

30CrMnSiA 高强钢在工业和海洋 大气环境中的腐蚀行为研究

张世艳¹, 罗丹¹, 杨瑛², 胥泽奇¹, 王玲¹, 杨小奎¹

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.中国人民解放军 95607 部队, 成都 610500)

摘要: 目的 为 30CrMnSiA 高强钢的大气腐蚀防护设计、应用范围扩展和开发新钢种提供有益的借鉴和参考。方法 采用腐蚀质量损失、XRD 和 SEM 研究了 30CrMnSiA 高强钢在工业和海洋大气环境暴露 60 个月的大气腐蚀行为。结果 30CrMnSiA 高强钢在工业和海洋大气环境中腐蚀质量损失随暴露时间变化的双对数函数分别是 $\lg \Delta w = 2.245 + 0.387 \lg t$ 和 $\lg \Delta w = 2.822 + 0.637 \lg t$ 。纤铁矿和针铁矿是两种大气环境中形成的腐蚀锈层的主要成分, 除了纤铁矿和针铁矿外, 在海洋大气环境形成的锈层中还发现了四方纤铁矿。随着暴露时间的延长, 在海洋大气环境中形成的锈层呈现逐渐剥落的趋势。结论 30CrMnSiA 高强钢在海洋大气环境中表现出较高的腐蚀敏感性, 在工业大气环境中表现出较低的腐蚀敏感性。

关键词: 30CrMnSiA 高强钢; 大气腐蚀; 锈层; 腐蚀质量损失

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.05.006

中图分类号: TJ07; TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)05-0025-06

Corrosion Behaviours of 30CrMnSiA High-strength Steel in Industrial and Marine Atmosphere Environments

ZHANG Shi-yan¹, LUO Dan¹, YANG Ying², XU Ze-qi¹, WANG Ling¹, YANG Xiao-kui¹

(1.Southwest Research Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;

2.Unit 95607 of the PLA, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: Objective To provide useful references for the design of corrosion protection for 30CrMnSiA high-strength steel, the expansion of its applications and development of new types of high-strength steel. **Methods** Atmospheric corrosion behaviours of 30CrMnSiA high-strength steel exposed in industrial and marine atmosphere environments for 60 months were investigated in virtue of the corrosion mass loss, X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). **Results** The relationship between mass loss and exposure time obeyed well the following power function: $\lg \Delta w = 2.245 + 0.387 \lg t$ and $\lg \Delta w = 2.822 + 0.637 \lg t$. Lepidocrocite and goethite were found as the major constituents of the rust layer formed in two types of atmosphere environments, and akaganeite was also detected in the marine atmosphere environment. The rust layer exhibited the tendency of flaking away from the substrate in marine atmosphere environment with the increase of exposing. **Conclusion** 30CrMnSiA high-strength steel exhibits high corrosion susceptibility and low corrosion susceptibility in marine atmosphere environment and industrial atmosphere environment, respectively.

KEY WORDS: 30CrMnSiA high-strength steel; atmospheric corrosion; rust layer; corrosion mass loss

收稿日期: 2017-04-06; 修订日期: 2017-04-20

作者简介: 张世艳 (1985—), 女, 重庆铜梁人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为自然环境试验与评价。

通讯作者: 胥泽奇 (1973—), 男, 四川泸县人, 研究员, 主要研究方向为装备自然环境试验与环境适应性评价。

钢铁材料的大气腐蚀行为是自然界中最为普遍的腐蚀行为,易引起钢铁结构的腐蚀失效,从而造成巨大的经济损失和人身威胁,越来越被腐蚀工程师和研究者所关注^[1-3]。作为高强钢的典型代表,30CrMnSiA 高强钢由于其具有优异的性能,比如高强度、高韧性、良好的机械加工性能、优异的抗疲劳性能,被广泛应用于交通、建筑、航空等各种行业中。使用时,30CrMnSiA 高强钢通常处于各种类型的户外环境中,容易被腐蚀侵袭。因此,30CrMnSiA 高强钢的大气腐蚀性能对于产品服役安全和服役寿命具有重要影响。

一般来说,研究材料的大气腐蚀行为有实验室模拟加速试验和户外暴露试验两种方法^[4]。其中,实验室模拟加速试验对于研究材料的腐蚀机理和环境影响因素特别有用,但是所获信息对于评估材料的实际服役性能价值有限。户外暴露试验可以反映材料在实际服役环境下性能变化,因此被广泛应用于研究材料的大气腐蚀行为。目前关于 30CrMnSiA 高强钢的腐蚀性能有部分研究^[5-8],但在工业大气环境和海洋大气环境中的报道非常少。由于 30CrMnSiA 高强钢材质的典型性、应用的广泛性、以及户外暴露的实用性,研究 30CrMnSiA 高强钢在各种户外环境下的大气腐蚀性能变得非常迫切。

文中研究 30CrMnSiA 高强钢在我国工业大气环境和海洋大气环境这两种典型严酷气候环境中的大气腐蚀性能,揭示 30CrMnSiA 高强钢腐蚀质量损失、腐蚀产物、腐蚀形貌在户外暴露 60 个月过程中的变化规律,以期对 30CrMnSiA 高强钢的腐蚀防护设计、应用范围扩展和开发新钢种提供有益的借鉴和参考。

1 试验

1.1 试样

试验所用材料为 30CrMnSiA 高强度钢板材,其化学成分见表 1。将板材加工成 100 mm×50 mm×4.5 mm 尺寸的试片作为腐蚀试样,试样表面粗糙度 R_a 在 0.8 μm 左右,采用在边侧打孔的方法来编号。试验前所有试样用丙酮清洗掉试样表面的油污。

表 1 30CrMnSiA 高强度钢化学成分 %

C	Mn	Si	Cr	S	P	Ni	Cu	Fe
0.29	0.95	0.98	1.02	0.012	0.020	0.05	0.07	Bal.

1.2 大气腐蚀暴露

大气腐蚀暴露地点选择分别代表工业大气环境和海洋大气环境的江津自然环境试验站和万宁自然环境试验站。各试验站环境因素测量采用的标准为 ISO 9225^[9]。根据 ISO 8565 标准^[10],样品户外朝南 45°暴露。代表海洋大气环境的万宁自然环境试验站

暴露地点距海为 375 m。在暴露周期分别为 12, 24, 36, 60 个月的时候,取回 4 片样品,其中 3 片用于腐蚀质量损失分析,1 片用于腐蚀产物成分和形貌分析。

1.3 腐蚀质量损失分析

按照 ISO 8407^[11]规定的方法,在去除试样表面的腐蚀产物后称量试样质量,计算不同试验时间的腐蚀质量损失。试验前称量腐蚀试样的质量,精确到 0.001 g。

1.4 锈层分析

样品表面和截面形貌采用 Quanta 200 环境扫描电镜 (FEI Co., Ltd, the Netherlands) 进行分析。锈层成分采用 D8 DISCOVER X 射线衍射仪 (BRUKER AXS Co., Ltd, Germany) 进行研究,测定主要条件为:以 Cu 的 Ka 辐射为射线进行扫描,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

30CrMnSiA 高强度钢在两种自然环境中腐蚀质量损失随时间的变化规律如图 1 所示。可以看出,随着暴露时间的延长,30CrMnSiA 高强度钢的腐蚀质量增量不断增加。在暴露期间,海洋大气环境中的腐蚀质量损失远大于工业大气环境,且海洋大气环境中的腐蚀质量损失为工业大气环境的 5 倍以上,表明了 30CrMnSiA 高强度钢在海洋大气环境中具有较高的腐蚀敏感性。

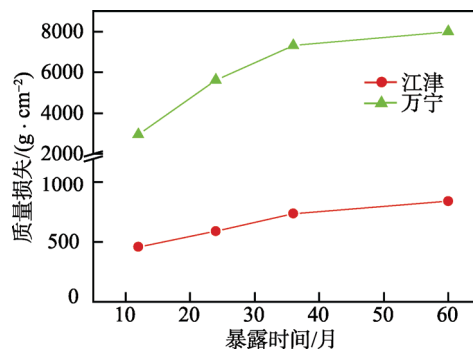


图 1 30CrMnSiA 在试验站点腐蚀失重随时间的变化

研究表明^[12-13],材料的大气腐蚀动力学可以用式(1)来表示。

$$\Delta w = At^n \quad (1)$$

式中: Δw 为户外暴露试样单位面积的腐蚀质量损失, g/m^2 ; t 为试验时间,月; A 和 n 是常数。

对幂函数关系式 $\Delta w = At^n$ 两边 n 求导,可以得出腐蚀质量损失变化速率的函数式(2),它同时也是腐蚀速率的函数表达式。

$$v_i = d\Delta w/dt = Ant^{n-1} \quad (2)$$

显然, A 代表第一年的腐蚀质量损失, 指数 n 反映腐蚀动力学特性。当 $n < 1$ 时, 表明腐蚀速率不断减小; 当 $n > 1$ 时, 表明腐蚀速率不断增加; 当 $n = 1$ 时, 表明腐蚀速率为一个常数。

对式(1)两边取对数就可以双对数函数:

$$\lg \Delta w = \lg A + n \lg t \quad (3)$$

图 2 是根据公式(3)所得 30CrMnSiA 高强度钢腐蚀质量损失随暴露时间变化的双对数曲线。

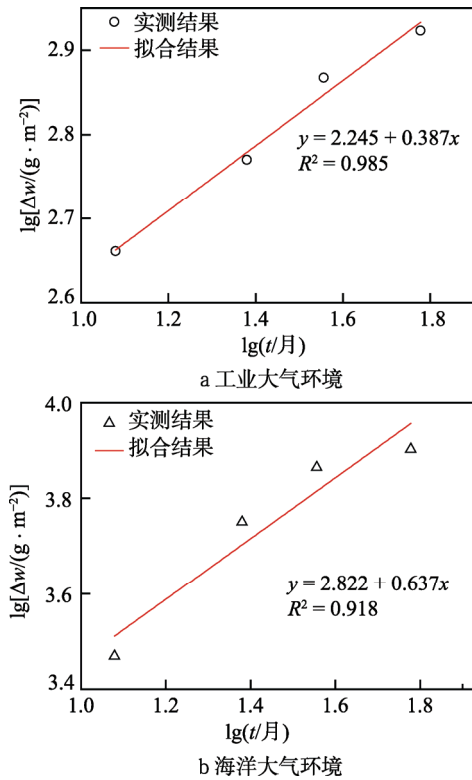


图 2 30CrMnSiA 腐蚀质量损失随暴露时间变化的双对数曲线

由图 2 可知, 在工业大气环境和海洋大气环境中的腐蚀质量损失分别符合双对数函数(4)和(5)。

$$\lg \Delta w = 2.245 + 0.387 \lg t \quad (4)$$

$$\lg \Delta w = 2.822 + 0.637 \lg t \quad (5)$$

回归的相关系数 R 值均大于 0.95, 表明回归效果非常显著。此外, 两种环境下所得 n 值均小于 1, 表明了 30CrMnSiA 高强度钢在工业和海洋大气环境下的腐蚀速率随着暴露时间的延长不断减小。

2.2 锈层表征

2.2.1 XRD 分析

30CrMnSiA 高强度钢在工业大气环境和海洋大气环境中形成的腐蚀产物的成分如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 纤铁矿 (α -FeOOH) 和针铁矿 (γ -FeOOH) 是工业大气环境和海洋大气环境中形成腐蚀锈层的主要成分。除了纤铁矿和针铁矿外, 在海洋大气环境中的锈层还发现了四方纤铁矿 (β -FeOOH)。

随着暴露时间的延长, 在特定地点形成的腐蚀产物成分类型没有发生变化, 变化的只是成分的比例或含量。

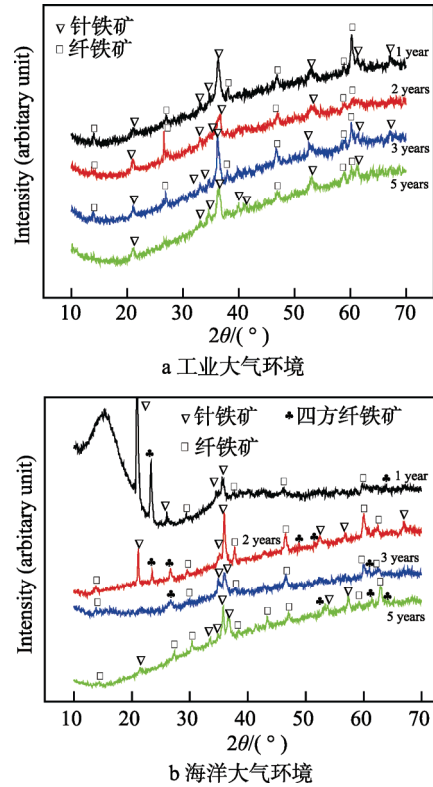


图 3 锈层的 XRD 衍射图谱

2.2.2 SEM 分析

在工业和海洋大气环境中形成的腐蚀产物形貌分别见图 4 和图 5。可以看出, 不同环境下形成的腐蚀产物形貌明显不同, 且在特定地点形成的腐蚀产物形貌随着暴露时间的延长也在不断变化。

据文献报道^[14-15], 钢铁材料锈层形貌或结构一般可以归纳为以下几种: 球状、针状、层状或薄片状、管状、环形面状。不同的形貌或结构通常对于不同的锈层成分。

从图 4 看出, 工业大气环境中暴露 1 年形成的锈层主要呈现出棒状、沙状和球状结构, 表明了纤铁矿 (γ -FeOOH) 的存在。随着暴露时间的延长(到第 5 年), 腐蚀产物中沙状结构不断增加。从图 5 可以看出, 海洋大气环境中暴露第 1 年的腐蚀产物呈现出球状结构, 表明了纤铁矿 (γ -FeOOH) 的存在, 随着暴露时间的延长, 腐蚀产物呈现出花瓣状结构, 花瓣状结构是纤铁矿 (γ -FeOOH) 的典型结构。从工业和海洋大气环境中锈层形貌分析可以看出, 锈层成分好像是单一的纤铁矿 (γ -FeOOH), 与 XRD 分析不一致。其主要原因在于 SEM 形貌观察主要看表面, 而 XRD 分析的是粉末状腐蚀产物, 且纤铁矿 (γ -FeOOH) 一般优先在锈层表面富集。

在工业和海洋大气环境中形成的腐蚀产物横截面形貌分别见图 6 和图 7。从图 6 和图 7 可以看出, 在工业和海洋大气环境中形成的锈层截面均呈现横

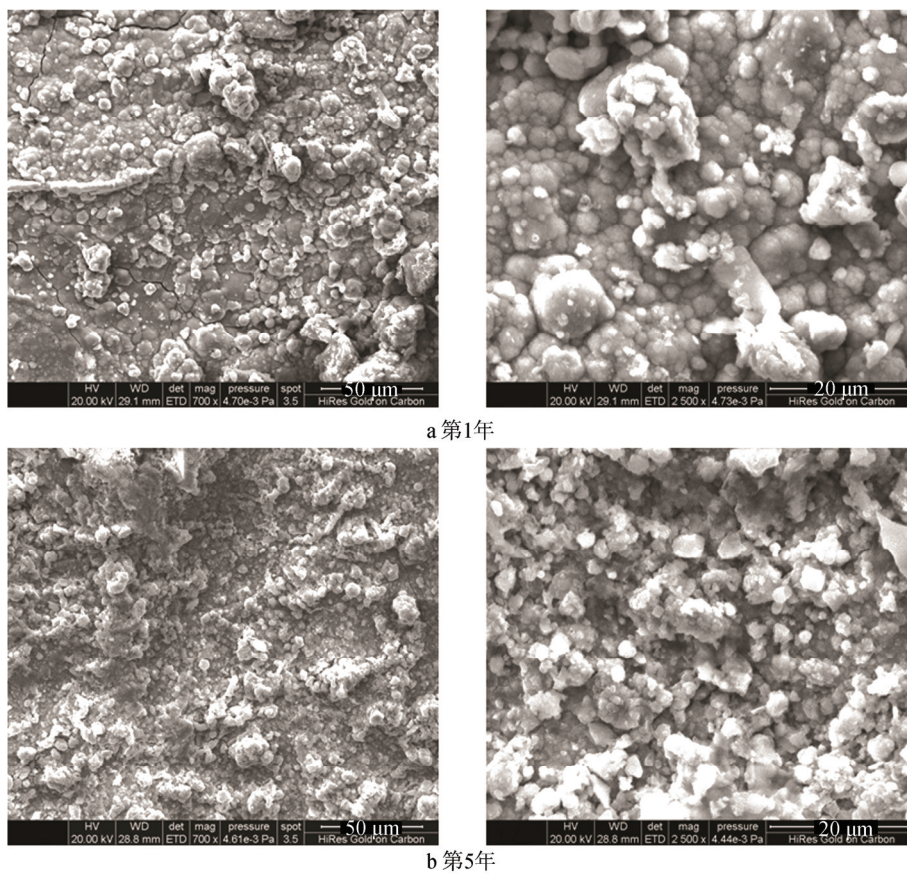


图 4 工业大气环境中形成锈层的表面形貌

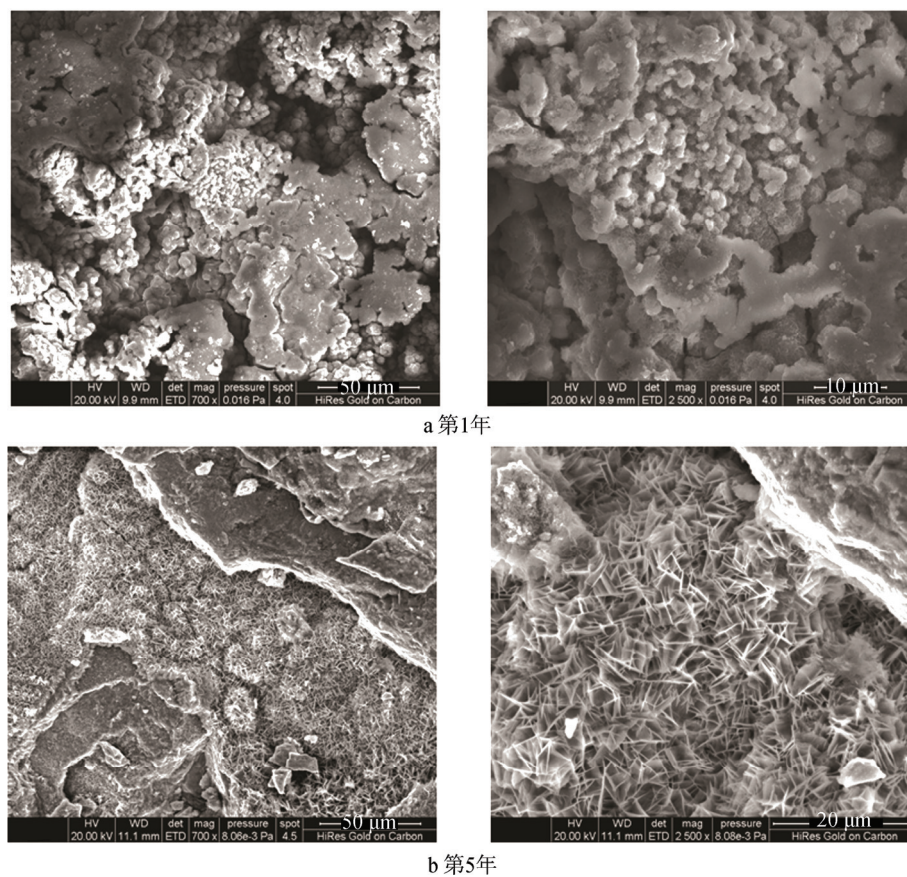


图 5 海洋大气环境中形成锈层的表面形貌

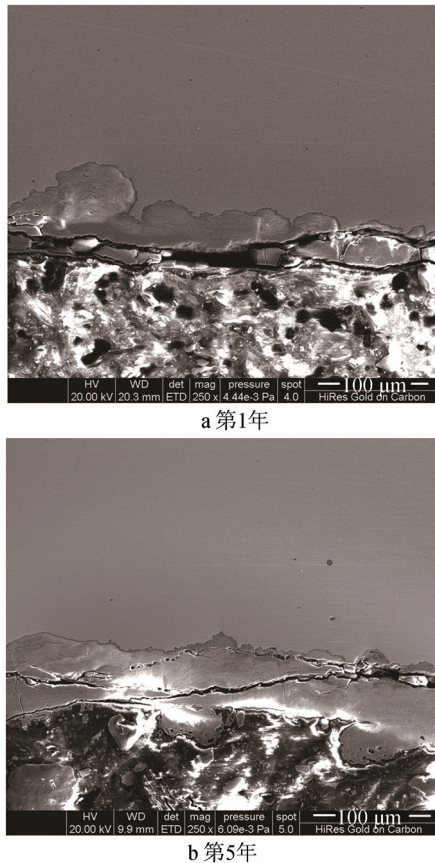


图 6 工业大气环境形成锈层的横截面形貌

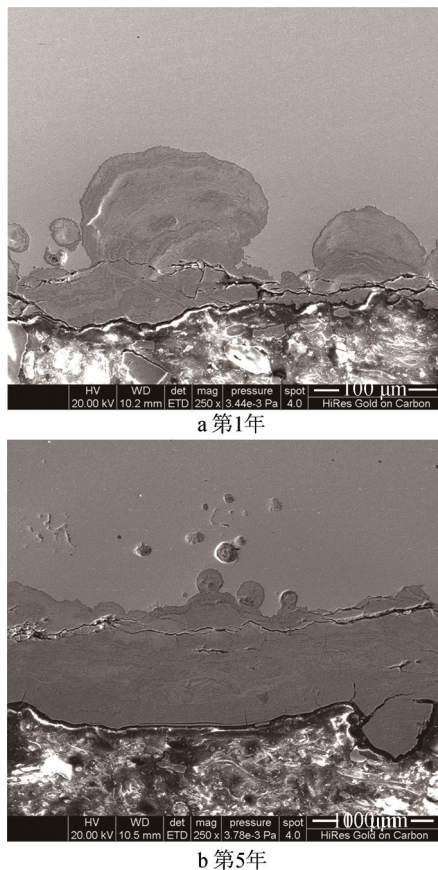


图 7 海洋大气环境形成锈层的横截面形貌

状和纵状裂纹, 裂纹的存在有利于腐蚀介质穿过锈层到达基本金属, 从而加速金属的腐蚀。此外, 随着暴露时间的延长, 锈层厚度不断增加。需要特别注意的是图 7b 是部分锈层从 30CrMnSiA 高强度钢基体剥落之后的横截面形貌。

工业大气环境和海洋大气环境户外暴露 1 年的锈层横截面形貌分别如图 6a 和图 7a 所示, 表明了工业和海洋大气环境下 30CrMnSiA 高强度钢在大气腐蚀初期均呈现出明显的点蚀特征。在海洋大气环境下, 锈层点蚀深度达 200 μm , 比工业大气环境中锈层的点蚀严重。这可以归结为海洋大气环境中较高的氯离子浓度。随着暴露时间的延长, 在海洋大气环境中形成的锈层呈现逐渐剥落的趋势。大多数情况下, 锈层的保护性能与形貌是密切相关的。海洋大气环境中锈层容易剥落, 新鲜表面容易出现, 导致海洋环境中出现严重的腐蚀质量损失。

3 结论

1) 30CrMnSiA 高强度钢在海洋大气环境中表现出较高的腐蚀敏感性, 在工业大气环境中表现出较低的腐蚀敏感性, 且在工业大气环境和海洋大气环境中的腐蚀质量损失分别符合双对数函数 $\lg \Delta w = 2.245 + 0.387 \lg t$ 和 $\lg \Delta w = 2.822 + 0.637 \lg t$ 。

2) 纤铁矿和针铁矿是两种大气环境中形成的腐蚀锈层的主要成分。除了纤铁矿和针铁矿外, 在海洋大气环境中的锈层还发现了四方纤铁矿。随着暴露时间的延长, 锈层的主要成分类型没有发生变化。暴露时间只是改变了各成分之间的比例。

3) 不同环境下形成的腐蚀产物形貌明显不同, 且在特定地点形成的腐蚀产物形貌随着暴露时间的延长也在不断变化。形成的腐蚀产物主要呈现代表纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 的球状、棒状、线状、沙状和花瓣状结构, 以及代表针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 的针状 (须状) 结构。

4) 大气腐蚀初期, 30CrMnSiA 高强度钢在两种大气环境下均呈现出点蚀特征。随着暴露时间的延长, 在海洋大气环境中形成的锈层呈现逐渐剥落的趋势。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] CASTAÑO J G, BOTERO C A, RESTREPO A H. Atmospheric Corrosion of Carbon Steel in Colombia[J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 216—223.
- [3] SYED S. Atmospheric Corrosion of Carbon Steel at Marine Sites in Saudi Arabia[J]. Materials and Corrosion, 2010, 61(3): 238—244.

- [4] 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(3): 70—73.
- [5] 刘明, 汤智慧, 蔡健平, 等. 30CrMnSiA 高强钢在北京地区的大气腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(8): 17—21.
- [6] 杨夏琼, 陈朝轶, 李军旗, 等. 铝酸钠溶液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对 16Mn 钢的腐蚀行为影响[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 173—179.
- [7] 刘雨薇, 曹公望, 王振尧, 等. 镀锌钢在红沿河大气环境中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 152—157.
- [8] FUENTE de la D., DÍAZ I, SIMANCAS J, et al. Long-term Atmospheric Corrosion of Mild Steel[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 604—617.
- [9] ISO 9225-12, Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Measurement of Environmental Parameters Affecting Corrosivity of Atmospheres[S].
- [10] ISO 8565-11, Metals and Alloys—Atmospheric Corrosion Testing—General Requirement[S].
- [11] ISO 8407-09, Corrosion of Metals and Alloys – Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens[S].
- [12] 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(6): 42—48.
- [13] 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(2): 1—6.
- [14] ALCÁNTARA J, CHICO B, SIMANCAS J, et al. An Attempt to Classify the Morphologies Presented by Different Rust Phases Formed during the Exposure of Carbon Steel to Marine Atmospheres[J]. Material Characterization, 2016, 118: 65—78.
- [15] FUENTE de la D, ALCÁNTARA J, CHICO B, et al. Characterisation of Rust Surfaces Formed on Mild Steel Exposed to Marine Atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman Techniques[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 253—364.