

高湿度无污染大气中温度对碳钢腐蚀的影响

林 翠, 刘月娥

(南昌航空大学“轻合金加工科学与技术”国防重点学科实验室, 南昌 330063)

摘 要: 通过测试腐蚀速率、观察腐蚀形貌和分析腐蚀产物研究了不同温度高湿度无污染大气中碳钢的腐蚀规律, 探讨了温度对碳钢腐蚀行为的影响。结果表明, 温度升高会促进碳钢的腐蚀。腐蚀 456 h, 20 °C 时腐蚀增重呈指数增加规律, 腐蚀产物以胞状物生长, 在 30 °C 和 40 °C 环境中腐蚀增重呈指数衰减规律, 主要以块状腐蚀物的形式生长, 块状腐蚀产物由颗粒状腐蚀产物和胞状腐蚀产物构成。高湿度无污染大气环境中, 碳钢表面首先形成水滴, 水滴中心作为阳极发生铁的溶解, 水滴边缘作为阴极发生氧气的还原, 随后水滴中心形成胞状腐蚀产物, 在胞状物的周围形成颗粒状腐蚀产物。腐蚀产物主要为 γ -FeOOH 和 α -FeOOH, 且随温度的升高, 锈层中 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 增多。

关键词: 温度; 高湿度; 碳钢; 腐蚀行为

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-748X(2009)12-0874-05

Effect of Temperature on Corrosion Behavior of Carbon Steel in Pollution-free Atmosphere with High Relative Humidity

LIN Cui, LIU Yue-e

(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,
Nanchang Aeronautical University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The corrosion performance and the effect of temperature on the corrosion behavior of carbon steel were studied by analyzing corrosion rate, surface morphology and corrosion products. The corrosion rate of carbon steel increased with increasing temperature. During the corrosion period of 456 h in pollution-free atmosphere with 95% relative humidity, the mass gain followed exponential growth law and only cellular corrosion products appeared at 20 °C, while the mass gain followed exponential decay law and nodular corrosion products were observed at 30 °C and 40 °C. Nodular corrosion products included cellular and granular corrosion products. In atmosphere with high relative humidity, the water droplets formed on the surface of carbon steel firstly. Fe was dissolved at the center of the water droplet and oxygen was reduced at the edge. Then cellular corrosion products were produced at the center of the water droplet and it was found that the granular corrosion products grew around cellular corrosion products. γ -FeOOH and α -FeOOH were detected in the rust layer, and increased at higher temperatures.

Key words: temperature; high relative humidity; carbon steel; corrosion behavior

0 引言

碳钢是目前最重要的工程材料之一, 据估计, 全世界钢产量的 60% 是在大气环境下使用的^[1,2]。美国 ASTM(美国材料与试验协会)在 1916 年开始了钢的大气腐蚀研究, 我国 1983 年建立了全国环境腐蚀试验研究网站, 开始对碳钢的大气暴露腐蚀数据

积累及研究, 获得了碳钢在大气环境中的长期腐蚀规律^[3-5]。

影响大气腐蚀的因素比较复杂, 随着气候、地区的不同, 大气的成分、湿度、温度等因素均有很大的差别^[6-8]。长期以来人们在深入研究碳钢材料大气腐蚀行为的同时, 一直在探索和总结各种环境因素对碳钢腐蚀的影响规律。空气中的温度和湿度差对碳钢大气腐蚀速度和腐蚀行为有一定的影响^[9,10], 对于恒定的相对湿度, 提高温度将导致材料的腐蚀速率增加, 因为它能影响金属表面水蒸气的凝聚、水膜中各种腐蚀气体的溶解度、水膜的电阻以及腐蚀

收稿日期: 2008-11-13; **修订日期:** 2009-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50601012)

联系人: 林翠, 副教授, 博士, lincwi@sohu.com

电池中阴、阳极过程的反应速度。目前许多研究者利用大气暴露和干湿交替加速实验研究了碳钢在潮湿大气环境中形成的锈层的结构和组成^[11-15],而大气暴露实验中还会受到其它环境因素的影响,因此温度对碳钢腐蚀行为影响研究还有待进一步深入。

本工作探讨在相对湿度为 95% 的无污染大气环境中温度对碳钢腐蚀速率、微观腐蚀形态及腐蚀产物生长的影响,分析不同温度高湿度大气环境中碳钢的腐蚀规律。

1 试验方法

20# 碳钢试样,尺寸为 $\phi 14 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,其成分(质量分数,%)为: C 0.17, Si 0.17, Mn 0.35, P 0.035, Cr 0.25, Ni 0.30, S 0.035,其余为 Fe。试验前用 150#、400#、800# 和 1 200# 水砂纸逐级打磨,再用 01#、03# 以及 05# 金相砂纸细打磨,除油后在抛光机上抛光至光亮无明显磨痕后,放入盛有硅胶的干燥器中待用。

采用型号为 GMJS-100 的高低温交变湿热霉菌综合试验箱模拟碳钢在无污染大气环境中的腐蚀情况。试验在相对湿度为 95% 的条件下进行,控制温度分别为 20 °C、30 °C 和 40 °C,腐蚀时间为 456 h。

每隔 24 h 取同一试样待表面干燥后称量,监测其质量的变化;采用 XJP-6A 型金相显微镜观察显微外观变化;使用美国 FEI 公司的 QUANTA200 型环境扫描电镜(SEM)观察试样表面腐蚀产物的微观形貌变化,并用与之相连的能谱仪检测腐蚀产物的元素组成;腐蚀产物相组成利用日本理学 DMAX-RB(CuK α)X 射线衍射仪在 40 kV、150 mA 条件下测试,扫描间隔为 0.02°。

2 试验结果

2.1 腐蚀速率分析

图 1 为碳钢在相对湿度为 95% 不同温度的大气环境中腐蚀增重随时间变化的曲线。从图中可以看出,随着温度的升高,碳钢的腐蚀增重明显增大。

碳钢在 20 °C 大气环境中的初期阶段腐蚀增重较慢,随着腐蚀时间的延长腐蚀增重速率有增大的趋势,其腐蚀增重大致符合指数增加规律:

$$\Delta m = B \exp(t/k) + C \quad (1)$$

在 30 °C 和 40 °C 的大气环境中,初期阶段腐蚀增重相对较快,但随着腐蚀的继续进行腐蚀增重速率相对减小。经数据拟合后发现,碳钢在 30 °C 和

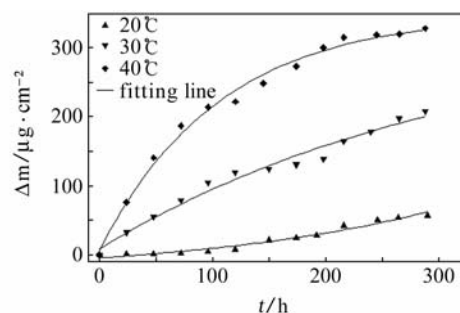


图 1 碳钢在试验环境中的增重曲线

40 °C 环境中的腐蚀增重大致符合指数衰减规律:

$$\Delta m = B \exp(-t/k) + C \quad (2)$$

式中: Δm 为碳钢单位面积腐蚀增重, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; t 为暴露时间, h; k 为常数,代表腐蚀增加或减缓趋势,公式(1)中 k 越大表明腐蚀增加趋势越明显,公式(2)中 k 值越小说明腐蚀减缓趋势越明显; $|C|$ 代表腐蚀的发展状况, $|C|$ 值越大,腐蚀越严重。

利用式(1)和式(2)对碳钢在不同温度大气环境中的腐蚀增重数据进行拟合所得的 B 、 C 、 k 值见表 1。温度能够加快碳钢在初期阶段的腐蚀;温度升高,碳钢的腐蚀减缓趋势增大。

表 1 由式(1)、(2)对图 1 数据拟合的 B 、 k 、 C 的值

温度	B	k	C
20 °C	22.80	221.88	-27.02
30 °C	-327.05	325.76	335.7
40 °C	-343.03	106.51	349.5

2.2 腐蚀形貌分析

2.2.1 显微外观

图 2 为金相显微镜下观察到的碳钢在不同温度大气环境中腐蚀不同时间的显微外观变化。碳钢在无污染高湿度大气环境中以块状腐蚀为主,块状腐蚀基本上是以某点为圆心向周围生长的。本试验是在相对湿度为 95% 的高湿度环境中进行的,试验过程中试样表面会形成一层水膜,但由于存在表面活性点的地方会优先聚集一层水膜,氧气优先在此溶解,故在有活性点的地方腐蚀最严重,远离活性点的地方腐蚀变得较轻微,且发现温度越高越严重。

2.2.2 微观形貌

扫描电镜下观察在无污染高湿度大气环境中碳钢表面的块状腐蚀物由胞状物和颗粒状腐蚀产物组成,胞状腐蚀产物位于块状腐蚀产物的中间,颗粒状腐蚀产物围绕胞状物生长(见图 3、4、5)。

在相对湿度为 95% 的无污染大气环境中,当环

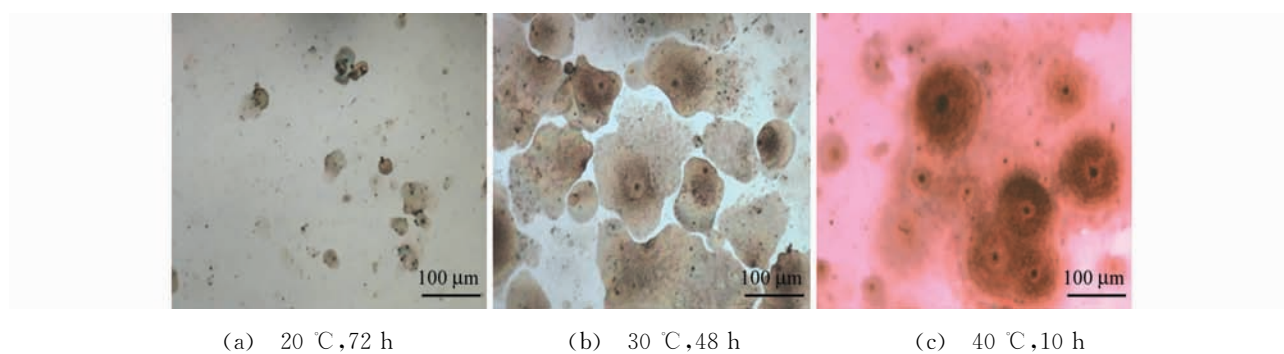


图 2 不同温度下暴露不同时间的碳钢表面金相照片

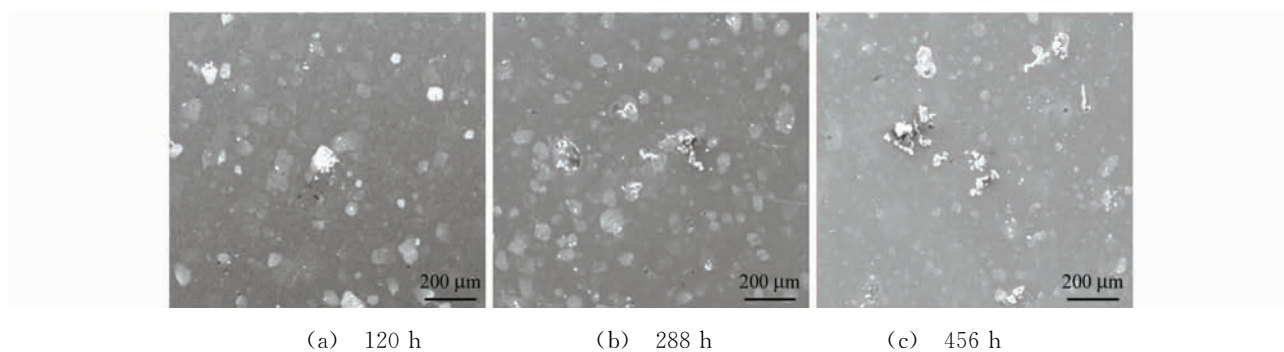


图 3 20 °C 下暴露不同时间碳钢表面的 SEM 像

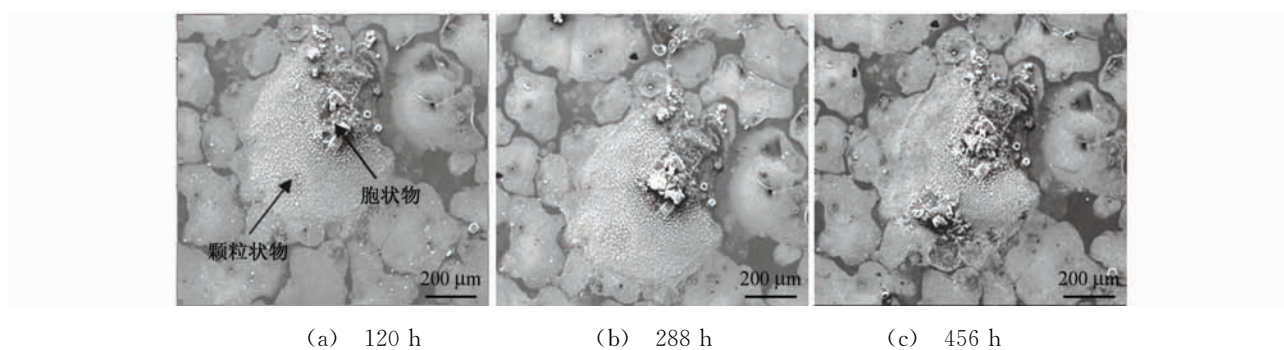


图 4 30 °C 下暴露不同时间碳钢表面的 SEM 像

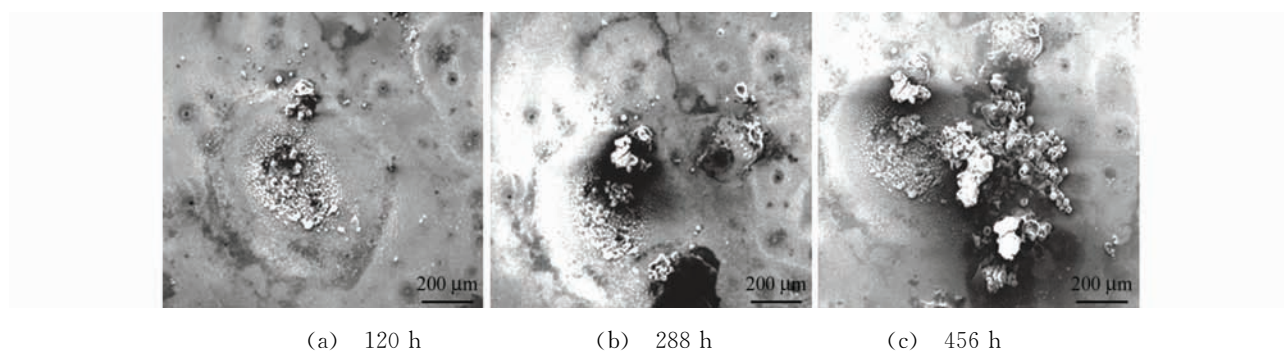


图 5 40 °C 下暴露不同时间碳钢表面的 SEM 像

境温度为 20 °C 时,初期阶段腐蚀产物形成较慢,腐蚀 120 h 未观察到有胞状腐蚀产物的形成,当腐蚀到 264 h 后才观察到胞状腐蚀物,且随着腐蚀时间的延长,试样表面的腐蚀点不断增加,无颗粒状腐蚀

产物生成;当环境温度为 30 °C 和 40 °C 时,初始阶段腐蚀较快,120 h 已经形成大量胞状和颗粒状腐蚀产物,但后期腐蚀减缓,腐蚀产物增加缓慢,这从试样表面的微观形貌图可以看出。这是因为碳钢表面

几乎已被块状腐蚀产物完全覆盖,且胞状和颗粒状腐蚀产物较致密地堆积在试样表面,阻碍了外界空气与基体接触,此时主要的反应发生在锈层上,锈层电位较高作为阴极,锈层不断增厚,对基体保护作用增强,同时阳极继续发生铁的溶解,但随着腐蚀的继续,能够与外界空气和水分直接接触的阳极面积越来越少,使得铁溶解速度不断减缓,从而腐蚀不断减速,腐蚀增重出现指数衰减的规律。

2.3 腐蚀产物分析

2.3.1 能谱(EDS)分析

表2为碳钢在相对湿度为95%无污染大气环境中腐蚀产物的能谱分析结果。从表中数据可以看出,在温度为20℃环境中,初期阶段腐蚀产物中氧元素含量增加较慢,腐蚀到288 h,胞状物上的氧含量为26.73%,继续腐蚀168 h,腐蚀产物上的氧元素含量增加了13%,腐蚀仍然较快;在30℃和40℃环境中,120 h前腐蚀产物中氧含量增加较快,氧元素的相对重量比已达到30%左右,但随着腐蚀的继续进行,腐蚀产物中氧元素含量增加缓慢,这说明碳钢在温度为30℃和40℃无污染大气环境中初始阶段腐蚀较快,一段时间后,腐蚀有所减缓,这一点与腐蚀增重曲线和腐蚀形貌的结果相吻合。

表2 碳钢在无污染大气环境中颗粒状和胞状腐蚀产物能谱分析结果 (质量分数,%)

腐蚀产物		120 h		288 h		456 h	
		Fe	O	Fe	O	Fe	O
20℃	胞状物			73.27	26.73	60.60	39.40
30℃	胞状物	65.5	34.5	65.4	34.6	63.8	36.2
	颗粒物	72.7	27.3	71.1	28.9	65.4	34.6
40℃	胞状物	64.5	35.5	62.3	37.7	60.5	39.5
	颗粒物	73.6	26.4	72.6	27.4	63.5	36.5

2.3.2 X射线衍射(XRD)分析

图6结果表明,碳钢表面腐蚀产物主要有 γ -FeOOH和 α -FeOOH,随着环境温度的升高, γ -FeOOH和 α -FeOOH含量均有所增加。

3 讨论

碳钢在高湿度(95%)无污染大气中初期阶段腐蚀产物的形成过程为:水滴的形成; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜的形成;颗粒状和胞状腐蚀产物的生成。

(1) 水滴的形成 空气中的水气分子在碳钢表面凝结出来,在形成连续薄液膜之前,由于表面的润湿作用,会形成呈椭球状水滴。水滴厚度从中心到

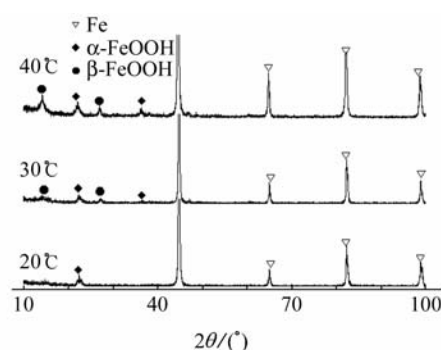
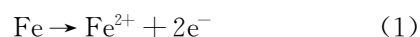


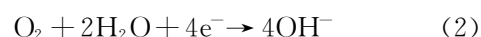
图6 碳钢在湿度95%不同温度下暴露456 h后的锈层XRD分析结果

边缘不断减小。空气中氧气在边缘容易传输,因此水滴边缘氧浓度高于中心部分氧的浓度,形成氧浓差电池,腐蚀电流从低氧浓度区域流向高氧浓度区域,中心区域作为阳极反应区域发生铁的溶解反应,而边缘作为阴极反应区域发生氧去极化反应。

在一些晶界和缺陷位置等活性表面处优先发生阳极溶解:

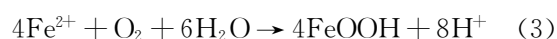


阴极氧的去极化:

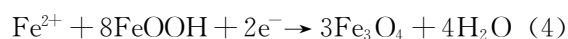


(2) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜的形成 阳极溶解生成的 Fe^{2+} 从水滴中心区向周边迁移时,与阴极向阳极迁移的 OH^- 结合形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,同时 Fe^{2+} 在迁移过程中会发生水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物膜。

(3) 颗粒状和胞状腐蚀产物的生成 阳极区的 Fe^{2+} 在 O_2 和 H_2O 的作用下,在水滴中心区形成颗粒状的 γ -FeOOH沉积物:



随着腐蚀的继续,腐蚀产物颜色不断加深,阳极区继续溶解的 Fe^{2+} 与 FeOOH 反应生成 Fe_3O_4 ,在中心形成了胞状腐蚀产物:



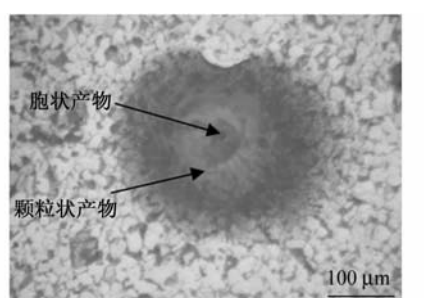
随后, Fe_3O_4 又会氧化形成 α -FeOOH。

而 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在有氧的条件下也可以转变为颗粒状的 γ -FeOOH。

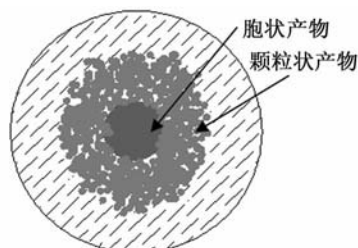
最终在胞状腐蚀产物周围形成颗粒状的腐蚀产物,胞状和其周围的颗粒状腐蚀产物形成块状物。图7为碳钢在相对湿度95%、温度30℃的无污染大气中腐蚀5 h后的显微外观和相应腐蚀产物的分布示意图。

相对湿度为95%且保持不变,当温度升高时:

① 降低了氧气在薄液膜中的溶解度,但提高了氧气



(a) SEM 像



(b) 分布示意图

图7 碳钢在湿度90%、30 °C无污染大气中暴露5 h后的外观和产物分布

通过薄液膜向碳钢基体的扩散速度;②促进了铁离子和氢氧根离子在薄液膜中的迁移速率;③加快了薄液膜下阴阳极的电极过程和化学反应。因此,升高温度,腐蚀速度加快,碳钢表面胞状和颗粒状腐蚀产物增多,在30 °C和40 °C下,较多的腐蚀产物对基体起到一定保护作用,使后期腐蚀有所减缓。

3 结论

(1) 温度的升高会加速碳钢的腐蚀。腐蚀456 h,在20 °C高湿度无污染大气环境中腐蚀增重符合指数增加规律,在30 °C和40 °C高湿度无污染环境中腐蚀增重符合指数衰减规律,温度越高腐蚀减缓趋势越明显。

(2) 高湿度无污染大气中,碳钢表面首先形成水滴,水滴中心作为阳极发生铁的溶解,水滴边缘作为阴极发生氧气的还原,继续腐蚀,水滴中心形成胞状腐蚀产物,在胞状物的周围形成颗粒状腐蚀产物。20 °C时,腐蚀产物主要以胞状物生长;30 °C和40 °C时,腐蚀产物以颗粒状和胞状腐蚀产物组成的块状物为主,温度越高颗粒状和胞状腐蚀产物越多。

(3) 碳钢在高湿度无污染大气环境中腐蚀产物主要由 γ -FeOOH和 α -FeOOH构成,温度升高, γ -FeOOH和 α -FeOOH增加。

参考文献:

[1] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京:化学工

业出版社,2005.

[2] 黄建中,左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[3] Lan T T N, Thoa N T P, Nishimura R, et al. Atmospheric corrosion of carbon steel under field exposure in the southern part of Vietnam[J]. Corrosion Science, 2006, 48: 179—192.

[4] 张晓云,蔡建平,马颐军,等. 耐候钢和碳钢大气腐蚀规律分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 389—391.

[5] 杨晓梅. 钢大气腐蚀的锈层的激光拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2007, 19(2): 134—137.

[6] 莱格拉夫 C, 格雷德尔 T. 大气腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[7] 徐乃欣,赵灵源,丁翠红,等. 碳钢大气腐蚀时表面结露行为的某些影响因素[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(12): 522—526.

[8] Yamashita M, Konishi H, Kozakura T, et al. In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under Na_2SO_4 and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays [J]. Corrosion Science, 2005, 47: 2492—2498.

[9] 曾荣昌,韩恩厚. 材料的腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

[10] 王振尧,于国荣,韩薇. 碳钢和低合金钢在污染环境中的大气腐蚀规律[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(3): 47—51.

[11] Katayama H, Noda K, Masuda H, et al. Corrosion simulation of carbon steels in atmospheric environment[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 2599—2606.

[12] Chung K W, Kim K B. A study of the effect of concentration build-up of electrolyte on the atmospheric corrosion of carbon steel during drying[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 517—531.

[13] 陈惠玲,魏雨. 一种碳钢在模拟潮湿环境中腐蚀机理的探讨[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 255—257.

[14] Horle S, Mazaudier F, Dillmann P, et al. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modeling of wet-dry cycles[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 1431—1465.

[15] Han W, Yu G, Wang Z Y, et al. Characterization of initial atmospheric corrosion carbon steels by field exposure and laboratory simulation[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 2920—2935.