

碳钢在三种大气环境中的应力腐蚀

曹公望, 王振尧, 刘雨薇, 汪川

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究45#碳钢和Q235碳钢在不同大气环境中的应力腐蚀失效。方法 将45#碳钢和Q235碳钢制备成U型样和拉伸试样,分别在万宁、江津和西双版纳三种大气环境下进行为期3年的暴露试验,利用截面锈层深度分析和拉伸断裂分析两种手段,分析两种碳钢在不同大气环境下的应力腐蚀行为。结果 拉应力影响下的U型样在三种大气环境中出现了不同深度的腐蚀坑。拉伸试样在万宁大气环境下短时间内抗拉强度急剧下降并失效,在西双版纳和江津大气环境下抗拉强度缓慢下降。结论 在拉应力影响下U型样的腐蚀进程随大气污染物的不同,腐蚀程度不同,拉伸试样的抗拉强度随腐蚀进程的发展而呈周期性衰减。

关键词: 45#碳钢; Q235碳钢; 大气环境; 应力腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.04.002

中图分类号: TJ04; TG172 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)04-0006-05

Stress Corrosion of Carbon Steel in Three Different Atmospheric Environments

CAO Gong-wang, WANG Zhen-yao, LIU Yu-wei, WANG Chuan

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: Objective To research the stress corrosion failure of No.45 and Q235 carbon steels in different kinds of atmospheric environments. **Methods** No.45 and Q235 carbon steels were used to prepare U-shape samples and tensile samples. The corrosion test in atmospheric exposure for three years was conducted in atmospheric environment in Wanning, Jiangjin and Xishuangbanna. The rust layer depth analysis and the tensile failure analysis were performed to investigate the stress corrosion of carbon steel in different atmospheric environments. **Results** The u-shaped sample under the influence of the tensile stress in the three kinds of atmospheric environment had different depth of corrosion pits. Strength of extension had declined in a short period of time and failed in Wanning atmospheric environment, while it declined slowly in xishuangbanna and Jiangjin atmospheric environment. **Conclusion** Due to difference in

收稿日期: 2015-05-20; 修订日期: 2015-06-20

Received: 2015-05-20; Revised: 2015-06-20

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.

通讯作者: 王振尧(1962—),男,辽宁人,博导,研究员,主要研究方向为大气腐蚀。

Corresponding author: WANG Zhen-yao(1962—),Male,from Liaoning,Doctoral tutor,Researcher,Research focus:atmospheric corrosion.

atmospheric contaminants, the corrosion degree varied for U-shape samples under the influence of tensile stress. The tensile strength of tensile samples was periodically decreased during the process of corrosion.

KEY WORDS: No.45 carbon steel; Q235 carbon steel; atmospheric environment; stress corrosion

碳钢因具有优良的力学性能和较低的成本等特点,在工业上被广泛用于金属结构件和设备中。目前,全世界在大气中使用的钢材超过其生产总量的60%,而大气腐蚀所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,对碳钢的大气腐蚀进行了广泛深入的研究。碳钢在大气环境中的腐蚀多受SO₂, Cl⁻, CO₂和NO_x等腐蚀因素的影响,不同腐蚀因素对碳钢的应力腐蚀影响方式不同。

柯伟^[2]等人研究了低碳钢和低合金钢在碳酸盐溶液中的应力腐蚀,结果表明,碳酸盐环境极大地影响了碳钢材料的应力腐蚀开裂。谷美邦^[3]使用电化学手段和激光拉曼光谱对低合金钢在海洋环境中的腐蚀行为及产物进行了研究,发现供氧情况的差异致使低合金钢锈层分为内、外两层。刘彬^[4]等利用电化学对316L不锈钢在天然海水微生物的影响下发生的初期腐蚀行为进行了分析。杨佳星^[5]等通过矩形缝隙模拟装置,对Q235钢在土壤浸出液中是否有硫酸盐还原菌条件下缝隙的腐蚀行为进行了研究。黄亮^[6]对Q235B钢在寒流污水罐的腐蚀开裂行为进行失效分析后得出,引起硫化氢应力腐蚀开裂的原因是氢的渗透和腐蚀产物的膨胀。任永峰^[7]等对3Cr钢和碳钢在含CO₂环境中的腐蚀速率进行对比发现,常温下碳钢的腐蚀速率是3Cr钢的3倍多,当温度和压力提高后,3Cr钢和碳钢的腐蚀速率接近。

大气暴露试验可以对各种钢材在不同大气环境下腐蚀性能的对比,以及为建立钢的应力腐蚀与多种环境因素数据之间的关联模型等试验方法提供重要数据,同时暴露试验结果对于研究碳钢在实际中发生的应力腐蚀情况具有重要参考价值^[8-10]。因而,文中就45#钢和Q235钢在万宁、江津和西双版纳大气环境下的应力腐蚀行为进行分析,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

试验材料采用45#钢和Q235钢两种低碳钢,45#钢的化学成分(以质量分数计)为:C 0.42%, Si 0.28%, Mn 0.58%, P 0.011%, S 0.015%, Cr 0.04%, Ni 0.02%,

Cu 0.02%; Q235钢的化学成分为:C 0.14%, Si 0.06%, Mn 0.23%, P 0.013%, S 0.008%, Cr 0.03%, Ni 0.01%, Cu 0.01%。

按照ASTM E 8M-04《公制金属材料拉伸试验方法》进行拉伸试样的试样制备,试样尺寸如图1所示。按照GB/T 15970.3—1995《金属和合金的腐蚀应力腐蚀试验第3部分——U型弯曲试样的制备和应用》制备弯曲应力试样。根据具体需要,试样的弯心直径定为28 mm。所有试样在表面除油以后,经过酒精脱水置于干燥器中。

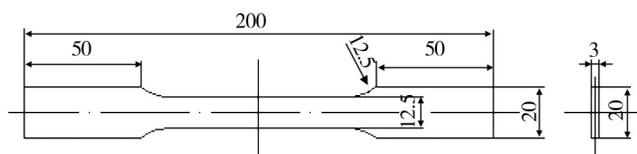


图1 碳钢拉伸试样

Fig.1 Samples for tensile test

1.2 大气暴露试验场环境

从表1和表2中可以看出,三种大气环境的特点表现为:万宁为高温、高湿和高盐雾的苛刻海洋环境;江津为酸雨、酸雾污染较严重的工业大气环境,属于高温、高湿和高污染的工业环境;西双版纳为各类污染物浓度极低的高温、高湿的无污染环境。文中依据45#钢和Q235钢在万宁、江津和西双版纳的曝晒试验特性,通过碳钢在高SO₂浓度的江津试验站、高Cl⁻浓度的万宁试验站和高温高湿低污染物浓度的西双版纳试验站,这三种典型大气环境下的腐蚀行为,形成碳钢在不同大气污染物环境下的对比,研究应力腐蚀行为。

表1 大气环境参数

Table 1 The parameters of environmental conditions

	Average temperature/°C	Average RH/%	Average rainfall/(mm·a ⁻¹)	Average rainfall time/(h·a ⁻¹)	Average sunshine time/(h·a ⁻¹)
万宁	25.1	85	1647.5	391.71	1832.5
江津	18.5	80	828.8	504.8	650
西双版纳	22.2	79	1281.6	111.44	1909.1

表2 大气污染物参数

Table 2 The parameters of environmental contaminants

	w(NO ₂)/%	w(SO ₂)/%	w(H ₂ S)/%	w(NH ₃)/%	w(Cl ⁻)/%	Rain		
						pH	ρ(SO ₄ ²⁻)/(mg·m ⁻³)	ρ(Cl ⁻)/(mg·m ⁻³)
万宁	0.013	0.055 9	0.011 3	0.010 5	0.503 9	5.34	3 908	4 599
江津	0.026 2	0.823 8	0.015 9	0.074 6	0.003 6	5.12	11 158	2 133
西双版纳	—	0.021 2	—	0.014 7	0.004 5	6.4	—	—

1.3 实验方法

两种材料分别暴晒3,6,12,24,36个月后取样,每种试样每次取3个,用于平行分析。利用数码相机对试样腐蚀表面进行宏观拍照,然后将试样切割成U型样品,并除去边缘效应,分别用600#,800#,1000#,2000#砂纸研磨截面金相,用2.5抛光膏抛光后用3%硝酸酒精腐蚀刻出U型试样截面晶间结构,最后进行截面基体组织和锈层分析。

拉伸试样取回后,对其表面锈层进行打磨处理。利用量程为10 t,频率为50 Hz,精度为0.1 N的AG-100KNG拉伸试验机对试样进行拉伸断裂,记录最大拉断力。

2 结果与讨论

2.1 U型试样应力腐蚀分析

图2、图3为45#钢和Q235钢分别在三种不同大气环境下暴晒12个月的U型应力腐蚀截面图。图2a,b,c分别对应45#钢在江津、西双版纳和万宁试验站的大气暴晒情况;图3a,b,c对应Q235钢在江津、西双版纳和万宁试验站的大气暴晒情况。碳钢在大气腐蚀中以整体腐蚀为主,在高浓度腐蚀因子的实验室内加速模拟试验中,未施加拉应力的碳钢表面没有出现明显的腐蚀坑^[1],因此当碳钢表面出现较深较大的腐蚀坑时,说明由于弯曲拉应力的存在使碳钢的腐蚀进程有了不同的变化。就应力腐蚀来看,当选用弯心直径为28 mm的U型应力腐蚀试样时,在这三种典型大气环境下都没有发生应力腐蚀。由图2、图3可以看出,江津工业大气环境下较高的SO₂浓度对U型应力腐蚀的影响是最大的。因为江津地区大气中的高SO₂在液膜中形成了SO₄²⁻,使得pH值快速降低,形成了“酸的再生循环机制”,促进了α-FeOOH的大量形成,使得锈层的化学稳定性降低,加速了对基体Fe元素的溶解^[12-13]。万宁次之,因为高Cl⁻含量,更容易融入碳钢锈层里β-FeOOH

的晶格中,使得β-FeOOH结构不稳定,易转化为α-FeOOH和Fe₃O₄,而后因可溶性Cl⁻的流失,使得锈层结构松散、颗粒大、易脱落^[14-15]。西双版纳试验站虽

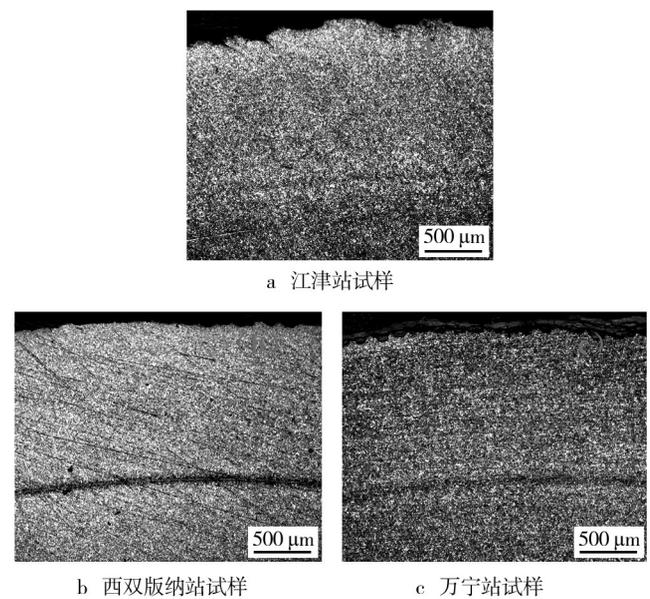


图2 45#钢U型应力腐蚀截面

Fig.2 The section of stress corrosion of No.45 steel

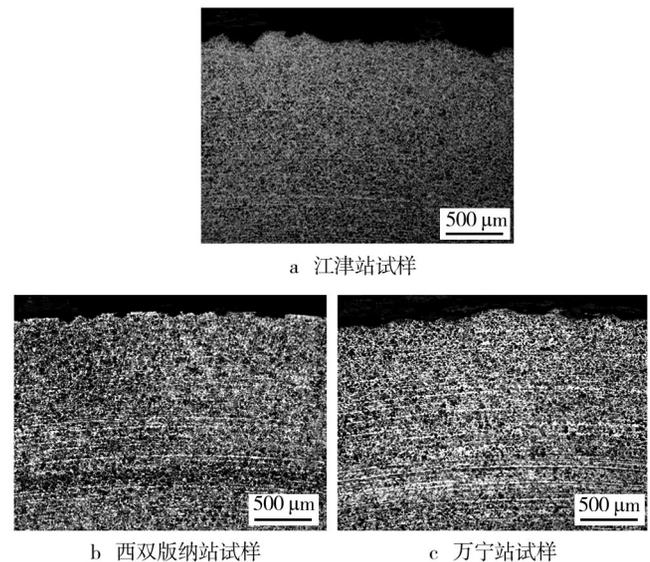


图3 Q235钢U型应力腐蚀截面

Fig.3 The section of stress corrosion of Q235 steel

然是高温高湿大气环境,但因为其大气污染物含量最低,所以在弯曲应力作用下碳钢的腐蚀最轻,又因其表面腐蚀行为的特殊性,表面出现较多较浅的腐蚀坑^[6]。在同一种大气环境中,Q235钢的腐蚀坑底部出现了沿晶间大面积被腐蚀的情况,因此,在弯曲应力作用下,Q235钢的耐腐蚀性小于45#钢。

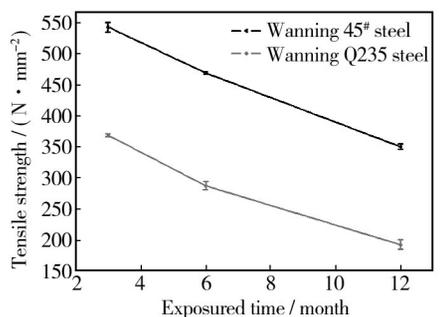
2.2 拉伸试样腐蚀分析

未暴晒的拉伸试样:45#钢的抗拉强度为600 N/mm;Q235钢的抗拉强度为455 N/mm。由图4可看出,由于暴露在大气环境中,腐蚀行为的发生致使材料的抗拉强度急速下降。在万宁地区由于碳钢发生了剥层腐蚀,拉伸试样在暴晒12个月后完全被破坏。因为中碳钢的强度、硬度主要取决于珠光体团的直径,铁素体大小、分布对中碳钢的力学性能也有一定的影响。较小、较弥散分布的珠光体、铁素体同样会使铁素体中的位错不易滑移;同时,铁素体愈小,在珠光体团前塞积的位错愈少,铁素体与珠光体相界的正应力愈小,裂纹愈不容易产生^[7]。当腐蚀发生时,铁素体的大量析出破坏了材料基体的组织结构,使得基体抗拉伸能力下降。随着腐蚀进程的发展,当锈层在基体表面形成完整连续的保护层时,由于锈层中大量 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的存在,以及 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$

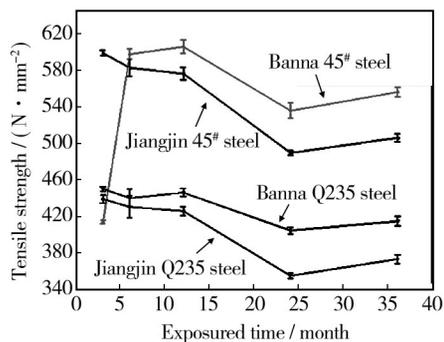
经 $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的存在,保护了基体的晶间结构,使其抗拉强度向暴晒前的数值靠拢,此时抗拉强度达到大气腐蚀环境下的最大值。最后当锈层由于大气污染物的析出而破裂后,基体开始再一次析出铁素体,抗拉强度逐渐减小。当新的Fe元素氧化物在锈层内形成有效的保护时,抗拉强度又有所增强,这就使碳钢的抗拉强度在大气户外暴晒下呈周期性衰弱。由于江津大气污染物的含量较多,加快了腐蚀进程,在暴晒6个月后,抗拉强度开始减弱。西双版纳虽然处于高温高湿环境,但其大气中污染物含量较少,在暴晒12个月后抗拉强度逐渐减弱。此时处于大气污染物含量较高地区的碳钢其抗拉强度下降很快,这证明大气污染物对于材料基体的力学性能有着较大影响。

3 结论

- 1) 弯心直径选为28 mm的U型应力腐蚀试样在三种大气环境下虽然没有应力腐蚀裂纹,但由于大气污染物的不同,在弯曲应力的作用下,碳钢的腐蚀行为加剧,并在基体处形成了不同的腐蚀坑形貌。
- 2) 拉伸试样在经过户外暴晒后,抗拉强度有周期性递减衰弱的变化趋势。腐蚀开始后,碳钢抗拉强度远远低于材料本身的抗拉强度。
- 3) 随着腐蚀行为的发展,不同的大气污染物在碳钢抗拉强度的周期性衰减中占据不同的比重。其中含Cl高的环境>含 SO_2 高的环境>高温高湿环境。



a 万宁



b 江津和西双版纳

图4 45#钢和Q235钢在三种大气环境下暴晒3年后的抗拉强度
Fig.4 No.45 and Q235 steel exposed in three different atmospheric environments for three years

参考文献:

- [1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[R]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
KE Wei. China Corrosion Investigation Report[R]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 柯伟, 杨武. 腐蚀科学技术的应用和失效案例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
KE Wei, YANG Wu. Corrosion and Failure of the Application of Science and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [3] 谷美邦. 海洋环境下低合金钢腐蚀行为研究[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(1): 40—42.
GU Mei-bang. An Investigation in Corrosion of Low-alloy

- Steel in Marine Environment[J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(1):40—42.
- [4] 刘彬,段继周,侯保荣.天然海水中微生物膜对316L不锈钢腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防护学报,2012,32(1):48—53.
LIU Bin, DUAN Ji-zhou, HOU Bao-rong. Microbiologically Influenced 316L SS by Marine Biofilms in Corrosion of Seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(1):48—53.
- [5] 杨佳星,赵平,孙成,等.硫酸盐还原菌对Q235钢缝隙腐蚀行为影响[J].中国腐蚀与防护学报,2012,32(1):54—58.
YANG Jia-xing, ZHAO Ping, SUN Cheng, et al. Influence of Sulphate Reducing Bacteria on Crevice Corrosion Behavior of Q235 Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(1):54—58.
- [6] 黄亮,刘智勇,杜翠伟,等.Q235B钢含硫污水罐的腐蚀开裂失效分析[J].表面技术,2015,44(3):52—56.
HUANG Liang, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Stress Corrosion Cracking Failure of Q235B Steel Used for Sulfur-containing Waste Water Tank[J]. Surface Technology, 2015, 44(3):52—56.
- [7] 任永峰,毕宗岳,李周波.3Cr钢和碳钢在含CO₂环境中的腐蚀速率对比[J].表面技术,2013,42(1):29—38.
REN Yong-feng, BI Zong-yue, LI Zhou-bo. Comparison of the Corrosion Rate of 3Cr Steel and Carbon Steel in CO₂ Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1):29—38.
- [8] 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 Year Atmospheric Corrosion Exposure Study of Steels[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(1):1—6.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 张琳,王振尧,赵春英,等.模拟海洋工业大气环境中Q235钢及耐候钢的腐蚀行为[J].材料保护,2015,48(22):19—22.
ZHANG Lin, WANG Zhen-yao, ZHAO Chun-ying, et al. Simulated Marine Atmospheric Environment of Q235 Steel and Weathering Steel Corrosion Behavior[J]. Materials Protection, 2015, 48(22):19—22.
- [12] 张全成,吴建生,陈家光.暴露1年的耐大气腐蚀用钢表面锈层分析[J].中国腐蚀与防护学报,2001,21(5):297—300.
ZHANG Quan-cheng, WU Jian-sheng, CHEN Jia-guang. Analysis on the Corrosion Rust of Weathering Steel Exposed in Atmosphere[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(5):297—300.
- [13] 魏雨,孟哲,贾振斌,等.Fe(OH)₂悬浮液在EDTA作用下氧气氧化生成 δ -FeOOH的机理研究[J].高等学校化学学报,2005,26(5):945—947.
WEI Yu, MENG Zhe, JIA Zhen-bin, et al. Mechanism of δ -FeOOH Formation by Oxygen Oxidizing Fe(OH)₂ Suspension with EDTA Used as Cofactor[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(5):945—947.
- [14] DUNN D S, BOGART M B, BROSSIA C S, et al. Corrosion of Iron under Alternating Wet and Dry Conditions[J]. Corrosion, 2000, 56(5):470—481.
- [15] ISHIKAWA T, YASUKAWA A, KANDORI K, et al. Formation of Magnetite in the Presence of Ferric Oxyhydroxides[J]. Corrosion Science, 1998, 40(7):1239—1251.
- [16] 曹公望,王振尧,汪川,等.45#钢在西双版纳大气环境下的腐蚀研究[J].装备环境工程,2014,11(2):1—6.
CAO Gong-wang, WANG Zhen-yao, WANG Chuan, et al. Research on Atmospheric Corrosion of 45# Carbon Steel in Xishuangbanna Area[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(2):1—6.
- [17] 李凡,黄海波.碳钢拉伸的原位观察[J].电子显微学报,2004,23(4):414.
LI Fan, HUANG Hai-bo. In Situ Observation of Carbon Steel Tensile[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2004, 23(4):414.