

碳钢、低合金钢大气腐蚀数学模型研究

王景茹, 张 峥, 朱立群, 钟群鹏

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 通过对碳钢、低合金钢长期大气腐蚀锈层生长历程的研究, 利用 Fick 扩散定律, 给出了碳钢、低合金钢大气腐蚀的数学模型。然后, 用碳钢、低合金钢自然环境下暴露 1, 2, 4, 8, 16 年的腐蚀深度数据进行了验证, 提出了碳钢、低合金钢腐蚀分为三个阶段的复合模型, 并分别预测了三个阶段的腐蚀规律。第一阶段用线性规律比较合适; 第二阶段采用了数学模型中的抛物线规律, 拟合结果表明抛物线拟合精度高于传统的幂函数拟合的精度; 第三阶段也用线性规律。

关键词: 腐蚀; 碳钢; 低合金钢; 抛物线规律; 线性规律; 数学模型

中图分类号: TG172.3; TG142.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5053(2004)01-0041-06

碳钢和低合金钢是生产生活中大量使用的结构材料, 对碳钢和低合金钢来说, 均匀腐蚀是其主要腐蚀形式。长期大气暴露的钢材表面都有锈层存在。对碳钢而言其表面锈层一般保护作用较弱, 但是对低合金钢来说, 耐候钢表面锈层对基体的保护作用则较强, 因此耐候钢的腐蚀规律和一般碳钢、低合金钢有一定的差别。研究钢材表面锈层的生长规律对钢材的寿命预测具有重要意义。但是由于锈层成分复杂, 并且随着钢材成分不同, 钢材所处腐蚀环境不同, 以及腐蚀时间的不同而变化, 虽然在很多文献^[1~6]中对钢材大气腐蚀规律都有所探讨, 但是至今还没有一个相对完整的规律来描述锈层的生长历程。

在本文中利用一些理想化的假设给出了在一定的限定条件下能够使用的碳钢、低合金钢的锈层生长数学模型, 并结合国内大气和海水腐蚀试验站钢材挂片试验所取得的 16 年腐蚀数据进行模型验证。

1 碳钢、低合金钢大气腐蚀数学模型的建立

1.1 锈层成分和结构

碳钢和低合金钢大气腐蚀必然会在表面生成一层锈层, 锈层的结构和成分随着材质、腐蚀环境和腐蚀时间的不同而变化。但是, 在不同的大气环境(工业大气、海洋大气、乡村大气)下所有的钢

表面锈层中主要成分基本都是磁性和超顺磁性针铁矿(α -FeOOH)和纤铁矿(γ -FeOOH)。一般暴露在海面大气下的碳钢会形成导致腐蚀速率增加的磁性磁赤铁矿(γ -Fe₂O₃)。各种铁矿对腐蚀过程的作用不同, 各种铁矿之间的比例不同也会影响腐蚀过程。而且, 钢中存在的大量硅和少量磷元素也会影响某种铁矿的数量^[3]。

因此, 碳钢和低合金钢的锈层结构存在着差异, 但一般来说, 长期腐蚀生成的锈层可以分为两层, 上层由大量纤铁矿和少量分散性的针铁矿构成, 疏松多孔甚至有裂纹, 对基体基本无保护作用; 下层比较致密, 一般是由大量分散性的针铁矿和少量超顺磁性的磁赤铁矿构成, 对基体有一定的保护作用。这种保护作用, 也因材质不同而异, 低合金钢因为有合金元素的存在, 所以其表面锈层的结构比碳钢要复杂的多。总的来说, 碳钢和低合金钢的锈层下层对基体保护作用比较差。和耐候钢相比, 耐候钢锈层由保护性比较强的针铁矿和超顺磁性的磁赤铁矿构成。增加锈层中超顺磁性针铁矿的比例可以减少粒子尺寸, 从而提高锈层对基体的保护性, 钢中大量的硅和少量的磷的存在即可以增加超顺磁铁矿的比例, 从而能够增强钢的抗锈蚀能力^[3, 4, 8]。

碳钢和低合金钢表面锈层的生长经历了极薄锈层、薄锈层, 以及具有一定厚度的锈层这些过程, 而且每个过程其锈层的生长规律并不相同, 所以, 金属表面锈层的生长规律是这些规律综合作用的结果。

1.2 模型假设

考虑到腐蚀情况的复杂, 我们需要在模型推

收稿日期: 2003-08-01; 修订日期: 2003-10-23
基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999065010)
作者简介: 王景茹(1977-), 女, 博士研究生。

导之前限定一些理想条件: ①只考虑碳钢低合金钢的均匀腐蚀, 不考虑点蚀和缝隙腐蚀; ②认为锈层是均匀的, 由局部腐蚀电池造成的锈层不均匀性被忽略; ③不考虑腐蚀过程过多细节性的内容, 比如温度、湿度、污染物等变化对锈层生长历程的影响。

1.3 第一阶段数学模型

这一阶段代表金属表面尚无覆盖层的初始状态, 或者是存在较薄的覆盖层的状态。

刚生成的锈层比较疏松多孔, 致密层还没有形成^[4], 此时的锈层对基体保护性比较差。锈层的存在并不能阻止腐蚀介质接触基体。因此碳钢和低合金钢腐蚀初期的速度比较快。当金属表面存在水膜时, 随着水膜的厚度变化, 阴、阳极过程及大气腐蚀的因素也在发生变化。只有在一定厚度的水膜下, 阴极由氧的扩散控制时, 利用 Fick 第一定律, 可以推出氧的极限扩散电流为:

$$i_{L}=\frac{nFDC^0}{\delta} \tag{1}$$

其中, n 是氧还原过程中的电子数; F 为法拉第常数; D 为扩散系数; C^0 近似为氧的整体浓度; δ 为氧扩散层的有效厚度。

对于阳极过程为金属的活性溶解, 阴极过程为氧的扩散控制的腐蚀, 其腐蚀速度 i_{corr} 即等于 i_L 。此时, 当 C^0 和 δ 保持不变的时候, i_{corr} 为常数, 因此在这一阶段腐蚀深度和腐蚀时间的规律可以用线性规律来描述。

但是, 这个结论只适用于金属表面完全没有锈层的时候, 当金属表面生成锈层的时候, 即使该锈层很薄, 也会影响到进一步的腐蚀过程, 此时, 在极薄的锈层的条件下, 可以凭借经验修正(1)式中的系数 D/δ 来适应偏离该式的足够有效范围的情况^[7]。修正后的腐蚀深度和腐蚀时间之间仍然可以用线性规律描述。

鉴于金属表面完全没有锈层的时间极短, 所以, 我们可以用修正过系数之后的线性规律来统一描述这一阶段的数学模型。

1.4 第二阶段数学模型

这个阶段代表钢材表面有一定厚度锈层时的情况。

随着腐蚀过程的进行, 锈层逐渐变厚, 而且锈层中的致密下层逐渐开始生长, 致密层的生长在一定程度上阻止了腐蚀介质过多地接触金属基体, 表面锈层的不断增厚延缓了扩散过程的进行, 最终导致了腐蚀速度逐渐减慢。此时, 金属的腐

蚀过程还是应该由扩散过程控制, 但是, 这个扩散过程应该是氧通过锈层的扩散。对碳钢和低合金钢的大气腐蚀而言, 常常是表面形成一定厚度的锈层, 而且锈层中含有水分, 这时的金属处于“湿态”, 是由氧通过锈层和锈层缝隙中的水的扩散过程来控制。此时的扩散过程是比较复杂的, 氧的扩散层有效厚度可以认为是锈层的厚度。如果考虑一维扩散, 根据 Fick 第一定律, 类比氧浓差极化下的腐蚀动力学方程的推导过程, 可以近似认为 $i_L \propto D_e/\delta$ 也即 $i_{\text{corr}} \propto D_e/\delta$ 其中 D_e 为氧离子在锈层中的扩散系数, δ 为锈层的厚度。实际上, 随着时间的增加, 锈层的厚度也在逐渐增长, 只是增长的比较慢而已。因此, i_{corr} 并不能看成常数, 而是一个随着时间改变的量。因为对均匀腐蚀而言, 用腐蚀深度表示的腐蚀速度 $v_{\text{深}}$ 和 i_{corr} 之间有如式(2)所示的关系存在^[8]:

$$v_{\text{深}}=3.27\times 10^{-3}\times \frac{A}{nP}\times i_{\text{corr}}\text{ (mm/a)} \tag{2}$$

其中, A 为金属的原子量, n 为价数, 即金属阳极反应方程式中的电子数; P 为金属密度; 所以, $v_{\text{深}} \propto D_e/\delta$ 。

锈层厚度 δ 和 $v_{\text{深}}$ 之间又存在如(3)式的关系:

$$\frac{d\delta}{dt}=v_{\text{深}} \tag{3}$$

所以, $\frac{d\delta}{dt} \propto D_e/\delta$

当碳钢和低合金钢表面的锈层厚度在一定范围内时, 如果把 D_e 看成常数, 则可以写出(4)式:

$$\frac{d\delta}{dt}=\frac{k}{\delta} \tag{4}$$

其中, k 是和 D_e 有关的常数。

解(4)式这个微分方程, 结果如(5)式所示:

$$\delta^2=k't+c \tag{5}$$

其中, $k'=2k$ 为常数; c 也为常数。

因此, 当碳钢和低合金钢长期大气暴露时, 表面的锈层厚度在一定范围内时, 可以认为锈层的厚度按照(5)式的规律增长。其中 k' 的物理意义很复杂, 总的来说, 它表示了扩散过程的快慢程度。

实际上, 因为碳钢表面锈层并不均匀, 所以氧离子通过锈层的扩散过程是很复杂的, 锈层的上层不仅疏松多孔, 而且还可能会有裂纹存在, 此时氧离子的扩散系数 D_e 应该用表观扩散系数^[9]。而且, 文中为了处理问题简单把 D_e 看成了常数, 锈层在一定厚度范围内可以把 D_e 看成常数, 但

是这个厚度范围具体是多少并没有界定。另外，锈层的结构还受到大气污染物的影响，如在工业大气中一般含有吸湿性的 SO_2 ， SO_2 会降低水的 pH 值，使锈层更湿润，并能溶解开始生成的腐蚀产物纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$)，也能加速从纤铁矿相 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 到无定型氢氧化铁和针铁矿相 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 的转变^[5]。综上所述，由于腐蚀过程的复杂性，存在着各种偏离平方抛物线规律的情况，因此，将平方抛物线规律写成如下的通式：

$$y^n=kt+C$$

(6)

其中， $n>0$ ，并且 n 不一定为整数。

1.5 第三阶段数学模型

抛物线规律的应用也是有范围限制的，长期暴露在大气中的钢，随着锈层厚度的增加，锈层电阻增大，氧的渗入较困难，使锈层的阴极去极化作用减弱而降低了大气腐蚀速度。此外，附着性好的锈层内层，由于活性阳极面积的减小，阳极极化增大，也使腐蚀减慢。因此，第三阶段的腐蚀速度又要比第二阶段更慢。

因为第三阶段腐蚀速度很缓慢，锈层的结构也基本保持不变，所以在该阶段锈层深度变化很小，因此我们可以假设该阶段的锈层深度为常数，在第二阶段数学模型中，我们已经得出 $v_{\text{深}} \propto D_e/\delta$ 当在该阶段中假设 δ 为常数，即可得出 $v_{\text{深}}$ 为常数的结论。所以该阶段的腐蚀速度同第一阶段一样，可以认为是常数，因此可用线性规律描述这个阶段的锈层生长情况，只是该阶段直线的斜率要比第一阶段直线斜率大大减小了。

综上所述，碳钢、低合金钢大气腐蚀三阶段数学模型如图 1 所示。

2 碳钢、低合金钢大气腐蚀数学模型的应用

一般来说，腐蚀试验站评定试验结果的方法有外观检查，测定重量损失，测定机械性能变化，测定腐蚀深度和腐蚀破坏试验类型的显微观察等。定期取样检查的时间周期一般为 1, 2, 4, 8, 16 年。每种金属材料基本上都给出了随暴露时间(a)而变化的平均腐蚀率(mm/a)、局部腐蚀平均深度(mm)、点蚀平均深度(mm)、点蚀最大深度(mm)的数据。

经过对碳钢大批量腐蚀数据的观察，发现碳钢腐蚀 16 年的腐蚀深度和暴露时间之间的关系基本如图 2 所示。即腐蚀过程明显分为三个阶

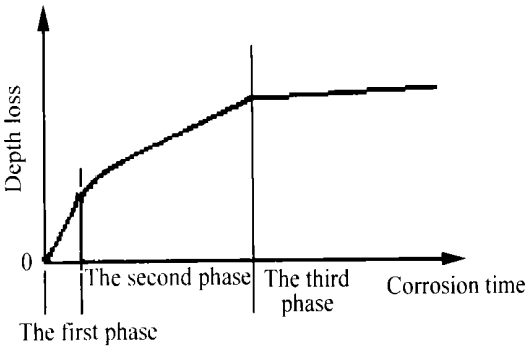


图 1 碳钢、低合金钢大气腐蚀示意图

Fig. 1 Schematic map of carbon and low alloy steel atmosphere corrosion

段：① 第一阶段，0~1 年，腐蚀速率比较快；② 第二阶段，1~8 年，腐蚀速率渐缓。但是，该阶段对不同材料的钢来说，曲率有正有负，并不绝对；③ 第三阶段，8 年以后一直到 16 年，腐蚀速率渐趋平缓。这和上文中关于锈层生长历程的预测比较接近。

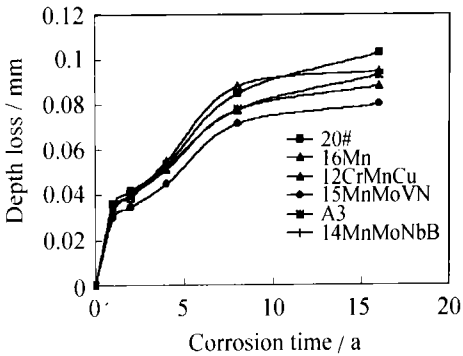


图 2 碳钢、低合金钢在北京地区暴露 16 年腐蚀数据

Fig. 2 Corrosion data of carbon and low alloy steel exposure in Beijing for 16 years

对图 2 中的数据用幂函数拟合的结果并不理想。对整体数据尝试用其它函数包括抛物线拟合的效果也不理想。这说明碳钢表面锈层的生长规律并不能用一种函数来描述。根据碳钢大气腐蚀的数学模型可知，当表面锈层厚度不断变化时，碳钢的大气腐蚀规律也在变化，联系到图 2 中的腐蚀三阶段，可以考虑对腐蚀的不同阶段采用不同的腐蚀规律进行拟合。这将大大提高数据拟合的精度。

第一阶段因为数据比较少，只有两个点，所以用此数据验证比较困难。但在文献[4]中，有碳钢在青岛海洋大气中腐蚀 0, 0.5 和 1 年的数据。从图3中可以看出腐蚀深度和腐蚀时间在 0~1 年

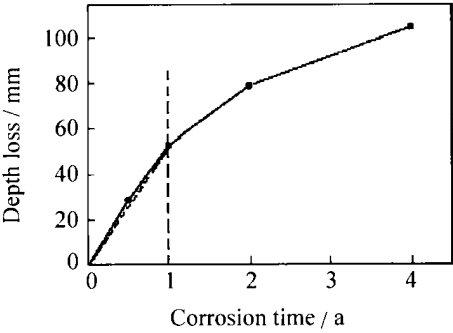


图 3 耐候刚和低碳钢腐蚀深度和暴露时间之间的关系

Fig. 3 Thickness loss of weathering steel and mild steel vs. exposure time

的关系近似线性。这说明第一阶段的腐蚀速度基本为常数。

实际上, 第一阶段因为是碳钢、低合金钢表面覆盖层很薄的一个阶段, 所以腐蚀时间应该会比较短的。这一阶段可能只有几天或几十天, 但是就目前所取得的真实环境下的腐蚀数据而言, 基本没有对碳钢、低合金钢的初期腐蚀进行实时监控, 所以, 这个第一阶段暂时用一年代替。

对第二阶段来说, 一般常用幂函数模型来描述腐蚀深度随时间变化的规律^[10]。

$$H=KT^n \tag{7}$$

其中 H 是金属腐蚀深度; k, n 是系数; T 是暴露时间。但对本文所建立数学模型而言, 该阶段应该用抛物线规律描述。下面就利用数据比较幂函数规律和抛物线规律的优劣。

图 4 是利用 15MnMoVN 1~8 年的暴露时间和腐蚀深度平方值的拟合曲线, 可见, 它们之间较好的符合线性关系, 其相关系数为 0.9988。但

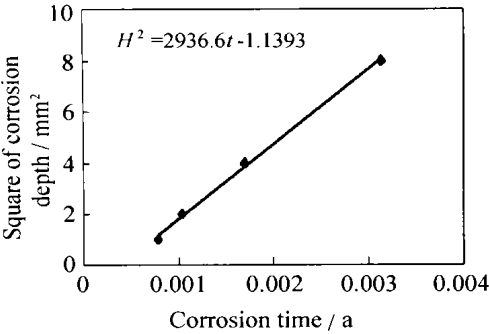


图 4 15MnMoVN 暴露 1~8 年的腐蚀时间和腐蚀深度的平方之间的关系

Fig. 4 The relationship of exposure time and square of corrosion deep of 15MnMoVN exposure for 1~8 years

是, 这个方程用起来不是很方便, 因为方程中用到的是腐蚀深度的平方。而且, 对碳钢、低合金钢大气环境中的大多数的腐蚀过程来说, 腐蚀深度和腐蚀时间并不总是服从抛物线规律。从广义上来说, 服从的是类似于 (6) 式的一个通式。所以, 为了实用和简单起见, 一般用 (8) 式来进行拟合:

$$H=kt^2+C \tag{8}$$

从图 5 可以看出, 第二阶段四个点之间的拟合关系中, 用抛物线拟合的相关系数为 0.9999, 而幂函数的相关系数则为 0.9709。可见, 用 (8) 式拟合的精度甚至还高于用 (6) 式拟合的精度。从图 5 中还可以看出, 用幂函数拟合的腐蚀深度在腐蚀的前 6 年多, 都比实际腐蚀深度值偏大, 而在随后的一年多则比实际腐蚀深度偏小, 而用抛物线规律的拟合值则很好的符合实际腐蚀深度值。仅从拟合精度上来看, 抛物线规律比幂函数规律好一些。但是, 因为这种情况下的数据点比较少, 而且各数据点之间间隔比较大, 所以, 还不能只从相关系数这一个指标来说明抛物线规律比幂函数规律更符合真实情况下的腐蚀规律。

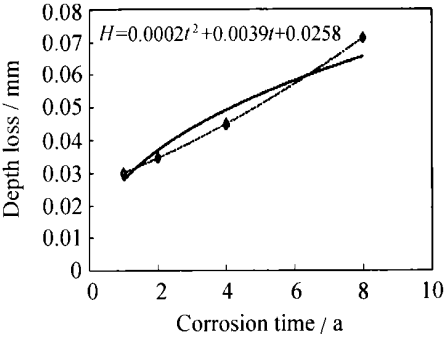


图 5 15MnMoVN 暴露 1~8 年腐蚀深度和暴露时间之间的关系

Fig. 5 The relationship of exposure time and corrosion deep of 15MnMoVN exposure for 1~8 years

图 6 是多种碳钢和低合金钢腐蚀第二阶段 (1~8 年) 抛物线拟合结果, 拟合相关系数都在 0.99 以上, 这说明用抛物线描述碳钢、低合金钢大气腐蚀的第二阶段应该还是比较接近实际情况的。

为了更充分的说明抛物线规律的优越性, 下面用碳钢暴露于工业大气中的数据验证第二阶段的抛物线规律, 数据点之间间隔比较小, 数据比较密集。

拟合结果见图 7, 抛物线拟合相关系数为 0.9963, 图 7 中虚线表示的曲线是抛物线, 实线表示的曲线是用做对比的幂函数拟合曲线, 相关系

数为0.9916, 同样, 幂函数拟合的结果在开始的阶段使得预测数据比实际数据偏大, 而随后的阶段则偏小, 而抛物线拟合的结果和实际数据很接近, 因此, 抛物线拟合的结果精度比幂函数的高。这就证明抛物线规律在碳钢腐蚀年数较少(少于8年)时的腐蚀规律预测中是可用的。

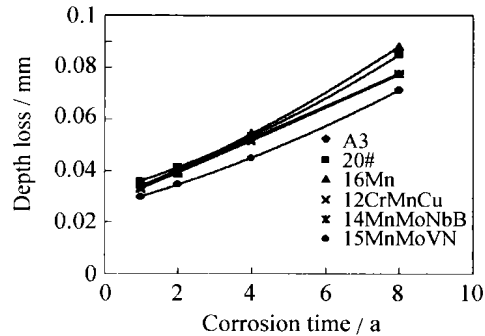


图 6 碳钢、低合金钢在北京地区暴露 8 年的腐蚀数据抛物线拟合规律

Fig. 6 The parabola regression of corrosion data of carbon steel and low alloy steel exposure in Beijing for 8 years

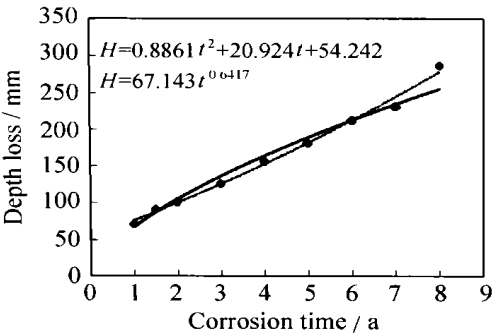


图 7 碳钢在工业大气中暴露 8 年的腐蚀数据抛物线拟合规律

Fig. 7 The parabola regression of corrosion data of carbon steel exposure in industrial atmosphere for 8 years

腐蚀第三阶段, 因为只有 16 年的数据, 所以很难验证线性规律是否适合。但是, 从总体趋势上看来, 用线性规律基本还是可行的。上述方法可以推广到所有在大气中或海水中发生均匀腐蚀的材料, 如碳钢、低合金钢, 因为大部分碳钢和低合金钢在大气(包括工业大气、乡村大气和海洋大气)和海水(包括全浸区、潮差区和飞溅区)中基本上都是发生均匀腐蚀, 所以它们在大气和海水中的腐蚀规律都可以用这种方法来推导^[11]。但是, 碳钢、低合金钢海水腐蚀规律和大气腐蚀规律相比, 还是有区别。虽然碳钢、低合金钢的海水腐蚀

也可以分阶段进行, 但是其每一阶段的腐蚀规律并不能照搬碳钢、低合金钢大气腐蚀规律。比如图 8 为部分碳钢、低合金钢在青岛海域全浸区腐蚀 16 年的情况, 从图 8 中可以看出碳钢、低合金钢的海水腐蚀也可以类比大气腐蚀分为三个阶段, 但是, 其第三阶段的腐蚀速度要比第二阶段的腐蚀速度大。这和大气中的腐蚀情况有所不同, 碳钢、低合金钢在大气中的腐蚀在第三阶段是比第二阶段减小的。这种差异可能是由于海水腐蚀的复杂性造成的, 在海水中, 因为氯离子含量多, 而且腐蚀还受到海生物, 海水溶氧量等因素的影响, 所以碳钢、低合金钢在海水中第三阶段的腐蚀出现上述情况, 从图 8 中观察, 我们也可以认为海水腐蚀第三阶段的腐蚀速度为常数, 只是第三阶段的腐蚀速度要比第二阶段大。

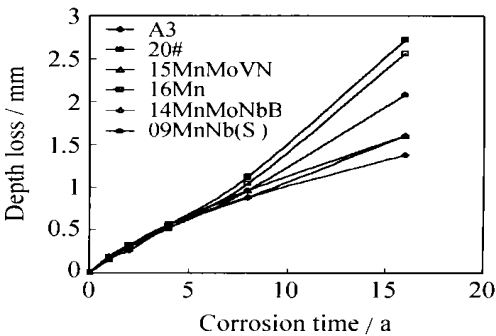


图 8 部分碳钢和低合金钢在青岛海域全浸区腐蚀 16 年数据

Fig. 8 Corrosion data of some carbon steel and low alloy steel exposure in Qingdao seawater full-immersion for 16 years

对 8 种碳钢、低合金钢在青岛海水站全浸区 1~8 年腐蚀数据用抛物线规律拟合的结果见图 9, 相关系数全都在 0.99 以上。这说明这种分阶

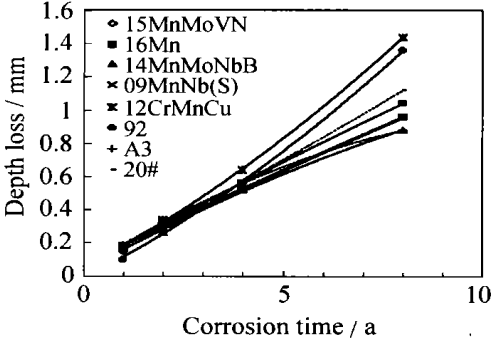


图 9 8 种碳钢和低合金钢在青岛海域全浸区腐蚀数据的抛物线拟合

Fig. 9 The parabola regression of 8 kinds of carbon steel and low alloy steel in Qingdao seawater full-immersion section

段的方法对海水腐蚀来说也可以使用。对海水腐蚀来说,同样也存在第三阶段数据较少的问题,在第三阶段的腐蚀中暂且用线性规律代替,但是碳钢、低合金钢海水腐蚀规律由于其复杂性需要进一步探讨。

3 结 论

(1)通过对碳钢和低合金钢在大气腐蚀中锈层生长历程的研究,给出了它们在大气中锈层生长的数学模型。

(2)对碳钢、低合金钢自然环境腐蚀 16 年的数据进行分析,根据已建立的碳钢、低合金钢锈层生长数学模型,提出了分阶段探讨腐蚀规律的复合模型。并重点在第二阶段使用了数学模型中的抛物线模型进行拟合,结果表明比幂函数规律拟合精度高。

(3)碳钢、低合金钢在大气和海水中的腐蚀过程基本上都可以分三个阶段进行讨论。第一阶段 1 年以下用线性规律拟合,第二阶段 8 年以下用抛物线规律拟合,证明比幂函数规律拟合精度高。第三阶段 8 年以上,也用线性规律预测。

参考文献:

[1] 戴明安, 张朝玉, 黄桂桥, 等. 钢在海水全浸、潮差区的腐蚀数据分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7 (3): 249-252
[2] 韩逢庆, 李红梅, 纪钢. 常用材料腐蚀数据的三种预

测方法对比研究[J]. 表面技术, 2001, 30(5): 6063
[3] OH Sei J, COOK D G, TOWNSENTS H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments[J]. Corrosion Science 1999, 41: 1687—1702
[4] ZHANG Q C, WU J S, WANG J J, etc. Corrosion behavior of Weathering Steel in Marine Atmosphere[J]. Materials Chemistry and Physics 2002, 77: 603—608.
[5] WANG J H, WEI F L, CHANG Y S, et al. The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO₂ polluted atmospheres[J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 47: 1—8.
[6] MARCO J F, GRACIA M, GANCEDO J R, et al. Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 753—771.
[7] 日·克舍. 金属腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
[8] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.
[9] Gérard B, MARCHAND J. Influence of cracking on the diffusion properties of cement-based materials Part I: Influence of continuous cracks on the steady-state regime [M]. Cement and Concrete Research, 2000: 37—43.
[10] POURBAIX M. Corrosion, 1989. 45(1): 71
[11] MELCHERS R E. Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 923—940.

Rrsearch on mathematical model of carbon steel and low alloy steel in atmosphere

WANG Jing-ru, ZHANG Zheng, ZHONG Qun-peng

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract Research on long-term corrosion mechanism of carbon steel and low alloy steel with the fick diffusion law, the mathematical model of atmospheric corrosion of carbon steel and low alloy steel is presented. The model is proved by using corrosion data of carbon steel and low alloy steel exposed 1, 2, 4, 8 and 16 years in natural environment, and putting forward the complex model of three stages of corrosion of carbon steel and low alloy steel, and forecasting the corrosion law of three stages respectively. The first stage exhibits the linear function; the second stage exhibits the parabola function, the result of regression indicates that parabola function is more accurate than power function; the third stage exhibits the linear function as well.

Key words corrosion; carbon steel; low alloy steel; parabola function; linear function; mathematical model