

模拟南海大气环境下耐候钢腐蚀性能研究

夏昕鸣¹, 邢路阔², 宋泓清², 仝宏韬², 周娟², 孙明先²

(1. 北京大学城市与环境学院, 北京 100781;

2. 海洋腐蚀与防护重点实验室 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 山东 青岛 266237)

摘要: **目的** 通过室内模拟南海大气环境加速腐蚀试验, 对比分析几种钢腐蚀性能优劣, 为开发耐南海大气腐蚀用钢提供数据支撑和理论依据。**方法** 分别选用 Q235B, Q355 和 Q500qE 三种材料作为研究对象, 采用中性盐雾试验方法模拟南海苛刻大气环境对试样进行耐蚀性测试, 通过试样表面形貌观察、腐蚀质量损失计算和电化学分析等手段研究其腐蚀行为机制。**结果** Q235B 表面最先被腐蚀产物完全覆盖, 腐蚀速率始终大于另外两种材料。Q355 和 Q500qE 表面膜初期起到延缓腐蚀作用, 其中以 Q500qE 极化阻抗最大, 腐蚀表面最为平整。**结论** 模拟南海大气环境下三种试验钢耐蚀性能排序为 Q500qE> Q355> Q235B。

关键词: 大气腐蚀; 耐候钢; 南海; 盐雾试验

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.03.008

中图分类号: TJ04; TG 172.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)03-0039-06

Corrosion Resistance of Weathering Steels in Simulated South China Sea Atmospheric Environment

XIA Xin-ming¹, XING Lu-kuo², SONG Hong-qing², TONG Hong-tao², ZHOU Juan², SUN Ming-xian²

(1. College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;

2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266273, China)

ABSTRACT: Objective To provide data support and theoretical basis for development of corrosion-resistant steel used in the South China Sea atmospheric environment, by comparing the corrosion resistance of several steels and analyzing shortages and merits of their performance. **Methods** Q235B, Q355 and Q500qE were chosen as study materials, and the corrosion resistance of the samples was investigated with neutral salt spray test methods to simulate the harsh atmosphere environment of South China Sea. The corrosion behavior and mechanism were further analyzed with the aids of surface morphology observation, corrosion weight loss and electrochemical measurement. **Results** Surface of Q235B was first completely covered by corrosion products and the corrosion rates were always higher than that of the other two materials. Surface protective film of Q355 and Q500qE played a role of delaying corrosion process at the early stage, among which Q500qE had the maximum polarization resistance and the most flat corrosion morphology. **Conclusion** Under the simulated South China Sea atmospheric environment, the corrosion resistance rank order of three materials was: Q500qE> Q355> Q235B.

KEY WORDS: atmospheric corrosion; weathering steel; South China Sea; salt spray test

收稿日期: 2017-11-24; 修订日期: 2017-12-24

作者简介: 夏昕鸣 (1993—), 女, 博士, 主要研究方向为经济地理、生态环境与碳结构、环境保护。

通讯作者: 周娟 (1982—), 女, 硕士, 主要研究方向为金属腐蚀与防护、分析与检测。

我国南海具有典型的海洋性气候环境,并有许多气候极值特点,是我国典型的高温、高湿、高盐雾、长日照地区。随着南海战略地位的日益突出和南海资源的广泛开发,以及将来在海洋环境下将大量使用耐海洋环境腐蚀的材料如耐候钢等,因此研究对比普通碳素钢和耐候钢等结构材料在南海海洋大气环境下的模拟环境腐蚀试验,在快速推断和评估结构材料腐蚀寿命以及选材设计方面,具有重要意义。

耐候钢的研制起源于欧美,在普通碳素钢的基础上加入适量的 Cu, P, Cr, Ni 等合金元素,通过其在锈层中的富集促进生成致密保护性锈层,从而获得较好的抗大气腐蚀能力^[1-3]。根据耐候钢成分和使用环境不同,其耐蚀性可比普通碳钢提高 2~8 倍^[4]。我国在耐候钢研制方面起步较晚,自 20 世纪 60 年代起逐步发展了一些自己的钢种,如 Q500qE, Q355 等耐候钢已在国内工业大气环境下得到了广泛应用^[5]。然而,即便是添加了相同合金元素的耐候钢在不同的环

境下使用,其耐蚀性也存在差异^[6-8],尤其是严酷海洋大气环境下,由于 Cl⁻ 的侵蚀,保护性稳定锈层难以生成^[9],相关腐蚀数据积累也不完善,严重制约了耐海洋大气腐蚀耐候钢的开发与应用^[10]。鉴于此,文中对比研究了模拟南海大气环境下 Q235B 碳素钢与 Q500qE, Q355 两种耐候钢腐蚀行为差异,借助电化学手段探究其腐蚀机制,为相关结构物在南海环境条件下的腐蚀寿命评估和选材设计提供数据基础。

1 试验

1.1 试验样品

试验用材包含三种钢材料,分别为 Q235B、Q355 和 Q500qe,其主要成分见表 1。试样规格尺寸为 50 mm × 100 mm × 3 mm,试验前采用丙酮除油,无水乙醇脱水,并在烘箱中 60 °C 烘干,放入干燥器中备用。

表 1 三种钢材料主要成分

%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Alt	Nb
Q235B	0.164	0.204	0.267	0.020	0.028	0.010	0.014	0.009	0.002	0.003	0.000
Q355	0.089	0.386	0.889	0.074	0.005	0.279	0.474	0.147	0.001	0.044	0.014
Q500qE	0.042	0.249	1.478	0.005	0.002	0.233	0.232	0.257	0.149	0.038	0.035

1.2 试验方法

试验按照 GB/T 10125—2012 《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》中的中性盐雾试验方法进行,结合南海环境高温、高湿度(年平均温度可达 28 °C,年平均湿度达 83.6%)的特点制定最为苛刻的试验参数,试验溶液为 5% 的氯化钠溶液, pH 值为 7。试验仪器采用青岛正泰润科检测仪器有限公司的 ZC-60A 型精密型盐水喷雾试验机。试验过程中,盐雾箱内设定温度为 35 °C,湿度为 100%。

1.3 腐蚀分析

试验结束后按照 GB/T 16545—1996 《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》用硬毛刷除去表面疏松的腐蚀产物,再浸入到 500 mL/L 盐酸(质量浓度为 1.19 g/L) + 3.5 g 六次甲基四胺 + 500 mL 去离子水的溶液中进一步清除腐蚀产物。取出后用自来水冲洗干净,用无水乙醇脱水,放入烘箱中 60 °C 烘干,在干燥器中放置 24 h 后称量。根据试样浸泡前后的质量损失量计算腐蚀速度。采用 D90 数码相机拍摄试样试验过程中及除锈前后系列试样的宏观腐蚀形貌。

电化学测试直接采用取出的模拟加速试样,用铜导线连接,分别在 7, 15, 30 d 时取出,放到青岛天然海水中进行自腐蚀电位、线性极化和交流阻抗测

试,观察不同钢种随试验时间的自腐蚀电位和极化电阻等电化学参数的变化规律,从而评价钢的耐蚀性。

2 试验结果和讨论

2.1 腐蚀外观

Q235B、Q355 和 Q500qE 三种钢材料盐雾腐蚀前后的腐蚀形貌如图 1 所示。通过与盐雾试验前宏观形貌相比可知,三种钢材料在南海模拟环境暴露 7 d 表面就生成黑色锈层,黑锈上覆盖有大量红褐色腐蚀产物,以 Q235B 最为严重,腐蚀产物覆盖率接近 100%。Q355 和 Q500qE 仅局部有红锈覆盖,呈流挂状态,这与试样在试验箱中垂直悬挂有关。随暴露时间进一步延长,三种钢表面均完全被锈层覆盖,锈层厚度也有所增加。

Q235B、Q355 和 Q500qE 三种钢材料盐雾腐蚀除锈后的宏观形貌如图 2 所示。通过观察可知,南海模拟环境暴露初期(7 d),试样表面腐蚀不均,锈层覆盖区域表面粗糙,坑洼较多,其他区域相对平滑,表面发暗,存在一层致密氧化膜。随暴露时间延长,三种材料表面完全被锈层覆盖,其中 Q235B 和 Q355 钢表面腐蚀坑深度、大小波动较大,而 Q500qE 则密布细小点蚀坑,整个表面较为平整,表明其作为受力件应用更能保证结构物的长久安全服役。

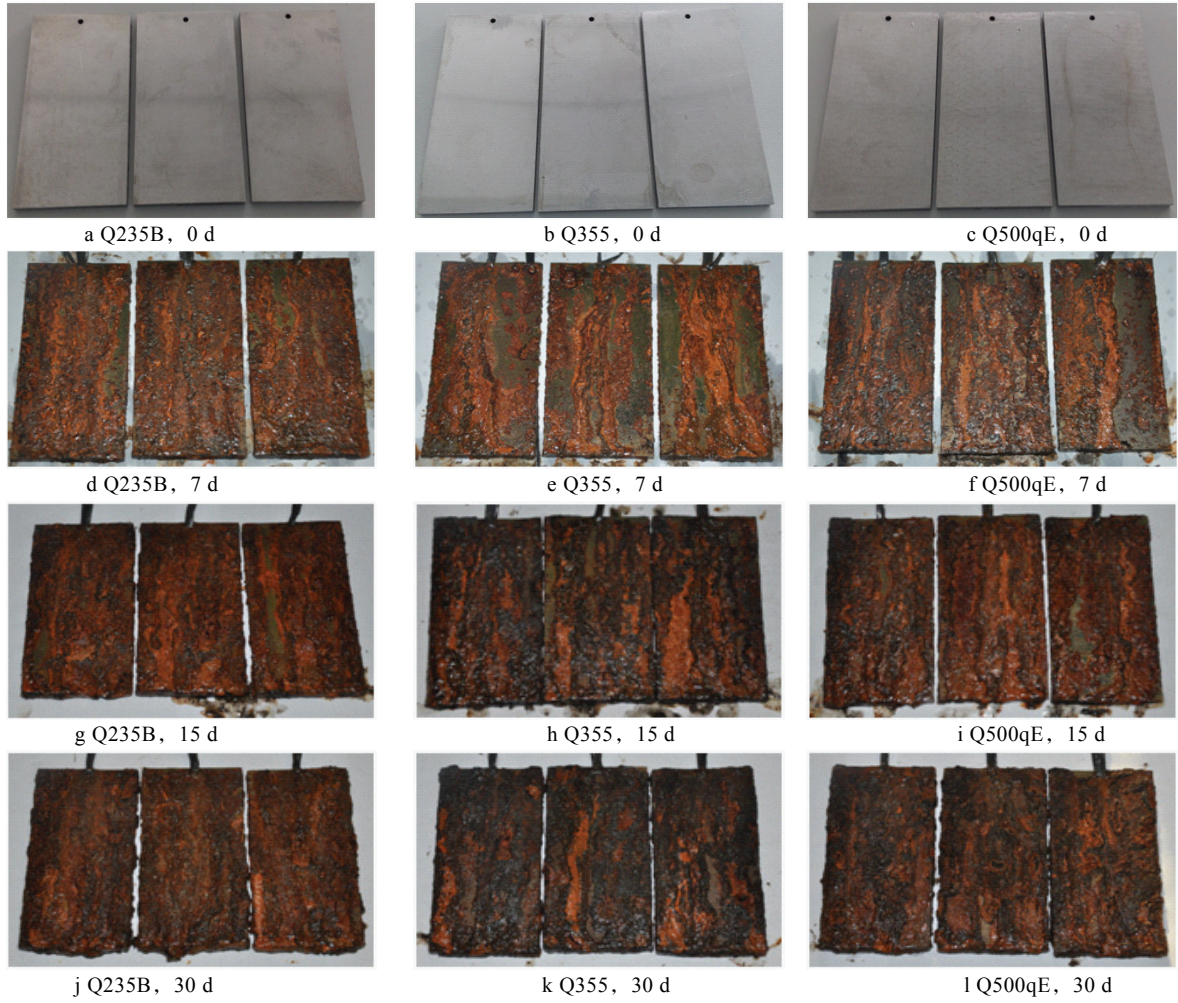


图 1 三种钢材料盐雾腐蚀前后的腐蚀形貌

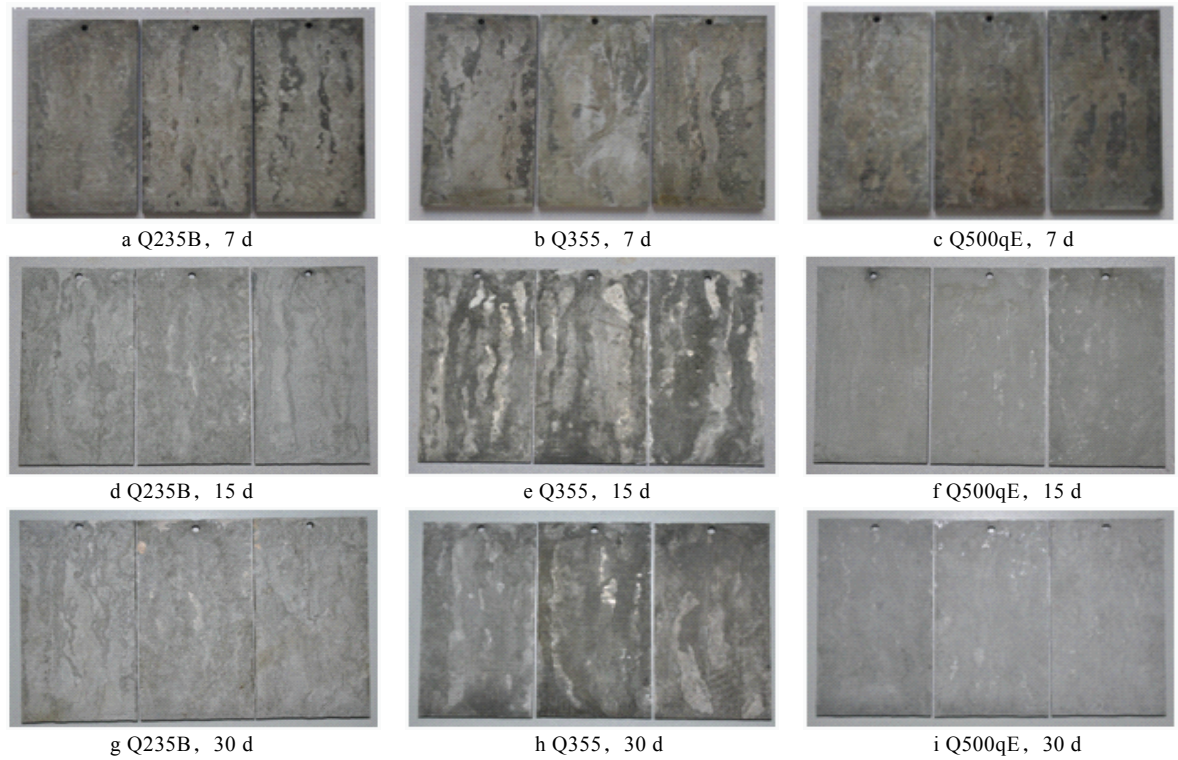


图 2 三种钢材料盐雾腐蚀除锈后的形貌

2.2 腐蚀速率

Q235B、Q355 和 Q500qE 三种钢材料不同腐蚀周期的平均腐蚀速率如图 3 所示,通过分析比较三种钢的腐蚀速率可知,Q235B 在每个试验周期腐蚀速率都最大,第一个试验周期达到最大值 0.07 mm/a,这与其表面腐蚀形貌的结果相一致。这表明 Q235 钢在南海模拟环境中腐蚀性能较差,其表面致密保护膜受 Cl⁻ 侵蚀迅速失效。随后由于腐蚀产物在表面的堆积,对电解质离子的传输过程起到一定的阻碍作用,腐蚀速率有所下降。Q355 和 Q500qE 的平均腐蚀速率波动均在 0.03~0.05 mm/a,由于掺杂耐蚀合金元素在表面膜中富集,在腐蚀初期能延缓侵蚀进程,导致第一周期腐蚀速率偏低。随后,划痕、缺陷等处表面优先受到 Cl⁻ 侵蚀破坏,腐蚀速率有所增大,在暴露 15 d 时达到极大值,此时,腐蚀产物膜已完全覆盖试样表面,腐蚀速率开始有所回落。

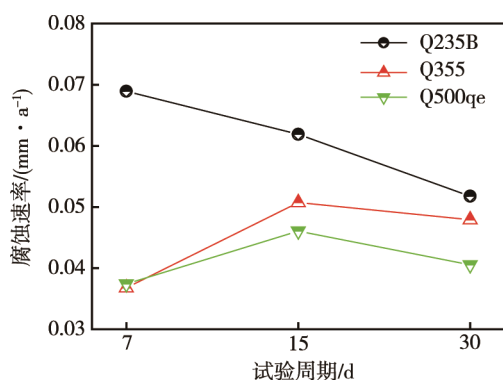


图 3 盐雾试验不同周期的三种钢材料的平均腐蚀速率对比

2.3 电化学分析

为进一步考察以上三种钢材料的耐蚀性能,对经过不同腐蚀周期的三种钢材开展了自腐蚀电位、线性极化和阻抗的测量,其在海水中的自腐蚀电位见表 2。观察得知,钢在海水中的自腐蚀电位随试验时间的延长逐渐正移,这与钢表面的锈层逐渐增厚密切相关。在暴露 15 d 以后,电位趋向于一个稳定值,反映了钢材表面锈层生成与溶解过程开始达到一个相对平衡的状态。

表 2 盐雾试验不同周期的三种钢材料在海水中的自腐蚀电位 (vs. SCE)

钢种	暴露时间/d			
	0	7	15	30
Q235B	-704.20	-616.52	-597.94	-596.59
Q355	-694.69	-632.90	-589.35	-597.70
Q500qE	-696.53	-625.72	-597.70	-611.13

Q235B、Q355 和 Q500qE 三种钢材料线性极化阻抗拟合结果如图 4 所示,极化区间为 -15~15 mV(vs. OCP),扫描速率为 0.167 mV/s。根据线性极化阻抗值, Q500qE 耐候钢的线性极化阻抗值整体上要大于 Q235B, Q355 则介于两者之间,表明三种钢在试验环境下耐蚀性能优劣排序为 Q500qE>Q355>Q235B。此外,不难发现,第一个试验周期内极化阻抗值即有大幅下降,随后仅有轻微波动。由于三种钢材在 0 d 时极化阻抗值较为接近,表明其在试验前表面均生成有一层致密保护膜,结合图 3 腐蚀速率演变规律可知, Q235B 试验初期平均腐蚀速率远大于 Q355 和 Q500qE,因此其保护膜失效速度要快于另外两种钢材,表面更快地被腐蚀产物覆盖(图 1d—f)。随着试验周期的延长,一方面,钢表面锈层有所增厚;另一方面,钢表面的红锈比较疏松,经过一定时间锈层部分脱落,导致极化电阻的轻微波动。

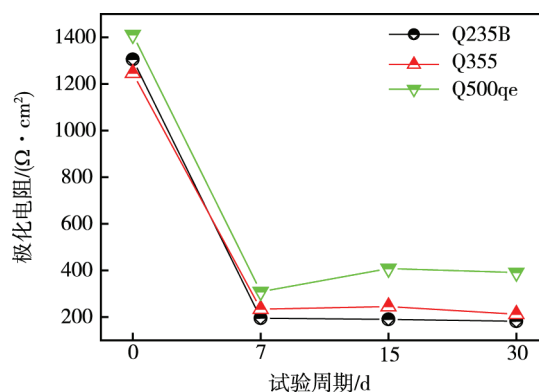


图 4 盐雾试验不同周期的三种钢材料在海水中的极化电阻

三种钢经不同腐蚀周期后在海水中的电化学交流阻抗谱如图 5 所示,观察图 5a, c, e 可知, Q235B 阻抗谱 Nyquist 图由中高频的容抗弧和低频斜线段组成, Q355 低频斜线段有所收缩,而 Q500qE 则完全由容抗弧组成。容抗弧反映了金属界面电化学反应的阻力与界面双电层电容信息,圆弧的大小与电荷转移电阻等同,而低频斜线段与界面附近反应离子的传输扩散过程相关。由此可以推断, Q235B 和 Q355 材料本身耐蚀性偏弱,界面电化学反应阻力小,加之锈层的阻挡作用,溶液中电解质离子或氧气传输不能满足快速电化学反应的需要,导致扩散阻抗的出现,并成为腐蚀速率控制步骤。Q500qE 则本身具备较好的耐蚀性能,掺杂大量合金元素有效抑制了 Cl⁻ 等的侵蚀反应,使电化学反应过程成为腐蚀速率控制步骤,其电荷转移电阻大于其他两种材质,耐蚀性能更佳。

通常可以简单地采用低频下如 0.01 Hz 的阻抗值 $|Z|$ 相对的比较样品的耐蚀性, $|Z|$ 越大,表明样品耐蚀性越好^[11]。由图 6b, d, f 可以发现,三种

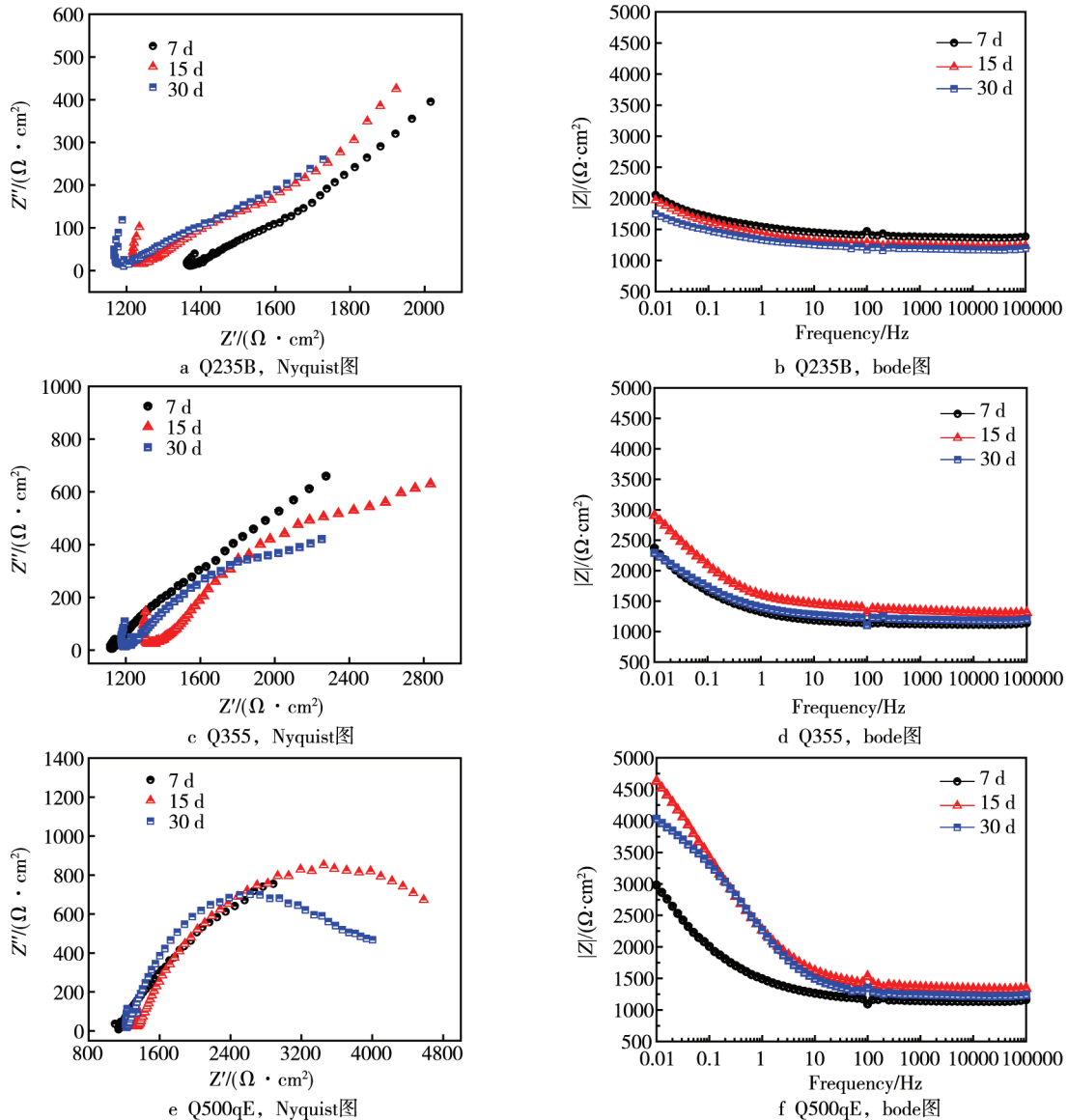


图 5 盐雾试验不同周期的三种钢材料在海水中的电化学交流阻抗谱

钢材 $|Z|_{0.01}$ 值以 Q500qE 最大, Q355 次之, Q235B 最小, 与线性极化阻抗拟合结果规律完全一致, 进一步印证 Q500qE 性能优于 Q355 优于 Q235B。此外, 经过长时间腐蚀, Q235B 阻抗模值 $|Z|$ 波动较小, 始终维持在一个较低值附近, 而 Q355 阻抗模值 $|Z|$ 则有较大提升, 反映其表面锈层相对致密, 对基体起到了一定的保护作用, 但后期伴随局部锈层的脱落直接导致反应阻力的减小, 阻抗模值 $|Z|$ 有所波动。

2.4 腐蚀机制

自然存放状态下, 耐候钢和碳钢表面会逐步形成一层致密的、附着牢固的腐蚀产物保护膜, 减缓大气中的氧、水及其他腐蚀性介质对基体的腐蚀。尤其是耐候钢, 通过掺杂合适的合金元素, 在腐蚀环境中生成致密的锈层, 对耐蚀性有着特别的意义。在南海模拟环境中, NaCl 作为金属表面主要的沉积物, 其离

子半径很小, 具有很强的吸湿性, 通过在金属表面形成强腐蚀性的电解质薄液膜, 侵蚀穿透表面保护膜与金属基体作用, 加速金属腐蚀进程。试验条件下, Q235B 表层保护膜最先遭受破坏, 前期腐蚀速率偏高, 而 Q355 和 Q500qE 则由于添加了少量的合金元素, 促进了 α -FeOOH 致密保护层的形成^[12], 抑制了前期腐蚀的发生。然而, 随着暴露时间的延长, 在保护层不完整或保护相对薄弱的活性点上, 如表面划痕或缺陷处^[12], 锈蚀首先在此发生, 并由此逐渐扩展到整个试样表面。由于严酷海洋环境下腐蚀速度较快, 锈层较厚, 导致氧的供应不足, 腐蚀产物中含 Fe_3O_4 偏高(图 1 黑色锈层), 而外表层则以 Fe_2O_3 或 FeOOH 为主^[13]。特别的, 合金元素的加入能够改变锈层中物相结构和种类, 通过推迟锈的结晶, 降低锈层的导电性能, 改善锈层致密性与耐蚀性能^[1,14]。比如, Cu 会在钢的表面及锈层中的富集, 与 P 形成致密阻挡层,

并抵消 S 的有害作用,促进了保护性锈层的形成,这也是 Q355 和 500qE 耐蚀性优于 Q235B 的重要原因。此外,合金元素及其化合物,还能够阻塞裂纹和缺陷,因此,掺杂较多合金元素的 Q500qE 腐蚀表面较为平整。

3 结论

1) 模拟南海大气环境的盐雾试验结果表明,腐蚀首先在试样表面划痕或缺陷等处局部发生并迅速扩展,表层锈蚀产物结构相对疏松,对基体保护作用有限。锈层下腐蚀形貌以 500qE 最为平整。

2) 电化学测试结果表明,Cl⁻环境下 Q235B 表面保护膜迅速失效,试验初期平均腐蚀速率最大,其腐蚀过程受反应离子的传输扩散控制。Q500qE 材料本身耐蚀性能最好,界面电化学反应阻力最大,Q355 介于两者之间。

3) 综合腐蚀速率与形貌、电化学分析结果,模拟南海大气环境下三种试验钢耐蚀性能排序为: Q500qE > Q355 > Q235B。

参考文献:

- [1] 刘丽宏,齐慧滨,卢燕平,等.耐大气腐蚀钢的研究概况[J].腐蚀科学与防护技术,2003,15(2):86-89.
- [2] 肖葵,董超芳,李晓刚,等.碳钢和耐候钢加速腐蚀实验研究[J].装备环境工程,2007,4(3):5-8.
- [3] OH S J, COOK D C, TOWNSEND H E. Atmospheric Corrosion of Different Steels in Marine, Rural and Industrial Environments[J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1687-1702.
- [4] 王晶晶,黄峰,周学俊,等.合金元素对耐候钢在海洋大气中耐蚀性影响的交互作用[J].腐蚀与防护,2015,36(1):58-62.
- [5] 杨德惠,宋全超.S355J2W 耐候钢不同退火工艺下的组织性能研究[J].热加工工艺,2013,42(12):235-235.
- [6] MENDOZA A R, CORVO F. Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion of Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 1999, 41(1): 75-86.
- [7] VERA R, ROSALES B M, TAPIA C. Effect of the Exposure Angle in the Corrosion Rate of Plain Carbon Steel in a Marine Atmosphere[J]. Corrosion Science, 2003, 45(2): 321-337.
- [8] KIM S T, MAEDA Y, TSUJINO Y. Assessment of the Effect of Air Pollution on Material Damages in Northeast Asia[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(1): 37-48.
- [9] 张全成,王建军,吴建生,等.锈层离子选择性对耐候钢抗海洋性大气腐蚀性能的影响[J].金属学报,2001,37(2):193-196.
- [10] 刘芮,陈小平,王向东,等.合金元素对耐候钢在海洋大气环境下耐蚀性的影响[J].热加工工艺,2014,43(20):19-22.
- [11] 徐松,冯兵,何铁祥,等.几种合金涂层在变电站土壤中的腐蚀行为研究[J].装备环境工程,2015,12(4):54-59.
- [12] 陈小平,王向东,刘清友,等.耐候钢锈层组织成分及其耐蚀机制分析[J].材料保护,2009,42(1):18-20.
- [13] 陈惠玲.碳钢在大气中腐蚀产物及机理的研究[D].石家庄:河北师范大学,2003.
- [14] 张全成,吴建生,郑文龙,等.耐候钢表面稳定锈层形成机理的研究[J].腐蚀科学与防护技术,2001,13(5):143-146.