

加速腐蚀实验研究碳钢的大气腐蚀行为

郭军科¹, 于金山¹, 彭翔², 尹力², 曹顺安²

(1. 天津市电力公司电力科学研究院, 天津 300384;
2. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072)

摘要: 目的 快速研究大气环境对钢制输电铁塔腐蚀的影响。方法 采用室内加速腐蚀实验, 研究碳钢试样在湿度和 SO_2 浓度不同的气氛中的腐蚀行为。结果 用极化曲线法测得的金属腐蚀速率与失重法测得的结果具有很高的一致性。相对湿度较低时, 改变腐蚀性气体的浓度, 对碳钢的腐蚀影响不显著; 碳钢在高湿度的含 SO_2 气氛中会发生严重腐蚀。结论 降低湿度是防止或减缓碳钢在含 SO_2 气氛中腐蚀的有效途径。

关键词: 碳钢; 大气腐蚀; 加速腐蚀实验; 腐蚀行为; 湿度

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)04-0068-06

Study on the Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel Using Accelerated Corrosion Test

GUO Jun-ke¹, YU Jin-shan¹, PENG Xiang², YIN Li², CAO Shun-an²

(1. Electric Power Research Institute of Tianjin Electric Power Corporation, Tianjin 300384, China;
2. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the influence of atmospheric environment on steel transmission tower. **Methods** The corrosion behavior of carbon steel in different concentration of SO_2 and different relative humidity was investigated using accelerated corrosion test. **Results** Severe corrosion occurred for carbon steel in SO_2 environment with high relative humidity. Oxygen corrosion was the main corrosion type. The corrosion rate of carbon steel was greatly reduced in a low relative humidity environment. As the SO_2 concentration increased, the corrosion rate did not significantly increase. **Conclusion** Reducing relative humidity could effectively prevent or slow down the corrosion of carbon steel in SO_2 environment.

KEY WORDS: carbon steel; atmospheric corrosion; accelerated corrosion test; corrosion behavior; humidity

大气腐蚀是指金属材料在大气环境下, 干湿交替过程中发生的腐蚀现象。在金属遭受的腐蚀中, 大气腐蚀是最普遍和严重的, 有资料显示, 大气腐蚀造成的金属损失约占腐蚀总损失量的 50% 以上^[1-3]。

碳钢是输电铁塔的主要构件, 如果铁塔长期暴露在含 SO_2 的大气中, 将遭受到大气腐蚀。梁彩凤认

为^[4-6], 影响大气腐蚀的主要环境因素为润湿时间、 SO_2 含量和盐含量; 叶堤等人通过研究发现^[2], 碳钢在含 SO_2 的湿热气氛中腐蚀最为严重。

研究碳钢在大气环境中的腐蚀性能, 了解腐蚀特性和规律, 对于合理选用材料并提供相应的防腐蚀措施, 延长设备和构件的使用寿命, 减少腐蚀造成的经

收稿日期: 2014-02-01; 修订日期: 2014-04-25

Received: 2014-02-01; Revised: 2014-04-25

作者简介: 郭军科(1971—), 湖南益阳人, 高级工程师, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: GUO Jun-ke(1971—), from Yiyang, Hunan, Senior Engineer, Research focus: corrosion and protection of materials.

济损失,具有重要意义。研究方法有多种,从可靠性和真实性方面考虑,现场暴露实验是最佳方法,但其实验周期太长,一般需要几年,甚至几十年,很难满足项目研究的需要。并且室外实验影响因素繁多,各因素无法控制且变化毫无规律,实验的偶然性较大,重复性很差。近几十年来,室内加速腐蚀实验方法应用广泛,受到学者的推崇。与现场暴露实验相比,室内加速腐蚀实验的周期短,并且它主要考察对大气腐蚀影响较严重的几种因素,变量较少、可控,因此更适用于评价金属的耐蚀性及研究腐蚀机理。文中采用室内加速腐蚀实验中的气体加速腐蚀实验方法,研究碳钢在湿度和 SO₂ 浓度不同的气氛中的腐蚀行为。

1 实验

1.1 加速腐蚀实验

实验材料为 20 号碳钢试片,其化学成分(以质量分数计)为:C 0.17% ~ 0.23%,Si 0.17% ~ 0.37%,Mn 0.35% ~ 0.65%,Cr ≤ 0.25%,Ni ≤ 0.3%,Cu ≤ 0.25%,Fe 余量。根据加速腐蚀试验后所需进行的分析不同,采用了两种尺寸:一种是 50 mm×25 mm×2 mm,用于腐蚀速率分析和表面状态分析;另一种是 10 mm×10 mm×2 mm,用于极化曲线分析,此种尺寸的试样需焊接导线,用环氧树脂封装成电极。试片和电极依次经 0[#],1[#],3[#],4[#],6[#]金相砂纸打磨,用无水乙醇及丙酮擦洗后,放入干燥器内干燥备用。

加速腐蚀实验分为 5 批,各批次实验的相对湿度和 SO₂ 浓度(以 SO₂ 体积分数计)见表 1。用于腐蚀速率分析的试片在实验前,需先测量尺寸并称取质量。每批实验进行到一半时取样一次,实验完成后取样一次。每次取出 3 支电极进行电化学分析,3 片试片进行失重分析,1 片试片进行 EDS 分析。每次取样前需先将箱内气体排空,取样后重新通入新的气体。

表 1 加速腐蚀实验条件

Tab.1 Condition setting of accelerated corrosion test

序号	相对湿度/%	SO ₂ 体积分数/%	实验时间/d
1	100	0.50	7,14
2	100	0.75	7,14
3	100	1.00	7,14
4	60	0.50	5,10
5	60	1.00	5,10

实验采用 SO₂-2000 型气体腐蚀实验箱,参照国家标准 GB/T 9789—2008《金属和其他无机覆盖层通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀实验》进行^[7]。首先将(2.0±0.2) L 去离子水或蒸馏水盛于气体腐蚀实验箱底部,然后将试片和电极放入实验箱内,试片和电极的放置应满足 GB/T 9789—2008 的要求。关闭实验箱,按照所需浓度通入气体,接通加热器,使箱内温度恒定在 25 ℃,并调节箱内湿度,将其控制在要求值。

1.2 加速腐蚀实验后的分析

1.2.1 腐蚀速率

通过失重法分析腐蚀速率。实验结束后,取出试片,先用含缓蚀剂的清洗液(0.01 mol/L HCl+5 g/L 六亚甲基四胺)去除腐蚀产物,再用软橡皮擦将试片表面擦洗干净,然后用除盐水清洗,干燥 12 h 后称取质量,算得试片的质量损失,并计算年腐蚀速率。年腐蚀速率计算公式如下:

$$v=365\Delta m/(t\cdot A)$$

式中: v 为年腐蚀速率,g/(cm²·a); Δm 为碳钢腐蚀的质量损失,g; t 为实验时间,d; A 为试片面积,cm²。

1.2.2 电化学实验

采用 PGSTAT128N 型电化学工作站(Metrohm 公司)进行电化学测试。测试采用三电极体系:工作电极为加速腐蚀实验后的碳钢电极,暴露面积 1 cm²;参比电极为带 luggin 毛细管的饱和甘汞电极;辅助电极为铂电极。测试介质为 3%(质量分数)NaCl 水溶液,恒温(25±1) ℃。先测开路电位-时间曲线(1800 s),待开路电位稳定或设定测量时间已到,开始测量极化曲线。初始电位为-0.020 V(vs. OCP),终止电位为 2.5 V(vs. OCP),扫描速率为 0.001 V/s。

对极化曲线进行 Tafel 拟合,得到碳钢电极的腐蚀电流密度 J_{corr} 。 J_{corr} 反映了碳钢暴露在腐蚀气氛中一定时间后,表面腐蚀产物对碳钢耐腐蚀性的影响,可以用于评价碳钢在腐蚀气氛中的腐蚀状态。因此文中根据 J_{corr} 的大小来判定腐蚀速率的大小。

1.2.3 腐蚀产物形貌及组成

对加速腐蚀实验后的试片进行拍照,在显微镜(放大 30 倍)下观察试片表面状况,并委托武汉大学分析测试中心进行 EDS 和 XRD 分析,测定腐蚀产物的成分和结构。EDS 测试条件为:加速电压 20 kV,工作距离 5 mm,放大倍数 500 倍。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率分析

碳钢在湿度和 SO₂ 浓度不同的气氛中的腐蚀速率见表 2。

表 2 碳钢的腐蚀速率

Tab.2 Corrosion rate of carbon steel

相对湿度/ 度/%	SO ₂ 体积分 数/%	实验时 间/d	腐蚀速率 /(g·cm ⁻² ·a ⁻¹)
100	0.50	7	0.32
		14	0.25
100	0.75	7	0.14
		14	0.10
100	1.00	7	0.39
		14	0.43
60	0.50	5	0.14
		10	0.10
60	1.00	5	0.19
		10	0.13

在高湿度环境下,随着 SO₂ 浓度的增加,碳钢腐蚀速率并没有逐步上升,而是先降后升。汪川等人^[3,8-10]在研究 Q235 碳钢在 SO₂ 气体中的初期腐蚀行为时,也发现了类似的现象:碳钢在含 0.50% SO₂ 气氛中的腐蚀速率高于在含 1.00% SO₂ 气氛中的腐蚀速率。SO₂ 体积分数为 0.50% 和 0.75% 时,随着腐蚀时间的延长,腐蚀速率有减小的趋势;SO₂ 体积分数为 1.00% 时,碳钢在第 2 周的腐蚀速率有小幅上升。

气氛中的 SO₂ 浓度相同时,碳钢在低湿度环境下的腐蚀速率明显低于在高湿度环境下的腐蚀速率。材料在大气中的腐蚀速率与环境湿度有很大的关系,当环境湿度过低时,金属材料表面难以形成液膜,腐蚀的电化学过程受阻,因而腐蚀速率会大大降低。此外在低湿度环境下,碳钢的腐蚀速率随 SO₂ 浓度的升高而增加,但增幅不大,说明在低湿度环境下,SO₂ 浓度的变化对碳钢的腐蚀程度影响相对较小。对比不同腐蚀周期的数据发现,随着腐蚀时间的延长,碳钢的腐蚀速率降低。这说明随着腐蚀的进行,产生的腐蚀产物附着在金属表面,阻碍了腐蚀的进一步发生,起到了一定的保护作用。

2.2 电化学分析

对腐蚀后的碳钢电极进行电化学分析,阳极极化曲线见图 1,Tafel 拟合结果见表 3。

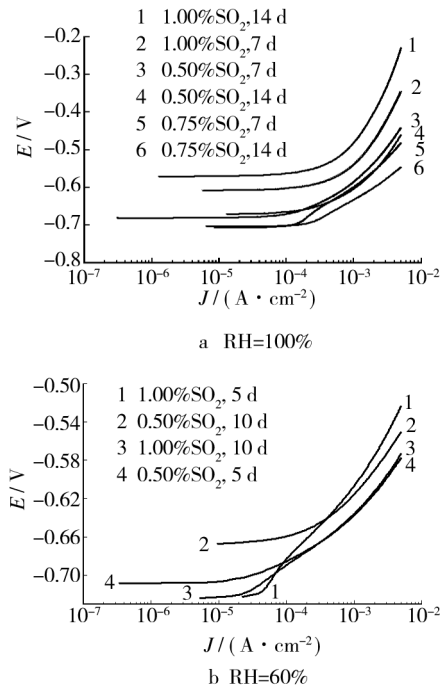


图 1 在不同气氛中腐蚀后电极的阳极极化曲线
Fig.1 Anode polarization curves of electrodes exposed to different atmosphere

表 3 阳极极化曲线拟合结果

Tab.3 The fitting results of anode polarization curve

相对湿度/ 度/%	SO ₂ 体积分 数/%	实验时 间/d	$J_{\text{corr}} /$ ($\times 10^{-4}$ A·cm ⁻²)
100	0.50	7	4.81
		14	4.69
100	0.75	7	3.16
		14	2.95
100	1.00	7	6.29
		14	6.56
60	0.50	5	1.87
		10	2.01
60	1.00	5	1.85
		10	1.12

根据腐蚀电流密度的大小,可以判断碳钢腐蚀的快慢。随着 SO₂ 浓度的上升,碳钢的腐蚀电流密度先降后升。在 SO₂ 体积分数分别为 0.50% 和 0.75% 时,碳钢腐蚀 1 周的腐蚀电流密度比腐蚀 2 周的大,而 SO₂ 体积分数为 1.00% 时的情况则相反。

与高湿度环境下相比,碳钢在低湿度气氛中的腐蚀电流密度值明显减小,而且随着 SO_2 浓度的增大,腐蚀电流密度并没有发生显著变化。变化规律大体上同失重法得出的腐蚀速率相似。从电化学分析结果可知,环境湿度是影响碳钢在含 SO_2 气氛中腐蚀的重要因素。

2.3 表面分析

2.3.1 表观状况分析

对腐蚀后的碳钢试片进行拍照,并在放大 30 倍的显微镜下观察试片的表面状况,如图 2 所示。

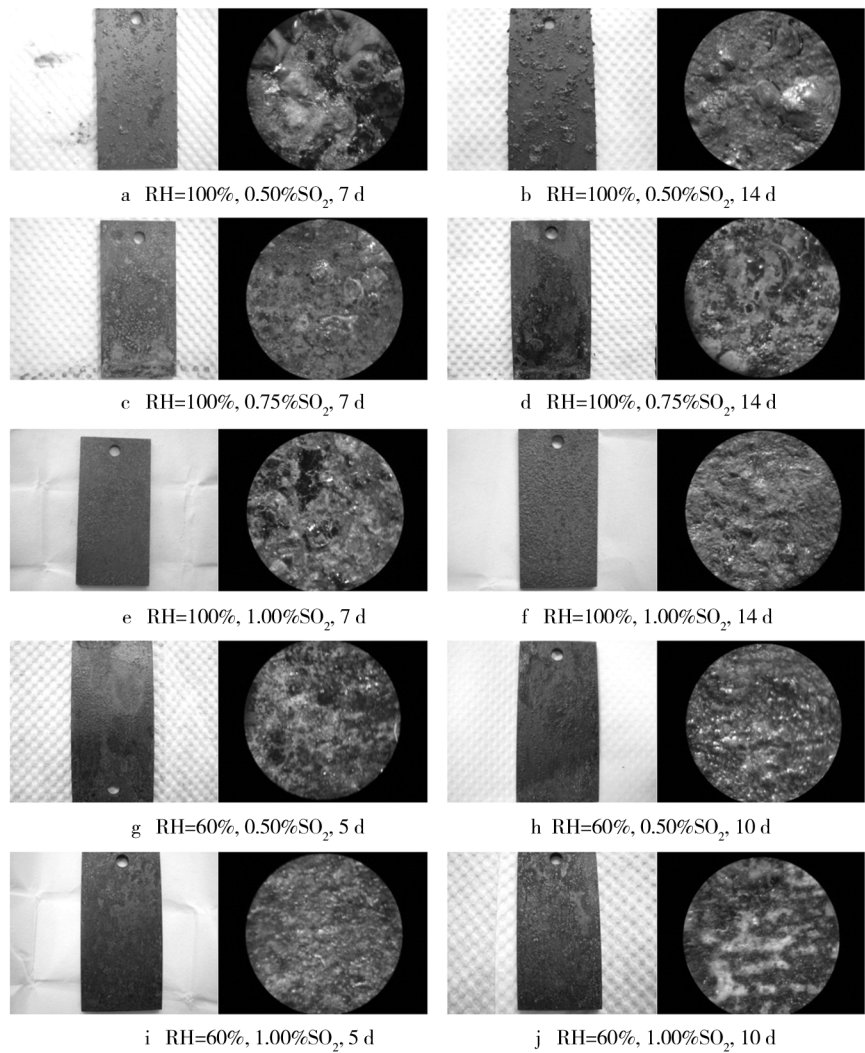


图 2 碳钢在不同气氛中腐蚀后的形貌

Fig. 2 Morphology of carbon steel samples exposed to different atmosphere

高湿度条件下, SO_2 体积分数为 0.50% 时腐蚀 1 周后,碳钢试片表面呈黑色,有肉眼可见的鼓包,鼓包处有黄色腐蚀产物堆积;腐蚀 2 周后,表面的鼓包面积增大,说明该处的腐蚀产物进一步聚集增多。 SO_2 体积分数为 0.75% 时,腐蚀产物呈红褐色,表面分布着砖红色的“斑点”,随着腐蚀时间的延长,试片表面腐蚀状况没有明显恶化,腐蚀产物呈暗红色。 SO_2 体积分数增加到 1.00% 时,腐蚀产物呈黑色,覆盖均匀,试片表面有细小的凸起,腐蚀 2 周后,凸起的鼓包体

积增大,腐蚀产物进一步堆积。以上表观状况分析表明,碳钢试片在高湿度含 SO_2 的气氛中遭受了严重的腐蚀,且不同 SO_2 浓度下的腐蚀产物是不一样的。金属表面形成的腐蚀产物对金属基体有不同程度的保护作用,所以金属材料遭受的腐蚀程度会受到腐蚀产物类型的影响。

低湿度条件下, SO_2 体积分数为 0.50% 时腐蚀 5 天后,碳钢试片表面生成了一层灰黑色的腐蚀产物,试片大部分区域有细密的腐蚀隆起,腐蚀隆起处有红

褐色及黄色腐蚀产物堆积;腐蚀 10 天后,试片表面的腐蚀隆起更加明显,说明腐蚀在进一步加剧。 SO_2 体积分数为 1.00% 时,腐蚀 5 天和腐蚀 10 天后的表现状况并无太大差异,腐蚀产物呈黑褐色,伴有黄色“斑点”,试片表面并无腐蚀隆起。由分析可知,低湿度条件下,碳钢在含 SO_2 的气氛中发生了明显腐蚀,但腐蚀程度要比高湿度条件下小,试片表面没有十分明显的鼓包等现象。这表明降低湿度,可以大大减轻碳钢的腐蚀程度。

2.3.2 腐蚀产物成分及结构分析

对腐蚀后的试片进行 EDS 和 XRD 分析,分析结果见表 4 和图 3。

腐蚀产物的 EDS 分析结果显示,当相对湿度为 100% 时,含 0.75% SO_2 气氛中的腐蚀产物含硫量比其他两种条件下的腐蚀产物含硫量高得多,可见该条件下碳钢腐蚀产生了大量铁的硫酸盐,这些硫酸盐产物附着在碳钢表面,减缓了腐蚀的进行,因此该条件下腐蚀后的碳钢的腐蚀电流密度相比之下最低。从图 2 中的金相显微照片也可以看出,在该条件下腐蚀后,试片表面较平整,没有明显的腐蚀凸起,这便是硫酸盐腐蚀产物层的缓蚀作用所致^[11-15]。腐蚀产物硫

酸盐含量存在差别与 SO_2 在试片表面液膜中的溶解量有关:气氛中的 SO_2 浓度较低(0.50%)时,液膜中 SO_2 的溶解量也较低,不足以腐蚀产生大量硫酸盐产物;而气氛中的 SO_2 浓度较高(1.00%)时,液膜中 SO_2 的溶解量太高,会引起液膜层的 pH 大幅下降,导致铁的硫酸盐发生溶解。

表 4 不同条件下腐蚀后试片的 EDS 分析结果
Tab.4 EDS results of carbon steel samples corroded in different conditions

相对湿度/ 度/%	SO_2 体 积分 数/%	时间 /d	原子数分数/%		
			O	S	Fe
100	0.50	7	64.85	3.91	31.24
		14	64.86	4.04	31.10
100	0.75	7	66.39	16.50	17.11
		14	63.68	13.53	22.78
100	1.00	7	62.97	5.77	31.27
		14	60.96	4.78	34.26
60	0.50	5	64.00	15.72	20.28
		10	64.87	16.61	18.52
60	1.00	5	65.56	16.19	18.26
		10	66.01	17.28	16.72

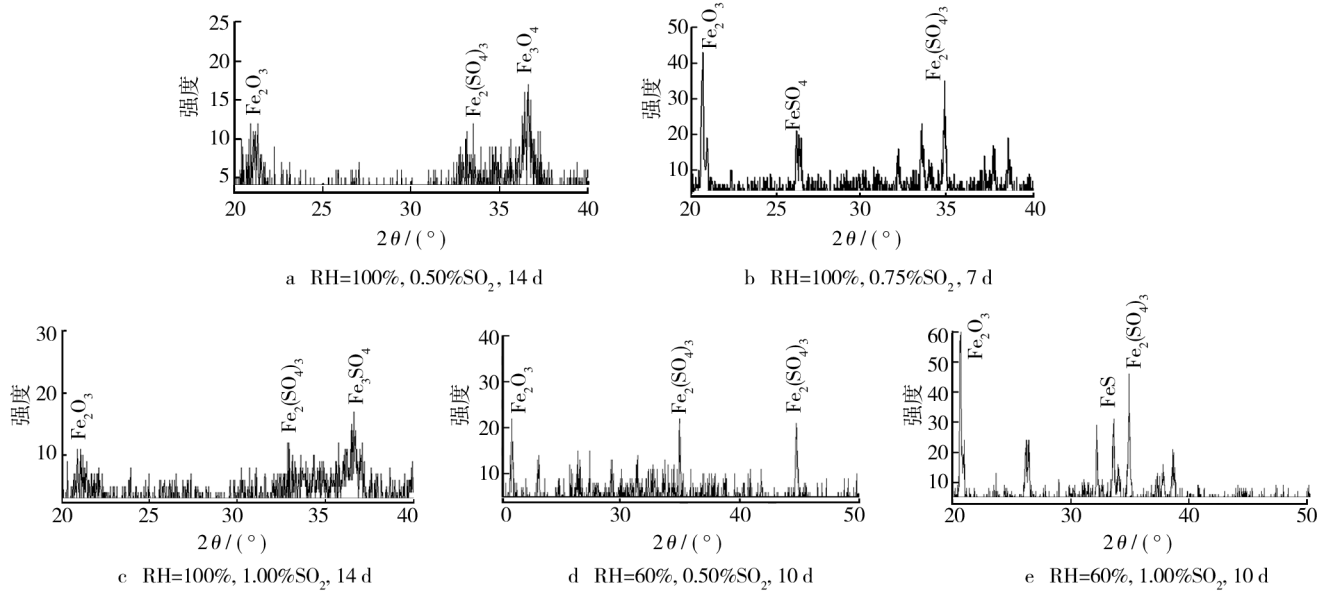


图 3 不同条件下腐蚀后试片的 XRD 分析结果
Fig.3 XRD results of carbon steel samples corroded in different atmosphere

当相对湿度为 60% 时,含 1.00% SO_2 气氛中的腐蚀产物含硫量比含 0.50% SO_2 气氛中的略高,XRD 结果显示含硫腐蚀产物主要也为铁的硫酸盐。与高湿度条件下的情况类似,铁的硫酸盐产物层对碳钢起到了缓蚀效果。因此相比之下,碳钢在含 1.00% SO_2 气氛中

腐蚀后的腐蚀电流密度略低。此外,随着 SO_2 浓度的上升及腐蚀周期的延长,腐蚀产物中硫的含量没有显著上升,说明在低湿度条件下,增大 SO_2 浓度和延长腐蚀时间不会明显促进金属表面含硫腐蚀产物的形成。

3 结论

1) 碳钢在含 SO_2 的高湿度气氛中会发生严重腐蚀, SO_2 体积分数为 1.00% 时腐蚀速率最高, 0.50% 时其次, 0.75% 时最低。腐蚀类型以氧腐蚀为主。

2) 碳钢在含 SO_2 的低湿度气氛中腐蚀速率大大降低, 并且增加 SO_2 的浓度, 腐蚀速率不会明显上升。实验周期内同时存在着氧腐蚀和酸腐蚀。

3) 降低湿度是防止或减缓碳钢在含 SO_2 的气氛中腐蚀的有效途径。

参考文献

- [1] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- SUN Qiu-xia. Corrosion and Protection of Materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [2] 叶堤, 赵大为, 李娟, 等. 大气污染对碳钢的腐蚀影响研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2005, 27(1): 80—83.
- YE Ti, ZHAO Da-wei, LI Juan, et al. Study on the Effects of Air Pollution on Corrosion of Carbon Steel[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2005, 27(1): 80—83.
- [3] 梁彩凤. 钢在中国大陆的大气腐蚀研究[J]. 电化学, 2001, 7(2): 215—219.
- LIANG Cai-feng. Atmospheric Corrosion of Steels in China[J]. Electrochemistry, 2001, 7(2): 215—219.
- [4] 何建新, 秦晓洲, 易平, 等. Q235 钢海洋大气腐蚀暴露试验研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 21—23.
- HE Jian-xin, QIN Xiao-zhou, YI Ping, et al. Corrosion Exposure Study on Q235 Steel in Marine Atmospheric[J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 21—23.
- [5] 王晶晶, 董士刚, 叶美琪, 等. 环氧涂层室外暴晒和室内加速老化试验相关性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 36—39.
- WANG Jing-jing, DONG Shi-gang, YE Mei-qi, et al. Correlation between Outdoor-exposure and Indoor-accelerated Aging Test for Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 36—39.
- [6] 文邦伟, 李继红. 铝及铝合金在热带海洋地区大气腐蚀[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 21—23.
- WEN Bang-wei, LI Ji-hong. Atmospheric Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys in Tropic Sea Shore Area[J]. Surface Technology, 2004, 33(6): 21—23.
- [7] GB/T 9789—2008, 金属和其他无机覆盖层通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀实验[S].
- GB/T 9789—2008, Metallic and Other Inorganic Coatings—Sulfur Dioxide Test with General Condensation of Moisture[S].
- [8] 汪川, 王振尧, 柯伟. Q235 碳钢在 SO_2 气体中的初期腐蚀行为[J]. 金属学报, 2008, 44(6): 729—734.
- WANG Chuan, WANG Zhen-yao, KE Wei. Initial Corrosion Behavior of Carbon Steel Q235 in the Atmosphere with SO_2 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(6): 729—734.
- [9] ABDEL-REHIM S S, KHALED K F, ABD-ELSHAFI N S. Electrochemical Frequency Modulation as a New Technique for Monitoring Corrosion Inhibition of Iron in Acid Media by New Thiourea Derivation[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3269—3277.
- [10] AL-MOBARAK N A, KHALED K F, MOHAMED, et al. Employing Electrochemical Frequency Modulation for Studying Corrosion and Corrosion Inhibitor of Copper in Sodium Chloride Solutions[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4: 185—193.
- [11] DEFLOFAN F, ROSSIA S, FEDRIZZI L, et al. EIS Study of Organic Coating on Zinc Surface Pretreated with Environmentally Friendly Products[J]. Prog Org Coat, 2005, 52(4): 271.
- [12] 王彬, 苏艳. 铝合金大气腐蚀行为及其防腐措施研究进展[J]. 装备环境工程, 2012, 9(2): 64—68.
- WANG Bin, SU Yan. Research Progress in Atmospheric Corrosion Behavior and Anticorrosion Measures of Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(2): 64—68.
- [13] 郑利云, 曹发和, 刘文娟, 等. Q235 钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 8—15.
- ZHENG Li-yun, CAO Fa-he, LIU Wen-juan, et al. Corrosion Behavior of Q235 in Simulated Natural Environment by Electrochemical Technology[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4): 8—15.
- [14] 王丽媛, 王秀通, 孙好芬, 等. 大气环境中 SO_2 影响金属腐蚀的研究进展[J]. 装备环境工程, 2011, 8(2): 62—66.
- WANG Li-yuan, WANG Xiu-tong, SUN Hao-fen, et al. Study of SO_2 Influence on Metal Corrosion in Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(2): 62—66.
- [15] TSURU T, TAMIYA K I, NISHIKATA A. Formation and Growth of Micro-droplets during the Initial Stage of Atmospheric Corrosion[J]. Electrochimica Acta, 2004(49): 2709—2715.