碳钢、低合金钢 16 年大气暴露腐蚀研究

梁彩凤 侯文泰

(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 青岛 266071)

摘要: 获得了 17 种钢在我国 7 个试验点的 16 年大气暴露腐蚀试验数据, 试验点的环境包括了亚热带、温带、工业性、海洋性, 干燥环境及湿热环境等各种典型环境. 钢的大气腐蚀的发展遵循幂函数规律: $D=At^n$; 其中 D 为腐蚀深度(mm), t 为暴露时间(年), A、n 为常数. 短期暴露所显示的大气腐蚀规律与长期暴露所显示的不同, 可靠的大气腐蚀参数只能来自长期暴露. 对碳钢和低合金钢, 危害最大的污染是 SO_2 及氯离子. SO_2 在开始一、二年危害作用很突出,但在以后作用明显下降. 对非耐候钢, 湿热条件对长期腐蚀的影响非常大, 如果加上污染, 会造成特别高的腐蚀.

关键词: 大气腐蚀 钢 环境因素

中图分类号: TG172.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537(2005)01-0001-06

1 前言

钢的大气腐蚀是发生在我们身边的最普通的现象.最常见的如桥梁、铁道、汽车、机器设备的大气腐蚀.因而从本世纪初,钢的大气腐蚀便成为一个重要的研究对象. 美国 ASTM 在 1916 年开始了碳钢、低合金钢的大气腐蚀研究,并进行了大量的大气腐蚀数据积累,其中较系统、较全面的要推 Larrabee—Cobum^[1]所作的在美国三个试验点 15.5 年 270 种钢的暴露试验.近年来比较系统的暴露研究有,Kucera等^[2]在瑞典及捷克 8 年的暴露试验,Shastry等^{3]} 在美国 3 个点 4 种钢 16 年的暴露试验.

通过一个世纪的研究,在钢的大气腐蚀动力学、合金

元素影响和大气腐蚀因素等方面均取得了很大的进展.

我国环境腐蚀试验研究网站,自 1983 年对 17 种碳钢、低合金钢、低合金耐候钢进行 5 个周期 1、2、4、8、16 年大气暴露腐蚀数据积累及研究,到目前已全部完成.4 年和 8 年的阶段总结已经发表^{4~6},本文是 16 年暴露数据的总结.

2 试验方法

所有试样统一制备,于 1984 年 10 月 20 日在我国北京、青岛、武汉、江津、广州、琼海、万宁 7 个典型环境试验站同时投试. 试验的细节已在以前的文章中叙述^[4],这里只将试验钢的成分及各试验站的环境特点列于表 1~3.

Table 1 Chemical compositions of the tested steels (%)

steel	C	S	P	Мп	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	V	Ti	Al	RE	N	В
1	0.07	0. 023	0.090	0.4	0.5	0.4	0.6		0.38							
2	0.08	0.023	0.070	0.4	0.5	0.6	0.3		0.41							
3	0.11	0.019	0.080	0.4	0.3		0.4		0.27							
4	0.08	0.019	0.089	0.4	0.3				0.29			0.01		0.01		
5	0.10	0.002	0.010	0.3	0.6	0.8		0.1	0.25		0.05					
6	0.09	0.002	0.012	0.5	0.4	1.0		0.3	0.09				0.57			
7	0.15	0.010	0.022	1.5	0.3			0.6		0.04						0.004
8	0.19	0.004	0.026	1.5	0.4			0.5			0.15				0.01	
9	0.13	0.022	0.011	0.8	0.3	0.6			0.20							
10	0.14	0.018	0.022	1.4	0.4				0.05	0.03						
11	0.17	0.023	0.030	1.4	0.3				0.07							
12	0.20	0.009	0.015	0.6	0.3											
13	0.14	0.027	0.035	0.9	0.4				0.08							
14	0.25	0.027	0.013	0.5	0.3	0.4										
15	0.10	0.024	0.027	1.2	0.2					0.03						
16	0.16	0.025	0.009	1.4	0.4											
17	0.08	0.025	0.008	0.4	0.1								0.05			

定稿日期: 2004-02-18

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(50499331)

作者简介: 梁彩凤, 1963 年生, 高级工程师, 研究方向为材料的大气腐蚀

Table 2 Meteorological data of the atmosphere at exposure sites

site	temp. average	humidity average	time of wetness	precipita— tion	sun shine	cli mate	distance to sea
	/ ℃	/ %	$/ \mathrm{h} \mathrm{^{\circ}} \mathrm{a}^{-1}$	$/\mathrm{mm}^{\circ}\mathrm{a}^{-1}$	$/h^{\circ}a^{-1}$		/ m
Be i ji ng	12. 0	57	2358	552	2150	Dry	
Qingdao	12. 5	71	4049	643	2078		34
Wuhan	16. 9	77	4871	1234	1641		
Jiangjin	18. 4	81	5304	939	1312		
Guangzhou	22. 4	78	5048	1494	1636		
Qionghai	24. 5	86	6314	1881	2116	Hum. hot	
Wanning	24. 6	86	6736	1563	2043	Hum. hot	350

Table 3 Corrosive factors of the atmosphere at exposure sites

	Cl ⁻ deposition/ mg°100cm ⁻² °d ⁻¹	$\begin{array}{c} \rm SO_2\\ \rm deposition/\\ \rm mg^{\circ}100cm^{-2}^{\circ}d^{-1} \end{array}$	NO ₂ content/ mg°m ⁻³	H ₂ S content/ mg°m ⁻³	рН	rain C1 ⁻ / mg°m ⁻³	$SO_4^{2-}/$ $mg^{\circ}m^{-3}$	pollution character
Beijing	0. 049	0. 442	0.022	0.000	5.5			
Qingdao	0. 250	0.704	0.038	0.013	6. 1	11044	81654	m arine
Wuhan	0. 011	0. 272	0.089	0.004	6.5	917	11390	
Jiangjin	0.006	0.667	0.007	0.004	4. 4	1994	31642	acid rain
Guangz hou	0. 024	0. 107	0.035	0.007	5.8	353	13702	
Qionghai	0. 199	0. 150	0.008	0. 029	6. 9	1873	9625	
Wanning	0. 387	0.060	0.005	0.000	5. 0	11229	3552	m arine

3 结果及讨论

3.1 大气腐蚀失重规律

裸露钢的大气腐蚀速度是较大的,在 7 个大气试验站,暴露几天后即布满黄锈,随着时间锈蚀不断发展.对 16 年 5 个周期的失重数据回归分析结果再次证明,钢的大气腐蚀的发展遵循幂函数规律: $D = At^n$;其中 D 为腐蚀深度(mm), t 为暴露时间(年), A 、n 为常数.

图1、图2分别给出几个典型钢种在我国低腐蚀性地区和高腐蚀性区域16年腐蚀发展情况.图3、图4分别给出碳钢和耐候钢在我国不同典型地区的16年腐蚀发展情况.其中曲线是用幂函数对16年暴露数据拟合的结果,实际腐蚀深度用符号标出.可以看出,试验点与拟合曲线符合得很好.

表 4、表 5 列出 17 种试验钢在北京、青岛、武汉、江津、广州、琼海、万宁 7 个试验站的幂函数参数 A、n 值.其中有几个数据是 8 年暴露试验的结果,因为这些钢种的 16 年暴露试样已经多处烂透或丢失,无法得到正确失重. A 值相当于第一年的腐蚀率,其数值在 0.02 mm ~ 0.10 mm 的范围内变化. 从表 4 可知, A 值主要与环境有关,随污染程度而增

加.A 值与钢种也有关,随合金含量增加而降低,但差别不大. n 值表征腐蚀的发展趋势. 从表 5 可知,n 值随钢种和环境变化极大, n 值最低可以到 0.3,最高可达 1.89. 在一般环境中 n 值为 0.4~0.5,说明一般大气腐蚀是一个收敛过程.

原来从8年腐蚀结果预计,曝露4年所获得的 腐蚀幂函数参数可以反映该钢种在该环境下的腐蚀 性能及该环境的大气腐蚀严酷程度4.现在,我们 对碳钢、耐候钢用曝露 4 年所获得的腐蚀幂函数参 数做曲线分别列于图 5、图 6, 同时将 8 年和 16 年的 实际腐蚀深度用符号在图上标出. 从图中可知,图 6 中的曲线和实际腐蚀深度试验点符合较好,说明上 述预计对耐候钢可以应用. 但对碳钢(图 5), 仅对北 京和广州, 曲线和实际腐蚀深度试验点符合较好, 而 对万宁、琼海、江津和青岛, 曲线值大大低于实际腐 蚀深度. 这说明, 在腐蚀性低的环境中, 对于碳钢和 耐候钢,用曝露 4 年所获得的腐蚀幂函数参数可以 反映该钢种在该环境下的腐蚀性能, 而在腐蚀性强 的环境中,只对耐候钢可以用曝露4年所获得的腐 蚀幂函数参数反映该钢种在该环境下的腐蚀性能. 对碳钢, 曝露 4 年所获得的腐蚀幂函数参数不能完 全反映该钢种在该环境下的腐蚀性能.

Table 4 Coefficient A from 16-year exposure data

	ВЈ	QD	WH	JJ	GZ	QH	WN
A3	0. 030	0. 057	0. 049	0. 074	0.056	0. 022	0. 032 #
3C	0.030	0.055	0.045	0.062	0.053	0. 023	0. 026 #
20	0.033	0.065	0.049	0.086	0.054	0. 026	0.035
08Al	0. 035	0. 109	_	0. 133	0.068	0. 028 #	0. 055 #
16M n	0. 032	0.055	0.051	0.083	0.059	0. 023	0. 034 #
16M nQ	0.029	0.051	0.048	0.061	0.046	0. 022	0.025
D36	0.030	0.051	0.044	0.062	0.053	0. 021	0.022
15M nM oV N	0.028	0.045	0.039	_	0.045	0.019	0.021
14M nM oNbB	0.032	0.047	0. 046 #	0.066	0.048	0. 021	0.021
09MnNb(s)	0. 029	0.057	0. 043 #	0.069	0.052	0. 022	0. 027 #
09CuPTiRE	0. 027	0.050	0. 036#	0.054	0.041	0.019	0. 026 #
10CrM oAl	0.031	0.047	0. 044 #	0.059	0.048	0.019	0.023
10CrCuSiV	0. 027	0.048	0. 039#	0.053	0.044	0.020	0.021
12CuMnCu	0.032	0.050	0. 045 #	0.065	0.055	0.023	0.033
09CuPC rN i	0.027	0.047	_	0.056	0.042	0.021	0.025
09CuPC rN iA	0.022	0.049	0. 033 #	0.054	0.044	0.020	0.033
06CuPC rN iM o	0.032	0.047	0. 034 #	0.053	0.042	0.019	0.028

Remark 1; BJ— Beijing, QD— Qingdao, WH— Wuhan, JJ— Jiangjin, GZ—Guangzhou, QH— Qionghai, WN— Wanning Remark 2; # Data from 8— year exposure are used for specimen perforation or lost in the 16—year period.

Table 5 Coefficient *n* from 16-year exposure data

	ВЈ	QD	WH	JJ	GZ	QH	WN		
A3	0. 42	0. 61	0. 24	0.41	0.41	1. 05	1. 40 #		
3C	0.45	0.61	0. 28	0.43	0.40	1.01	1.44 #		
20	0.41	0.65	0. 25	0.42	0.51	1. 10	1.48		
08Al	0.45	0.81	_	0.53	0.51	1. 57 #	1. 89 #		
16M n	0. 44	0.65	0. 28	0.44	0.49	1. 13	1.60 #		
16M nQ	0. 44	0.60	0. 21	0.43	0. 52	0. 93	1.44		
D36	0.42	0.61	0. 25	0.42	0.43	1.03	1.44		
15M nM oV N	0. 39	0.51	0. 25	_	0.48	0. 90	1.17		
14M nM oNbB	0. 39	0. 54	0. 29 #	0.43	0.56	0.85	1. 13		
09MnNb(s)	0.48	0.62	0. 38 #	0.42	0.50	1.07	1. 53 #		
09CuPTiRE	0. 39	0.53	0. 33 #	0.37	0.45	0.80	0. 76 #		
10CrM oA l	0. 26	0.39	0. 20 #	0.60	0. 52	0.77	0.91		
10CrCuSiV	0. 29	0.45	0. 22 #	0.49	0.42	0.70	0.90		
12CuM nCu	0.38	0.56	0. 27 #	0.45	0.45	0.89	0.78		
09CuPC rN i	0. 33	0.46	_	0.40	0.41	0.66	0.72		
09CuPC rN iA	0.40	0.51	0. 29 #	0.41	0.38	0.75	0.58		
06CuPC rN iM o	0. 25	0.44	0. 30 #	0.40	0.38	0.70	0.68		

Remarks; BJ—Beijing, QD—Qingdao, WH—Wuhan, JJ—Jiangjin, GZ—Guangzhou, QH—Qionghai, WN—Wanning

Remark2: # Data from 8-year exposure are used for specimen perforation or lost in the 16-year peoriod.

ISO-9223 中提到的可用碳钢 1 年大气腐蚀结果测定环境腐蚀性. 从以上结果看, 可靠的大气腐蚀参数只能来自长期暴露, 不仅用碳钢 1 年大气腐蚀结果测定环境腐蚀性是不恰当的, 用碳钢 4 年大气腐蚀结果也不能测定环境腐蚀性.

产生这一情况的实质是, A 值高的环境, n 值不一定高(青岛、江津); 另一方面, n 值高的环境, A 值可以很低(万宁).

3.2 影响大气腐蚀性的因素

大气腐蚀一般被分成乡村大气腐蚀、海洋大气

腐蚀和工业大气腐蚀. 乡村地区的大气比较纯净,海岸附近的大气中含有以 NaCl 为主的海盐粒子,工业地区的大气中则含有 SO_2 、 H_2S 、 NH_3 和 NO_2 等等. 一般认为,影响大气腐蚀性的主要环境因素有三个:第一个是温度在零度以上时湿度超过临界湿度(80%)的时间一润湿时间(t),第二个是 SO_2 的含量(p),第三个是盐粒子的含量(s).

从所得的结果看,影响钢的大气腐蚀的因素非常复杂,既有短期和长期作用的不同,又有对碳钢和低合金耐候钢影响的不同.

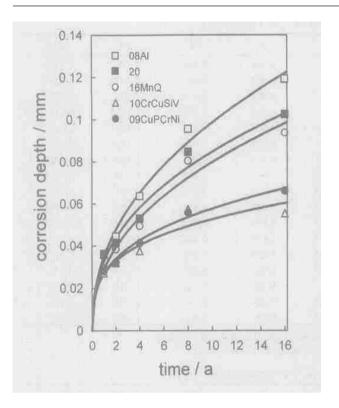


Fig. 1 Atmospheric corrosion of steels at Beijing

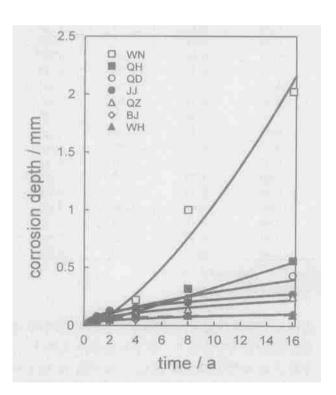


Fig. 3 Atmospheric corrosion of carbon steel at various sites

从表 4、表 5 可知, 对碳钢初期的腐蚀率, 大气的污染的确起着较大的影响. 在青岛和江津 A 值最高, 也就是说, 第一年腐蚀率最高, 分别显示了盐粒子和 SO_2 污染增强大气腐蚀性的效果. 为了对初期腐蚀的发展情况看的清楚, 图 7 给出碳钢暴露 4 年

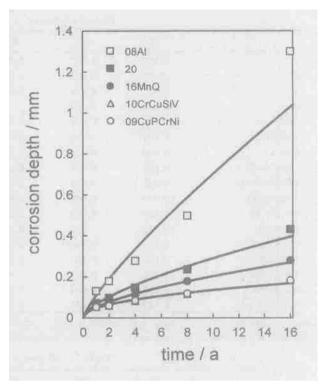


Fig. 2 Atmospheric corrosion of steels at Qingdao

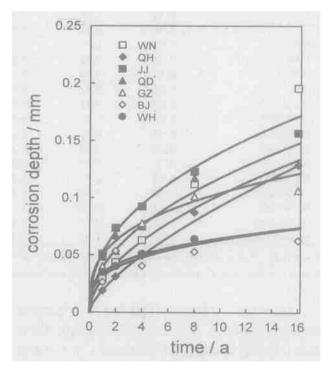


Fig. 4 Atmospheric corrosion of weathering steel at various sites

的腐蚀图.上述大气的污染的影响显示的更清楚.

而被认为是最主要因素的润湿时间,仅在将北京与武汉、广州相比时作用明显.这几个点的污染都比较轻,北京的年润湿时间只有 2558h,武汉、广州的润湿时间都超过 4000h,北京由于气候干燥、润湿

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

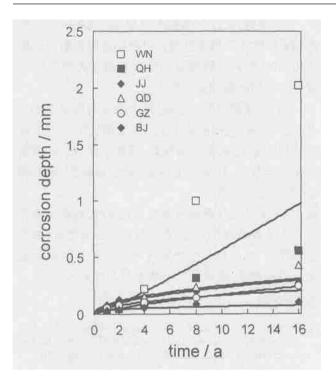
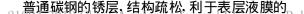


Fig. 5 Atmospheric corrosion of a mild steel (St. 14) after 16—year exposure at six different sites (the symbols indicate the actual data and the lines are the regression curves from 4-year exposure data)

时间低而具有比武汉和广州低得多的 A 值.但北京与琼海相比时,润湿时间的作用却似乎相反. 琼海的环境特点是平均温度为 24 °C,润湿时间 6241 h. 这样高的润湿时间不仅没有增加腐蚀性,反而降低了初始大气腐蚀率,其 A 值比北京还低,仅为0.02. 另一个润湿时间作用相反的例子是万宁和青岛的对比.万宁和青岛都有盐粒子污染,万宁的年润湿时间为 6020 h,青岛的年润湿时间为 4049 h,万宁的 A 值却低得多,仅为 0.03 mm/a 左右,而在青岛 A 值为 0.05 mm/a.

长期暴露后的情况又不一样,这可以用 n 值的变化来考察.在青岛和江津,虽然分别有海洋性和工业性污染, n 值并不很大. 江津的 n 值甚至与广州的 n 值相近. 这说明 SO_2 在初期的危害作用很突出,但在以后作用明显下降. 而在琼海 n 值很大,这就是说从长远看湿热的气候具有很高的腐蚀性,单纯工业性或海洋性的环境,腐蚀性并不是很高. 如果在湿热上再加海洋性污染,则产生极高的腐蚀性,这就是万宁的情况,碳钢的 n 值可以达到 1.89.

这种环境因子对 $A \times n$ 值影响不同, 甚至相反的现象, 可以从碳钢的锈层的特征以及环境因素通过锈层所起的作用来分析.



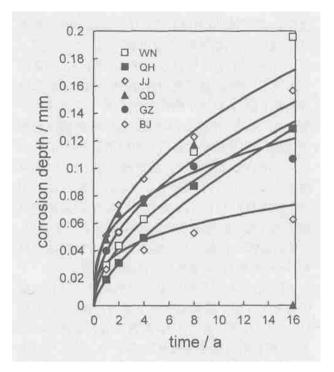


Fig. 6 Atmospheric corrosion of a weathering steel (St. 1) after 16—year exposure at six different sites (the symbols indicate the actual data, and the lines are the regression curves from 4-year exposure data)

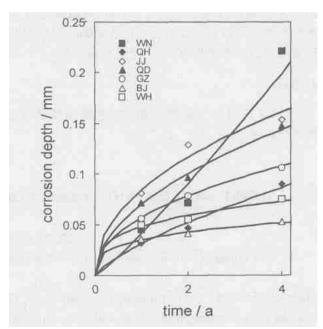


Fig. 7 Atmospheric corrosion of a mild steel (20 #) after 4—
year exposure at 7 different sites(the symbols indicate the
actual data, and the lines are the regression curves from 4
year exposure data)

保存, 利于形成电化学腐蚀中离子的转移. 在暴露的第一、二年时, 锈层很薄, 如果有丰富雨水, 其冲刷使薄锈层中的污染物不能积累, 使湿状态下的电解液膜导电

性和腐蚀性不高;如果再有高的日照时数,经常使液膜蒸发,锈层干燥,尽管润湿时间很高,则腐蚀不易进行.

而在暴露后期,锈层生长到一定厚度时,丰富的雨水冲不进锈层,日照受到屏蔽,高的润湿时间又使其不易干燥,既积累了污染物质又提供了腐蚀所必须的浸润状态,使腐蚀率急剧上升. 对普通碳钢来说, 这两个因素的长期作用与短期作用正好相反.

琼海和万宁的环境正好提供了这个条件. 琼海的年降雨量达 1790 mm, 年日照时数为 2072 h, 万宁的年降雨量为 1515 mm, 年日照时数为 2026 h. 高雨量和高日照时数两个条件同时存在起了很大作用, 使初始腐蚀率很低, 即 A 值很低; 而后期腐蚀率很高, 即 n 值很高, 大大超过了汀津及青岛.

因此,在大气暴露腐蚀的前期与中、后期,气象因素与大气污染因素影响作用是不一样的.在前期(1-2年)气象因素的高温、潮湿对钢的腐蚀影响不大,主要影响因素是大气污染;但在中、后期,气象因素的影响显得特别突出,在工业、海洋大气环境下,钢的腐蚀破坏反而比湿热、干净大气环境下低.如遇湿热气候又加上大气污染,则破坏特别严重.

对于耐候钢,环境的差异对腐蚀的影响不大, 16年后在腐蚀性最强的万宁、江津,腐蚀率比在腐蚀性最低的北京只高出三倍.上述污染因素和湿热因素对腐蚀的影响也有一些,但是程度很轻.

4 结论

(1)在长期大气暴露中,钢的大气腐蚀发展遵循 幂函数规律.

- (2)碳钢、低合金钢在不同腐蚀环境中,短期暴露所显示的大气腐蚀性规律与长期暴露所显示的是不相同的,用钢的短期腐蚀结果来测定大气腐蚀性或预测长期的腐蚀是不妥当的.
- (3)对碳钢和低合金钢,危害最大的污染是 SO_2 及氯离子. SO_2 在初期的危害作用很突出,但在以后作用明显下降. 对非耐候钢, 湿热条件对长期腐蚀的影响非常大, 如果加上污染, 会造成特别高 的腐蚀, 值得特别注意.

致谢:本文的腐蚀数据是由北京621所、钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所、武汉材料保护研究所、重庆 五九所、广州电器科学研究所的七个试验站联合长期工作的结果,成果属于全体参加工作的人员.

参考文献:

- Larrabee C P. Coburn S K. The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition [A]. Proc. 1st Int. Cong. Met. Corros. [C]. Butterworth, London, UK, 1962, 276
- [2] Kucera Knotkova D. Gullman J. Holler P. Corrosion of structural metals in atmospheres with different corrosivity at 8 years' exposure in Sweden and Czechoslovakia [A]. Proc. 10th Int. Cong. Met. Corros. [C]. Oxford and IDH, Madras, India, 1987; 167
- [3] Shastry, Friel J J, Townsend H E. Sixteen—year corrosion performance of weathering steels in marine, rural and industrial environments [A]. Degradation of Metals in the Atmosphere [C]. ASTM STP 965, West Conshohocken, PA, ASTM. 1988; 5
- [4] Hou W T, Yu J D, Liang C F. Atmospheric corrosion of carbon and low alloy steels J. J. Chin. Soc. Corros Prot., 1993, 13(4): 291 (侯文泰, 于敬敦, 梁彩凤. 碳钢及低合金钢的大气腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13(4): 291)
- [5] Liang C F, Hou W T. Atmospheric corrosion exposure study of steels J. Corros. Sci. Prot. Technol., 1995, 7(3); 182
 (梁彩凤, 侯文泰. 碳钢及低合金钢 8 年大气暴露腐蚀研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3); 182)
- [6] Hou W T, Liang C F. Eight—year atmospheric exposure of steels in China J. Corrosion, 1999, 55(1); 65

SIXTEEN-YEAR ATMOSPHERIC CORROSION EXPOSURE STUDY OF STEELS

LIANG Caifeng, HOU Wentai

(Qingdao Marine Corrosion Institute, Central Research Institute for Iron and Steel, Qingdao 266071)

Abstract: Sixteen—year atmospheric exposures of 17 steels at 7 sites were made. Power function $D = A t^n$ can describe the corrosion process quite well. The pattern of corrosion development in the early stage is different from that in the long—term exposure. It is not proper to determine corrosivity of an environment by means of one—year exposure result, a method stipulated by ISO—9226. It is also not correct to predict the long—term corrosion results by short—term exposure. The major damaging pollution factors are sulphur dioxide and chloride ion. The effect of sulphur dioxide is serious in the early exposure years. It is no longer so in the later years. Environment factor of humid hot is much more important in long run. In addition of chloride ion pollution, an extradinary high corrosion can be resulted in mild steels.

Key words: atmospheric corrosion, steel, environment factor