

耐候钢表面稳定锈层形成机理的研究

张全成¹ 吴建生¹ 郑文龙² 王建军² 陈家光³ 杨晓芳³ 李爱柏³

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200030)

(2. 上海材料研究所 上海 200437)

(3. 宝山钢铁有限公司钢铁研究院 上海 200941)

摘要 研究了耐候钢在青岛近海大气中曝晒 3a 的腐蚀行为, 观察测定了锈层与基体的界面形貌、相组成及锈层中合金元素的分布。结果表明, 腐蚀 3a 的耐候钢表面锈层有明显的分层现象; 内锈层组织致密, 主要有各向同性的 α -FeOOH 构成, 在偏光下检测消光; 外锈层有 γ -FeOOH 和 Fe_2O_3 构成, 在偏光下检测炫光; 在内锈层中有合金元素的富集。

关键词 大气腐蚀 偏光 内锈层 羟基氧化铁

中图分类号 TG172.4 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0143-04

FORMATION MECHANISM OF PROTECTIVE RUST ON WEATHERING STEEL

ZHANG Quancheng¹, WU Jiansheng¹, ZHENG Wenlong²,

WANG Jianjun², CHEN Jiaguang³, YANG Xiaofang³, LI Aibai³

(1. Material Science Department of Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(2. Shanghai Material Science Institute, Shanghai 200437)

(3. Baoshan Steel Corporation, Shanghai 200941)

ABSTRACT Corrosion rate of carbon steel and the weathering steel in the marine atmosphere by Qingdao for 3 years was compared, and the distribution of the alloy elements in the rust layer was determined. The result shows that the structure of corrosion rust of weathering steel exposed for 3 years consisted of inner layer and outer layer obviously. The former was compacted and composed of α -FeOOH mainly, and looked dark by the polarized light. However, the latter is of γ -FeOOH and a little FeO, and appeared bright by the polarized light.

KEY WORDS atmospheric corrosion, polarized light, inner rust layer, iron hydroxide

1995 年的统计表明, 我国每年腐蚀损失的钢材达 1000 多万吨, 其中由于大气腐蚀造成的损失占 1/2。因此, 自本世纪初大气腐蚀便成为一个重要的研究领域。1916 年, 美国实验和材料学会 (ASTM) 开始了大气腐蚀的研究; 30 年代, 美国钢铁公司开发了耐候钢 (weathering steel), 并得到了广泛的应用^[1-3]。耐候钢相对于碳钢来说有较好的耐大气腐蚀性能, 其原因是在表面形成致密的氧化层, 阻碍了腐蚀介质的进入, 保护了基体^[4,5]。近来研究发现^[6,7], 一般耐候钢表面保护锈层的形成需要 3 年, 但其机理和锈层组成至今尚无定论。此间, 钢本身将产生较大的腐蚀破坏, 因此缩短耐候钢表面保护性锈层形成的时间就成为新型耐候钢发展的关键。耐候钢中合金元素的加入使其价格相对于碳钢偏高,

在市场竞争中处于劣势。针对这种情况, 有必要在钢的稳定锈层的形成机理方面深入研究, 以开发新型廉价的耐候钢。

1 试验

将碳钢 (60 mm × 100 mm × 4 mm) 和耐候钢 (60 mm × 100 mm × 4 mm) 板试样投放于青岛大气腐蚀挂片站 (钢的成份见表 1)。试样挂片前用清洗剂、蒸馏水清洗后再用酒精浸洗, 吹干、量尺寸、称重。将试样固定于 Al 合金曝晒架上, 试样与水平面成 45° 角, 上表面朝向南方。试样曝晒 0.5 a、1 a、2 a、3 a 后分别取样, 采用失重法评定钢的大气腐蚀速率。

Table 1 Composition of carbon steel and weathering steel tested

Elements/mass%	C	Cr	Mn	Cu	P	S
Weathering steel	0.07	0.4	0.4	0.38	0.09	0.002
Carbon steel	0.03	—	—	—	<0.01	<0.002

收到初稿: 2000-06-06; 收到修改稿: 2000-10-13

作者简介: 张全成, 男, 1973 年生, 博士

将试样表面的锈层刮下,进行 X 射线粉末衍射分析;将带锈层的耐候钢试样和一表面涂胶的 Al 板重叠压紧,放置 2d 后,将二者分开,由于外锈层组织疏松,易于被粘下,从而基体上剩下了内锈层,Al 板粘上了外锈层.在 D/maxIII A 全自动 X 射线衍射仪上进行内、外锈层的相分析.将试样手工切割,真空冷镶,打磨抛光后在正交偏光下进行形貌观察.在 JEOL733 电子探针显微分析仪上测定锈层中合金元素的分布.

2 实验结果

2.1 腐蚀速率

曝晒 1 a 的碳钢和耐候钢的表面颜色基本相同,呈黄褐色;曝晒 3a 的耐候钢呈黑褐色,碳钢呈红褐色.测量腐蚀试样的腐蚀失重 ΔG ,由公式 $d = \Delta G / A\rho$ (A 是试样在大气中曝晒的表面积; ρ 是钢的密度)计算钢的腐蚀厚度值可知,曝晒 1a 的耐候钢腐蚀厚度为 $27\text{ }\mu\text{m}$,碳钢的腐蚀厚度为 $31\text{ }\mu\text{m}$;耐候钢 3 a 的腐蚀厚度为 $44\text{ }\mu\text{m}$,而碳钢的腐蚀厚度为

$85\text{ }\mu\text{m}$.表明在近海大气中,随着腐蚀时间的增加,耐候钢相对于碳钢逐渐表现出耐大气腐蚀的优势.

2.2 表面锈层的宏观分析

在偏光下进行观察(如图 1),曝晒 1 a 和 3 a 的碳钢均没有产生分层现象,1 a 的锈层呈光亮色,3 a 的锈层呈光亮和暗黑色交替的斑点状组织,且锈层较疏松.曝晒 1 a 的耐候钢的腐蚀锈层(如图 2)虽然产生了分层现象,其内锈层中存在着一些裂纹和孔洞,说明致密的保护层尚未形成.曝晒 3 a 耐候钢的内锈层组织致密,中间没有孔洞和微裂纹.在偏光下观察,曝晒 3 a 的耐候钢的内锈层为暗黑色,外锈层呈光亮色.

对曝晒不同时间的碳钢和耐候钢表面的锈层进行 X 射线衍射相分析表明,曝晒 3 a 的碳钢表面锈层主要由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和少量的 Fe_3O_4 (见图 3a) 构成.曝晒 1 a 的耐候钢的内锈层主要由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 以及 $\gamma\text{-FeOOH}$ 构成(见图 3b);而曝晒 3 a 的耐候钢的内锈层主要由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 构成(见图 3c),说明锈层的成分有向 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 转化的倾向.

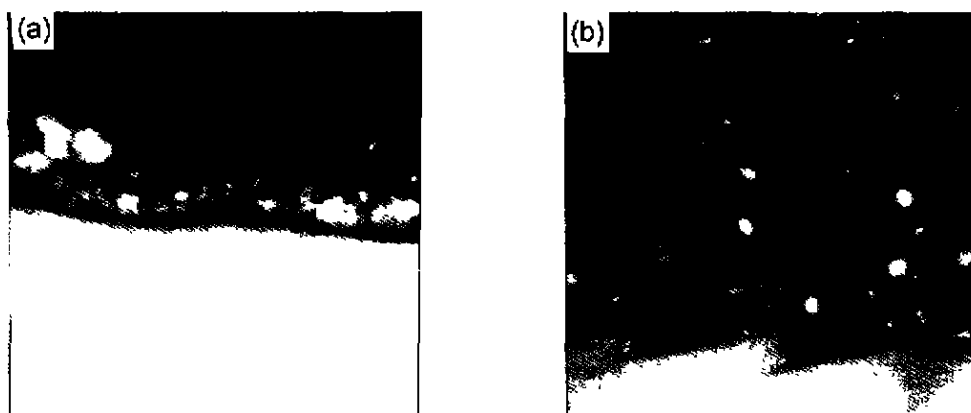


Fig.1 Corrosion product of carbon steel exposed in the atmosphere for one (a) and three years (b) ($\times 200$).

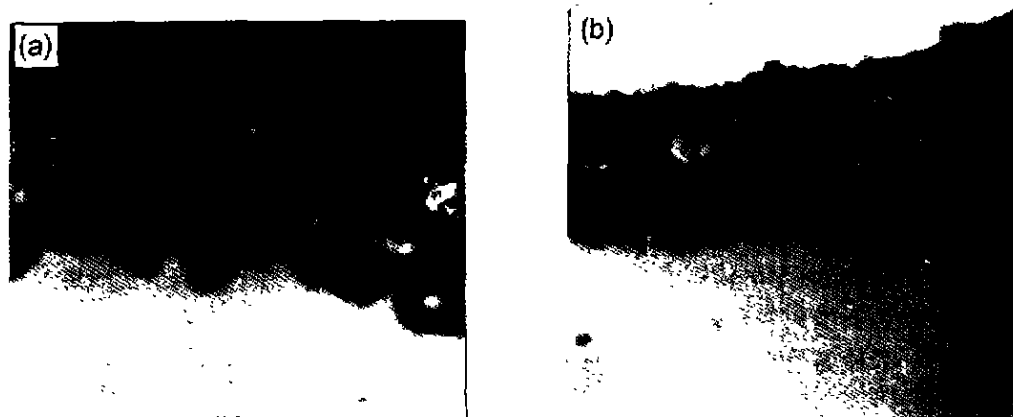


Fig.2 Corrosion product of weathering steel exposed in the atmosphere for one (a) and three years (b) ($\times 200$).

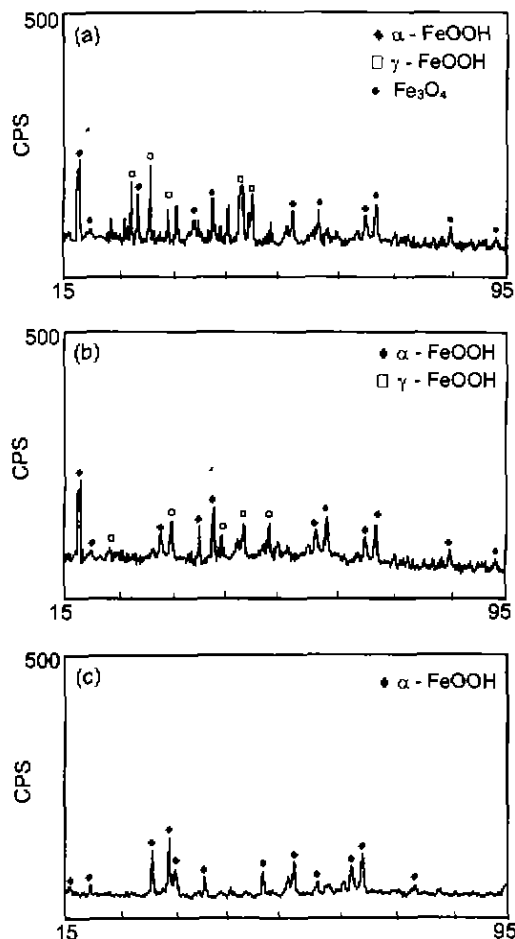


Fig.3 x-ray diffraction patterns of the rusts on carbon and weathering steels.

(a) carbon steel, 3 a. (b) inner layer of weathering steel, 1 a. (c) inner layer of weathering steel, 3 a.

2.3 合金元素分布

采用电子探针显微分析技术分析了耐候钢锈层中几种合金元素的分布,发现在腐蚀 3a 的内锈层中有合金元素(如 Cr 等)的不同程度的富集(图 4),说明合金元素在内锈层的形成过程中起着重要的作用.研究还发现,在腐蚀 1a 的耐候钢的内锈层中的裂纹附近的锈层中合金元素的含量也明显增高,说明合金元素有在锈层中缺陷处富集的趋势;在外锈层中,合金元素的富集不明显.说明锈层的生长初期,合金元素作用不大,而随着腐蚀时间的延长,合金元素的作用逐渐加强.

3 结果讨论

对于各向异性材料来说,随位相不同其光学性

质将发生改变,因此在偏振光下进行观察,在特定的角度,晶粒将呈现光亮色;对于各向同性材料,由于正交偏振光在其表面不发生双反射现象,在所有的角度均呈暗黑色,即产生了消光现象.在使用正交偏振光进行锈层的检测过程中,在视场中呈现光亮色的,说明为各向异性的晶态组织.在视场中呈现暗黑色的,说明为各向同性或非晶材料;而暗黑色和光亮色同时存在的斑点状组织则有二者同时组成. Yamashita 和 Miyuki 等人^[5]在实验中使用偏光检测,也发现了碳钢和耐候钢的区别,并认为耐候钢由于生成了纳米级的内锈层,呈各向同性,偏光下呈消光现象.

曝晒 1a 和 3a 的碳钢均没有产生分层现象,表明碳钢在腐蚀过程中,腐蚀机制没有发生质的变化.腐蚀初期,试样表面先生成水膜,对于冷轧状态的碳钢试样来说,很多原因(如化学状态的不均一性;组织状态的不均一性;物理状态的不均一性等)促使钢的表面形成原电池,开始产生钢的水膜下电化学腐蚀.在近海大气中,盐粒子的沉积使水膜的导电性大大增加,钢的腐蚀速率也较大^[8].钢的表面锈层一旦形成,将产生锈层的氧化和 Fe 的还原的自催化腐蚀^[9],使碳钢的腐蚀速率一直保持在较高的水平.耐候钢在腐蚀初期也产生同样的腐蚀,耐候性相对碳钢优势不大.初始生成的铁氧化物一般和钢保护一定的共格关系以降低表面能,使得界面处弹性应变能较大,由于锈层本身较脆,变形较难,因此腐蚀

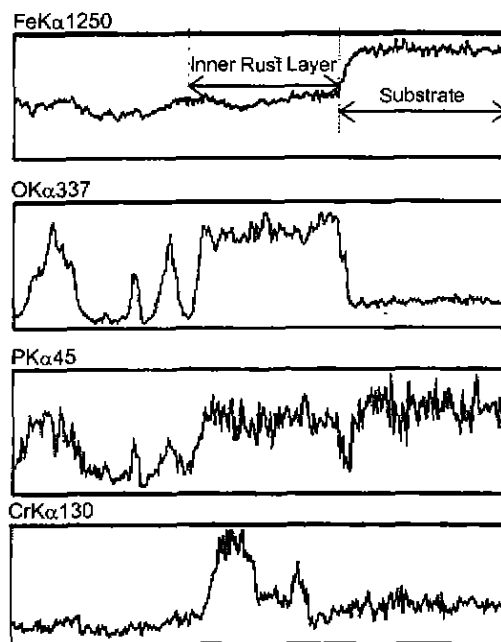


Fig.4 Distribution of alloy elements in corrosion product of weathering steel exposed for three years

初期的锈中一般存在着裂纹,这一点对于碳钢和耐候钢是相同的,与所有的反应相同,电化学腐蚀的进行也必须满足反应物质(如元素的扩散和电子)顺利运输的条件。锈层中存在着孔洞和裂纹使得腐蚀介质容易渗入,直接接触基体,加快腐蚀,所以腐蚀初期碳钢和耐候钢的腐蚀速率均较大。

随着腐蚀的进行,耐候钢中的合金元素(如Cr、P、Cu等)逐渐发挥作用^[9],降低锈层的导电性能,自身沉淀并覆盖钢表面;阻碍锈层的生长;推迟锈的结晶;加速钢的均匀溶解;加速 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化,并能阻碍腐蚀产物的快速生长。如曝晒1a耐候钢的内锈层裂纹处产生了合金元素的富集,证明了合金在缺陷处沉淀析出,这就加速缺陷的愈合,阻塞了腐蚀介质直接接基体的通道,锈层致密化,使腐蚀过程有扩散控制,腐蚀速度降低。

相对于Fe来说,FeO吉布斯自由能最高,属于热力学较不稳定状态,因此优先生成,以后顺次为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ ^[10],即Fe基体首先被腐蚀成 Fe^{2+} ,生成FeO和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,然后继续腐蚀成 Fe^{3+} ,生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3P_4 ,最终将形成稳定的腐蚀产物 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。这和实验中通过X射线进行检测的结果基本相符,从而说明了稳定锈层的形成是一个循序渐进的过程。

4 结论

(1)腐蚀初期,碳钢和耐候钢的腐蚀锈层中均存在裂纹,耐候钢的抗大气腐蚀能力相对于碳钢优势不明显。

(2)曝晒3a碳钢锈层中有孔洞和裂纹,不能起到保护作用,基体腐蚀较严重;耐候钢表面生成了致密的内锈层,对基体有保护作用,使腐蚀速率减慢。

(3)曝晒3a的耐候钢表面内锈层中合金元素在内锈层的形成过程中起到了十分重要的作用。

参考文献:

- [1] Larrabee C P, Coburn S K. Proc. 1st Int. Congress. Met. Corros. London, 1962: 276
- [2] Hudson J C, Stanners J F. J Iron Steel Inst, London, 1995, 180: 271
- [3] Okada H, Hakawa K, Hosoi Y et al. J Iron steel Inst, 1969, 55: 355
- [4] Kaesche H. Metallic Corros, National Association of Corrosion Engineers, 1985: 8
- [5] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y et al. Br Corros J, 1994, 2: 283
- [6] Misawa T, Hashimoto K et al. Corros Sci, 1974, 14: 131
- [7] Y F Ding, J S Fan. Iron and Steel, 1992, 11: 33
- [8] Skerryand B S, Simson C H. Corros Sci, 1993, 49(8): 663
- [9] Palma E, Puente J M, Morcillo M et al. Corros Sci, 1998, 40(1): 61
- [10] W H Ailor. Atmospheric corrosion, New York, John Wiley and Sons, 1982: 62

(上接第142页)

55%Al-Zn合金镀层的耐蚀性比热镀Zn层提高1倍,是Q235的3~4倍。在潮湿盐雾中,热浸55%Al-Zn合金镀层的耐蚀性比在海水中更好。热浸55%Al-Zn合金镀层钢是海洋及海岸工程中替代热镀Zn钢和碳钢的理想材料。

(2)热浸55%Al-Zn合金镀层的组织结构特征决定着其在盐水中的腐蚀行为。腐蚀初期表现为富Zn相的腐蚀,其腐蚀电位较负,腐蚀速率较大;中期为富Zn相和富Al相的共同腐蚀,其腐蚀电位逐步升高,腐蚀速率逐步降低;后期为富Al相的腐蚀,腐蚀电位接近于纯Al的腐蚀电位,腐蚀速率最小。

参考文献:

- [1] 邱柏林. 表面技术, 1994, 23(1): 1
- [2] Townsend HE, Borillo AR. Materials Performance, 1993, 32(4): 68
- [3] Harvey GJ. Revue de metallurgie, 1990, 87(2): 183
- [4] 张洪斌, 黄永昌, 潘健武等. 新技术新工艺, 1996, 6: 34
- [5] 孙瑛. 山东工业大学学报, 1985, 2: 89
- [6] 李华飞, 郑家桑, 俞敦义. 新技术新工艺, 2001, 1: 39
- [7] 吴荫顺, 方智, 曹备等. 腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [8] 杨照珍, 杨武. 金属腐蚀电化学热力学(电位-pH图及其应用). 北京: 化学工业出版社, 1991: 185
- [9] 王光耀, 王海江, 李兴德等. 自然环境的腐蚀与防护(大气·海水·土壤). 北京: 化学工业出版社, 1997: 89