

耐候钢和碳钢大气腐蚀规律分析

张晓云, 蔡健平, 马颐军, 赖俊滨, 刘明辉

北京航空材料研究院, 北京 100095

摘要: 对北京、青岛、江津、武汉地区的耐候钢与碳钢 8 年和 16 年的大气腐蚀数据进行方差分析, 研究发现两类材料在北京地区的大气腐蚀数据无显著差异; 在青岛、江津、武汉 3 个地区, 虽然 4 年时耐候钢腐蚀速率明显低于碳钢, 但 8 年和 16 年耐候钢与碳钢之间的腐蚀速率已无明显差异。

关键词: 大气腐蚀; 耐候钢; 碳钢

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2004)05-0389-03

ANALYSIS ON ATMOSPHERIC CORROSION OF WEATHERING AND CARBON STEELS

ZHANG Xiao-yun, CAI Jian-ping, MA Yi-jun, LAI Jin-bin, LIU Min-hui

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

ABSTRACT: Variance analysis on atmospheric corrosion data of weathering and carbon steels exposed in Beijing, Qingdao, Jiangjin and Wuhan for 8 and 16 years respectively was conducted. It was found that there was no difference between weathering steels and carbon steels exposed in Beijing. After exposure test in Qingdao, Jiangjin and Wuhan for 4 years, the corrosion rate of weathering steels was obviously lower than that of carbon steels. However, there was no marked difference between weathering and carbon steels exposed for 8 years and 16 years.

KEY WORDS: atmospheric corrosion; weathering steels; carbon steels

自“七五”以来开展的材料在我国自然环境中腐蚀数据的积累及规律研究已圆满结束, 取得了黑色金属在我国 10 个大气环境试验站自然暴露 16 年的腐蚀数据。“七五”期间我院李牧峥等^[1]在总结耐候钢与碳钢 4 年的大气腐蚀规律时发现, 在华北、西北、东北等比较干燥的地区, 耐候钢并不比碳钢优越, 而在青岛、江津、武汉地区耐候钢腐蚀率显著低于碳钢。为了验证与比较, 我们对这 4 个地区 4 种耐候钢与 3 种碳钢 8 年和 16 年的实测数据(平均腐蚀速率)分别作为两个总体进行单因素方差分析, 以得出确切的结论。

1 实验方法与环境特征

试验材料及化学成分见表 1。试样的制作及试验规程按 ISO DIS8565 进行, 试样尺寸 50 mm×10 mm×3~5 mm。试验前表面磨光, 清洗并吹干, 置于干燥器中 24 h 后称重。试验后在加有缓蚀剂的溶液中去腐蚀产物, 用自来水清洗, 乙醇浸洗干燥后称重(精度为±1 mg)。按下式计算腐蚀率:

$$R = 10 \times \Delta W / ATD$$

其中: R —腐蚀率(mm/a), ΔW —腐蚀失重(g), A —试样表面积(cm^2), T —试验持续时间(a), D —金属密度(g/cm^3)。

于 1982 年开始在北京、青岛、武汉、江津 4 个试验站进行自然环境暴露试验。4 个试验站的环境条件见: 北京, 东经 116°16′, 北纬 39°59′, 南温带亚润湿区半乡村大气; 青岛, 东经 120°25′, 北纬 36°03′, 南温带润湿区半工业海洋大气; 武汉, 东经 114°04′, 北纬 30°38′, 北亚热带湿润区城市大气; 江津, 东经 106°17′, 北纬 29°19′, 中亚热带湿润区半乡村大气。

2 结果与讨论

文献[1]已报道了 4 种耐候钢(09CuPCrNi, 12CrMnCu, 09MnNb, 09CuPTiRe)和 3 种碳钢(A3、20、3C)4 年的腐蚀速率差异分析。图 1 和图 2 分别是耐候钢和碳钢在上述地区 8 年和 16 年的平均腐蚀率图。

从图 1 和图 2 可以看出, 8 年后 4 个地区耐候钢和碳钢之间的腐蚀率差异已不如 4 年时直观。因此, 对 4 个地区耐候钢和碳钢的腐蚀率进行方差分析, 确定误差的类型和来源, 得到直观上不可能得到的信息, 可以得出确切的结论。

表 2 和表 3 分别是这几个地区 8 年和 16 年大气腐蚀率数据的方差分析结果。由分析结果看见, 置信度为 95% 的情况下在北京、武汉、青岛、江津 4 个地区, 耐候钢与碳钢之间

收稿日期: 2003-06-14 初稿: 2003-07-27 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59899141), 国家重点规划发展项目(G1999065004)

作者简介: 张晓云, (1967—), 女, 硕士, 高级工程师。主要从事材料腐蚀与防护研究及环境试验。

Tel: 010-62268028 E-mail: xiaoyunzhang@biam.ac.cn Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 1 Chemical composition of weathering and carbon steels

| materials | C | S | P | Mn | Si | Cr | Ni | Cu | Nb | Ti | Rt |
|-----------|------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| A3 | 0.20 | 0.009 | 0.015 | 0.6 | 0.3 | | | | | | |
| 20 | 0.25 | 0.027 | 0.013 | 0.5 | 0.3 | 0.4 | | | | | |
| 3C | 0.14 | 0.027 | 0.035 | 0.9 | 0.4 | | | 0.08 | | | |
| 09CuPCrNi | 0.08 | 0.023 | 0.07 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.3 | 0.41 | | | |
| 12CrMnCu | 0.13 | 0.022 | 0.011 | 0.8 | 0.3 | 0.6 | | 0.20 | | | |
| 09MnNb | 0.10 | 0.024 | 0.027 | 1.2 | 0.2 | | | | 0.03 | | |
| 09CuPTiRe | 0.08 | 0.019 | 0.089 | 0.4 | 0.3 | | | 0.29 | | 0.01 | 0.01 |

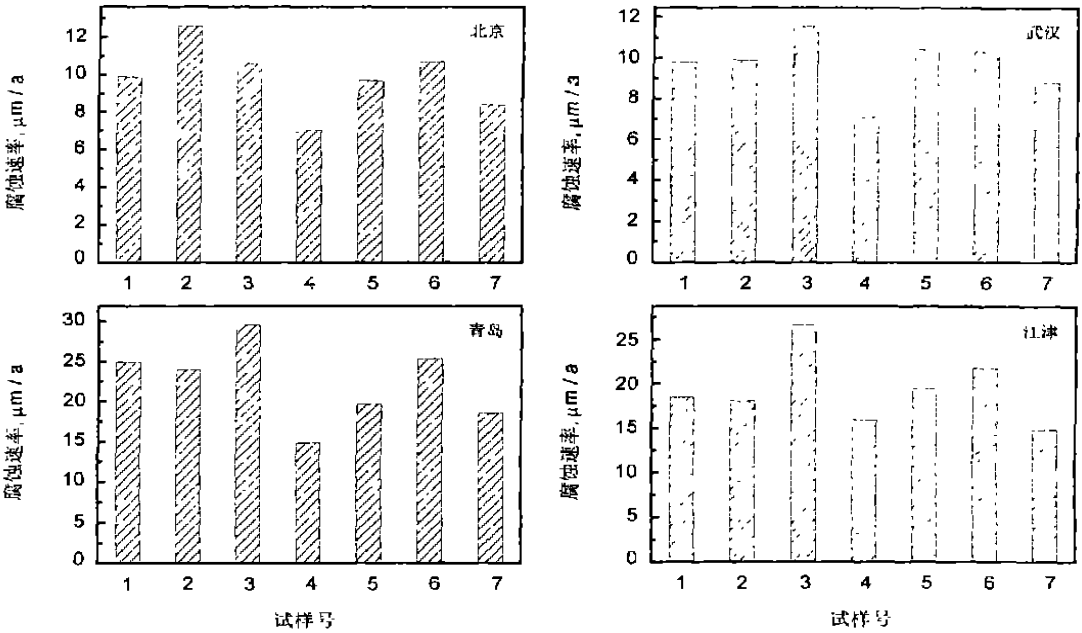


Fig. 1 Average corrosion rates of weathering and carbon steels exposed for 8 years in Beijing, Qingdao, Jiangjin and Wuhan (1—A3; 2—3C; 3—20[#]; 4—09CuPCrNi; 5—12CrMnCu; 6—09MnNb(S); 7—09CuPTiRe)

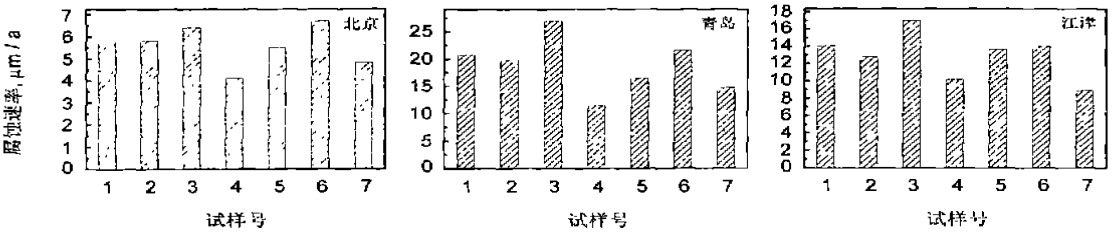


Fig. 2 Average corrosion rates of weathering and carbon steels exposed for 16 years in Beijing, Qingdao, Jiangjin and Wuhan (1—A3; 2—3C; 3—20[#]; 4—09CuPCrNi; 5—12CrMnCu; 6—09MnNb(S); 7—09CuPTiRe)

的腐蚀速率无显著差异. 这与 4 年时的分析结果不同, 说明在大气环境比较严重的地区耐候钢的优越性显示在头几年, 随着腐蚀时间的延长, 由于生成的腐蚀产物具有一定的保护性, 耐候钢与碳钢之间的腐蚀速率无显著差异.

在大气中引起钢腐蚀主要是溶解于水中的 Cl^- 和 SO_2 . 由于 Cl^- 对钢的侵蚀性非常强, 容易引起金属表面氧化膜的

破裂使其成为阳极区域而腐蚀, 腐蚀的速度取决于新鲜 Cl^- 的供应, 即从电解液中到达金属/锈层界面的 Cl^- 的量和 Cl^- 的扩散速度, 并且随着锈层的增厚而减慢. 大气中的 SO_2 和 O_2 吸附于金属表面的薄液膜并电离产生 SO_4^{2-} , 在金属表面氧化膜的破裂的阳极区域与 Cl^- 竞争金属离子反应生成 FeSO_4 , FeSO_4 在水和氧存在时水解产生氢氧化物, 腐蚀过程为

Table 2 Variance analysis on atmospheric corrosion data of weathering and carbon steels exposed for 8 years

| | ss | df | ms | F | $F_{0.05}(1, 5)$ | prob> F | |
|----------|--------|-----------------------|----|-----------------------|------------------|---------|--------|
| Beijing | groups | 7.44×10^{-6} | 1 | 7.44×10^{-6} | 3.19 | 6.61 | 0.1341 |
| | error | 1.17×10^{-5} | 5 | 2.33×10^{-6} | | | |
| | total | 1.91×10^{-5} | 6 | | | | |
| Wuhan | groups | 2.68×10^{-6} | 1 | 2.68×10^{-6} | 1.48 | 6.61 | 0.2776 |
| | error | 9.03×10^{-6} | 5 | 1.80×10^{-6} | | | |
| | total | 1.17×10^{-5} | 6 | | | | |
| Qingdao | groups | 7.00×10^{-5} | 1 | 7.35×10^{-5} | 4.93 | 6.61 | 0.077 |
| | error | 7.00×10^{-5} | 5 | 1.49×10^{-5} | | | |
| | total | 1.50×10^{-4} | 6 | | | | |
| Jiangjin | groups | 1.59×10^{-5} | 1 | 1.03 | 6.61 | 0.3567 | |
| | error | 7.70×10^{-5} | 5 | 1.54×10^{-5} | | | |
| | total | 9.33×10^{-5} | 6 | | | | |

Table 3 Variance analysis on atmospheric corrosion data of weathering and carbon steels exposed for 16 years

| | ss | df | ms | F | $F_{0.05}(1, 5)$ | prob> F | |
|----------|--------|-----------------------|----|-----------------------|------------------|---------|--------|
| Beijing | groups | 9.01×10^{-7} | 1 | 9.01×10^{-7} | 1.15 | 6.61 | 0.3333 |
| | error | 3.93×10^{-6} | 5 | 7.86×10^{-6} | | | |
| | total | 4.34×10^{-6} | 6 | | | | |
| Qingdao | groups | 7.00×10^{-5} | 1 | 7.20×10^{-5} | 4.24 | 6.61 | 0.0944 |
| | error | 8.00×10^{-5} | 5 | 1.70×10^{-5} | | | |
| | total | 1.60×10^{-4} | 6 | | | | |
| Jiangjin | groups | 1.48×10^{-5} | 1 | 1.47×10^{-5} | 2.58 | 6.61 | 0.1694 |
| | error | 2.85×10^{-5} | 5 | 5.72×10^{-5} | | | |
| | total | 4.34×10^{-5} | 6 | | | | |

一个自催化的过程^[2]。因此, 钢的大气腐蚀速度实际上受溶解于水中的 Cl^- 的控制。根据文献^[3, 4, 5] 介绍碳钢的锈层组织结构一般分为内外两层, 外层是疏松容易剥落的附着层, 内层附着性较好, 结构致密, 能起到一定的保护作用。耐候钢相对于碳钢具有较好的耐候性是由于在大气腐蚀的条件下, 其表面的疏松外腐蚀产物层和基体之间能够形成一层致密连续的含有 Cu、Cr、P 等合金元素以 $\alpha\text{-FeOOH}$ 为主的非晶产物层。在北京地区, 由于比较干燥, 大气的腐蚀性比较弱, 因而无论是在腐蚀早期还是长期暴露碳钢与耐候钢并无显著差异; 在青岛、武汉、江津 3 个比较湿润且大气腐蚀性较强的试验站, 由于耐候钢具有致密连续的内锈层能够阻挡 Cl^- 的扩散, 因而腐蚀早期耐候钢的耐蚀性优于碳钢, 但随着腐蚀的发展, 锈层增厚, 无论是在碳钢还是耐候钢, 引起腐蚀的 Cl^- 的扩散均受到锈层的阻挡, 腐蚀速度减缓, 耐候钢与碳钢之间的差异逐渐消失, 暴露时间越长, 锈层越厚, Cl^- 的扩散所受的阻挡作用越大, 耐候钢与碳钢之间的差异越小。

3 结论

北京、武汉、青岛、江津 4 个地区 8 年和 16 年大气腐蚀

率数据的方差分析结果表明在大气环境腐蚀性比较严重的地区耐候钢的优越性显示在头几年, 随着腐蚀时间的延长, 耐候钢与碳钢的腐蚀速率无明显差异。

致谢: 本项工作是在自然科学基金委的领导下由北京北京航空材料研究院、武汉材料保护研究所、钢铁研究总院青岛海洋研究所、兵器工业 59 研究所的同志共同完成的, 在此向所有参加过此项工作的同志表示感谢。

参考文献:

[1] 李牧铮, 张军. 耐候钢与碳钢大气腐蚀规律的分析研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(3): 174.
[2] M Alam, J S Arlow, H Saricimen. Initial stage of atmospheric corrosion of steel in the Arabian Gulf Corrosion Science[J], 1991, 32 (4): 417.
[3] 刘丽宏, 齐慧彦, 卢燕平, 等. 耐候钢的腐蚀及表面稳定化处理技术[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(12): 515.
[4] 杨晓芳, 郑文龙. 暴露 2 年的碳钢与耐候钢表面锈层分析[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(3): 97.
[5] 王建军, 郭小丹, 郑文龙. 海洋大气暴露 3 年的碳钢与耐候钢表面锈层分析[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(7): 288.