

钢结构桥梁的失效高强螺栓腐蚀产物特性研究

文娟^{1,2}, 吴其荣^{2,3}, 张卢喻¹, 张胜¹, 肖杨军¹

(1.重庆市城投路桥管理有限公司, 重庆 400060;

2.重庆理工大学, 重庆 400050; 3.国家电投集团远达环保工程有限公司, 重庆 400010)

摘要: **目的** 研究在重庆湿润气候环境腐蚀条件下, 朝天门大桥断裂高强螺栓的腐蚀特性及其影响因素。**方法** 根据朝天门大桥 2013—2018 年发现的 81 颗脱落断裂的高强螺栓在桥梁不同位置、时间发生脱落断裂的时空及类型分布统计分析结果, 选取具有代表性的 6 个样品。同时, 开展模拟重庆市湿润气候环境下高强螺栓的腐蚀试验, 采用 Q8 直读光谱仪、扫描电镜、EDS、XRD 等, 对失效高强螺栓及模拟腐蚀环境下的高强螺栓表面腐蚀产物的化学组成、微观形貌进行分析, 探讨高强螺栓失效与环境腐蚀之间的关系。**结果** 断裂失效螺栓断口表面、全新螺栓表面及芯部的化学成分分析结果表明, 断裂失效螺栓和全新螺栓芯部的元素均为 Fe、C、Mn、Si, 元素分布均匀, 而失效高强螺栓断口表面及模拟腐蚀环境下的高强螺栓表面腐蚀产物的元素种类较多, 主要为铁和氧元素。失效高强螺栓及模拟腐蚀环境下的高强螺栓的表面腐蚀产物 EDS 能谱分析结果表明, 腐蚀产物中有 S、Cl、Al、Si、K 等元素的存在, XRD 物相分析结果显示, 存在大量的 Fe、Mn、Si 等元素的氧化物及硫化铁。**结论** 高强螺栓的断裂失效与大气腐蚀(酸雨)、工业尘埃、道路扬尘等环境污染有关。

关键词: 高强螺栓; 腐蚀; 失效; 桥梁; 环境污染

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)05-0321-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.036

Research on the Corrosion Products of Fracture Failure High-strength Bolt Used in Steel Structure Bridge

WEN Juan^{1,2}, WU Qi-rong^{2,3}, ZHANG Lu-yu¹, ZHANG Sheng¹, XIAO Yang-jun¹

(1.Chongqing Cheng Tou Road and Bridge Administration Co. Ltd, Chongqing 400060, China;

2.Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China;

3.State Power Investment Corporation Yuanda Environmental Protection Engineering Co., Ltd, Chongqing 400010, China)

ABSTRACT: Bolt corrosion is one of the important factors threatening the long-term security and stable operation of bridges. In order to determine the reason of bolt corrosion, according to the statistical analysis results of the spatial and temporal distribution and type distribution of 81 high-strength bolts which were found in Chaotianmen Bridge from 2013 to 2018, 6 representative samples were selected. The relationship between failure of high-strength bolt and environmental corrosion was

收稿日期: 2020-07-05; 修订日期: 2020-10-17

Received: 2020-07-05; Revised: 2020-10-17

作者简介: 文娟(1983—), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为防腐材料及其表面技术。

Biography: WEN Juan (1983—), Female, Doctor, Associate researcher, Research focus: anticorrosive material and surface technology.

通讯作者: 吴其荣(1984—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为大气环境污染及防腐技术。邮箱: wqr20021@qq.com

Corresponding author: WU Qi-rong (1984—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: air pollution and aseptic technology. E-mail: wqr20021@qq.com

引文格式: 文娟, 吴其荣, 张卢喻, 等. 钢结构桥梁的失效高强螺栓腐蚀产物特性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 321-328.

WEN Juan, WU Qi-rong, ZHANG Lu-yu, et al. Research on the corrosion products of fracture failure high-strength bolt used in steel structure bridge[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 321-328.

discussed, corrosion test of high strength bolt under simulated humid climate in Chongqing were carried out. The chemical composition and micro morphology of the corrosion products were analyzed by using Q8 direct reading spectrometer, SEM, EDS, and XRD. The chemical composition analysis results show that both the elements of the failed bolts' core and the new bolts' core are Fe, C, Mn and Si, which are uniformly distributed, while elements of the corrosion products on the surface of fracture failed bolt and the high strength bolt under simulated corrosion environment are various and serious segregation, and are mainly of oxygen and Fe. Apart from rust, the EDS results show that there were S, Cl, Al, Si, K and other elements in the corrosion products, and the XRD results show that there are iron sulfide, oxides of manganese, silicon and other oxides. It is speculated that the fracture failure of high-strength bolts is related to atmospheric corrosion (acid rain), industrial dust, road dust and other environmental corrosion.

KEY WORDS: high strength bolt; corrosion; failure; bridge; environment pollution

关于高强螺栓脱落断裂失效的原因分析研究,国内外学者已开展了大量工作。张海峰等^[1]采用多种分析手段,对螺栓断口及基体腐蚀原因进行了分析。穆健^[2]以重庆朝天门大桥为背景,采用缩尺模型,对轨道纵梁与横梁交叉节点的高强螺栓在连接动力荷载下的受力性能及松动问题进行了试验研究,探讨了高强螺栓连接摩擦松动的失效条件。

在材质方面,已有对 20MnTiB、35VB 高强螺栓断裂失效性分析的研究报道。王天宰等^[3-4]对 35VB 钢制成的 10.9 级 M27 高强螺栓在潮湿空气中发生延滞断裂的可靠性进行了分析与探讨。张鹏飞^[5]对 45 钢和 20MnTiB 钢经调质后,进行了组织及性能的对比,研究了其力学、防腐及疲劳性能的差异。胡杰等^[6]对 20MnTiB 钢制成的 10.9 级 M24 已失效高强螺栓的断裂原因进行了检验分析。但是,关于环境腐蚀对高强螺栓失效的影响研究较少。

大气腐蚀是钢结构腐蚀最常见的腐蚀形式,其主要环境因素有:大气相对湿度、温度、有害气体、尘埃等^[7-8]。丁国清等^[9]在 13 个不同大气腐蚀点进行了钢的大气暴露试验,研究了钢在不同的自然大气环境中的腐蚀倾向。自然环境试验能真实地反映材料在实际大气环境下的腐蚀情况,所得数据直观,方法可靠,但其试验周期较长,且试验结果是多种环境因素共同作用的结果,不能满足材料开发与研究的迫切需要。因此近几十年来,世界各国都在发展较优的室内加速试验方法,以实现能在相对较短时间内得到和实际环境相似的腐蚀试验结果,达到缩短腐蚀时间的目的^[10]。Mocuen 等^[11]指出,可采用试验研究法建立腐蚀随时间的发展模型,或者通过腐蚀机理,基于数理统计分析法进行腐蚀寿命分析。刘德峰^[12]利用了强化介质法和恒温恒湿法对焊接试件进行了加速腐蚀,建立了不同锈蚀率下腐蚀损伤度、局部腐蚀厚度与极限抗拉强度、屈服强度、伸长率等材料性能参数的关系。商钊^[13]将腐蚀钢结构表面形貌的表征参数与腐蚀构件的力学性能联系起来,建立了退化模型。张萌^[14]以无涂层钢结构 Q235B 钢 M20 高强螺栓连接试件为研究对象,用恒湿恒温的室内加速腐蚀方法,研究了锈蚀

程度对抗滑移系数、滑动荷载以及连接的极限荷载的影响,建立了锈蚀程度与高强螺栓连接性能指标的定量关系。此外,还有众多研究都采用了慢应变速率试验(SSRT)方法对材料的腐蚀行为进行了研究^[15-17]。

笔者根据朝天门大桥 2013—2018 年发现的 81 颗脱落断裂高强螺栓的时空及类型分布统计分析结果^[18],选取具有代表性的 6 个失效样品,对其化学组成、断口形貌、金相组织与力学性能等开展分析。发现高强螺栓在应力和环境腐蚀的共同作用下,其主要失效形式表现为疲劳腐蚀断裂和应力腐蚀断裂。同时开展模拟重庆市湿润气候环境下高强螺栓的腐蚀试验,对比失效高强螺栓的腐蚀产物,从腐蚀产物的化学组成及微观形貌分析的角度,探讨高强螺栓失效与环境腐蚀之间的关系。

1 研究方法

选取的 6 颗断裂高强螺栓样品及其对比全新样品的规格及材质见表 1。在距离高强螺栓断口或端面 10% 直径处(M24 断口 24 mm, M30 断口 30 mm),截取长度为 10 mm 的螺栓圆柱,采用光谱直读分析

表 1 高强螺栓样品
Tab.1 Samples of the high-strength bolt

Number	Type	Material	Status
#DM24-1	M24	20MnTiB	Failure
#DM24-2	M24	20MnTiB	Failure
#DM30-3	M30	35VB	Failure
#DM24-4	M24	20MnTiB	Failure
#DM24-5	M24	20MnTiB	Failure
#DM30-6	M30	35VB	Failure
#NM24-1	M24	20MnTiB	New
#NM24-2	M24	20MnTiB	New
#NM30-1	M30	35VB	New
#NM30-2	M30	35VB	New
#S1	M24	20MnTiB	Simulation
#S2	M30	35VB	Simulation

仪（Q8，德国布鲁克）对基体芯部成分进行分析。用切割机将断裂高强螺栓断口切取下来，经蒸馏水及超声波清洗（DY-6.5-180D，重庆东悦）、电热鼓风干燥箱（WGL-65B，天津泰斯特）干燥后，置于扫描电镜（VEGA3 LMH SEM，捷克 TESCAN）下观察其腐蚀产物形貌，并对其进行打点，测定腐蚀产物的成分。收集断裂螺栓断口表面的腐蚀产物，并磨成 200 目左右的粉末后，采用 X 射线衍射仪（Empyrean x，PANalytical）对其物相进行分析。

开展模拟重庆市湿润气候环境下的腐蚀试验，将模拟环境下高强螺栓表面的腐蚀产物与失效螺栓表面的腐蚀产物进行对比分析，探讨环境对高强螺栓失效的影响。依据 2010—2018 年度重庆市生态环境局公布的大气环境质量简报，参考刘强^[19]、张灿等^[20]报道的重庆地区降水成分，在 2017 年度重庆市主城区降水组成基础上，提高硫酸根的占比，模拟重庆市主城区降水组成，进而确定模拟重庆市主城区大气腐蚀的室内人工加速腐蚀溶液的成分，见表 2。

表 2 模拟重庆市主城大气降水的腐蚀溶液成分
Tab.2 Corrosion solution composition of simulated precipitation in Chongqing mg/L

Components	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	F ⁻
1 times	10.24	6.57	3.77	3.82	0.19	0.59	0.5	0.21	0.11
20 times	204.8	131.4	75.4	76.4	3.8	11.8	10	4.2	2.2
200 times	2048	1314	754	764	38	118	100	42	22

根据重庆市生态环境局公布的 2010—2018 年环境质量简报（重庆市生态环境监测中心）表明，重庆市的大气污染已由燃煤污染转变为机动车尾气和煤烟并重的复合型污染，酸雨得以有效控制，但氮氧化物、臭氧以及粉尘颗粒物污染呈上升趋势。降水 pH 值由过去的 4.5 左右上升到近年的 5.5 左右。结合高强度螺栓的实际使用环境情况，模拟重庆市湿润季风气候环境的腐蚀实验条件如下：温度为 25 ℃，腐蚀模拟液浓度为 200 倍原腐蚀液浓度，腐蚀模拟液 pH 为 5.5。

模拟大气腐蚀的盐雾试验设备总共有 2 套系统：盐雾系统和光照系统，如图 1 所示。盐雾系统为盐雾试验机的主要功能部分，由控制部分、喷雾部分以及感应部分组成。喷雾部分为空压机向试验箱泵入盐雾；感应部分由测温元件组成，用于感应试验箱内的温度；控制部分由电脑微机组成，联合喷雾部分和测

温部分，控制整个实验过程。在普通的盐雾箱中加装光照系统用以模拟日照，光照系统由红外灯和时间控制器组成。同时在盐雾箱内安装了温度感应器，用以对试样周围温度进行实时监测^[21]。将加载后的试样置于盐雾腐蚀试验箱中，其中的盐雾溶液为根据重庆市近年来的环境质量数据及文献报道而设计的腐蚀模拟液，按照“干燥/湿润”交替的方法进行实验。先保持潮湿环境（恒温，相对湿度高于 90%）85 min；然后保持干燥环境（恒温，相对湿度低于 50%）20 min，再打开红外器开关，使试样在红外照射下（模拟太阳光照）烘烤 24 min，直至试样表面干燥，接着继续保持相对干燥环境 111 min，形成 1 次循环（依据重庆近 3 年全年日照时间及雨水天气的实际时间分配比例，设计模拟重庆市湿润气候环境下高强螺栓应力腐蚀试验的循环时间）。1 个循环的时间为 4 h，1 个实验周期共循环 42 次，即为 168 h。

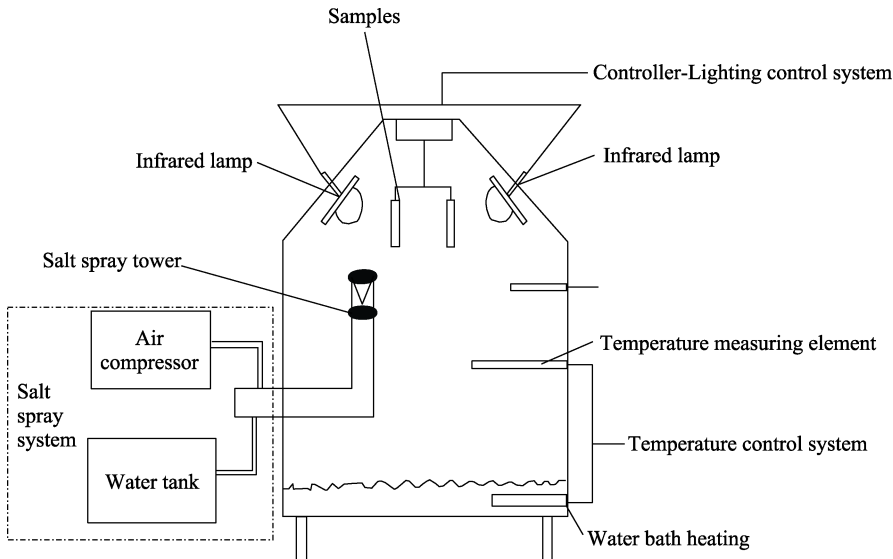


图 1 模拟大气腐蚀的盐雾试验装置
Fig.1 Schematic diagram of salt spray test device simulating atmospheric corrosion

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

断裂失效高强螺栓表面腐蚀产物的微观形貌如图 2 所示, 模拟重庆市湿润气候环境下的高强螺栓腐蚀产物的微观形貌如图 3 所示。由图 2 可知, 断裂失效高强螺栓断口表面均被腐蚀产物覆盖, 其中 #DM24-1、#DM24-2、#DM24-5 表面腐蚀产物呈凝固状, 存在龟裂; #DM24-4 表面腐蚀产物呈白色絮条状; #DM30-3、#DM30-6 表面腐蚀产物呈小球状。由图 3

可知, 20MnTiB 及 35VB 高强螺栓腐蚀试样表面腐蚀产物存在明显的分层现象。内层为相对致密的保护锈层, 且未见明显的缺陷及裂纹, 说明该锈层具有较好的保护性能。最外层腐蚀产物膜疏松、多孔, 且存在部分质地光滑、碎片式的腐蚀产物, 部分区域存在花瓣状腐蚀产物。20MnTiB 高强螺栓腐蚀试样在内、外层腐蚀产物膜之间存在花瓣状的腐蚀产物, 35VB 高强螺栓腐蚀试样中间层为片状腐蚀产物, 且存在许多细长的裂纹。

对比图 2 和图 3 可知, 在实际的工况下, 两种失效高强螺栓表面腐蚀产物的微观形貌不同, 而模拟腐

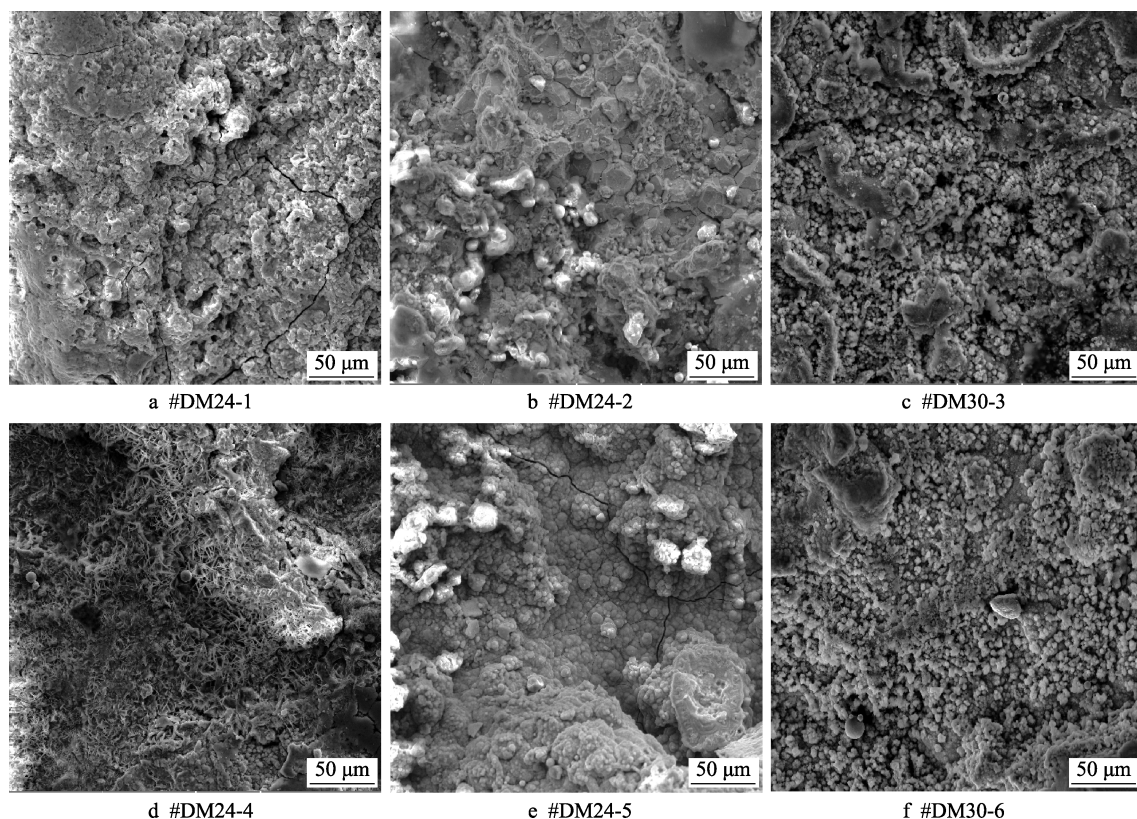


图 2 断裂高强螺栓表面腐蚀产物形貌

Fig.2 Morphology of corrosion products of high-strength bolts

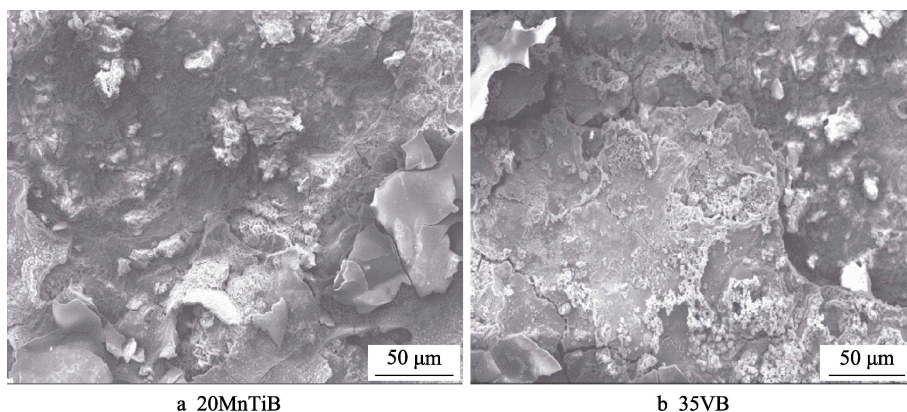


图 3 模拟重庆市湿润气候环境下的高强螺栓腐蚀产物的微观形貌

Fig.3 Micro morphology of corrosion products of high-strength bolt samples in simulated corrosion environments of Chongqing humid climate

蚀环境下的两种高强螺栓，其表面腐蚀产物的微观形貌相近。这可能是因为相对于实际环境，模拟腐蚀环境较为单一，也说明实际空气暴露环境对螺栓腐蚀会产生一定影响。

2.2 化学组成

失效断裂高强螺栓及全新高强螺栓基体芯部的化学成分分析结果见表 3。

根据 GB/T 3077—2015《合金结构钢》对 20MnTiB 的成分要求，M24 断裂失效高强螺栓基体的化学组成成分符合标准要求，只是 P、S 元素相较于全新高强螺栓略有升高。根据 GB/T 1231—2006《钢结构用高强度大六角头螺栓、大六角螺母、垫圈技术条件》对

35VB 的成分要求，M30 断裂失效高强螺栓的化学组成成分也符合标准要求，但 P、S、Cu 元素相较于全新高强螺栓略有升高，B 元素略有下降。材料中的杂质元素 P、S 会增加高强度钢的延迟断裂敏感性。S 存在于钢铁内，会恶化钢铁质量，降低钢的力学性能及耐蚀性、可焊性，同时 S 在腐蚀环境下会促进氢的吸收。P 是钢中有害杂质之一，它会降低晶界结合强度。可以推测，相较于全新高强螺栓，断裂失效高强螺栓的脆性略有增加，强度及耐腐性略有下降。

采用 EDS 能谱分析仪对失效高强螺栓表面腐蚀产物以及模拟腐蚀环境下高强螺栓表面的腐蚀产物进行面扫，每个样品不同点位的元素含量分布检测结果见表 4。可以看到，两者的元素组成基本相似，主

表 3 高强螺栓基体化学成分分析结果
Tab.3 Chemical composition analysis of high strength bolt

		wt%							
	Sample	C	Si	Mn	P	S	B	Ti	Cu
M24	#DM24-1	0.19	0.25	1.42	0.019	0.011	0.0012	0.053	
	#DM24-2	0.19	0.28	1.47	0.02	0.006	0.0015	0.058	
	#DM24-7	0.19	0.22	1.44	0.023	0.011	0.0013	0.05	
	#DM24-8	0.19	0.23	1.45	0.024	0.013	0.0014	0.051	
	#NM24-1	0.21	0.20	1.41	0.019	0.007	0.0014	0.06	
	#NM24-2	0.21	0.19	1.44	0.018	0.004	0.0015	0.059	
	Standard 20MnTiB	0.17~0.24	0.17~0.37	1.3~1.6	≤0.04	≤0.04	0.0008~0.0035	0.04~0.10	
M30	#DM30-6	0.32	0.27	0.66	0.013	0.006	0.0022		0.08
	#DM30-9	0.32	0.28	0.66	0.014	0.006	0.0023		0.08
	#NM30-1	0.33	0.25	0.8	0.007	0.002	0.0032		0.035
	#NM30-2	0.34	0.25	0.8	0.009	0.002	0.0032		0.037
	Standard 35VB	0.31~0.37	0.17~0.37	0.5~0.9	≤0.04	≤0.04	0.001~0.004	0.05~0.12	≤0.25

表 4 失效高强螺栓断口表面腐蚀产物 EDS 分析结果
Tab.4 EDS results of corrosion products on the surface of the failed bolts

		wt%							
	#DM24-1	#DM24-2	#DM30-3	#DM24-4	#DM24-5	#DM24-6	S-1	S-2	
Fe	5.8~38	21.9~76.35	20~76.9	54.9~84.4	59.1~93.4	39.1~89.4	52.9~74.5	51.1~64.3	
O	10~44.2	7.54~49.72	8.1~37.9	3.8~23.5	2~14.9	3.8~42.2	22.2~38.6	29.5~40.2	
C	20.6~47.6	16.82~35.81	11.8~46.3	7.4~16.6	3.1~21.2	3.3~29.3	4.3~6.2	4.1~10.5	
Mn	—	0.07~0.76	0.4~0.6	1~1.5	0.8~1.5	0.3~2.4	1.1~2.5	1.3~2.6	
Cr	—	0.1~0.27	—	—	—	—	—	—	
S	0.4~0.7	0.08~0.17	0.1~0.5	0.2~0.4	0.2~0.3	0.1~1.1	0.54~1.13	0.26~0.8	
Mg	0.5~2.2	0.03~0.1	—	—	—	0.5~1.8	—	—	
Ti	0.1~0.5	0.01~0.17	0.1~0.4	—	—	0.3	0.2	—	
Cu	—	0.09~0.39	0.2~0.9	2.1~3.6	1.2~3.7	—	—	—	
Ca	1~4	0.09	—	—	0.6	—	—	—	
Al	1.2~29.3	0.01~0.05	8.8	—	0.2	0.2—1.3	—	—	
Ni	—	0.01~0.25	—	—	—	—	—	—	
Si	1.6~10	0.04~0.18	—	0.3~0.7	0.2~0.4	—	—	0.14	
P	0.2~0.5	0.03~0.13	—	—	—	0.1	—	—	
Cl	0.1~0.4	0.01~0.05	0.1~0.5	0.2~0.7	—	0.2	0.32	0.14	
Zn	0.7	0.01~0.18	—	—	—	—	—	—	
K	0.3~2.8	0.05~0.08	0.1~0.3	0.2	—	0.7	0.21	—	
Na	—	—	7.6	—	—	—	—	—	
V	—	—	0.1	—	—	—	—	—	

要由 Fe 元素和 O 元素构成,其他少量元素包括 C、S、Mn、Cl 等主要来自于钢材自身的元素及腐蚀模拟液中的侵蚀性离子。几乎所有失效高强螺栓表面腐蚀产物样品中都检测出有 S、Cl、K、Al、Si 元素,仅有 #DM24-4 未检出 Al, #DM24-5 未检出 K、Cl, #DM30-3 和 #DM30-6 未检出 Si。模拟腐蚀环境下,高强螺栓表面腐蚀产物均未检出 Al, #S-1 未检出 Si, #S-2 未检出 K。腐蚀产物中 S、Cl 元素的存在,可推测失效螺栓的断裂与大气腐蚀(酸雨)有关,这一结果与 Winkler^[22]、程学群等^[23]提出的雾霾中的二氧化硫、氮氧化物和氯离子会参与并严重促进钢铁腐蚀相吻合。腐蚀产物中 K、Al、Si 元素的存在,可能和夹杂有关^[24-25],也可能与环境中的尘土盐类成分有关^[23-24]。此外, pH 值、温度、介质浓度也是影响腐蚀程度的重要因素^[26]。同时,由于城市扬尘中又包含有大量粉

尘颗粒,而且 Al^+ 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 SiO_3^- 、 PO_3^- 通常是粉尘颗粒的主要成分^[27],因此道路扬尘产生的粉尘颗粒对螺栓的包裹也可能产生一定的腐蚀作用。综上所述,笔者认为朝天门大桥的螺栓腐蚀一方面与大气环境中所携带的污染物有关,另一方面交通运输过程中产生的扬尘包裹也有一定的影响。

2.3 物相分析

断裂失效高强螺栓及全新高强螺栓基体的 X 射线衍射图谱如图 4 所示,断裂失效高强螺栓表面腐蚀产物的 X 射线衍射图谱如图 5 所示,腐蚀模拟环境下高强螺栓表面腐蚀产物的 X 射线衍射图谱如图 6 所示。#DM24-1 经清洗干燥后的腐蚀产物不足 0.2 g,未能达到制样要求,故未测。

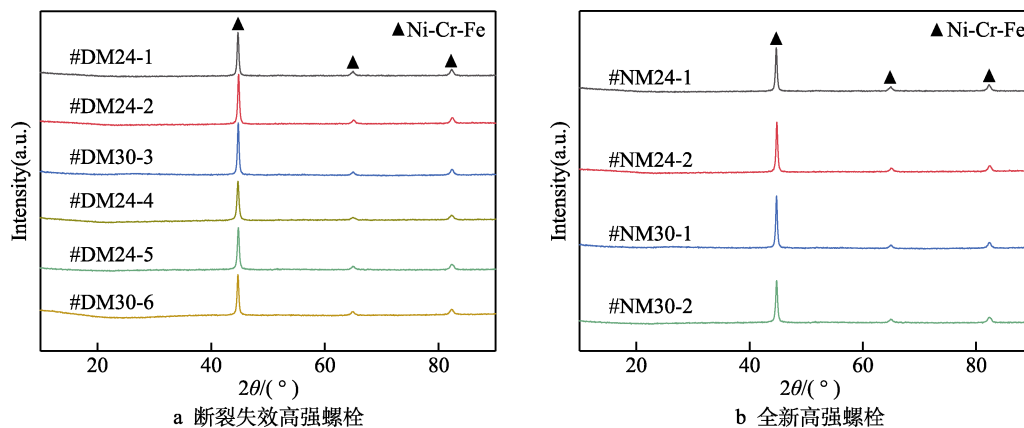


图4 断裂失效高强螺栓及全新高强螺栓基体的 XRD 分析
Fig.4 XRD results of (a) failed bolts core and (b) new bolts core

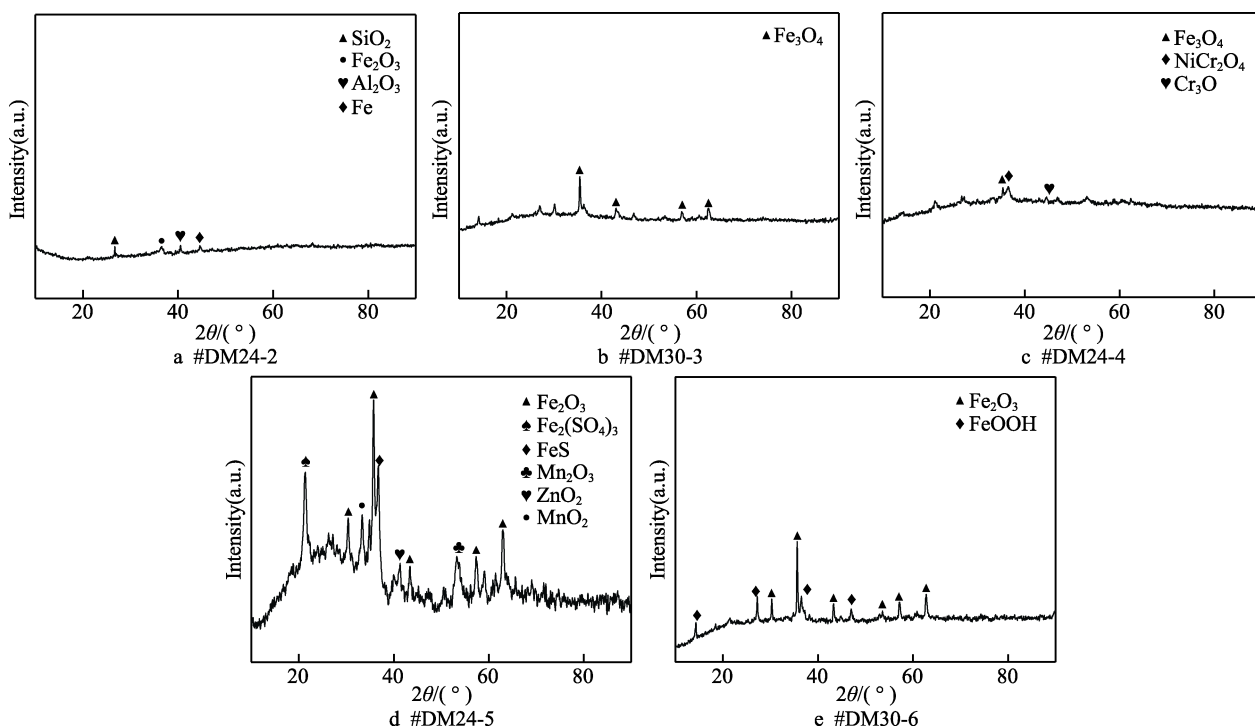


图5 断裂失效高强螺栓腐蚀产物的 XRD 分析
Fig.5 XRD results of the corrosion products on the surface of failed bolts

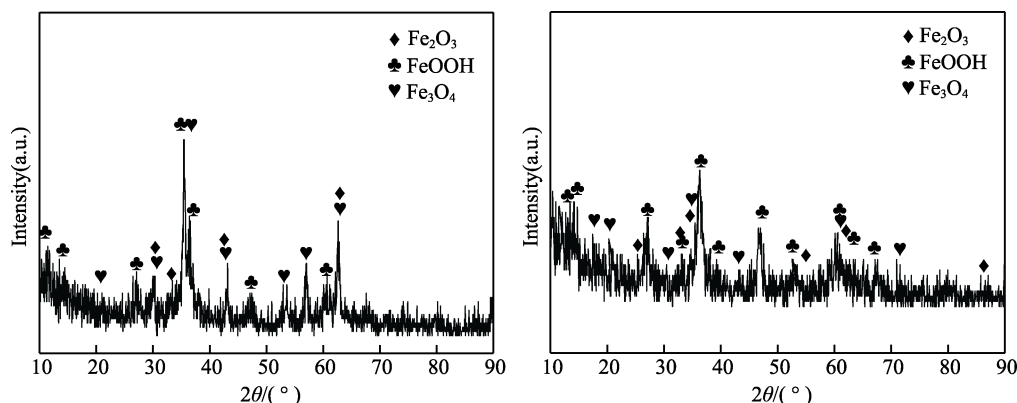


图 6 模拟腐蚀环境下高强螺栓试样表面腐蚀产物的 XRD 分析

Fig.6 XRD results of the corrosion products on the surface of failed bolts under simulated corrosion

由图 4 可知,断裂失效高强螺栓和全新高强螺栓基体的物相组成没有区别,皆为 Fe-Cr-Ni 合金。由图 5 可知,断裂高强螺栓腐蚀产物主要为铁锈,其中 #DM24-2、#DM24-5 断裂高强螺栓的腐蚀产物除了含有铁锈外,还含有其他多种氧化物,如 FeS 、 Mn_2O_3 、 ZnO_2 、 Cr_2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnO_2 等。由此推断,这两颗螺栓的断裂与氧化物或夹杂有直接或间接关系。由图 6 可见,模拟腐蚀环境下,高强螺栓的腐蚀产物主要是 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeOOH ,与断裂失效螺栓的腐蚀产物基本一致,但较为单一,没有其他氧化物。这主要是实际环境更为复杂,其腐蚀受到大气污染物沉降和道路扬尘包裹的影响。

结合图 2 及图 3 腐蚀产物的微观形貌可见,失效高强螺栓表面腐蚀锈层的物相与全新高强螺栓模拟腐蚀后的产物物相组成虽然基本相似,但微观形貌大有不同,这主要与锈层的形成环境和腐蚀时间有关。高强螺栓材料在大气腐蚀过程中,属于典型的干湿循环交替的腐蚀过程,不同的腐蚀反应阶段会有不同的腐蚀速率,锈层的组分以及比例会发生改变^[28]。

大气腐蚀前期锈层生成过程中,在中性及弱碱的腐蚀环境下,阳极反应生成的 Fe^{2+} 会与阴极反应生成的 OH^- 反应,形成反应初期腐蚀产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。而 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不稳定,属于金属大气腐蚀产物初始相,因此在氧气存在的情况下,极易与氧气反应,形成铁的羟基化合物 (FeOOH),覆盖于试样表面。在酸性环境中,由于存在大量的侵蚀性 H^+ ,不会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,而是根据腐蚀模拟液中阴离子的类型,形成 $\text{Fe}(\text{II})$ 水合络合物。这种物质会被水中的溶解氧氧化,通过一种被称为“绿锈”的中间产物,最终形成 FeOOH ^[29]。

大气腐蚀后期锈层生成过程中,由于 FeOOH 会与阳极反应生成的 Fe^{2+} 发生反应,形成铁的氧化物 (Fe_3O_4)^[30]。因此在大气腐蚀后期,靠近金属基体内锈层中存在大量褐色的腐蚀产物 Fe_3O_4 。在日光照射过程中,表面由润湿状态逐渐向干燥状态转变,并且由于 FeOOH 属于电化学活性物质,在这个过程中,部分团簇状腐蚀产物 FeOOH 易脱水,形成棕黑色的

Fe_2O_3 腐蚀产物,因此在腐蚀产物外层结构中出现薄片式的腐蚀产物。失效高强螺栓的实际服役环境相较于模拟腐蚀环境更为复杂,腐蚀的时间亦不可确定,因此失效螺栓的腐蚀产物微观形貌与全新高强螺栓模拟环境腐蚀后的产物形貌有所不同。

3 结论

本文通过对朝天门大桥断裂高强螺栓、模拟重庆湿润气候环境腐蚀条件下高强螺栓的表面腐蚀产物特性进行了分析,并对其形成原因进行了预测,得出了如下结论:

1) 失效高强螺栓的基体化学成分及 XRD 物相分析结果表明,失效后的高强螺栓基体化学成分、物相相对于全新高强螺栓均未发生显著变化,但基体中的 S、P、Cu 元素含量略有升高。

2) 模拟腐蚀环境下螺栓的腐蚀产物和失效螺栓腐蚀产物的微观形貌、元素组成、物相组成基本接近,主要由铁锈及铁的羟基氧化物组成,说明模拟腐蚀环境能很好地模拟实际工况。

3) 失效高强螺栓及模拟腐蚀环境下的高强螺栓表面腐蚀产物化学组分中检测出有 S、Cl、Al、Si、K 等元素的存在,失效高强螺栓 XRD 物相分析结果显示有大量的 Fe、Mn、Si 等元素的氧化物及硫化铁的存在,推测高强螺栓的断裂失效与大气腐蚀(酸雨)、工业尘埃等环境腐蚀有关。

4) 通过与大气污染物的水溶性成分来源解析数据对比,分析认为,螺栓的腐蚀一方面与大气环境中所携带的污染物有关,另一方面可能受到交通运输过程中产生的扬尘包裹的影响。

参考文献:

- [1] 张海峰,王春芬. 高强度螺栓断裂原因分析[J]. 热加工工艺, 2007, 36(20): 85-87.
ZHANG Hai-feng, WANG Chun-feng. Analysis of frac-

- ture reason of high strength bolt[J]. Hot working technology, 2007, 36(20): 85-87.
- [2] 穆健. 高强螺栓连接节点疲劳破坏试验研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2010.
MU Jian. Experimental study on fatigue failure of high strength bolt joint[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2010.
- [3] 姜忠良, 王天宰. 高强度螺栓应力腐蚀开裂的断裂力学分析[J]. 工业建筑, 1982(7): 42-48.
JIANG Zhong-liang, WANG Tian-zai. Fracture mechanics analysis of stress corrosion cracking of high strength bolts [J]. Industrial construction, 1982(7): 42-48.
- [4] 王天宰, 李升凡, 彭亮生, 等. 35VB 钢抗延迟断裂性能的测试与研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1987(12): 1-5.
WANG Tian-zai, LI sheng-fan, PENG Liang-sheng, et al. Test and research on resistance to delayed fracture of 35VB steel[J]. Weapon material science and Engineering, 1987(12): 1-5.
- [5] 张鹏飞. 不同表面处理工艺对高强螺栓钢组织及性能的影响[D]. 成都: 西南交通大学, 2005.
ZHANG Peng-fei. Microstructure and properties of high strength bolt steel[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2005.
- [6] 胡杰, 邹定强, 杨其全. 铁路用 20MnTiB 钢高强度螺栓的断裂失效分析[J]. 金属热处理, 2017, 42(7): 185-188.
HU Jie, ZOU Din-qiang, YANG Qi-quan. Fracture failure analysis of 20MnTiB steel high strength bolt used for rail [J]. International journal of corrosion, 2017, 42(7): 185-188.
- [7] 王秀民, 王培, 孙阳超, 等. Q235 钢在模拟海洋大气环境中的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 104-111.
WANG Xiu-min, WANG Pei, SONG Yang-chao, et al. Corrosion resistance of Q235 steel in simulated marine atmospheric environment[J]. Surface technology, 2015, 44(11): 104-111.
- [8] IBRAHIM M G, AKRAM A. Bicarbonate, temperature, and pH influences on the passivation of API-X100 pipeline steel in simulated groundwater solutions[C]// Proceedings of 2014 10th International Pipeline Conference. Calgary: [s. n.], 2014.
- [9] 丁国清, 杨万国, 张波, 等. 钢在自然大气环境中的不均匀腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(6): 541-545.
DING Guo-qing, YANG Wan-guo, ZHANG Bo, et al. Non-uniform corrosion behavior of steels in natural atmospheric environments[J]. Corrosion & protection, 2014, 35(6): 541-545.
- [10] 竹昱宾. 腐蚀后耐候钢栓焊节点的疲劳性能试验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
ZHU Yu-bin. Experimental study on fatigue behavior of corroded weathering steel bolt welded joints[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [11] MOCUEN R H, ALBRECHT P. Composite modeling of atmospheric corrosion penetration[M]. Pennsylvania: ASTM International, 1994.
- [12] 刘德峰. 腐蚀钢结构连接性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010.
LIU De-feng. Study on the connection properties of steel corrosion joints[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2010.
- [13] 商钮. 腐蚀环境对钢结构表面锈蚀特征影响的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010.
SHANG Niu. Influence of corrosion environment on surface corrosion characteristics of steel structure[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2010.
- [14] 张萌. 腐蚀钢结构高强螺栓摩型连接性能退化试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
ZHANG Meng. Corrosion of high strength steel bolt friction type connection test of performance degradation[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2010.
- [15] CATAR R, ALTUN H. Investigation of stress corrosion cracking behavior of Mg-Al-Zn alloys in different pH environments by SSRT method[J]. Open chemistry, 2019, 17(1): 972-979.
- [16] ABDEL N A, ALLAM N K, YOUSSEF G I, et al. Effect of glycine on the electrochemical and stress corrosion cracking behavior of Cu10Ni alloy in sulfide polluted salt water[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2011, 50(14): 8796-8802.
- [17] AGHION E, LULU N. The corrosion performance of die-cast magnesium alloy MRI230D in 3.5% NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ [J]. Materials characterization, 2010, 61(11): 1221-1226.
- [18] WEN Juan, LI Zheng, HU Tao, et al. Simple analysis on failure of high strength bolts in Chongqing Chaotianmen bridge[J]. Materials science and engineering, 2018, 439(4): 042060.
- [19] 刘强. 模拟酸雨溶液中大跨度斜拉桥拉索钢绞线腐蚀行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
LIU Qiang. Study on the corrosion behavior of steel wires in the cable of long span cable stayed bridge[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [20] 张灿, 孟小星, 张关丽. 重庆地区酸雨污染现状[J]. 绿色科技, 2018(16): 11-14.
ZHANG Can, MENG Xiao-xing, ZHANG Guan-li. Acid rain pollution in Chongqing[J]. Journal of green science and technology, 2018(16): 11-14.
- [21] 文娟, 李政, 李光文, 等. 用于模拟大气腐蚀的试验装置及试验方法: 中国, 201911275933.0[P]. 2020-03-24.
WEN Juan, LI Zheng, LI Guang-wen, et al. Test apparatus and methods for simulating atmospheric corrosion: China, 201911275933.0[P]. 2020-03-24.
- [22] WINKLER E M. The importance of air pollution in the corrosion of stone and metals[J]. Eng geol, 1970, 4: 327-334.
- [23] 程学群, 章光辉, 李晓刚. 大气悬浮颗粒物对钢铁材料环境腐蚀性影响程度的数学分析[J]. 中国科学, 2018, 48(4): 395-402.
CHENG X Q, ZHANG G H, LI X G. Effects of suspended particulates on atmospheric environmental corrosion by mathematical analysis[J]. Sin tech, 2018, 48(4): 395-402.