

# 耐候钢新型表面锈层稳定剂处理及其耐 3.5%NaCl 溶液周浸腐蚀性能

高立军, 杨建炜, 于东云, 曹建平, 刘立伟, 张旭

(首钢技术研究院, 北京 100043)

**摘要:** **目的** 解决耐候钢裸露使用初期锈液流挂与飞散的问题。**方法** 制备了新型耐候钢表面锈层稳定剂, 通过周期浸润循环腐蚀试验、锈层微观分析和电化学测试等方法研究了在模拟海洋大气环境下, 锈层稳定剂对耐候钢锈层结构及耐腐蚀性能的影响。**结果** 表面锈层稳定化处理后, 耐候钢表面生成的锈层区分为致密且连续的内锈层和外锈层。室内加速腐蚀 168 h 后, 耐候钢的失重腐蚀速率由未处理的  $5.71 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  降低到表面处理后的  $3.31 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 失重腐蚀速率降低了约 42%。耐候钢的锈层电阻由未处理的  $96 \Omega \cdot \text{cm}^2$  提高到表面处理后的  $167.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 锈层电阻提高了约 75%。表面处理后的耐候钢锈层中, Cr 元素以  $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$  的形式存在于基体与锈层的界面处, Cr 元素在内锈层与基体结合处发生聚集。**结论** 新型锈层稳定剂可以明显改善耐候钢锈层结构, 细化锈层晶粒, 阻碍  $\text{Cl}^-$  的渗透, 有助于耐候钢表面快速生成致密、连续且稳定的保护性锈层。

**关键词:** 耐候钢; 免涂装; 表面处理; 锈层稳定化; 大气腐蚀; 锈层电阻

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0234-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.038

## A New Rust Stabilization Treatment of Weathering Steel and Its Periodic Immersed Corrosion Resistance in 3.5% NaCl Solution

GAO Li-jun, YANG Jian-wei, YU Dong-yun, CAO Jian-ping, LIU Li-wei, ZHANG Xu

(Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China)

**ABSTRACT:** The work aims to solve sagging and flyoff of rust liquid occurring when bare weathering steel is firstly used. A new rust layer stabilizer was prepared for new weathering steel surface. Effects of rust layer stabilizer on rust layer structure and corrosion resistance of the weathering steel in the stimulated marine atmosphere were investigated by performing periodic immersion cyclic corrosion test, rust microscopic analysis and electrochemical testing. The treated rust layer of weathering steel was divided into compact and continuous inner rust layer and outer rust layer. After 168 h of indoor accelerated corrosion, weight loss corrosion rate of the weathering steel was reduced to  $3.31 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  from  $5.71 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  (compared to bare surface) by nearly 42%. The rust layer resistance of treatment steel increased up to  $167.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  from  $96 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . The rust layer resistance increased from  $96 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to  $167.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  by nearly 75%. In the treated rust layer of weathering steel, Cr element was present on the interface between rust layer and substrate in the form of  $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$ , and it aggregated in interface between inner rust layer and the substrate. The new rust stabilizer can obviously improve rust structure of the weathering steel, refine rust grain, and hinder permeation of  $\text{Cl}^-$ , which contributes to rapid generation of compact, continuous and stable protective rust layer on surface of weathering steel.

收稿日期: 2017-04-14; 修订日期: 2017-07-06

Received: 2017-04-14; Revised: 2017-07-06

基金项目: 高立军 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

Fund: GAO Li-jun (1986—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion and protection.

**KEY WORDS:** weathering steel; coating-free; surface treatment; rust stabilization; atmospheric corrosion; rust layer resistance

耐候钢由于其优异的耐大气腐蚀性能,在桥梁建筑中得到广泛应用。同时,耐候钢可使维修成本降低,是一种非常有希望可同时实现延长使用寿命和降低维护成本的材料<sup>[1-3]</sup>。通常情况下耐候钢裸露使用,不用涂装,在大气环境中,钢表面将形成致密的保护性锈层,可将腐蚀的发展抑制在非常低的水平,然而形成稳定的锈层需要 10 年左右的时间。在一些盐分含量较高的地区,Cl<sup>-</sup>会使致密锈层难以形成,这使得耐候钢在使用初期会出现锈液流挂和飞散的现象<sup>[4-7]</sup>。日本建筑协会规定:耐候钢裸装使用仅限于空气中海盐沉积量为 0.05 mg/(100 cm<sup>2</sup>·d)或者更低的地方。

解决耐候钢裸露使用时早期锈液流挂与飞散引起的污染问题,促进在高盐分环境下稳定锈层生成的一种有效方法就是耐候钢表面稳定化处理技术。目

前,国外开展的耐候钢表面处理工艺有耐候性涂膜技术、氧化物涂膜处理、带锈涂层氮化处理以及新型表面处理剂,国内一些研究机构也在开展耐候钢表面稳定化处理技术的研究<sup>[8-10]</sup>。随着国内对环保的要求越来越高,耐候钢表面处理技术的发展也越来越向着“绿色”方向进行。本文提出一种新型环保型耐候钢表面锈层稳定剂,考察了该稳定剂涂覆后耐候钢的耐海洋大气腐蚀性能。

1 实验

实验用材料为 Q420qENH 耐候桥梁钢,化学成分如表 1 所示,实验前将试样加工成 40 mm×60 mm×4 mm 的方形试样,表面磨光,丙酮除油,冷风吹干后备用。

表 1 Q420qENH 耐候钢化学成分  
Tab.1 Chemical compositions of Q420qENH weathering steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
wt%							
≤0.05	0.1~0.2	1.1~1.5	≤0.01	≤0.01	0.2~0.5	0.2~0.5	0.2~0.5

新型耐候钢表面锈层稳定剂的成分及各组分作用如表 2 所示,该稳定剂采用水溶性丙烯酸树脂为主体,以水为溶剂,添加促进剂、颜料和分散剂等组分。其中,水溶液取代以往大部分处理剂中添加的有机溶剂成分,从而达到大幅度减轻对大气污染的目的,达到环保效果。锈层稳定剂各组分溶液充分混合后,均匀地刷涂在耐候钢试样表面,待完全干燥后,与未处理试样一起进行周浸腐蚀实验。

表 2 锈层稳定剂主要成分  
Tab.2 Compositions of the rust stabilization surface treatment agent

成分	质量分数/%	作用
水溶性丙烯酸树脂液	40~45	成膜主体
Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.5~3	提供Cr元素,促进α-FeOOH的生成
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~3	加速α-FeOOH生成
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.5~3	加速α-FeOOH生成,调色
聚乙二醇	0.1~1	分散剂
H <sub>2</sub> O	45~50	溶剂

周浸腐蚀实验介质为 3.5%NaCl 溶液,实验温度为(45±2)℃,相对湿度为(70±5)%,每个循环周期为 60 min,其中浸润时间为 12 min,干燥时间为 48 min。

整个实验持续时间为 168 h,分别在 72、120、168 h 进行取样,对表面处理和未处理的耐候钢试样进行除锈、称量,计算失重腐蚀速率,每个实验周期取 3 个平行样测量并取平均值。

利用 JSM-7001F 型环境扫描电镜观察锈层微观结构及合金元素分布。利用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪测量不同腐蚀阶段的锈层组分。利用 PARSTAT2273 电化学工作站,采用三电极体系进行锈层电化学阻抗测试,测试溶液为 3.5%NaCl,辅助电极为 Pt 片,参比电极为 Ag/AgCl 电极,试样为工作电极,交流阻抗的扫描频率为 100 kHz~10 mHz,室温下进行。

2 结果与分析

2.1 失重腐蚀速率

图 1 为耐候钢未处理试样和涂覆锈层稳定剂试样加速腐蚀 72、120、168 h 的失重腐蚀速率。可以看到,未处理试样在腐蚀 72 h 后的失重腐蚀速率最大,随着时间的增长,逐渐降低,而涂覆稳定剂试样的腐蚀速率从腐蚀初期开始缓慢增长。加速腐蚀 168 h 后,耐候钢的失重腐蚀速率由未处理的 5.71 g/(m<sup>2</sup>·h)降低到表面处理后的 3.31 g/(m<sup>2</sup>·h),整个腐蚀过程中,

涂覆锈层稳定剂试样的失重腐蚀速率都低于裸钢。

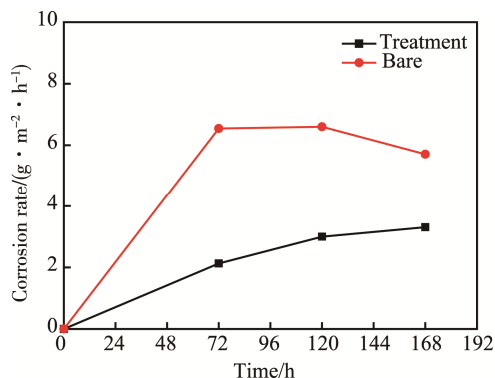


图 1 不同处理方式试样失重腐蚀速率

Fig.1 Corrosion rates of samples by different treatment methods

## 2.2 锈层微观结构

耐候钢未处理试样和涂覆锈层稳定剂试样腐蚀后的锈层形貌如图 2—3 所示。可以看到，腐蚀 72 h 后，两种处理方式的试样的锈层表面都出现了针尖状  $\text{FeOOH}$ ，但涂覆稳定剂试样表面的锈层更致密。加速腐蚀 168 h 后，两试样锈层都出现较大孔洞，针尖状  $\text{FeOOH}$  消失。

锈层的截面形貌如图 4—5 所示。可以看到，两种处理方式的试样的锈层都区分出明显的内锈层和外锈层。涂覆稳定剂试样的内锈层，厚度随腐蚀时间的延长明显增加，且连续、致密，而未处理耐候钢试样的内锈层呈颗粒状堆积。

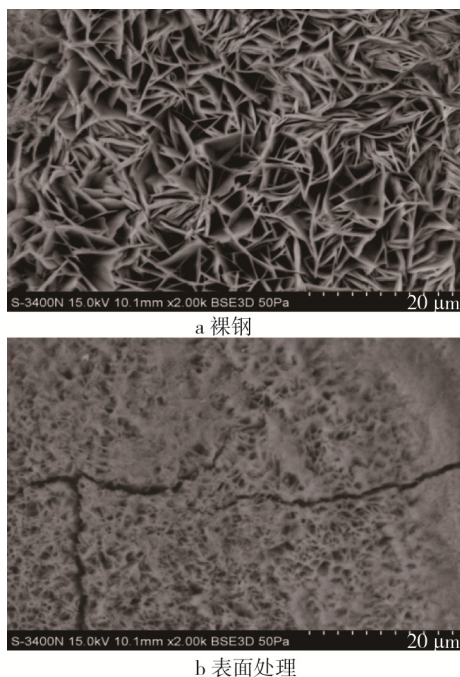


图 2 周浸腐蚀 72 h 后锈层形貌

Fig.2 Micrograph of rust layer after 72 h dry-wet cyclic immersion corrosion

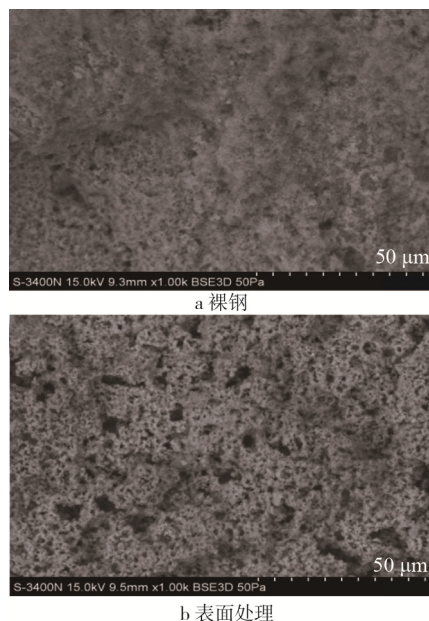


图 3 周浸腐蚀 168 h 后锈层形貌

Fig.3 Micrograph of rust layer after 168 h dry-wet cyclic immersion corrosion

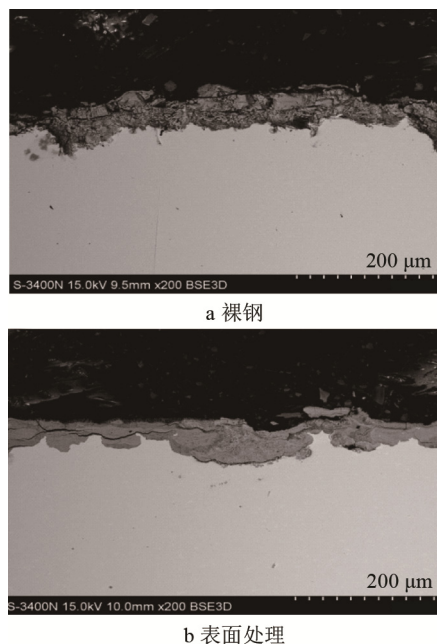


图 4 周浸腐蚀 72 h 后锈层截面形貌

Fig.4 Sectional micrograph of rust layer after 72 h dry-wet cyclic immersion corrosion

## 2.3 锈层成分

图 6 为表面处理和未处理的耐候钢在不同腐蚀阶段的锈层组分。可以看到，表面处理和未处理的耐候钢在不同腐蚀阶段，锈层中的主要成分都为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$  和  $\gamma\text{-FeOOH}$ 。通过对比分析发现，未处理的耐候钢锈层中， $\gamma\text{-FeOOH}$  的含量明显大于  $\alpha\text{-FeOOH}$ ，且其含量随着腐蚀时间的延长而增大。表面锈层稳定化处理后的耐候钢锈层中， $\alpha\text{-FeOOH}$  含

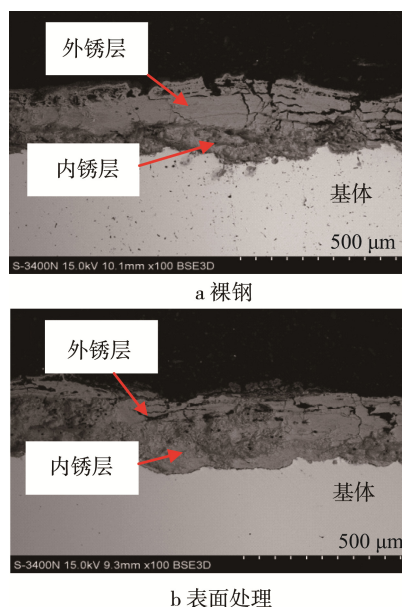


图 5 周浸腐蚀 168 h 后锈层截面形貌

Fig.5 Sectional micrograph of rust layer after 168 h dry-wet cyclic immersion corrosion

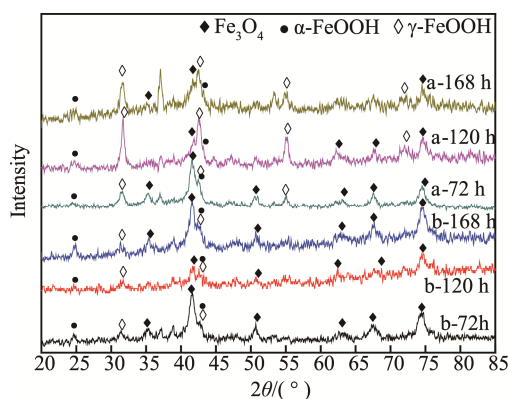


图 6 不同腐蚀阶段耐候钢锈层组分

Fig.6 Components of weathering steel layer in different corrosion stages

量略多于  $\gamma$ -FeOOH, 且其相对含量随着腐蚀时间的延长有增加的趋势。

## 2.4 锈层耐蚀性

图 7 为涂覆稳定剂试样和裸钢试样不同腐蚀周期锈层的交流阻抗谱。由图 7 所示, 两种试样锈层的交流阻抗谱都包含一个高频区的不完整半圆弧和低频区的扩散尾, 随着腐蚀时间的增加, 高频区半圆弧的直径变大。

耐候钢表面生成锈层后, 由于锈层疏松, 电极样与溶液之间存在两个双电层: 一个由基体金属与渗入到基体表面的电解液构成; 另一个由锈外层与体相电解液构成, 锈层有阻挡作用, 在低频时有扩散阻抗<sup>[11]</sup>。因此, 用图 8 的等效电路来模拟带锈材料在电解液里的腐蚀情况, 其中,  $R_1$  为溶液电阻,  $C_1$  为锈层与体相溶液构成的双电层,  $R_2$  为锈层电阻,  $C_2$  为基体金

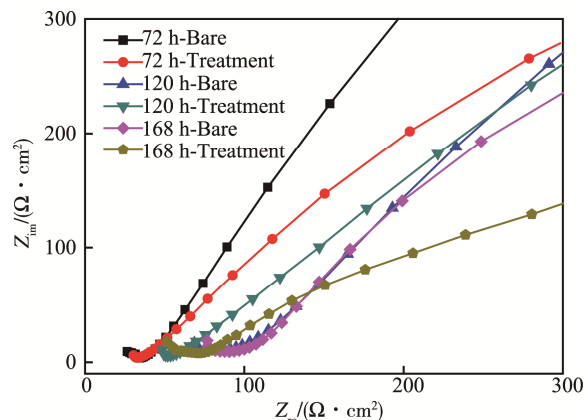


图 7 不同腐蚀周期锈层电化学交流阻抗曲线

Fig.7 Nyquist diagrams of rust after different corrosion cycles

属与渗入的电解液构成的双电层,  $R_3$  为基体金属溶解反应的电荷传递电阻,  $Z_D$  为扩散相关的阻抗。由于锈层组分化合物本身的电阻非常高, 锈层电阻  $R_2$  可以反映锈层阻挡腐蚀介质传输的能力, 因此可以作为评价锈层保护性的重要指标。

采用图 8 的等效电路模型对电化学测试所得交流阻抗曲线进行拟合, 得到的锈层电阻  $R_2$  如图 9 所示。可以看到, 腐蚀 72 h 和 120 h 后, 未处理的耐候钢锈层电阻比表面处理后耐候钢的锈层电阻大; 腐蚀 168 h 后, 表面处理后的试样锈层电阻明显增大到  $167.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 远远大于未处理试样锈层的  $96 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

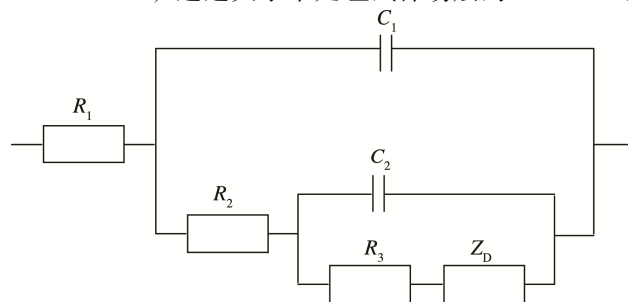


图 8 带锈层样品在 NaCl 溶液中的等效电路

Fig.8 Equivalent circuit for steel with rust layer in NaCl solution

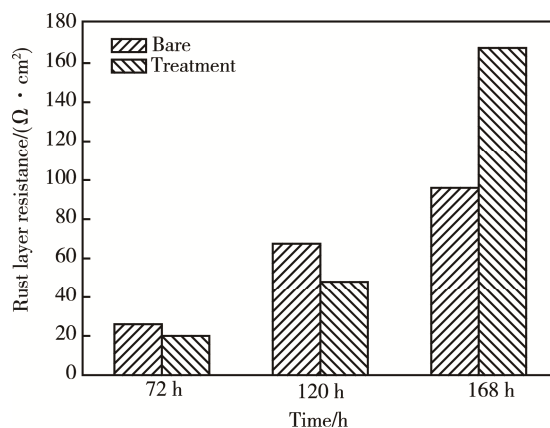


图 9 不同腐蚀周期锈层电阻

Fig.9 Rust resistance of different corrosion cycles



## 2.5 锈层稳定剂的作用机制

在耐候钢锈层中,  $\alpha$ -FeOOH 为细小、致密的稳定性锈层, 有研究表明, Cr 是耐候钢锈层中主要的富集元素, Cr 元素的富集有利于细化锈层晶粒, 促进锈层中  $\alpha$ -FeOOH 的生成, 形成致密的保护性锈层<sup>[12-16]</sup>。

耐候钢锈层截面中 Cr 元素的分布如图 10 所示。可以看到, 表面处理的耐候钢锈层中, Cr 元素在锈层与钢基体的界面处出现聚集峰值, 这说明在锈层与基体的界面处有大量的 Cr 元素存在, 而未处理试样锈层中没有发现这一情况。结合图 6 中表面处理后耐

候钢锈层中  $\alpha$ -FeOOH 的含量随腐蚀的发展逐渐增加这一结果, 可以认为新型耐候钢锈层稳定剂涂覆在耐候钢表面后, 稳定剂中的硫酸铬在钢板表面与水反应发生分解:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ , 其中  $\text{SO}_4^{2-}$  不仅促进钢的初期腐蚀, 还可以促进  $\alpha$ -FeOOH 的生成。另一方面,  $\text{Cr}^{3+}$  置换  $\alpha$ -FeOOH 中的 Fe, 生成  $\alpha$ -( $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ )OOH 存在于基体与锈层的界面处, 使锈层微小致密, 这有助于耐候钢表面生成均匀、致密的保护性锈层, 从而提高锈层电阻, 有效地阻挡  $\text{Cl}^-$  的进入, 阻碍耐候钢的阳极溶解, 进而提高了耐候钢的耐大气腐蚀能力。

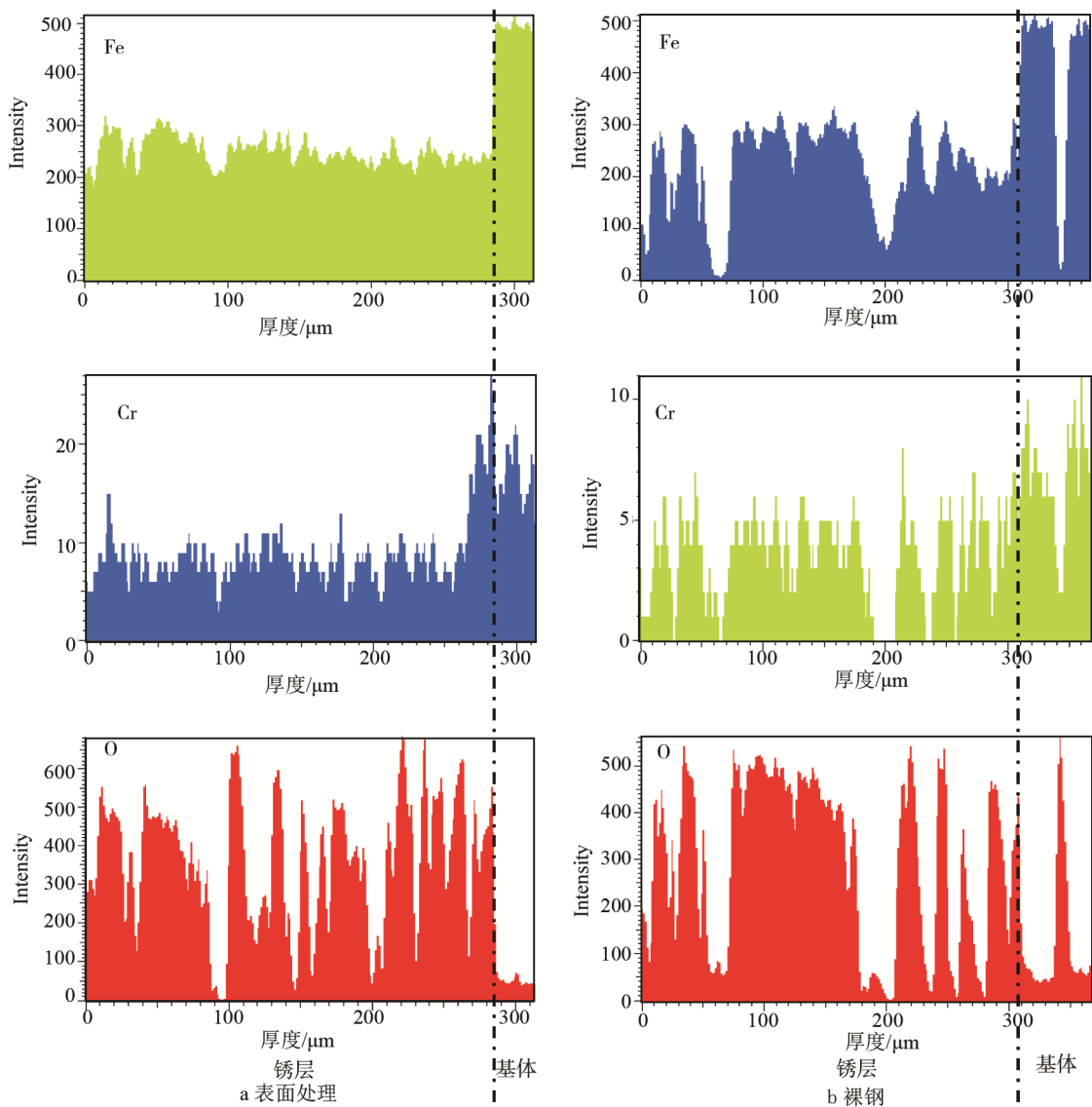


图 10 周浸腐蚀 168 h 后锈层截面元素分布

Fig.10 Distribution of elements in rust after 168 h dry-wet cyclic immersion corrosion

## 3 结论

1) 新型表面锈层稳定剂可以改善耐候钢锈层结构, 有助于耐候钢表面快速生成致密、连续的锈层。

2) 表面涂覆锈层稳定剂后, Cr 元素在耐候钢内锈层与基体结合处发生聚集, 细化了锈层晶粒, 可以阻碍  $\text{Cl}^-$  的渗透, 提高锈层电阻, 增加锈层的保护性, 提高了耐候钢耐海洋大气腐蚀性能。

## 参考文献:

- [1] 齐祥安. 涂装涂层系统设计阶段的质量控制[J]. 现代涂料与涂装, 2009(6): 46-52.  
QI Xiang-an. Quality Control in Design of Coating System[J]. Modern Paint & Finishing, 2009(6): 46-52.
- [2] 沃丁柱. 复合材料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 238-240.  
WO Ding-zhu. Encycloped of Composites[M]. Beijing: Chemical Ind Press, 2000: 238-240.
- [3] 姚双, 李敏, 顾轶卓, 等. 碳纤维复合材料 C 型结构热隔膜成型工艺[J]. 北京航空航天大学学报, 2013(1): 95-99.  
YAO Shuang, LI Min, GU Yi-zhuo, et al. Hot Diaphragm Forming of Carbon Fiber Composite with C-shaped Structure[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2013(1): 95-99.
- [4] 何亚飞, 矫维成, 杨帆, 等. 树脂基复合材料成型工艺的发展[J]. 纤维复合材料, 2011(2): 7-13.  
HE Ya-fei, JIAO Wei-cheng, YANG Fan, et al. The Development of Polymer Composites Forming Process[J]. Fiber Composites, 2011(2): 7-13.
- [5] 马祥林, 任婷, 徐卫平. 大型碳纤维复合材料风机叶片成型工艺与发展[J]. 纤维复合材料, 2011(3): 26-29.  
MA Xiang-lin, REN Ting, XU Wei-ping. The Development and Molding Process of Carbon Fiber Reinforced Polymer in Large Wind Turbine Blades[J]. Fiber Composites, 2011(3): 26-29.
- [6] 《轻金属材料加工手册》编写组. 轻金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980.  
Editorial Committee of Light Metal Material Processing Manual. Light Metal Material Processing Manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980.
- [7] 王英才, 陈岁元, 刘平平. LC4 铝合金表面硬质阳极氧化膜制备及表征[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 37-42.  
WANG Ying-cai, CHEN Sui-yuan, LIU Ping-ping. Preparation and Characterization of Hard Anodic Oxidation Film on LC4 Aluminum Alloy Surface [J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 37-42.
- [8] 杨巍, 蒋百灵, 时惠英. LY12 铝合金微弧氧化膜层的形成与生长机制[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 1949-1954.  
YANG Wei, JANG Bai-ling, SHI Hui-Ying. Formation and Growth Mechanism of Micro-arc Oxidation Coating on LY12 Aluminum Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1949-1954.
- [9] 吴敏, 孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 13-15.  
WU Min, SUN Yong. Development of Surface Treatment for Aluminum and Its Alloys[J]. Surface Technology, 2003, 32(3): 13-15.
- [10] 唐艳茹, 潘利华, 常宇, 等. 微弧氧化提高铝合金耐磨性能的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 48-54.  
TANG Yan-ru, PAN Li-hua, CHANG Yu, et al. Improving the Wear Resistance of Aluminum Alloy through the Micro-arc Oxidation Technology[J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 48-54.
- [11] MI T, JIANG B, LIU Z, et al. Plasma Formation Mechanism of Microarc Oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2014, 123(4): 369-377.
- [12] 杨哲龙. 铝合金常温硬质阳极氧化工艺研究[J]. 材料保护, 1998, 31(12): 8-9.  
YANG Zhe-long. Study on Hard Anodic Oxidation of Aluminum Alloy at Ambient Temperature[J]. Materiel Protection, 1998, 31(12): 8-9.
- [13] 钱建刚, 李荻, 郭宝兰. 镁合金化学转化膜[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 5.  
QIAN Jian-gang, LI DI, GUO Bao-lan. Chemical Converting Film of Magnesium Alloys[J]. Materials Protection. 2002, 35(3): 5.
- [14] 陈小丽, 麻彦龙, 黄伟九, 等. 环保型铝合金阳极氧化表面前处理研究进展[J]. 材料导报, 2015(7): 107-112.  
CHEN Xiao-li, MA Yan-long, HUANG Wei-jiu, et al. Researches on Environmentally Friendly Anodizing Surface Treatments of Aluminum Alloys[J]. Materials Review, 2015(7): 107-112.
- [15] 李焱. 防腐蚀涂层相关质量检测[J]. 现代涂料与涂装, 2009(6): 40-43.  
LI Yan. Quality Inspection Anti-corrosive Coating Film[J]. Modern Paint & Finishing, 2009(6): 40-43.