

低合金高强度耐候钢 Corten Cr2 的耐腐蚀性

赵平^{1,3} 苍大强^{1,2} 黄运华⁴ 刘青^{1,2} 窦志超^{1,2} 殷树春^{1,2}

(北京科技大学1 高效钢铁冶金国家重点实验室; 2 冶金与生态工程学院, 北京 100083;
3 中国镍资源控股有限公司, 香港 999077; 4 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 通过盐雾箱加速腐蚀试验和交流阻抗的测试,研究了3 mm板 Corten A 钢(0.59C、0.16Si、0.31Mn、0.14P、0.009S、0.49Ni、0.52Cr、0.35Cu)和 Corten Cr2 钢(0.59C、0.16Si、0.30Mn、0.14P、0.012S、1.00Ni、1.94Cr、0.36Cu)的耐腐蚀性,并用扫描电镜和能谱分析法分析了锈层、基体的组织、成分和耐蚀机理。结果表明,在5%氯化钠盐雾腐蚀120 h后 Corten Cr2 钢的平均腐蚀速率为 Corten A 钢的65.86%;Corten Cr2 钢腐蚀层表面和钢板表面 Cr 原子百分比和氧化铬的富集程度均高于 Corten A 钢。

关键词 Corten Cr2 耐候钢 5%氯化钠 盐雾 耐腐蚀性 Cr 含量

Corrosion Resistance of High Strength Low Alloy Weathering Steel Corten Cr2

Zhao Ping^{1,3}, Cang Daqiang^{1,2}, Huang Yunhua⁴, Liu Qing^{1,2}, Dou Zhichao^{1,2}, Yin Shuchun^{1,2}

(1 State Key Lab of Advanced Metallurgy, 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 3 China Nickel Resources Holding Co Ltd, Hong Kong 999077; 4 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The corrosion resistance of 3 mm sheet of steel Corten A (0.59C, 0.16Si, 0.31Mn, 0.14P, 0.009S, 0.49Ni, 0.52Cr, 0.35Cu) and steel Corten Cr2 (0.59C, 0.16Si, 0.30Mn, 0.14P, 0.012S, 1.00Ni, 1.94Cr, 0.36Cu) is studied by using accelerated corrosion test salt fog chambers and measuring alternating current (AC) impedance method, and the structure morphology, analysis and corrosion resistance mechanism of rust layer and matrix are analyzed by using scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. Results show that with etching in 5% sodium chloride fog for 120 h, the average corrosion rate of steel Corten Cr2 is 65.86% of that of steel Corten A; the Cr atom percentage and chromium oxide rich extent at surface of corrosion layer and plate surface of steel Corten Cr2 are higher than that of steel Corten A.

Material Index Weather Steel Corten Cr2, 5% Sodium Chloride, Salt Fog, Corrosion Resistance, Cr Content

金属腐蚀是指金属材料受到周围介质的作用,在金属界面上发生化学或者电化学反应而损坏的现象,其中,锈蚀是最常见的腐蚀现象之一。据统计,全球每年因腐蚀造成损失约达7 000亿美元,是自然灾害等损失总和的6倍^[1],而金属材料因大气腐蚀造成的经济损失约占总腐蚀损失的一半以上^[2]。与普通钢相比,耐候钢在大气中具有更优良的抗蚀性能。近年来,对于耐候钢中合金元素的作用、耐腐蚀的机制等进行了大量的研究^[3-9]。

Corten A 属于低合金高强耐大气腐蚀结构钢,是美国 Cu-P 系列钢的代表钢种。低合金高强度耐候钢 Corten Cr2 是中国镍资源公司与钢铁研究总院利用低品位含镍铬红土矿资源合作开发的高性能系列钢 NR-Corten 中的一种。由于矿资源含镍铬, NR-Corten 的开发和生产可以省去耐候钢标准成分范围

添加镍铬合金的成本费用。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验钢 Corten Cr2 和对比 Corten A 钢的化学成分见表1。采用相同的生产工艺获得3 mm厚钢板。

中国镍资源公司生产含镍铬半钢方坯原料,其生产流程为:含镍铬铁矿→高炉冶炼→高炉铁水→50 t 电炉冶炼→半钢不锈钢基料方坯(150 mm × 150 mm)。

表1 实验钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of test steels /%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
Corten A	0.059	0.16	0.31	0.14	0.009	0.49	0.52	0.35
Corten Cr2	0.059	0.16	0.30	0.14	0.012	1.00	1.94	0.36

钢铁研究总院工艺所“冶金与凝固实验室”生产钢板,生产流程为:半钢方坯→中频电炉(200 kg)→真空精炼→100 kg 钢锭→热锻→Φ30 mm 精炼基料→真空感应炉(50 kg)→25 kg 锭→热锻→30 mm × 180 mm × 32 mm 板坯→1 150 °C 加热→1 120 °C 开轧→8 道次轧制→900 °C 终轧→3 mm 钢板→空冷。

试样的加工过程:(1)线切割:30 mm × 50 mm;(2)试片两端打磨平;(3)无水乙醇(亦可用丙酮)清洗表面的油渍;(4)800# 砂纸将试样磨光;(5)硝酸酒精清洗;(6)蒸馏水漂洗;(7)电吹风吹干(冷风);(8)计算表面积,用游标卡尺逐个进行测量,读数准确到 0.02 mm,若试片间表面积相差小于 ±5% 时,计算可以用同一面积;(9)称重(W_0),准确到 0.1 mg;(10)数据记录。

1.2 实验方法

采用盐雾箱加速腐蚀试验考察钢材的耐腐蚀性。

(1)盐雾箱加速腐蚀的主要参数和条件。

实验标准:GB10125-1997;实验设备:ATLAS, CCX-2000 型号;5% NaCl 溶液;pH 值中性;盐雾箱容积 ≥ 0.4 m³;喷雾气源气压 140 kPa;试片角度 45°;盐雾箱温度 35 °C;实验周期:24、48、120 h;腐蚀样除锈方法:手动除锈(软毛刷)-化学除锈(100 mL HCl + 100 mL H₂O + 0.7 g 六次甲基四胺);腐蚀速度计算方法:每周期取 1 个试样,腐蚀后酸洗去锈称重,记为 W_1 ,采用失重法,依据式(1)计算腐蚀速率:

$$\bar{V} = (W_0 - W_1) / (S \times t) \quad (1)$$

式中: \bar{V} -失重腐蚀速率/[g · (m² · h)⁻¹];S-金属表面积/m²;t-腐蚀时间/h; W_0 -金属初始质量/g; W_1 -清除腐蚀产物后的金属质量/g。

(2)腐蚀极化曲线测试。

采用 1 287 A 恒压电位仪和 1 255 B 频率响应分析仪组成阻抗测试系统。在室温条件下测量样品交流阻抗。激励信号为 5 mV 幅值的正弦波,频率范围为 10⁶ ~ 10⁻² Hz。辅助电极采用面积为 1 cm² 铂电极,参比电极为饱和的甘汞电极,电解液为 0.5% NaCl 溶液。

2 实验结果与讨论

2.1 组织形貌

从图 1 中可以看出,Corten A 钢的组织主要由铁素体和珠光体组成;Corten Cr2 钢的组织主要由铁素体、珠光体和少量粒状贝氏体组成。其中 Corten Cr2 钢的晶粒较细小,等级为 10,Corten A 钢

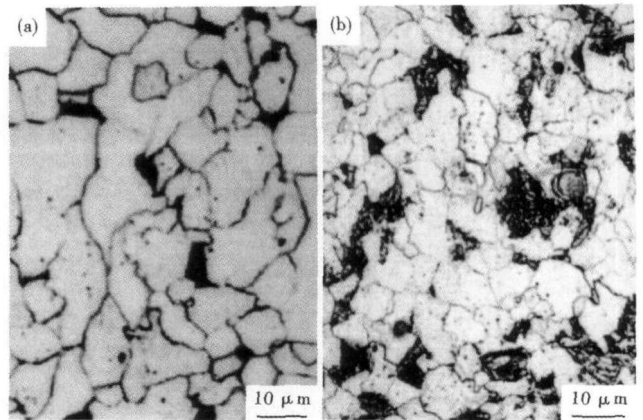


图 1 (a)Corten A 钢和(b)Corten Cr2 钢组织形貌
Fig.1 Morphology of structure of steel Corten A (a) and steel Corten Cr2

的晶粒等级为 9 级。产生这种组织差别的原因可能是 Corten Cr2 钢中含有较多的 Cr,Cr 含量的增加抑制了先共析铁素体的析出,提高了贝氏体相变温度,使贝氏体转变更容易发生^[10]。据报道,贝氏体组织的腐蚀速率低于同样成分的铁素体 + 珠光体组织的腐蚀速率,有利于提高钢的耐蚀性^[11,12]。

2.2 加速腐蚀实验

(1)加速腐蚀后的宏观形貌。经过 24、48、120 h 加速腐蚀后,将试样从盐雾箱取出,自然干燥 1 h。试样腐蚀后的宏观照片如图 2 所示,腐蚀前表面光亮平滑,随着腐蚀时间的增长,从宏观来看,腐蚀表面的锈层由薄到厚,颜色由黄色到橘黄再到黑色,其中 Corten A 钢的表面颜色略深于 Corten Cr2 钢。

(2)腐蚀速率。以 Corten A 钢的平均腐蚀速率为参照基数 1.0,对比了试验钢经过 24、48、120 h 腐蚀后 Corten A 钢和 Corten Cr2 钢的相对腐蚀率,计算结果见表 2。从表 2 中可以看到,耐候钢 Corten Cr2 在 24、48、120 h 的平均腐蚀速率均小于 Corten A 钢。当腐蚀时间为 120 h 时,Corten Cr2 钢的相对平均腐蚀率大约为 Corten A 钢的 65.86%,表明 Corten Cr2 钢的耐腐蚀性能优于名牌耐候钢 Corten A。

2.3 加速腐蚀极化曲线测试

从图 3 经过 5% NaCl 溶液室内加速腐蚀的 Corten A 钢和 Corten Cr2 钢在 0.5% NaCl 溶液中测得的腐蚀极化曲线可见,两种钢的自然腐蚀电位的差距很小,但腐蚀电流有一定的差距。腐蚀电流的确定采用塔菲尔外推法,在极化曲线的强极化区,外加电流与电极极化呈塔菲尔关系,塔菲尔曲线的交点可以求出腐蚀电极的自腐蚀电流^[13]。腐蚀速率表示单位时间内金属腐蚀程度的大小。由于在任意

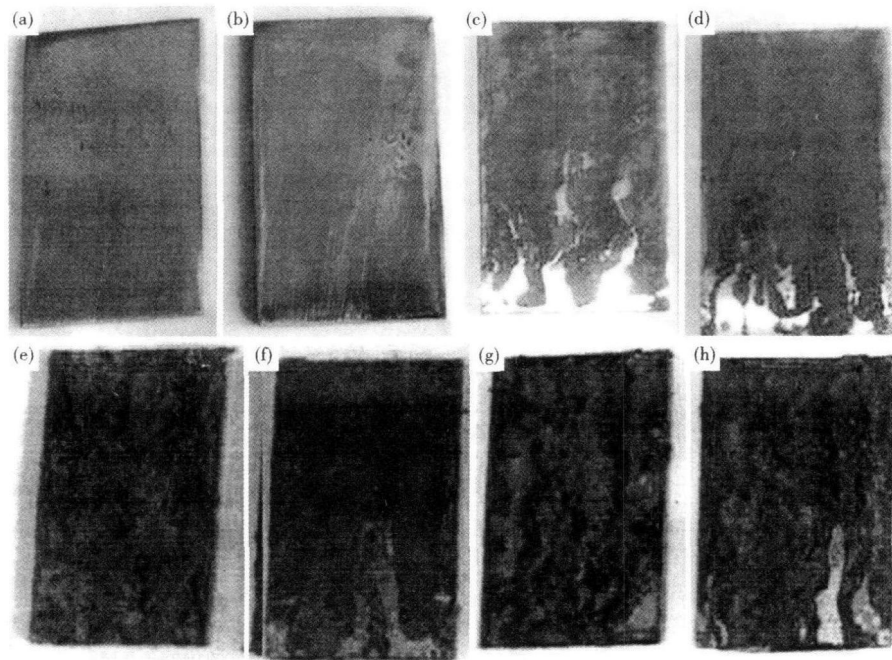


图 2 加速腐蚀后的试样表面形貌:(a)(c)(e)(g)Corten A 钢;(b)(d)(f)(h)Corten Cr2 钢;(a)(b)0 h;(c)(d)24 h;(e)(f)48 h;(g)(h)120 h

Fig. 2 Morphology of surface of samples after accelerated corrosion test, (a) (c) (e) (g) steel Corten A; (b) (d) (f) (h) steel Corten Cr2; (a) (b) 0 h; (c) (d) 24 h; (e) (f) 48 h; (g) (h) 120 h

时刻单位面积上金属溶解失去的质量与该时刻通过腐蚀电池的电流密度遵守法拉第定律,因此电化学腐蚀速率可以用流过腐蚀电池的电流表示^[1]。利用塔菲尔外推法,根据 Faraday 定律就可以用式(2)计算腐蚀速率:

$$V = i_{\text{corr}} N / F \quad (2)$$

式中:V- 腐蚀速率; i_{corr} - 腐蚀电流; N - 金属的相对原子量/价数; F - Faraday 常数。这两种钢的腐蚀电位和腐蚀电流如表 3 所示。

根据腐蚀速率计算公式,腐蚀速率与腐蚀电流成正比。从表 3 可知,Corten A 钢的腐蚀电流约是 Corten Cr2 钢的 1.86 倍,所以,Corten A 钢的腐蚀速率远大于 Corten Cr2 钢

表 2 Corten A 钢和 Corten Cr2 钢的耐腐蚀性能对比

Table 2 Comparison between corrosion resistance of steel Corten A and Corten Cr2

钢种 试样	腐蚀时 间/h	试样原 重/g	腐蚀后 重量/g	失重/ g	长度/ mm	宽度/ mm	厚度/ mm	板试验 总面积/ mm ²	单位面积 腐蚀率/ (g · mm ⁻²)	平均腐蚀 速率/ [g · (m ² · h) ⁻¹]	相对于 Corten A 钢的平均腐蚀 速率/%
Corten A	24	22.693 3	22.626 2	0.067 1	50.13	30.21	1.93	3 369.7	2.01 × 10 ⁻⁵	0.837 33	100
Corten Cr2	24	33.260 6	33.200 6	0.060 0	50.05	30.24	2.87	3 442.2	1.72 × 10 ⁻⁵	0.716 77	89
Corten A	48	22.465 0	22.339 9	0.125 1	50.34	30.18	1.92	3 347.7	3.737 × 10 ⁻⁵	0.778 52	100
Corten Cr2	48	33.252 3	33.134 7	0.117 6	50.14	30.54	2.81	3 515.9	3.345 × 10 ⁻⁵	0.696 82	89.51
Corten A	120	22.368 4	22.006 6	0.361 8	50.08	30.18	1.91	3 329.4	1.087 × 10 ⁻⁴	0.905 56	100
Corten Cr2	120	33.249 3	32.997 6	0.251 7	50.19	30.52	2.81	3 517.2	7.156 × 10 ⁻⁵	0.596 36	65.86

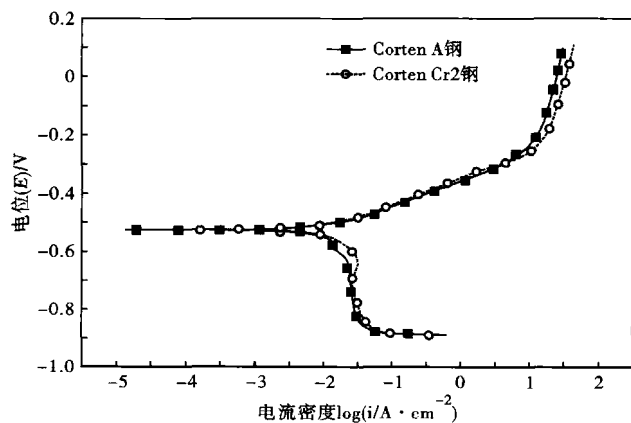


图 3 经过室内加速腐蚀的 Corten A 钢和 Corten Cr2 钢在 0.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of salt-fog-chamber accelerated corrosion-tested steel Corten A and steel Corten Cr2 in 0.5% NaCl solution

表 3 Corten A 钢和 Corten Cr2 钢的自然腐蚀电位和腐蚀电流

Table 3 Natural corrosion potential and current of steel Corten A and steel Corten Cr2

钢种	电位/mV	电流/μA
Corten A	-524.365	15.256
Corten Cr2	-524.012	8.224

的腐蚀速率。即腐蚀极化曲线测试结果表明,Corten Cr2 钢的耐蚀性能远优于 Corten A 钢。

2.4 腐蚀层显微组织分析

从扫描电镜的形貌分析(图 4)可以看到,各试样的氧化膜厚度大多在 2 ~ 3 μm,Corten A 钢的氧化膜多处出现 3 ~ 4 μm 区段,略厚于其他试样。从能谱分析(表 4)可以发现,两种钢的表面腐蚀层及

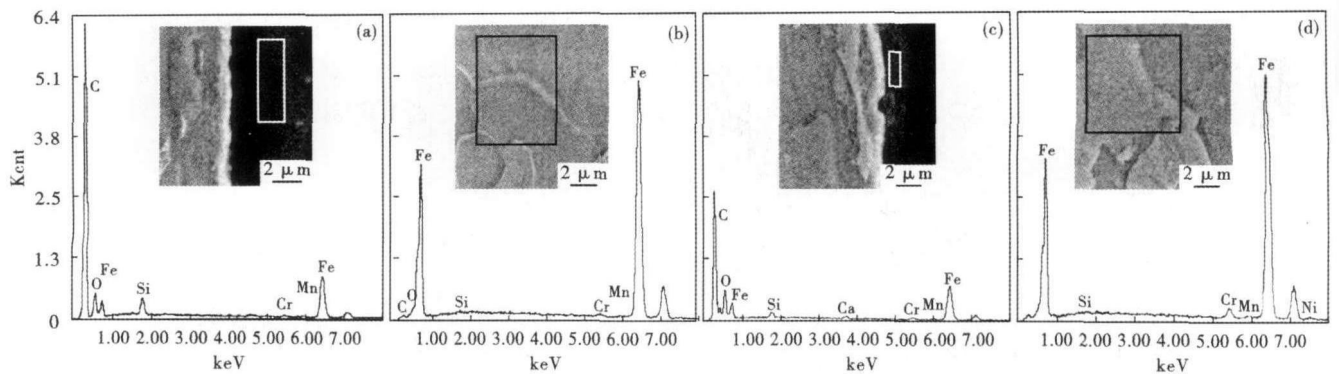


图 4 腐蚀层(a)(c)和基体(b)(d)的形貌,SEM 及能谱分析:(a)(b)Corten A 钢;(c)(d)Corten Cr2 钢

Fig. 4 Structure morphology, SEM and energy spectrum of corroded layer (a) (c) and matrix (b) (d): steel Corten A (a) (b); steel Corten Cr2 (c) (d)

表 4 Corten A 钢和 Corten Cr2 钢腐蚀层和基体化学成分/%
Table 4 Analysis of corroded layer and matrix of steel Corten A and steel Corten Cr2 /%

元素	Corten A 钢		Corten Cr2 钢	
	腐蚀层	基体	腐蚀层	基体
C	69.00	1.77	45.33	-
N	-	-	13.67	-
O	9.03	1.89	15.93	-
Si	1.64	0.31	0.79	0.29
Ca	-	-	0.62	-
Cr	0.31	0.63	0.81	2.02
Mn	0.19	0.51	0.28	0.39
Fe	19.83	94.89	22.57	96.30
Ni	-	-	-	0.99

基体的主要成分差别为 Cr 的含量,Corten Cr2 钢表面腐蚀层及基体的 Cr 含量均显著高于 Corten A 钢的 Cr 含量,其中 Corten Cr2 钢腐蚀层氧化铬的富集程度是 Corten A 钢的 2.6 倍,基体 Cr 含量是后者的 3.2 倍。钢基体中的铬能够增加钢的钝化能力,而

且铬的氧化物存在于锈层中,形成抵御腐蚀介质侵入的富集带^[14]。

3 结论

(1) 试验钢 Corten Cr2 钢的耐腐蚀性能优于名牌耐候钢 Corten A 钢,当腐蚀时间为 120 h 时,Corten Cr2 钢的相对平均腐蚀率大约为 Corten A 钢的 65.86%,耐腐蚀性提高了约 1.5 倍以上。

(2) Corten Cr2 钢腐蚀层表面和钢中 Cr 含量均高于 Corten A 钢,Corten Cr2 钢腐蚀层氧化铬的平均富集程度是后者的 2.6 倍,基体 Cr 含量是后者的 3.2 倍。钢中 Cr 含量的差别造成了 Corten Cr2 钢与 Corten A 钢耐蚀性的差异。

(3) 相对于 Corten A 钢,Corten Cr2 钢的组织为铁素体、珠光体以及少量粒状贝氏体,且晶粒更细,也有利于提高钢的耐蚀性。

参考文献

- 刘道新. 材料腐蚀与防护. 西安:西北工业大学出版社,2006
- 何建新,秦晓洲,易平. Q235 钢海洋大气腐蚀暴露试验研究. 表面技术,2006,35(4):21
- Katayama H, Yamamoto M, Kodama T. Degradation Behavior of Protective Rust Layer in Chloride Solution. Corrosion Engineering,2000,49(1):41
- Kamimura T, Hara S, Miyuki H, et al. Composition and Protective Ability of Rust Layer Formed on Weathering Steel Exposed to Various Environments. Corrosion Science,2006,48(9):2799
- Asami K, Kikuchi M. In-depth Distribution of Rusts on a Plain Carbon Steel and Weathering Steels Exposed to Coastal-industrial Atmosphere for 17 Years. Corrosion Science,2003,45(11):2671
- Choi Y S, Shim J, Kim J G. Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the Corrosion Behavior of Low Carbon Steel in Synthetic Tap Water. Journal of Alloys and Compounds,2005,391(2):162
- 刘丽宏,齐慧滨,卢燕平. 耐大气腐蚀钢的研究概况. 腐蚀科学与防护技术,2003,15(2):86
- 王博,郑春玉,郑艳. 高铬耐候钢的电化学行为研究. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(4):362
- 陈小平,王向东,刘清友. 耐候钢组织成分及其耐蚀机制分析. 材料保护,2009,42(1):18
- 郑晓飞,康永林,孟德亮. 铬对抗大变形管线钢组织和性能的影响. 钢铁研究学报,2010,22(11):45
- Guedes I C, Aoki I V, Carmezim M J. The Influence of Copper and Chromium on the Semiconduction Behavior of Passive Films Formed on Weathering Steels. Thin Solid Films,2006,515(4):2167
- 李少坡,郭佳,杨善武. 碳含量和组织类型对低合金钢耐蚀性的影响. 北京科技大学学报,2008,30(1):16
- 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法. 北京:化学工业出版社,1988
- Kamiura T, Stratmann M. The Influence of Chromium on the Atmospheric Corrosion of Steel. Corrosion Science,2001,43(3):429

赵平(1963-),男,博士研究生,1987年沈阳大学毕业,钢铁冶金与企业管理。

收稿日期:2011-10-10