蚀动力学曲线发现, 随着试验时间的延长, γ -FeOOH 开始向 α -FeOOH 转变, 锈层本身的电化学稳定性存在增强的趋势。

3 结论

1) 在西双版纳大气环境 12 个月的暴露周期内, 45#碳钢在 6 个月左右, 腐蚀速率达到最大值。大气环境的腐蚀性为 C2 级。

2) 在西双版纳大气环境中暴露 12 个月后, 45#碳钢腐蚀产物为 γ -FeOOH, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe_3O_4 , 并以 γ -FeOOH 为主。随着试验时间延长, γ -FeOOH 开始向 α -FeOOH 转变。

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.
KE Wei. China Corrosion Investigation Report[M]. Beijing:

The Chemical Industry Publishers, 2003.

- [2] 梁彩凤, 侯文泰. 碳钢低合金钢 16 年大气暴露腐蚀研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 1-6.
LIANG Cai-feng, HOU Wen-tai. Sixteen Years Atmospheric Corrosion Exposure Study of Steels[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection. 2005, 25(1): 1-6.
- [3] 梁彩凤, 侯文泰. 合金元素对碳钢和低合金钢在大气中耐腐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(2): 87-92.
LIANG Cai-feng, HOU Wen-tai. The Effect of Alloying in Carbon Steels and Low Alloy Steels on Their Atmospheric Corrosion Resistance [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17(2): 87-92.
- [4] 王光雍, 李晓刚, 董超芳. 材料腐蚀与装备环境工程[J]. 装备环境工程, 2005, 2(1): 1-6.
WANG Guang-yong, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang. The Corrosion of Material and the Environmental Engineering of Materiel [J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(1): 1-6.
- [5] 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, 6(3): 46-52.
DING Guo-qing, ZHANG Bo. Research Progress of Atmo-

spheric Corrosion of Steels in Natural Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 6 (3): 46—52.

[6] 戴明安, 刘珍芳. 碳钢大气腐蚀与环境因素的关联度分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 21(4): 3—4. DAI Ming-an, LIU Zhen-fang. Analysis of the Conjunction between Environmental Factors and Atmospheric Corrosion of Carbon Steel [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 21(4): 3—4.

[7] 于国才, 王振尧, 韩微, 等. 热带雨林地区碳钢和低合金钢的腐蚀规律[J]. 钢铁研究学报, 2002, 22(6): 58—60. YU Guo-cai, WANG Zhen-yao, HAN Wei, et al. Research of Corrosion Rules of Carbon Steel and Low Alloy Steel in Tropic Rainforest [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2002, 22(6): 58—60.

[8] 陈惠玲, 陈淑慧, 魏雨. 3% NaCl 溶液中碳钢表面 Fe₃O₄ 和 α-FeOOH 的形成机理[J]. 材料保护, 2007, 40(9): 6, 28—29. CHEN Hui-ling, CHEN Shu-hui, WEI Yu. Mechanism of the Formation of Fe₃O₄ and α-FeOOH on the Surface of Carbon Steel in 3% NaCl Solution [J]. Journal of Materials Protection, 2007, 40(9): 6, 28—29.

[9] 屈庆, 严川伟, 张蕾, 等. NaCl 和 SO₂ 在 A₃ 钢初期大气腐蚀中的协同效应[J]. 金属学报, 2002, 38(10): 1062—1066. QU Qing, YAN Chuan-wei, ZHANG Lei, et al. Synergism of NaCl And SO₂ in the Initial Atmospheric Corrosion of A3 Steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(10): 1062—1066.

[10] 杨晓梅. 钢大气腐蚀锈层的红外、拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 47—48. YANG Xiao-mei. Study on the Infrared Spectra and Raman Spectra of Steel Rusty Layer with Atmospheric Corrosion [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 26(12): 47—48.

[11] KASSIM J, BAIRD T, FRYER J R. Electron Microscope Studies of Iron Corrosion Products in Water at Room Temperature [J]. Corrosion Science, 1982, 22(2): 147—158.

信息与资讯

Q-LAB 公司发布最新 Q-FOG CRH 循环腐蚀盐雾箱

发布时间: 2014/4/1

作为腐蚀及加速耐候测试设备和服务领域的全球领导者, Q-Lab 公司发布最新 Q-FOG® CRH 循环腐蚀盐雾箱。这款全新的带有相对湿度控制的腐蚀盐雾箱在性价比上有了真正的突破。

Q-FOG CRH 循环腐蚀盐雾箱不仅能进行传统的盐雾测试和 Prohesion 测试, 还能满足绝大多数的国际和汽车腐蚀测试标准(包括 GMW 14872 和 SAE J2334 以及其它许多标准, 例如 Ford, ISO, GB/T, VW, Volvo, Chrysler 和 Renault 等)。盐雾箱有 600 L 和 1100 L 等 2 种尺寸可选。

全新的 CRH 盐雾箱的特点是可通过最新研发的空气预调装置来控制相对湿度。可精确控制相对湿度达到设定值的时间。除雾化的盐雾外, CRH 盐雾箱还配有可选的喷淋功能, 启用该功能时, 喷雾滴更大, 溶液流量也更高。CRH 盐雾箱还配备了先进的喷嘴清洗功能, 可防止像其它盐雾箱一样频繁出现喷嘴堵塞。

凭借其低廉的价格, 全面的 RH 控制技术以及 Q-Lab 可靠的信誉和符合大部分国际汽车标准的特性, Q-FOG CRH

盐雾箱将成为腐蚀测试行业的最新标准。
请访问 www.q-lab.com/crh 获取更多详细信息。

