

桥梁耐候钢 Q345qNH 在模拟西北 大气环境中的腐蚀行为

郭铁明¹, 宋志涛¹, 董建军², 张延文¹, 秦俊山², 杨新龙²

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 酒泉集团宏兴钢铁股份有限公司, 甘肃 嘉峪关 735100)

摘 要: **目的** 通过模拟西北大气环境对桥梁耐候钢腐蚀行为的影响, 为西北地区桥梁钢耐蚀性能的研究提供理论依据。**方法** 选取除冰盐介质、 NaHSO_3 介质、混合介质三种腐蚀介质进行干湿交替加速腐蚀实验, 并采用扫描电镜+能谱、X 射线衍射、电化学测试等方法, 分析了 Q345qNH 钢在三种模拟大气环境中的腐蚀形貌、锈层特征及结构、腐蚀产物及锈层的电化学保护性。**结果** Q345qNH 钢在三种介质中腐蚀 144 h 后, 腐蚀速率均明显下降, 在 288~480 h 间, NaHSO_3 介质中的腐蚀速率下降趋势约是混合介质中的 1.5 倍、除冰盐介质中的 3.8 倍。三种腐蚀介质中, 锈层成分均含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 , 在除冰盐介质和混合介质中还会生成大量的不稳定 $\beta\text{-FeOOH}$ 和可溶性 FeOCl 腐蚀产物, 锈层疏松不稳定。此外, 在 NaHSO_3 介质中, 自腐蚀电位 E_{corr} 最高, 自腐蚀电流密度 J_{corr} 最低; 除冰盐介质和混合介质中, E_{corr} 差别不大, 但混合介质 $J_{\text{corr}} <$ 除冰盐介质 J_{corr} 。对比腐蚀 480 h 的带锈样, 稳态腐蚀区的阳极溶解电流密度有: 除冰盐介质 \approx 混合介质 $>$ NaHSO_3 介质。**结论** Q345qNH 钢在除冰盐介质中, 各离子之间相互耦合, 难以形成致密的保护性锈层, 经过长时间的腐蚀过程, 危害性最大; 在 NaHSO_3 介质中, 外锈层元素富集, 形成致密、稳定的保护性锈层; 在除冰盐+ NaHSO_3 混合介质中生成的锈层, 其稳定性、致密性介于前两种介质中的锈层之间。

关键词: Q345qNH; 除冰盐介质; NaHSO_3 介质; 混合介质; 腐蚀行为

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0187-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.026

Corrosion Behavior of Q345qNH Bridge Weathering Steel in Simulating Northwest Atmospheric Environment

GUO Tie-ming¹, SONG Zhi-tao¹, DONG Jian-jun², ZHANG Yan-wen¹, QIN Jun-shan², YANG Xin-long²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Gansu Jiuquan Steel Group Hongxing Iron & Steel Co., Ltd, Jiayuguan 735100, China)

ABSTRACT: The work aims to provide a theoretical evidence for the study on corrosion resistance of bridge steel in the northwest China by simulating the influence of the atmospheric environment on the corrosion behavior of weathering bridge

收稿日期: 2018-07-02; 修订日期: 2018-09-05

Received: 2018-07-02; Revised: 2018-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51461029); 广东省“扬帆计划”引进创新创业团队专项资助 (2015YT02G090)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51461029), Guangdong Sailing Program to Introduce Innovative Entrepreneurial Team of Special Funding (2015YT02G090)

作者简介: 郭铁明 (1969—), 女, 硕士, 教授, 主要研究方向为金属材料及腐蚀。邮箱: 359611880@qq.com

Biography: GUO Tie-Ming (1969—), Female, Master, Professor, Research focus: metal material and corrosion. E-mail: 359611880@qq.com

steel. Three kinds of corrosion solution, including deicing salt, NaHSO_3 solution, mixed solution, was selected to carry out dry-wet alternate accelerated corrosion experiment. The corrosion morphology, rust layer characteristics and structure, corrosion products and electrochemical protection of rust layer of Q345qNH steel were analyzed in three kinds of simulated atmospheric by scanning electron microscope (SEM)+energy spectrum, X-ray diffraction, electrochemical analysis and other methods. The corrosion rate of Q345qNH steel decreased significantly after 144 h corrosion in three kinds of solution. During 288 h and 480 h, the decrease of corrosion rate of NaHSO_3 solution was 1.5 times of that of mixed solution and 3.8 times as much as that of deicing salt solution. The rust layer in the three kinds of corrosion solution contained $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ and Fe_3O_4 . In deicing salt and mixed solution, a large number of unstable $\beta\text{-FeOOH}$ and soluble FeOCl were also generated, which resulted in loose and unstable rust layer. In addition, the self-corrosion potential was the highest and the self-corrosion current density was the lowest in NaHSO_3 solution. Although the difference between the deicing salt and mixed solution was not significantly obvious, the J_{corr} in mixed solution was less than the J_{corr} of the deicing solution. Compared with the rust layer of steel corroded for 480 h, the order of the anodic dissolution current density in the steady corrosion zone was deicing salt \approx mixed solution $>$ NaHSO_3 . In deicing salt solution, every ion of Q345qNH steel is coupled with each other, which makes it difficult to form the dense protective rust layer. After a long period of corrosion process, it has the greatest harmfulness. In the NaHSO_3 solution, the elements in outer rust layer are enriched and a dense protective rust layer is formed. In the environment of deicing salt + NaHSO_3 , the stability and compactness of the rust layer are between above two solutions.

KEY WORDS: Q345qNH; deicing salt solution; NaHSO_3 solution; mixed solution; corrosion behavior

耐候钢是一种加入 Cu、P、Cr、Ni 等合金元素的低合金高强度钢,其耐大气腐蚀性能约为普通碳素钢的 2~8 倍,通常在大气环境中服役几年后,其表面会形成一层致密、稳定的锈层,阻止腐蚀介质的渗入和传输,对基体起到一定的保护作用^[1-3],并且使用时间愈长,耐蚀效果愈明显。由于耐候钢能降低修复防腐保护系统的相关费用,因此,其被广泛应用于桥梁建设中^[4-6]。

但桥梁耐候钢的寿命易受多种因素影响,其中,大气环境是影响其寿命的重要因素,每年由于大气腐蚀都会造成巨大的经济损失^[7-8]。研究表明^[9-11],耐候钢的锈层成分是多种多样的,包括 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等,它们的稳定性及对桥梁耐候钢的保护能力各异,当在有 Cl⁻存在的环境中,由于氯化物的作用,还会生成不稳定的 $\beta\text{-FeOOH}$ 。这些参与大气腐蚀的环境因素^[8,12]包括:相对湿度、气体污染物、二氧化碳、空气中的盐分和温度等。因此,室内加速腐蚀实验的设计要更好地贴合实际。众所周知,除冰盐(含 NaCl、少量 CaCl_2 和 Na_2SO_4 等)常常引起桥梁钢的腐蚀问题,但由于除冰盐的作用机理复杂,腐蚀性离子较多,因此应用于桥梁钢领域的研究鲜有报道。学者们多对单一、典型的腐蚀环境及真实的大气环境进行研究。孙冬柏等^[13]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对钢腐蚀行为的影响,发现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能够在钢表面形成难溶性盐,从而影响点蚀形貌。J. H. Wang 等^[14]分析了碳钢和耐候钢在 SO_2 大气中,有助于形成无裂纹、有保护作用的锈层。李巧霞等^[15]对在盐湖地区暴露 25 个月后的钢表面锈层进行研究,分析认为,锈层中富含腐蚀性离子且锈层对腐蚀具有抑制作用。中国西北部由于

地处内陆、降水稀少,钢桥主要受到除冰盐、气体污染物的侵蚀,因此模拟研究西部地区真实环境,分析腐蚀介质的作用机理,对桥梁钢的发展具有极大的实践意义。

基于此,本文主要通过干湿交替加速腐蚀实验,分别模拟除冰盐环境、工业大气环境、除冰盐和工业大气共同作用的混合环境对桥梁耐候钢 Q345qNH 的腐蚀形貌、锈层组成及耐蚀性能的影响,探究不同环境下 Q345qNH 的腐蚀行为和腐蚀机理。

1 实验方法

1.1 材料制备

实验用 Q345qNH 钢在 200 kg 真空感应炉中冶炼,经控轧控冷后,620 °C 高温回火,轧制厚度为 8 mm,钢的化学成分如表 1 所示。用线切割将实验钢切成两种不同尺寸的全板厚试样:40 mm×40 mm×8 mm 的试样用于交替腐蚀实验失重测量;10 mm×10 mm×8 mm 尺寸的试样用于电化学分析。将两种尺寸的钢样用砂纸磨至 800#后,分别在酒精、丙酮中用超声波清洗,再用蒸馏水冲洗后吹干。所有钢样用环氧树脂包覆 5 个面,留一个最大的面(大样留 40 mm×40 mm 面,小样留 10 mm×10 mm 面)作为腐蚀面,包覆后的试样放入真空干燥箱中,30 °C 下干燥 12 h 后,称取其初始质量 m_0 。

1.2 干湿交替腐蚀实验

干湿交替腐蚀实验在恒温恒湿试验箱模拟的三种不同大气腐蚀环境中进行,分别采用除冰盐溶液(模拟除冰盐腐蚀环境)、0.01 mol/L NaHSO_3 溶液

(模拟工业大气环境)、除冰盐+0.01 mol/L NaHSO₃ 的混合溶液(模拟除冰盐和工业大气共同作用的环 境)作为腐蚀介质,具体的腐蚀介质配制标准及成分如表 2 所示。

表 1 桥梁耐候钢 Q345qNH 的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Q345qNH weathering steel

Elements	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Cu	V	Nb	Fe
Composition	0.076	0.28	1.50	0.012	0.001	0.027	0.36	0.48	0.31	0.032	0.0045	Bal.

表 2 桥梁耐候钢 Q345qNH 的实验参数和腐蚀介质配制标准
Tab.2 Experimental parameters and corrosion solution for Q345qNH bridge weathering steel

Corrosion solution	Solution preparation	pH	Ingredient
Deicing salt solution	GB/T 19746—2005	9.3±0.5	(52.5±0.1) g NaCl、(0.5±0.002) g Na ₂ SO ₄ 、(0.25±0.002) g Na ₂ SO ₃ 、(52.5±0.1) g CaCl ₂ ·2H ₂ O、(0.1±0.002) g Na ₂ S ₂ O ₃
NaHSO ₃ solution	GB/T 2375—93	4.4~4.8	0.01 mol/L NaHSO ₃
Mixed solution (Deicing salt+0.01 mol/L NaHSO ₃)			NaCl、Na ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₃ 、CaCl ₂ ·2H ₂ O、Na ₂ S ₂ O ₃ 、NaHSO ₃

实验进行 480 h (每种介质),每 12 h 为一个实验周期,分别于 24、72、144、288、480 h 取样,每种腐蚀介质取平行试样 9 个,其中 3 个大样用作腐蚀失重的测量,3 个小样进行电化学分析,1 个小样用 X 射线衍射仪(XRD)分析锈层物相组成,另 2 个小样用扫描电镜(SEM)观察表面形貌、截面形貌及测定合金元素分布。

腐蚀过程中,每个周期在试样表面均匀涂覆 40 μL/cm² 的腐蚀溶液,并放于温度(30±1)℃、RH=(60±5)%的恒温恒湿试验箱中腐蚀,每次涂覆前用去离子水冲洗锈面,以防盐分累积并结晶为较大颗粒,影响锈层结构。将不同时间的腐蚀失重试样放于除锈液(500 mL 盐酸+500 mL 蒸馏水+20 g 六次甲基四胺)中超声清洗,直到表面的锈层完全去除,再用去离子水冲洗钢样表面后,放于真空干燥箱干燥 12 h,精确称取其质量,记为 $m_{i(i=1,2,3,4,5)}$ 。通过 $(m_0-m_i)/S$ 计算腐蚀失重, $(m_0-m_i)/(St)$ 计算腐蚀速率(S 为钢样的腐蚀面积、 t 为腐蚀时间)。

1.3 电化学实验

采用标准三电极体系(上海辰华 CHI660E 电化学工作站)分析在不同介质中腐蚀不同时间的锈层的极化曲线。电解质溶液采用 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液,以铂电极作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,10 mm×10 mm×8 mm 的生锈钢样作为工作电极,电化学实验装置如图 1 所示。电解液的温度始终维持在(30±2)℃,与干湿交替实验温度环境保持相似,实验在没有搅拌的情况下进行。

1.4 腐蚀产物的表征

分别用数码相机和 FEG-450 热场发射扫描电子显微镜(SEM)表征不同腐蚀环境、不同时间段锈层表面的宏、微观形貌。将腐蚀后的试样经由环氧树脂

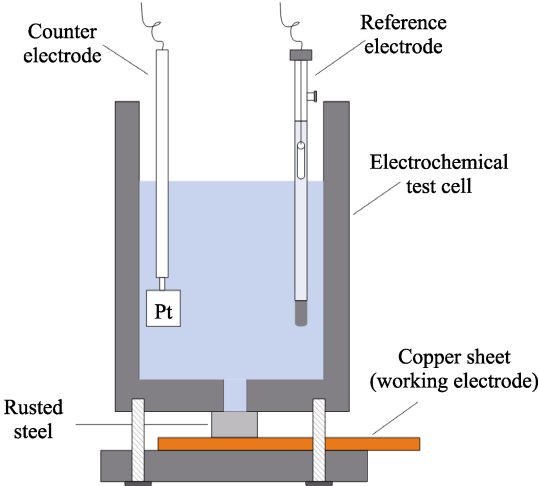


图 1 电化学实验装置
Fig.1 Diagram of electrochemical test equipment

包裹锈面后,对试样截面进行打磨,利用 SEM 观察钢样的截面形貌,并利用其附带的能谱仪(EDS)对锈层截面上的 Cu、Cr、Ni 元素分布进行面扫描分析。

采用 Rigaku Ultima IV X-射线衍射仪(XRD)分析三种腐蚀介质下不同腐蚀时间段的钢样表面锈层的物相组成。靶材为 Cu 靶,管压为 40 kV,管流为 150 mA,扫描 2θ 范围为 10°~80°,扫描速率为 2(°)/min。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

图 2a、b 分别为 Q345qNH 钢在不同腐蚀介质中腐蚀失重、腐蚀速率随腐蚀时间的变化规律。由图 2a 可以看出,随着时间的延长,Q345qNH 钢在三种不同腐蚀介质中的腐蚀失重呈上升趋势,其平均腐蚀失重由大到小的顺序为:NaHSO₃ 介质>混合介质>除

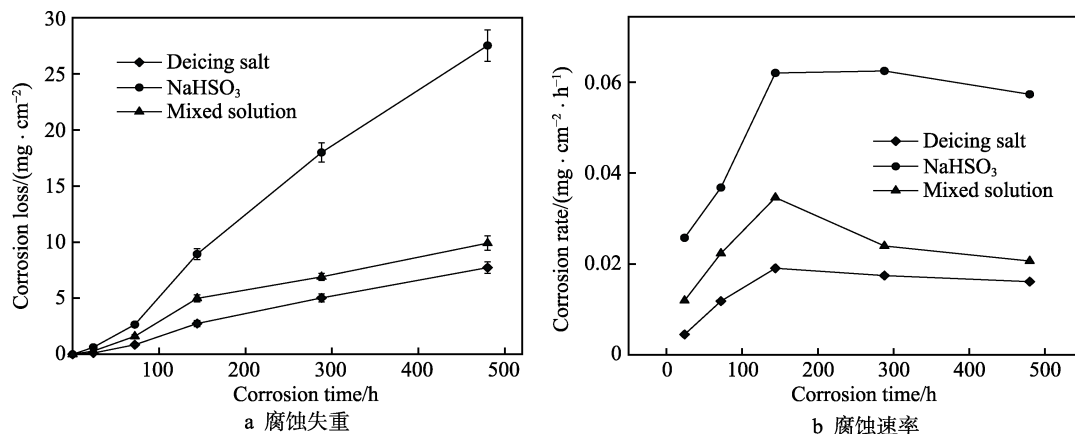


图2 在三种腐蚀介质下的 Q345qNH 钢腐蚀动力学曲线

Fig.2 Corrosion kinetics curve of Q345qNH steel under three corrosion solution: a) corrosion loss; b) corrosion rate

冰盐介质。通过对三种不同腐蚀介质下的 Q345qNH 钢腐蚀失重随时间变化的规律进行分段拟合,发现它们均遵循幂函数分布规律:

$$D = At^n$$

式中: D 为腐蚀失重 (mg/cm^2); t 为腐蚀时间 (h); A 为与环境 and 材料相关的常数; n 为腐蚀变化趋势,

$n > 1$ 表明锈层对基体没有保护作用, $n < 1$ 表明锈层对基体起保护作用。通过拟合图 2a 腐蚀失重曲线得到 A 、 n 、 R^2 值,见表 3。由表 3 的 n 、 A 值可知,在腐蚀初期,三种介质中的 n 值均大于 1,表明锈层未对基体起保护作用;腐蚀 144 h 后,三种介质中 $n < 1$,这时锈层开始对基体起保护作用,腐蚀减缓。

表 3 不同实验条件下的 A 、 n 、 R^2 值
Tab.3 A 、 n 、 R^2 values under different experimental conditions

Corrosion solution	24~144 h			144~480 h		
	A	N	R^2	A	n	R^2
Deicing salt	0.0004	1.8129	0.9991	0.0382	0.8607	0.9999
NaHSO ₃ solution	0.0054	1.4756	0.9939	0.0851	0.9393	0.9972
Mixed solution	0.0018	1.5909	0.9998	0.2950	0.5649	0.9862

2.2 锈层物相组成

三种不同腐蚀介质中的 Q345qNH 钢的 XRD 物相分析如图 3 所示。由图可知,锈层物相含量随腐蚀时间发生了变化。其中,从图 3a 可以发现, Q345qNH 钢在除冰盐介质中的腐蚀产物主要为 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 FeOCl 五种, α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH 三种腐蚀产物的衍射峰均随着腐蚀时间的延长而增强, β -FeOOH 的特征衍射峰 ($2\theta=12^\circ$ 为最强峰) 增强尤为显著。 α -FeOOH (最强峰 $2\theta=21^\circ$) 和 γ -FeOOH (最强峰 $2\theta=27^\circ$) 的特征衍射峰在 288 h 以前无明显增强,但在 480 h 时显著增大;而 Fe_3O_4 的特征衍射峰 ($2\theta=35^\circ$) 一直增大。在 NaHSO_3 介质中,腐蚀产物主要由 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 三种构成,腐蚀 480 h 后, γ -FeOOH 的特征衍射峰明显减少; α -FeOOH 特征衍射峰的相对衍射强度略有增强;而 Fe_3O_4 的特征衍射峰显著增强。这表明随着时间延长, γ -FeOOH 可能在向 α -FeOOH、 Fe_3O_4 发生转化。混合介质中的 Q345qNH 钢与除冰盐介质中情况相似,但 β -FeOOH 的相对衍射峰强度较除冰盐介质中低很多。对比三种介质中衍射图发现, NaHSO_3 介质中腐蚀产物的衍射峰明显宽化,说明锈层氧化物

的晶粒尺寸最小。

从生成的腐蚀产物来看,三种介质中的腐蚀产物均含有 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 这三种物相。但不同于 NaHSO_3 介质,除冰盐介质和混合介质属于高 Cl^- 环境,会生成 β -FeOOH^[16],这是由于在富 Cl^- 环境中会产生含 Cl^- 的铁配合物,从而向 β -FeOOH 发生转化,这与 XRD 物相分析检测出高衍射峰强度的 FeOCl 结果相吻合。其中, γ -FeOOH 相当于电化学活性物质;而 α -FeOOH 则是绝缘的非活性物质,从热力学讲, α -FeOOH 是最稳定的羟基铁氧化物,而且它的晶体形貌呈致密团状,是对锈层起到保护作用的主要构成成分^[17]; Fe_3O_4 尽管是良导体,但由于它的热动力学稳定性及致密的结构,也被认为具有一定的保护作用;而 β -FeOOH 属于不稳定的羟基氧化物。由图 3d 可知,三种介质中腐蚀产物的 Fe_3O_4 特征衍射峰差别并不明显,其中,除冰盐介质中 α -FeOOH 的特征衍射峰略高,除冰盐和混合介质中 γ -FeOOH 的特征衍射峰高于 NaHSO_3 介质,且存在大量的不稳定相 β -FeOOH、 FeOCl 。因此, NaHSO_3 介质中生成的锈层物相最稳定,混合介质中生成的锈层物相的稳定性其次。

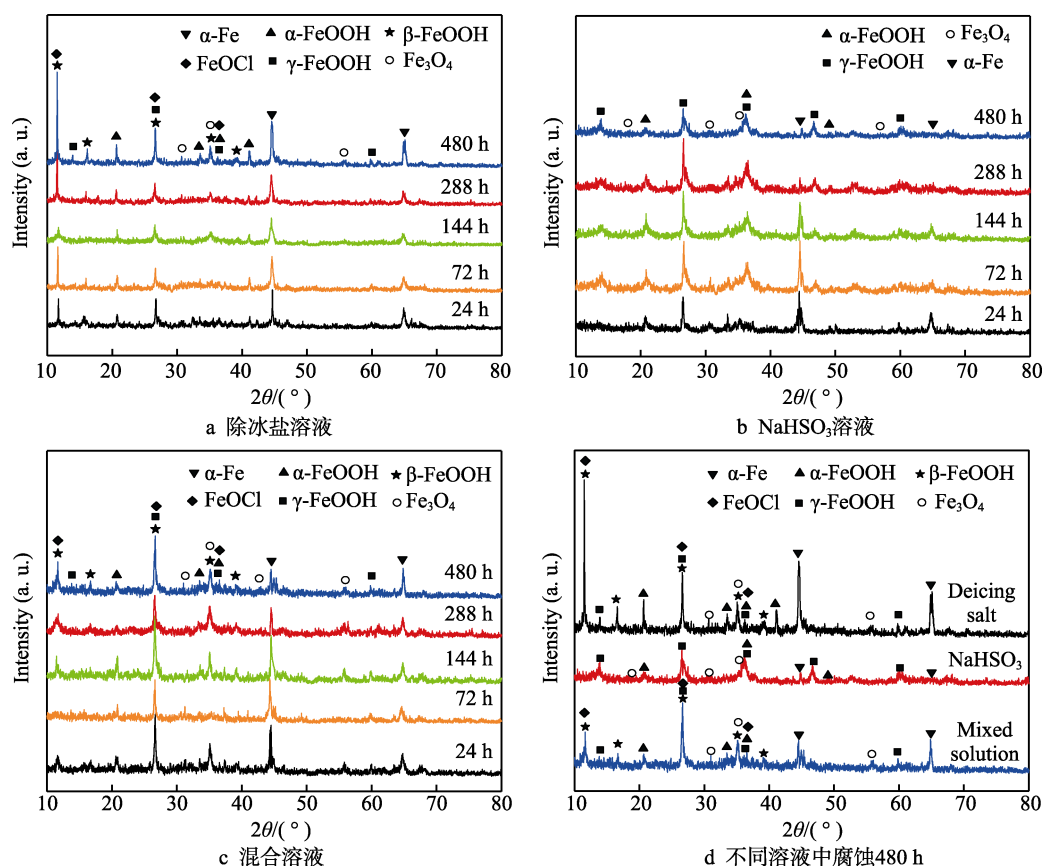


图 3 Q345qNH 钢在三种介质中腐蚀不同时间的锈层 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of rust layer corroded for different time on Q345qNH steel in three different solution: a) deicing salt solution, b) NaHSO_3 solution, c) mixed solution; d) corroded for 480 h in three solution

2.3 锈层形貌

Q345qNH 钢在不同腐蚀介质中的宏观形貌如图 4 所示。由图 4 可知, Q345qNH 钢在三种加速腐蚀介质中腐蚀 24 h 后, 表面基本完全被腐蚀而形成均匀的锈层(图 4a、d、g), 只有少量(约 4%)金属裸露。随着腐蚀时间的延长, 三种介质中试样表面锈层都逐渐增厚、致密, 但试样在不同介质中腐蚀后的锈层颜色不同, 且随腐蚀时间的延长, 锈层颜色的变化规律也不同。在除冰盐介质中锈层颜色变化: 大量浅褐色+少量黄色+少量黄褐色(腐蚀 24 h, 图 4a)→大量黄褐色+少量黑色(腐蚀 144 h, 图 4b)→大量黑色+少量黄褐色(腐蚀 288 h, 图 4c)。在 NaHSO_3 介质中, 橙色(腐蚀 24 h, 图 4d)→橙红色+少量黄色(腐蚀 144 h, 图 4e)→橙黄色+大量黄色(腐蚀 288 h, 图 4f)。混合介质中的锈层颜色变化: 大量深褐色+少量黄褐色(腐蚀 24 h, 图 4g)→大量深褐色+少量黑褐色(腐蚀 144 h, 图 4h)→大量橙黄色+少量黑褐色(腐蚀 288 h, 图 4i)。总体看来, 在除冰盐介质中, 锈层颜色由浅褐色向黑色转变; 在 NaHSO_3 介质中, 锈层颜色由橙色向橙黄色转变; 而在混合介质中锈层的颜色结合了除冰盐介质和 NaHSO_3 介质中锈层的共同特点, 由深褐色向橙黄色、黑褐色转变。这表明在不同介质中腐蚀后, 钢样表面生成的锈层物

相构成和含量有所差别^[18], 如 $\alpha\text{-FeOOH}$ 显黄色, $\beta\text{-FeOOH}$ 呈浅褐或白色, Fe_3O_4 显黑色, $\gamma\text{-FeOOH}$ 显橙色。此外, 人工除锈的过程中还发现, 在腐蚀后期, 钢样表面的锈层存在明显的分层现象, 且 NaHSO_3 介质中, 试样的锈层最难以去除, 除去外部易脱落的锈层, 内部有一层致密、黑褐色的锈层紧紧附着在钢基体上, 这种分层现象与早期对耐候钢保护性锈层的研究相一致^[19-22]。

为进一步观察桥梁耐候钢在不同腐蚀介质中腐蚀程度的差异, 用 SEM 观察其微观形貌, 如图 5、6、7 所示。由图可知, Q345qNH 钢在三种介质中的腐蚀产物形貌有明显区别。除冰盐介质中, 在腐蚀的初期和中期, 腐蚀产物由疏松的片层状锈层连接在一起(图 5a、b); 而在腐蚀后期, 形成了疏松的细小球粒状产物(图 5c)。在亚硫酸氢钠介质中, 在腐蚀初期就形成了球粒状+花瓣形针片状的产物(图 6a、b); 腐蚀 288 h 后(图 6c), 颗粒状产物的尺寸变得细小, 锈层虽存在细小裂纹, 但致密。在混合介质中, 腐蚀初期, 锈层由片层状产物和少量针片状产物构成(图 7a); 腐蚀 144 h 后(图 7b), 腐蚀产物与除冰盐介质中相似, 由颗粒和层片共同构成, 且腐蚀产物的致密度明显高于除冰盐介质中的; 腐蚀 288 h 后, 锈层由颗粒状产物构成, 颗粒尺寸相比除冰盐介质中的更大, 但颗粒结合较为致密。

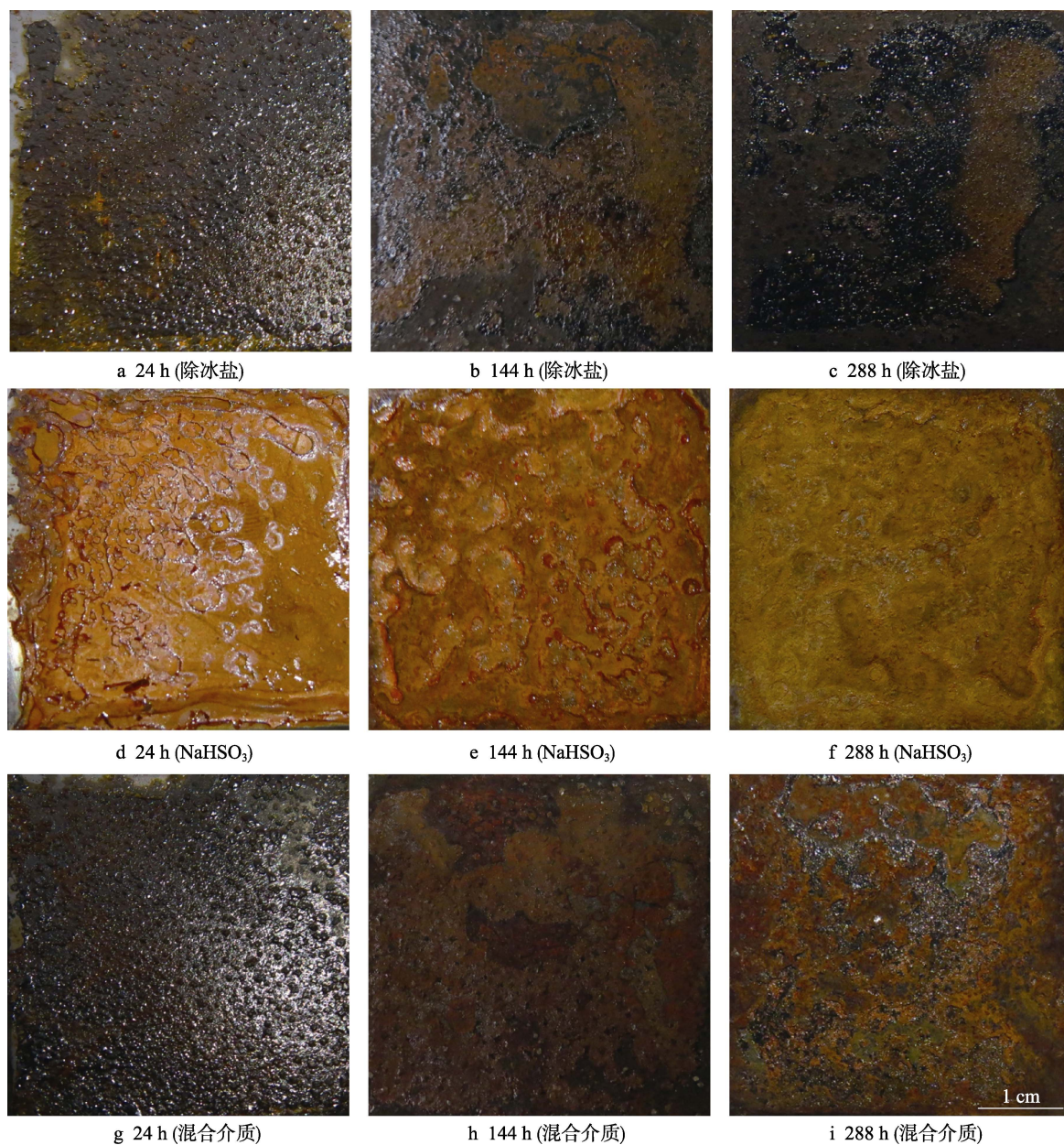


图 4 Q345qNH 钢在三种不同腐蚀介质中的宏观形貌图

Fig.4 Macroscopic topography of Q345qNH steel in three different corrosion solution:

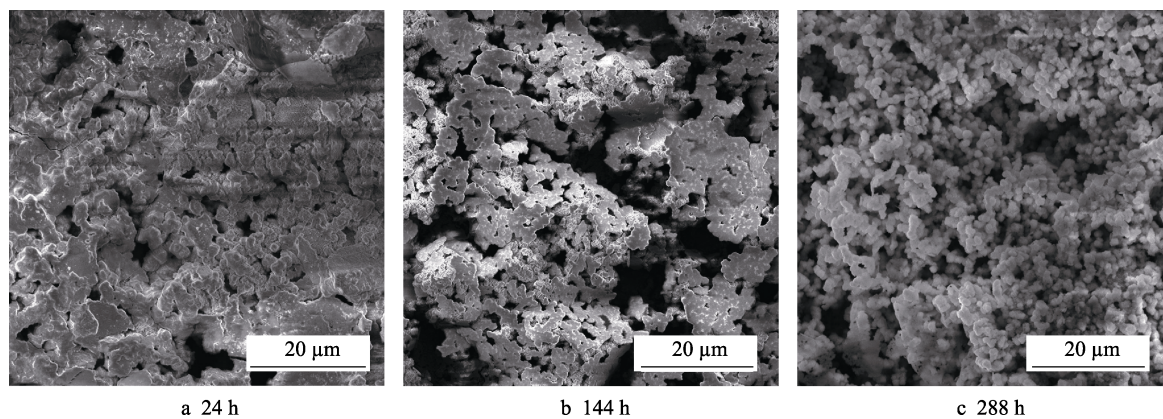
a—c) deicing salt; d—f) NaHSO_3 ; g—i) mixed medium

图 5 Q345qNH 钢在除冰盐介质中的锈层表面 SEM 图

Fig.5 SEM images of the rust layer surfaces on Q345qNH steel in deicing salt solution

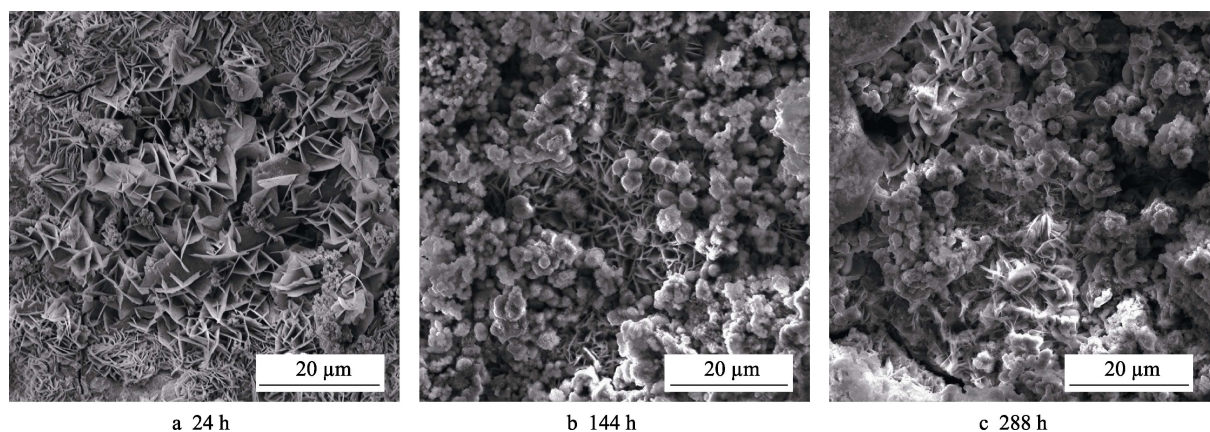


图 6 Q345qNH 钢在 NaHSO_3 介质中的锈层表面 SEM 图
Fig.6 SEM images of the rust layer surfaces on Q345qNH steel in NaHSO_3 solution

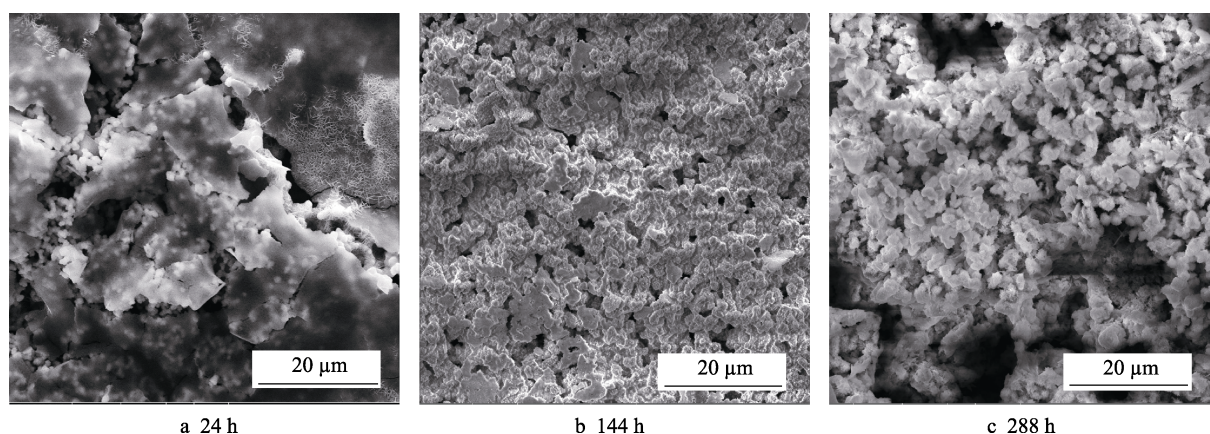


图 7 Q345qNH 钢在混合介质中的锈层表面 SEM 图
Fig.7 SEM images of the rust layer surfaces on Q345qNH steel in mixed solution

锈层表面分布的团絮状、球状结构被认为是 $\alpha\text{-FeOOH}$ ^[23], 其相对含量是评价锈层耐蚀性的重要指标^[24-25], 而花瓣形针片状结构为 $\gamma\text{-FeOOH}$ ^[26]。随着腐蚀时间的延长, 由于腐蚀应力作用和锈层差的抗应变能力, 钢表面疏松的层片状外锈层逐渐脱落, 但和基体结合强度较高的球状结构的内锈层变得越来越致密, 这可以防止氧气和腐蚀介质通过孔洞和裂纹进入腐蚀基体。比较三种介质中的腐蚀后期发现: 除冰盐介质中, 锈层产物颗粒尺寸细小, 但较为疏松, 多有孔洞, 因此锈层致密性较差; NaHSO_3 介质中, 虽然腐蚀产物的颗粒尺寸较混合介质、除冰盐介质中的大, 但锈层致密, 稳定; 混和介质中, 腐蚀产物颗粒尺寸和腐蚀程度介于前两种介质之间。其结果与图 2 中腐蚀动力学腐蚀速率曲线非常一致。

图 8 所示为 Q345qNH 钢在三种不同介质中腐蚀 288 h 后的锈层截面形貌及合金元素 Cr、Cu、Ni 在锈层中的分布。由图可知, 除冰盐介质中, 锈层平均厚度明显最薄, 约 $70.78\ \mu\text{m}$ (图 8a), 并且锈层疏松不均匀, 有长裂纹存在, 外锈层有剥落发生; 而 NaHSO_3 介质中, 锈层平均厚度较前者厚, 约 $102.92\ \mu\text{m}$ (图 8b), 虽有微裂纹存在, 但锈层呈块状衔接的致密结

构; 混和介质中, 锈层和亚硫酸氢钠介质中的厚度相当, 约 $103.12\ \mu\text{m}$ (图 8c), 锈层呈颗粒状疏松结构, 冲刷后易脱落。锈层截面图进一步证明, 在 NaHSO_3 介质中生成的锈层最为致密, 除冰盐介质中的锈层较为疏松, 混合介质中的锈层则介于两者之间。

由图 8 合金元素 Cr、Cu、Ni 在锈层中的分布可以看出, 除冰盐介质中, 合金元素 Cu、Ni 均匀分布于锈层中 (图 8a), 而 Cr 在内锈层中的富集程度高于外锈层; 在 NaHSO_3 介质中, 合金元素 Cr、Cu、Ni 在外锈层中的富集程度高于内锈层 (图 8b); 而在混合介质中, Cr 在外锈层中的富集程度高于内锈层, Cu、Ni 在整个锈层中的分布都比较均匀 (图 8c)。研究表明, 合金元素能够改变钢表面形成的锈层组成和结构, 形成合金氧化物, 提高锈层的稳定性及耐蚀性, Toshiyasu 等人^[27-28]研究发现, 加入 Ni 能使钢的自腐蚀电位向正方向移动, 且 Ni 主要以稳定的 NiFe_2O_4 存在于尖晶石型氧化物中, 促进尖晶石向致密、细小的结构转变, 并能够细化内锈层晶粒, 增加内锈层的致密性, 达到减缓腐蚀的目的。Cu 对钢的耐蚀性影响较大, 杨景红等人^[29]认为 Cu 可以延缓 Fe 的阳极溶解或降低锈层的电子导电性, 使电子流向阴极区的

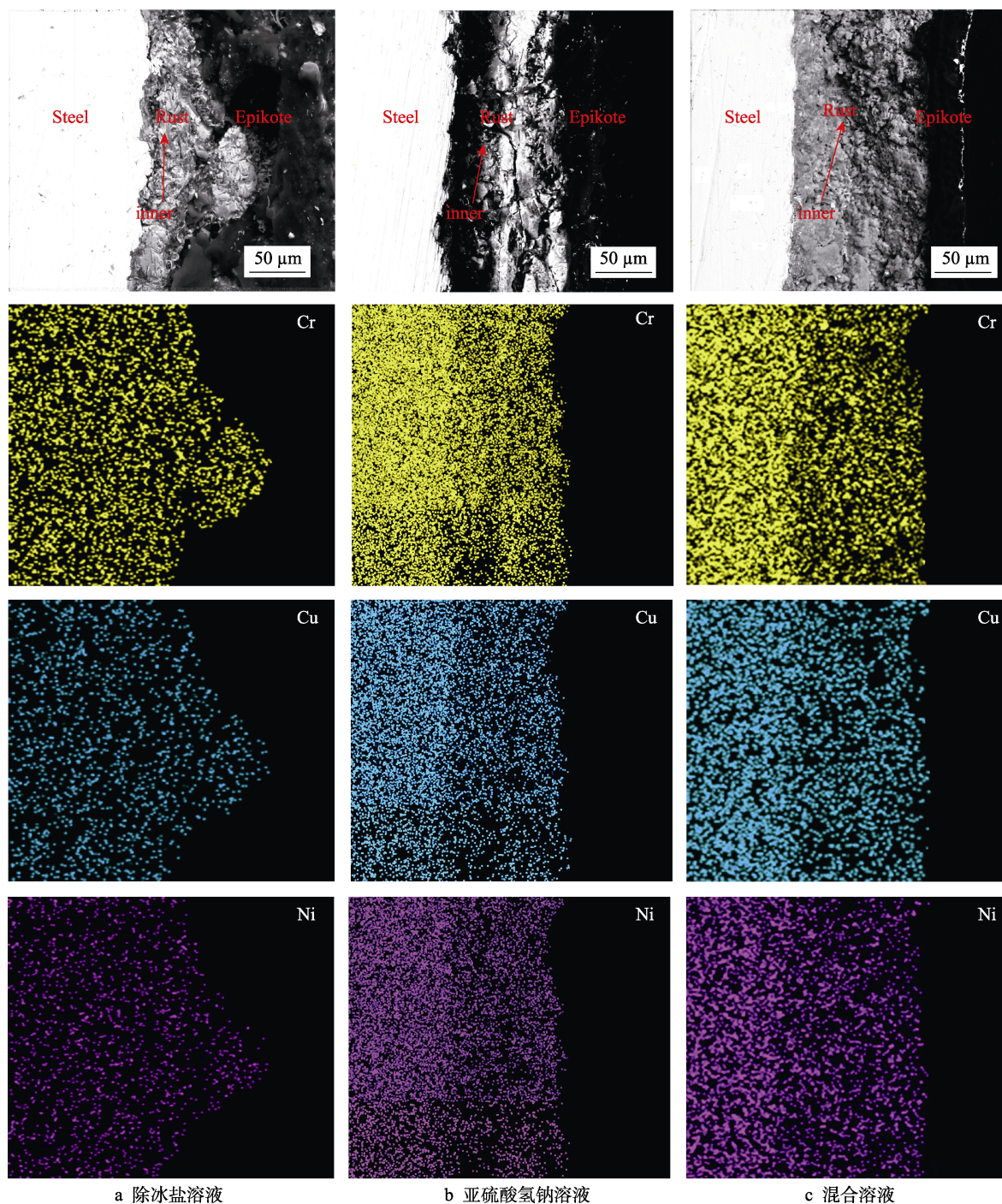


图 8 Q345qNH 钢在三种介质中腐蚀 288 h 后的截面形貌及合金元素的分布

Fig.8 Cross-section and alloying element distribution of Q345qNH steel after 288 h corrosion in three solution: a) deicing salt solution; b) NaHSO_3 solution; c) mixed solution

速率降低。而 Cr 元素则有利于形成致密的保护性内锈层, 张全成等^[30]在锈层的分析中发现, Cr 能明显加速 $(\text{Fe}_x\text{H}_y\text{O}_z) \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转化过程, 并能部分取代 Fe 而形成铬铁羟基氧化物, 形成的内锈层具有阳离子选择性, 能有效阻碍腐蚀性离子侵入基体。

2.4 电化学分析

图 9a、b、c 分别为 Q345qNH 钢在三种介质中腐

蚀不同时间后, 带锈样在 0.1 mol/L Na_2SO_4 电解液中的极化曲线。由图 9a 可看出, 经除冰盐介质腐蚀的带锈钢样, 自腐蚀电位随着干湿交替腐蚀时间的延长而增大, 自腐蚀电流变化不明显, 而极化曲线中的阳极溶解电流增大。经混合介质腐蚀的带锈样的电化学腐蚀规律与除冰盐介质中的相似, 阳极溶解电流也是随干湿交替腐蚀时间的延长而呈增大趋势 (图 9c)。自腐蚀电位随干湿循环腐蚀时间的延长而增大, 说明锈层增厚对基体具有一定保护性, 对基体阳极溶解反

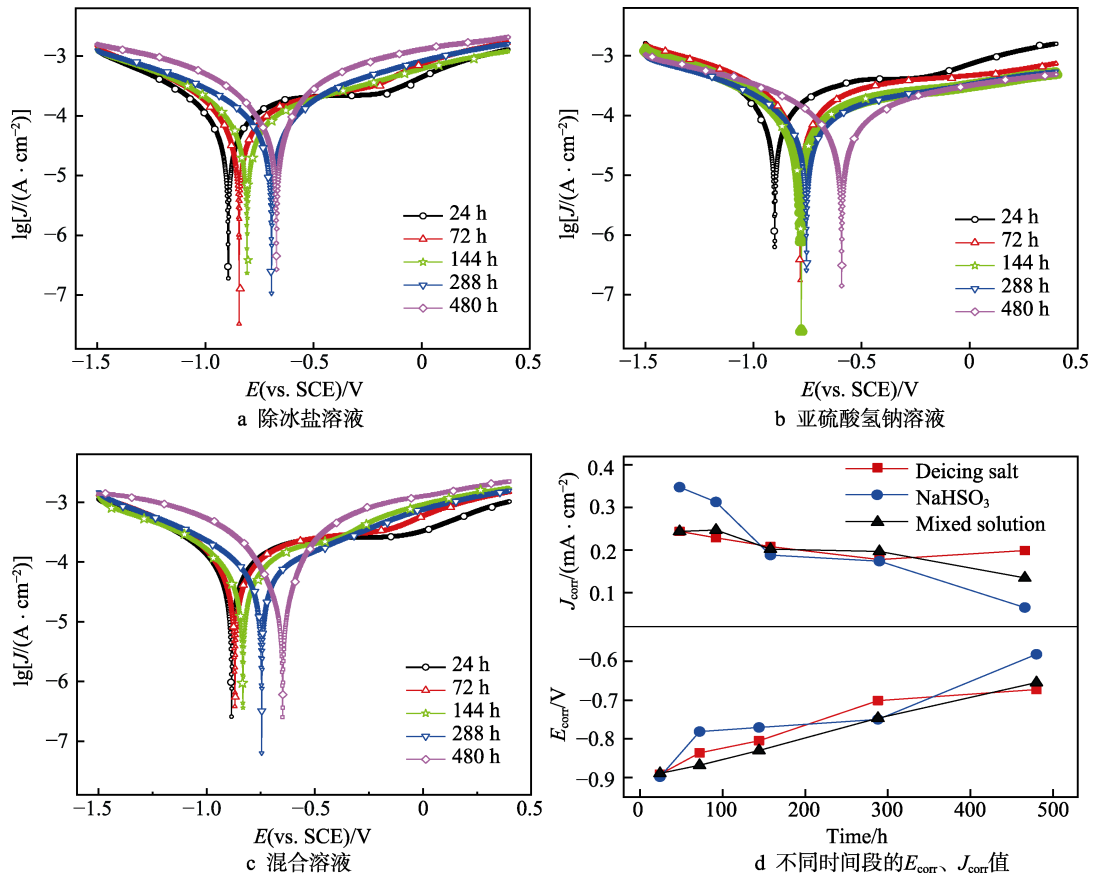


图 9 Q345qNH 钢在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 介质中的极化曲线图
Fig.9 Polarization curves of Q345qNH steel in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution: a) deicing salt solution; b) NaHSO₃ solution; c) mixed solution; d) E_{corr} , J_{corr} values for different time periods

应有所抑制,但随着锈层的增厚,阳极溶解电流增大,这说明锈层的溶解速率变大,锈层的保护性不佳。由图 9b 可看出,经 NaHSO₃ 介质腐蚀的带锈样,随着腐蚀时间的延长,自腐蚀电位增大,自腐蚀电流明显减小,带锈钢的阳极溶解电流逐渐降低,表明随着时间的延长,生成锈层的稳定性增加,对基体的保护作用增强。

从图 9a、c 看出,阴极电流密度随着时间延长而逐渐增加,说明带锈钢的阴极反应控制由受溶解 O₂ 为主转变为以锈钢中电化学还原为主,从而保护基体,抑制腐蚀^[31-32]。而图 9b 阴极电流变化不明显,阳极溶解电流密度逐渐降低,说明其反应主要受阳极溶解反应所控制^[33]。在 NaHSO₃ 介质中,带锈钢样阳极溶解电流密度逐渐降低,而在其余两种腐蚀介质中此参数增大,这进一步说明,NaHSO₃ 介质中形成的锈层具有保护性,能抑制阳极溶解反应,阻止腐蚀进一步发生。图 9d 出示了 Q345qNH 钢腐蚀不同时间的电化学参数 E_{corr} 和 J_{corr} 的变化。从中可以看出,带锈钢样在 NaHSO₃ 介质中自腐蚀电位 E_{corr} 最高,自腐蚀电流密度 J_{corr} 最低,而在除冰盐介质和混合介质中 E_{corr} 差别不大,且混合介质中 J_{corr} <除冰盐介质中 J_{corr} 。同时,由表 4 可知,在三种介质中,腐蚀 480 h 的带锈钢样的稳态腐蚀区的阳极溶解电流密度是:除冰盐介

质≈混合介质>亚硫酸氢钠介质。这是由于工业大气环境有助于生成无裂纹和稳定的锈层^[8,14],在除冰盐环境和混合环境中,存在大量的 NaCl、CaCl₂ 等盐分,这些盐分容易以晶粒的形式镶嵌于外锈层中,提高了外锈层溶解能力和不稳定性,使其阻隔腐蚀性介质(如电解质中的 SO₄²⁻)的能力变弱。因此,锈层稳定性顺序为 NaHSO₃ 介质>混合介质>除冰盐介质。

表 4 三种介质中腐蚀 480 h 的稳态区电流密度
Tab.4 Steady state current density of the three solution corrodes for 480 h

Corrosion solution	Steady state current density/(mA·cm ⁻²)
Deicing salt	15.1848
NaHSO ₃ solution	1.2388
Mixed solution	15.8933

3 讨论

耐候钢在干湿交替循环腐蚀过程中,发生复杂的化学反应,其锈层成分、反应机理、锈层稳定性等会受到多种因素的影响,通常生锈的过程是通过干湿两个阶段完成的^[34]。

湿润环境中:
阳极反应 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ (1)

阴极反应: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (2)

总反应: $(Fe^{2+}, Fe^{3+}) + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + H^+$ (3)

干燥环境中:

$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O$ (4)

由于 $Fe(OH)_3$ 极不稳定,在一定情况下能够转化为 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 β -FeOOH 和 δ -FeOOH,如反应(4),且腐蚀环境不同,转化的产物也不同。

当模拟工业大气环境时,将 $NaHSO_3$ 介质涂覆于桥梁耐候钢表面,钢表面会形成薄的电化学腐蚀膜,由于存在大量的 HSO_3^- , HSO_3^- 会逐渐被氧化成 SO_4^{2-} :

$HSO_3^- + 1/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$ (5)

SO_4^{2-} 进而与 Fe^{2+} 结合,促进反应的发生:

$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + xH_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot xH_2O$ (6)

$FeSO_4 \cdot xH_2O + O_2 + (6-x)H_2O \rightarrow 4FeOOH + 4H_2SO_4$ (7)

$2H_2SO_4 + O_2 + 2Fe \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O$ (8)

在 $NaHSO_3$ 介质中形成的 SO_4^{2-} 循环再生机制,加快了钢的初期腐蚀速率。因而,初期腐蚀失重较大;而腐蚀后期,由于锈层厚度增加,锈层致密性提高,阻碍了腐蚀性离子的侵入。同时,生成稳定锈层的 α -FeOOH、 Fe_3O_4 等成分含量增多,对基体起保护作用,腐蚀速率明显下降。

除冰盐介质中,除含有大量 $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 外,还含有少量 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 $Na_2S_2O_3$,产生的腐蚀效果是多因素造成的。研究表明^[35], HSO_3^- 能够提高锈层的稳定性,虽然 SO_3^{2-} 水解能生成 HSO_3^- ,提高锈层的稳定性,但 Ca^{2+} 形成的难溶性钙盐会在点蚀坑上部优先沉积,抑制点蚀坑上部金属溶解速度^[13,36]。但最新研究也发现^[37-38],如果 Cl^- 的浓度过高,超过局部区域的临界值,则沉积物上 Cl^- 的富集将会促进蚀坑的形成,这是由于 Cl^- 半径小且穿透能力强,作用于局部后发生溶解,并出现孔隙,且在孔隙中产生自催化效应,并生成不稳定的 $FeOCl$,促进锈层生成大量的 β -FeOOH,而逐渐扩大的蚀坑可以产生更多 Fe^{2+} ,这些 Fe^{2+} 部分水解吸引大量的阴离子(Cl^- 、 OH^- 和 CO_3^{2-} 等)向坑腔迁移, OH^- 或 CO_3^{2-} 便与除冰盐溶液中的 Ca^{2+} 反应,形成难溶性的腐蚀产物。同时,难溶性钙盐随腐蚀时间延长,可能会从钢材脱落,其覆盖区域下,也会形成氧浓差电池,导致基体表面点蚀的萌生,难以产生相连、致密稳定的锈层(与腐蚀形貌结果一致)。因此,除冰盐介质的腐蚀是多离子相互抑制造成的,腐蚀主要以 Cl^- 腐蚀机制为主导,腐蚀失重相对较小,但难以形成致密稳定的锈层,而在腐蚀后期,腐蚀速率随锈层厚度、元素富集的变化很小,钢基体持续腐蚀。

锈层物相的生成、含量与溶液的 pH 值有关^[34,39],向除冰盐溶液中加入 0.1 mol/L $NaHSO_3$,由于 HSO_3^- 存在,大大降低了除冰盐介质的 pH 值,也增加了提高锈层稳定性的 HSO_3^- 的含量,因而混合介质钢样锈层的稳定性较除冰盐中的锈层好,且在长时间的腐蚀中,锈层的保护作用较除冰盐中的锈层强,表现出钢

在混和介质中的耐蚀性能介于在除冰盐和硫酸氢钠介质之间。

4 结论

1) 桥梁耐候钢 Q345qNH 在除冰盐介质中腐蚀失重最少,在 $NaHSO_3$ 介质中腐蚀失重最大。腐蚀初期, Q345qNH 钢在三种介质中,其腐蚀速率呈上升趋势;144 h 后腐蚀速率明显下降。其中,在 $NaHSO_3$ 中,介质腐蚀时间愈长,腐蚀速率下降趋势愈明显。

2) Q345qNH 钢在三种介质中腐蚀,其锈层成分均含有 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 。由于除冰盐介质和混合介质属于高 Cl^- 环境,这两种腐蚀环境中还存在大量不稳定的 β -FeOOH 和 $FeOCl$ 。

3) Q345qNH 经三种介质腐蚀后,带锈试样的锈层稳定性和致密性排序为: $NaHSO_3$ 介质 > 混合介质 > 除冰盐介质。这是由于 Q345qNH 钢在除冰盐介质中,各离子之间相互耦合,主要遵循 Cl^- 的腐蚀机制,难以形成致密的保护性锈层;在 $NaHSO_3$ 介质中,锈层元素富集,能形成较为致密的保护性锈层;而在混和介质中,形成的锈层的保护性介于除冰盐和硫酸氢钠介质之间。因此,在长时间的腐蚀过程中,除冰盐腐蚀环境的危害性最大。

参考文献:

- [1] SINGH D D N, YADAV S, SAHA J K. Role of climatic conditions on corrosion characteristics of structural steels [J]. Corrosion science, 2008, 50(1): 93-110.
- [2] TAMURA H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel [J]. Corrosion science, 2008, 50(7): 1872-1883.
- [3] 张琳, 王振尧, 赵春英, 等. 碳钢和耐候钢在盐雾环境下的腐蚀行为研究 [J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 1-6. ZHANG Lin, WANG Zhen-yao, ZHAO Chun-ying, et al. Study on corrosion behavior of carbon steel and weathering steel in salt spray test [J]. Equipment environmental engineering, 2014, 11(1): 1-6.
- [4] URBAN V, KRIVY V, KREISLOVA K. The development of corrosion processes on weathering steel bridges [J]. Procedia engineering, 2015, 114: 546-554.
- [5] ALBRECHT P, HALL T T. Atmospheric corrosion resistance of structural steels [J]. Journal of materials in civil engineering, 2003, 15(1): 2-24.
- [6] CHEN Y Y, TZENG H J, WEI L I, et al. Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions [J]. Corrosion science, 2005, 47(4): 1001-1021.
- [7] 陶鹏, 孙金全, 董彩常, 等. 海洋大气环境中含稀土耐候钢暴露 1 年的耐蚀性能研究 [J]. 装备环境工程, 2017, 14(5): 21-24. TAO Peng, SUN Jin-quan, DONG Cai-chang, et al. Corrosion resistance of weathering steel of RE exposed in marine atmospheric environment for one year [J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(5): 21-24.
- [8] WANG Z F, LIU J R, WU L X, et al. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric envi-

- ronments[J]. Corrosion science, 2013, 67(2): 1-10.
- [9] CANO H, NEFF D, MORCILLO M, et al. Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4wt%-Cu 0.5wt%-Cr 0.5wt% weathering steel exposed in marine atmospheres[J]. Corrosion science, 2014, 87(5): 438-451.
- [10] ANTUNES R A, COSTA I, ARAÚJO D L, et al. Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure[J]. Materials research, 2003, 6(3): 403-408.
- [11] ALCÁNTARA J, CHICO B, DÍAZ I, et al. Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel[J]. Corrosion science, 2015, 97: 74-88.
- [12] QIANG Y U, DONG C F, FANG Y H, et al. Atmospheric corrosion of Q235 carbon steel and Q450 weathering steel in Turpan, China[J]. Journal of iron and steel research international, 2016, 23(10): 1061-1070.
- [13] 孙冬柏, 李静, 俞宏英, 等. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 CO_2 环境中点蚀形貌的影响[J]. 钢铁研究学报, 2001, 13(3): 53-56.
- SUN Dong-bai, LI Jing, YU Hong-ying, et al. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on pitting morphology in CO_2 environment [J]. Journal of iron and steel research, 2001, 13(3): 53-56.
- [14] WANG J H, WEI F I, CHANG Y S, et al. The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO_2 polluted atmospheres[J]. Materials chemistry & physics, 1997, 47(1): 1-8.
- [15] 李巧霞, 王振尧, 韩薇, 等. 盐湖地区暴露 25 个月的碳钢表面锈层分析[J]. 物理化学学报, 2008, 24(8): 1459-1464.
- LI Qiao-xia, WANG Zhen-yao, HAN Wei, et al. Analysis on the corrosion rust of carbon steel exposed to salt lake area for 25 months[J]. Acta physico-chimica sinica, 2008, 24(8): 1459-1464.
- [16] ALCÁNTARA J, CHICO B, DÍAZ I, et al. Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel[J]. Corrosion science, 2015, 97: 74-88.
- [17] MA Y T, LI Y, WANG F H. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [J]. Corrosion science, 2009, 51(5): 997-1006.
- [18] 刘国超, 董俊华, 韩恩厚, 等. 耐候钢锈层的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 268-272.
- LIU Guo-chao, DONG Jun-hua, HAN En-hou, et al. Progress in research on rust layer of weathering steel[J]. Corrosion science and protection technology, 2006, 18(4): 268-272.
- [19] HORTON J B, The composition, structure and growth of the atmospheric rust on various steels[D]. Bethlehem: Lehigh University, 1964.
- [20] OKADA H, HOSOI Y, YUKAWA K, et al. The protective rust layer formed on low alloy steels in atmospheric corrosion[C]// The fourth international congress on metallic corrosion. Amsterdam: [s. n.], 1969: 392-398.
- [21] MISAWA T, ASAMI K, HASHIMOTO K, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel[J]. Corrosion science, 1974, 14(4): 279-289.
- [22] MISAWA T, KYUNO T, SUËTAKA W, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels[J]. Corrosion science, 1971, 11(1): 35-48.
- [23] SMITH D C, MCENANEY B. The influence of dissolved oxygen concentration on the corrosion of grey cast iron in water at 50 °C[J]. Corrosion science, 1979, 19(6): 379-394.
- [24] PÉREZ F R, BARRERO C A, GARCÍA K E. Factors affecting the amount of corroded iron converted into adherent rust in steels submitted to immersion tests[J]. Corrosion science, 2010, 52(8): 2582-2591.
- [25] CORVO F, PEREZ T, DZIB L R, et al. Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres[J]. Corrosion science, 2008, 50(1): 220-230.
- [26] DAI N W, ZHANG J X, CHEN Q M, et al. Effect of the direct current electric field on the initial corrosion of steel in simulated industrial atmospheric environment[J]. Corrosion science, 2015, 99: 295-303.
- [27] NISHIMURA T, KATAYAMA H, NODA K, et al. Effect of Co and Ni on the corrosion behavior of low alloy steels in wet/dry environments[J]. Corrosion science, 2000, 42(9): 1611-1621.
- [28] NISHIMURA T, KODAMA T. Clarification of chemical state for alloying elements in iron rust using a binary-phase potential-pH diagram and physical analyses[J]. Corrosion science, 2003, 45(5): 1073-1084.
- [29] 杨景红, 刘清友, 王向东, 等. 耐候钢及其腐蚀产物的研究概况[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 368-372.
- YANG Jing-hong, LIU Qing-you, WANG Xiang-dong, et al. The progress of investigation on weathering steel and its rust layer[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2007, 27(6): 368-372.
- [30] 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.
- ZHANG Quan-cheng, WANG Jian-jun, WU Jian-sheng, et al. Effect of ion selective property on protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed in the marine atmosphere[J]. Acta metallurgica sinica, 2001, 37(2): 193-196.
- [31] QIAN Y H, NIU D, XU J J, et al. The influence of chromium content on the electrochemical behavior of weathering steels[J]. Corrosion science, 2013, 71(6): 72-77.
- [32] HAO L, ZHANG S X, DONG J H, et al. A study of the evolution of rust on Mo-Cu-bearing fire-resistant steel submitted to simulated atmospheric corrosion[J]. Corrosion science, 2012, 54(1): 244-250.
- [33] 董杰, 董俊华, 韩恩厚, 等. 低碳钢在模拟酸雨大气条件下的锈层演化[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 1-4.
- DONG Jie, DONG Jun-hua, HAN En-hou, et al. Corrosion evolution of low carbon steel under simulated atmospheric acidrain condition[J]. Corrosion science and protection technology, 2009, 21(1): 1-4.
- [34] SINGH D D N, YADAV S, SAHA J K. Role of climatic conditions on corrosion characteristics of structural steels [J]. Corrosion science, 2008, 50(1): 93-110.
- [35] ZHANG X, YANG S W, GUO H, et al. Atmospheric corrosion behavior of weathering steel in periodically changed environment[J]. Transactions of the iron & steel institute of Japan, 2014, 54(4): 909-915.
- [36] KETRANE R, SAIDANI B, GIL O, et al. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration [J]. Desalination, 2009, 249(3): 1397-1404.
- [37] CHENG Q, TAO B, LIU S, et al. Corrosion behaviour of Q235B carbon steel in sediment water from crude oil[J]. Corrosion science, 2016, 111: 61-71.
- [38] GONZALEZ J A, MIRANDA J M, OTERO E, et al. Effect of electrochemically reactive rust layers on the corrosion of steel in a $\text{Ca}(\text{OH})$ solution[J]. Corrosion science, 2007, 49(2): 436-448.
- [39] SCHWERTMANN U. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite[J]. Clays & clay minerals, 1983, 31(4): 277-284.