

耐候热轧 H 型钢的耐大气腐蚀行为研究

袁甜甜^{1,2}, 张彩军^{1,2}, 朴占龙^{1,2}

(1. 华北理工大学 冶金与能源学院 河北 唐山 063000 2. 河北省高品质钢连铸工程技术研究中心 河北 唐山 063000)

摘要:结构钢在使用过程中,腐蚀行为是制约其使用寿命和安全性的重要环节,其中大气腐蚀影响显著。为深入解析结构钢大气腐蚀行为,本研究采用 NaHSO_3 溶液模拟工业大气环境进行加速腐蚀实验,研究了对比钢 Q345B 和耐候钢的腐蚀行为。对试样的腐蚀失重进行分析,并计算腐蚀失重率,得出对比钢 Q345B 在腐蚀 168 h 时的腐蚀失重率为 $2.25 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而耐候钢仅为 $1.74 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,对比钢 Q345B 的腐蚀速率比耐候钢高。利用 X 射线衍射对腐蚀产物物相进行鉴定,发现两种钢的主要腐蚀产物均为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。通过 SEM 对锈层截面形貌进行观察发现,在腐蚀初期,耐候钢的锈层厚度较薄仅为 $41 \mu\text{m}$ 且增长较慢,而对比钢 Q345B 的锈层较厚为 $75 \mu\text{m}$ 且疏松。通过 SEM 对锈层进一步进行面扫描分析,对比钢 Q345B 基体及腐蚀产物中的铜(Cu)、铬(Cr)、镍(Ni)等耐腐蚀元素含量较低且未出现富集现象,而耐候钢基体中检测到一定量的耐腐蚀元素并存在不同程度的富集。由于耐候钢锈层中富集的 Cu、Cr、Ni 等合金元素能够有效阻挡腐蚀介质的渗透,对钢基体腐蚀起到了抑制作用,因此耐候钢比对比钢 Q345B 的耐腐蚀性更好。

关键词:工业大气;加速腐蚀实验;Q345B 钢;耐候钢

中图分类号: TG142.7

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2025)11-1082-10

Research on the Atmospheric Corrosion Resistance of Hot Rolled H-shaped Steel with Weather Resistance

YUAN Tiantian^{1,2}, ZHANG Caijun^{1,2}, PIAO Zhanlong^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. Hebei Engineering and Technology Research Center of High-quality Steel Continuous Casting, Tangshan 063000, China)

Abstract: In the process of use, corrosion behavior is an important link that restricts the service life and safety of structural steel, among which atmospheric corrosion has a significant impact. To analyse the atmospheric corrosion behavior of structural steel in detail, accelerated corrosion experiments were conducted using a NaHSO_3 solution to simulate industrial atmospheric conditions, and the corrosion behavior of the Q345B steel and weathering steel was studied. The weight loss due to corrosion was analysed, and the corrosion rate was calculated. After 168 h of corrosion, the weight loss rate of the Q345B steel is $2.25 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, whereas that of the weathering steel is only $1.74 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Thus, the corrosion rate of the Q345B steel is higher than that of the weathering steel. X-ray diffraction analysis was used to determine the composition of the corrosion products. The primary corrosion products of both steels are identified as $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_2O_3 , and Fe_3O_4 . SEM observations of the rust layer cross-sections reveal that initially, the rust layer of weathering steel is thin, approximately $41 \mu\text{m}$, and grows slowly, whereas the rust layer of the Q345B steel is thicker, approximately $75 \mu\text{m}$, and more porous. SEM analysis of the rust layers reveals that the base metal and corrosion products of the Q345B steel contain low levels of corrosion-resistant elements such as copper (Cu), chromium (Cr), and nickel (Ni), indicating no enrichment. In contrast, weathering steel contains detectable amounts of these elements, which are present to varying degrees. The

收稿日期: 2025-03-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52174313)

作者简介: 袁甜甜,1998 年生,硕士生. 研究方向为耐候钢的腐蚀. Email: 422660293@qq.com

通信作者: 张彩军,1971 年生,博士,教授. 研究方向为洁净钢与夹杂物、高品质钢连铸、冶金过程数学与物理模拟、氧化物冶金等相关领域的科学与技术开发. Email: zhangcaijun@126.com

朴占龙,1989 年生,博士,副研究员. 研究方向为凝固理论与铸坯质量控制,保护渣设计与优化,氧化物冶金等相关领域的科学与技术开发. Email: piaozhanlong@ncst.edu.cn

引用格式: 袁甜甜,张彩军,朴占龙. 耐候热轧 H 型钢的耐大气腐蚀行为研究[J]. 铸造技术,2025,46(11): 1082-1091.

YUAN T T, ZHANG C J, PIAO Z L. Research on the atmospheric corrosion resistance of hot rolled h-shaped steel with weather resistance[J]. Foundry Technology, 2025, 46(11): 1082-1091.

enrichment of Cu, Cr, and Ni in the weathering steel rust layer effectively blocks the penetration of corrosive media, inhibiting the corrosion of the base metal. Therefore, weathering steel has better corrosion resistance than does Q345B steel.

Key words: industrial atmosphere; accelerated corrosion test; Q345B steel; weathering resistant steel

耐候钢凭借其优异的力学性能、耐大气腐蚀性能,可降低长期暴露在户外环境中的建筑、桥梁和铁路等钢铁材料维护成本并延长使用寿命,成为行业研究重点^[1-2]。随着建筑、桥梁和铁路等行业的发展,对钢材的要求越来越高,腐蚀问题也变得愈加突出。相关统计表明,全球每年因腐蚀损失的金属材料约达亿吨,其中大气环境腐蚀占比超过20%^[3]。此类材料的损耗不仅造成巨大经济损失,还严重影响工程结构的美观性与安全性。正因如此,开发新型的耐候钢,对保障设施安全、促进钢材的生产发展具有重要意义。耐候钢以普通碳钢为基体,添加少量的铜、镍、铬等合金元素^[4-7]。在使用过程中,耐候钢表面会形成一层致密的保护膜,有效阻隔腐蚀介质(如氧气、水)的侵蚀,从而显著提升其耐大气腐蚀能力^[8]。研究表明^[9-11],耐候钢的抗腐蚀性方面比一般碳钢高2~8倍。本实验通过模拟工业大气环境,对比分析Q345B钢与耐候钢的腐蚀行为,系统探讨耐候钢的腐蚀机制与耐蚀特性,为耐候钢在工业大气环境中的实际应用提供理论上的支撑,也为耐候钢的开发与推广应用提供了重要的科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 材料准备

耐候钢采用的是50 kg真空感应炉进行熔炼,生产工艺流程为:装料→熔炼→真空处理→合金化→浇钢。冶炼阶段所用的材料包含高纯碳(C)、金属硅(99.6%Si)、电解锰(99.91%Mn)、铜(Cu)、金属铬(99.5%Cr)、电解镍(99.98%Ni)、铌铁合金(含铌65%)、铝(Al)、钼条、镍镁合金(含镍80%)、海绵钛(Ti)、工业纯铁等。

经冶炼处理后的耐候钢采用φ430双辊往复式热轧机组进行轧制,最终轧成12 mm厚板材,其工艺参数具体如下:加热温度1080 °C,保温2 h,开轧温度980 °C,终轧温度880 °C,轧后空冷。表1列出了Q345B钢和耐候钢的主要化学成分。

1.2 样品制备

在热轧后的耐候钢和对比钢Q345B上切割3种不同尺寸的腐蚀试样(大试样60 mm×40 mm×3 mm、中试样22 mm×20 mm×3 mm和小试样10 mm×20 mm×3 mm),其中大试样用于腐蚀失重的测定,中试样用于锈层表面和截面的形貌观察与元素分布分析,小试样用于锈层物相组成分析。

首先将试样依次用200#至2000#的砂纸进行打磨并编号。随后进行试样清洗处理,具体步骤:①在丙酮溶液中浸泡试样,在用超声波清洗器进行清洗,使表面的油污和杂质得到清除;②用乙醇溶液脱水处理残余水分和溶剂;③将试样用吹风机吹干,保存在烘干器内,以防止试样受到环境湿气的影响。最后,在试样放置24 h后,利用0.001 g精度的分析天平进行称量,并记录相应数据。

1.3 周期浸泡腐蚀实验

加速腐蚀实验周期设定为7天,取样时间节点分别为24、48、72、96和168 h。针对上述两种钢(Q345B和耐候钢)分别选取3个试样用于质量损失分析,其中1个试样用于锈层形貌观察,1个试样用于锈层物相分析。实验采用亚硫酸氢钠(NaHSO₃)溶液模拟工业大气环境^[12],该溶液初始浓度为(1.00±0.05)×10⁻² mol/L。实验参数具体设定为:每日补充(3.0±0.5) L的2.0×10⁻² mol/L NaHSO₃溶液;环境温度(45±2) °C、湿度(70±5)% RH;干湿循环周期(60±3) min、湿润(12±1.5) min,试样烘烤后表面温度达(70±10) °C。

1.4 腐蚀失重实验

首先将腐蚀试样进行除锈处理,除锈液由盐酸500 mL、蒸馏水500 mL和六次甲基四胺20 g配制而成。具体除锈步骤:①将锈蚀的试样浸泡在除锈液中,待锈层松动后,在用刷子将锈层刷洗干净;②待试样表面锈层彻底去除后,将其依次经蒸馏水、乙醇清洗并进行干燥处理;③将其放入烘干器中,烘干24 h,便于后续实验操作。完成除锈处理后,选取3个同一腐蚀阶段的除锈后试样,利用分析天平进行

表1 Q345B钢及耐候钢的主要化学成分
Tab.1 The main chemical compositions of the Q345B steel and weathering steel

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Nb	Ti	Mo	Al	Mg	(mass fraction/%)
Q345B	0.15	0.25	1.42	0.015	0.018	0.03	0.092	0.06	-	-	-	-	-	
Weathering resistant steel	0.08	0.30	1.30	0.010	0.003	0.30	0.650	0.15	0.04	0.03	0.07	0.02	0.003	

称量计算其平均值,以作为除锈后的实际质量。最后,依旧试样除锈前后的质量差值,对测量结果进行质量损失分析。

1.5 锈层形貌及物相检测

采用扫描电镜(SEM)对腐蚀后两种钢锈层进行微观形貌表征,观测锈层表面及截面的组织结构特征,并对锈层截面开展元素分布研究。利用X射线衍射仪(XRD)对腐蚀产物的物相组成进行检测^[13],扫描范围20°~80°,扫描速度为8(°)/min。并结合MDI Jade6.0材料分析软件对X射线衍射数据进行物相解析。

表2 对比钢Q345B在不同腐蚀时间下的腐蚀失重
Tab.2 Comparison of the weight loss corrosion of the Q345B steel under different corrosion durations

Time/h	Pre-experiment weight/g	Post-experiment mass/g	Corrosion loss/g	Average corrosion weight loss/g	Average corrosion loss rate/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
24	54.59	54.19	0.39		
	54.54	53.99	0.54	0.48	3.79
	54.59	54.07	0.52		
48	38.51	37.40	1.11		
	54.48	53.72	0.75	1.03	4.07
	54.57	53.34	1.23		
72	54.59	52.78	1.81		
	54.51	53.37	1.14	1.57	4.09
	54.64	52.89	1.75		
96	54.58	52.89	1.68		
	54.54	52.50	2.04	1.89	3.69
	54.64	52.68	1.96		
168	54.55	52.37	2.17		
	54.67	52.63	2.03	2.01	2.25
	54.52	52.68	1.84		

表3 耐候钢在不同腐蚀时间下的腐蚀失重
Tab.3 Corrosion weight loss of weathering steel under different corrosion durations

Time/h	Pre-experiment weight/g	Post-experiment mass/g	Corrosion loss/g	Average corrosion weight loss/g	Average corrosion loss rate/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
24	50.07	49.74	0.34		
	50.23	49.92	0.31	0.31	2.49
	50.18	49.89	0.29		
48	50.14	49.22	0.92		
	50.26	49.30	0.96	0.92	3.64
	47.79	46.92	0.87		
72	50.25	49.22	1.03		
	50.35	49.33	1.02	1.03	2.73
	50.32	49.26	1.06		
96	50.16	49.09	1.07		
	50.23	49.06	1.17	1.16	2.30
	50.07	48.83	1.23		
168	50.18	48.63	1.55		
	50.17	48.44	1.73	1.53	1.74
	50.18	48.86	1.32		

2 实验结果及讨论

2.1 腐蚀失重曲线分析

对比钢Q345B和耐候钢在不同腐蚀时间下的腐蚀失重如表2和表3所示。通过除锈处理后的试样按照以下公式计算腐蚀失重率。

$$W = \frac{G_0 - G_1}{2(a \times b + b \times c + a \times c) \times t} \times 10^6 \quad (1)$$

式中,W为失重率,g/(m²·h);G₀为试样原始质量;G₁为试样试后质量,g;a为试样长度,mm;b为试样宽度,mm;c为试样厚度,mm;t为腐蚀时间,h。

从表2中可看出对比钢Q345B在腐蚀24、48、72、96和168 h时的平均腐蚀失重率分别为3.79、4.07、4.09、3.69和2.25,而耐候钢的平均腐蚀失重率分别为2.49、3.64、2.73、2.30和1.74。耐候钢的腐蚀失重率明显低于对比钢Q345B,这说明耐候钢的耐腐蚀性比对比钢好。为更清晰直观的解析耐候钢与对比钢的耐腐蚀性性能,绘制两种钢的腐蚀失重曲线,如图1所示。

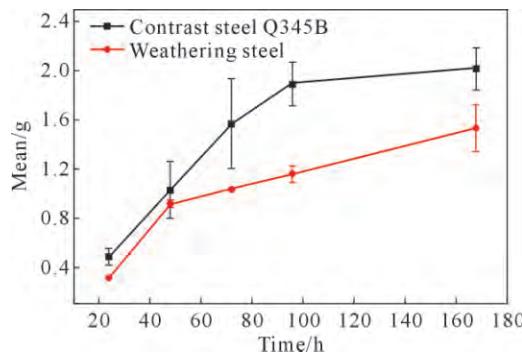


图1 Q345钢和耐候钢的腐蚀失重曲线

Fig.1 Corrosion weight loss curves of the Q345B steel and weathering steel samples

在分析腐蚀失重曲线时,发现两种钢的腐蚀失重变化可以分为2个阶段。第I阶段:腐蚀失重快速上升的阶段,由于钢材表面没有保护层且正逐渐形成一层能够有效阻止腐蚀性阴离子的耐腐蚀性物质,导致这一阶段腐蚀失重快速上升。第II阶段:腐蚀情况正逐渐趋于平稳,试样表面的锈层在腐蚀一段时间后会不断增厚,腐蚀时间越长,试样表面的锈层变得更加紧密,从而对钢材起到更好的保护作用。因此,通过腐蚀加速实验认为耐候钢的抗腐蚀能力优于对比钢Q345B。

2.2 锈层物相组成分析

利用XRD衍射仪对腐蚀后Q345B钢和耐候钢的锈层进行物相鉴定,不同腐蚀时间的锈层物相鉴定结果如图2所示。

从图2中可以看出,Q345B钢和耐候钢的主要腐蚀产物为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。在

腐蚀时间<96 h的试样锈层中, $\gamma\text{-FeOOH}$ 的相对含量较高;当腐蚀时间>96 h时, $\alpha\text{-FeOOH}$ 的含量较高。在腐蚀过程中, $\alpha\text{-FeOOH}$ 逐渐成为重要的腐蚀产物,具有优异的热力学稳定性,在常规环境条件下,不宜发生变化,对钢基体提供了一定的保护作用^[14-17],有助于减缓腐蚀的进程。

2.3 锈层表面形貌分析

利用扫描电镜观察对比钢Q345B腐蚀过程中产生的锈层表面微观形貌,不同腐蚀时间下的锈层表面微观形貌结果如图3所示。

腐蚀初期(24 h),样品表面形成了块状结构的腐蚀产物且分布较为分散。72 h后,腐蚀产物的体积有所增大,且发现大量的 Fe_3O_4 以及较小的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 在锈层的外表面上。96 h后,块状的 Fe_3O_4 逐渐转化为针状的腐蚀产物 $\gamma\text{-FeOOH}$ ^[18-19],这种产物结构之间存在显著空隙,从而加剧了Q345B钢的腐蚀过程^[20-22]。168 h后,针状 $\gamma\text{-FeOOH}$ 数量逐渐增加,但锈层区域内的大型孔隙仍然存在,而这些孔隙易被腐蚀性介质填充,造成Q345B钢腐蚀速度明显加快。从Q345B钢锈层表面微观形貌演化过程可知,随着腐蚀时间延长,腐蚀产物数量逐渐增多,锈层中可见针状/簇状结构,其致密性较差,导致腐蚀介质可直接渗透至基体表面,难以形成有效保护屏障。

利用扫描电镜观察耐候钢腐蚀过程中产生的锈层表面微观形貌,不同腐蚀时间下的锈层表面微观形貌结果如图4所示。

腐蚀初期,耐候钢锈层主要由块状 Fe_3O_4 构成,但其热力学稳定性较差,在亚硫酸氢钠溶液中易发生改变。此外,该阶段 Fe_3O_4 颗粒数量较少且颗粒间存在较大间隙,导致锈层与钢基体的结合力较弱,因此基体的保护作用有限。腐蚀72 h后,锈层中开始出现球状 $\alpha\text{-FeOOH}$,并夹杂着少量的 Fe_3O_4 及底层针状 $\gamma\text{-FeOOH}$,腐蚀产物的数量逐渐增加,此时锈层结构与Q345B钢相比差别较大。当腐蚀时间进一步延长至168 h,耐候钢锈层中的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 颗粒逐

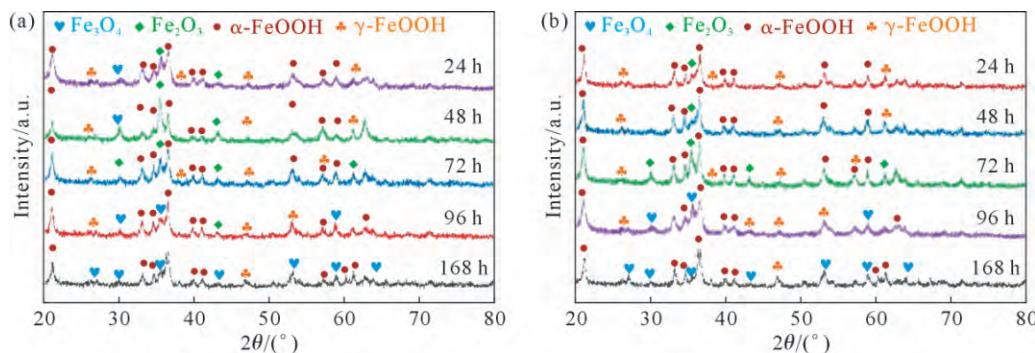


图2 Q345B钢和耐候钢的腐蚀产物XRD谱:(a)Q345B钢;(b)耐候钢

Fig.2 XRD patterns of the corrosion products: (a) Q345B steel; (b) weathering resistant steel

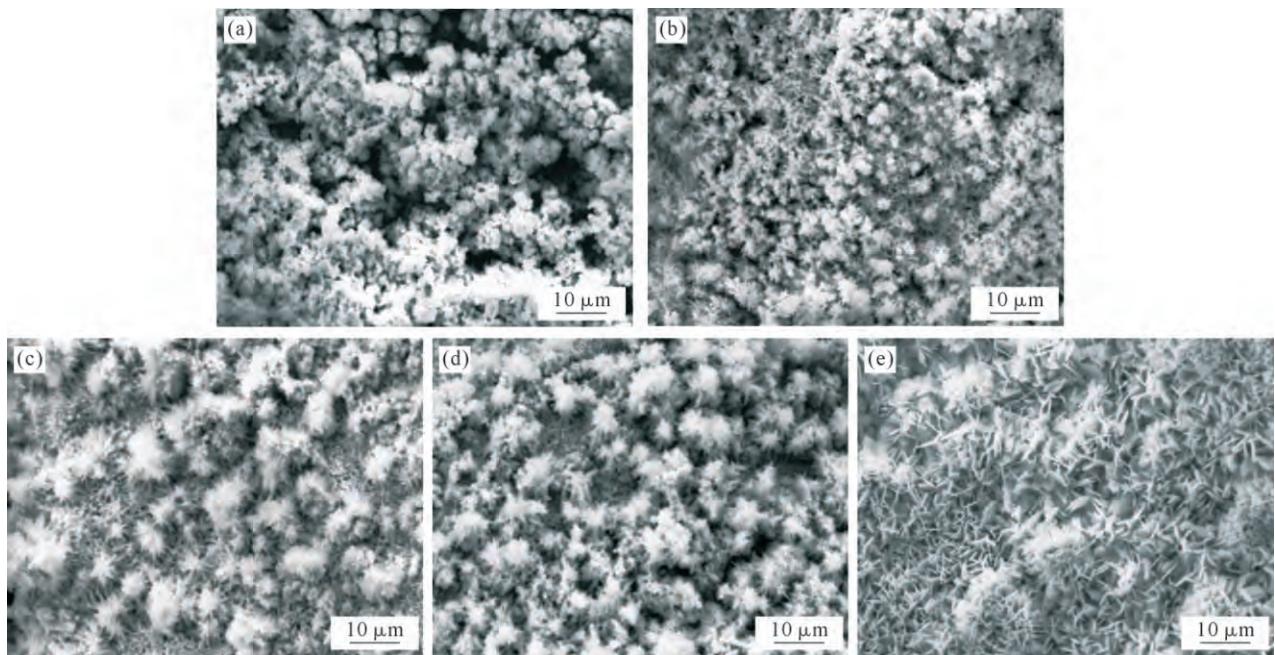


图3 Q345B 钢在不同腐蚀时间下的锈层微观形貌:(a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h; (e) 168 h

Fig.3 Microstructure of the rust layer in the Q345B steel samples subjected to different corrosion durations: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h; (e) 168 h

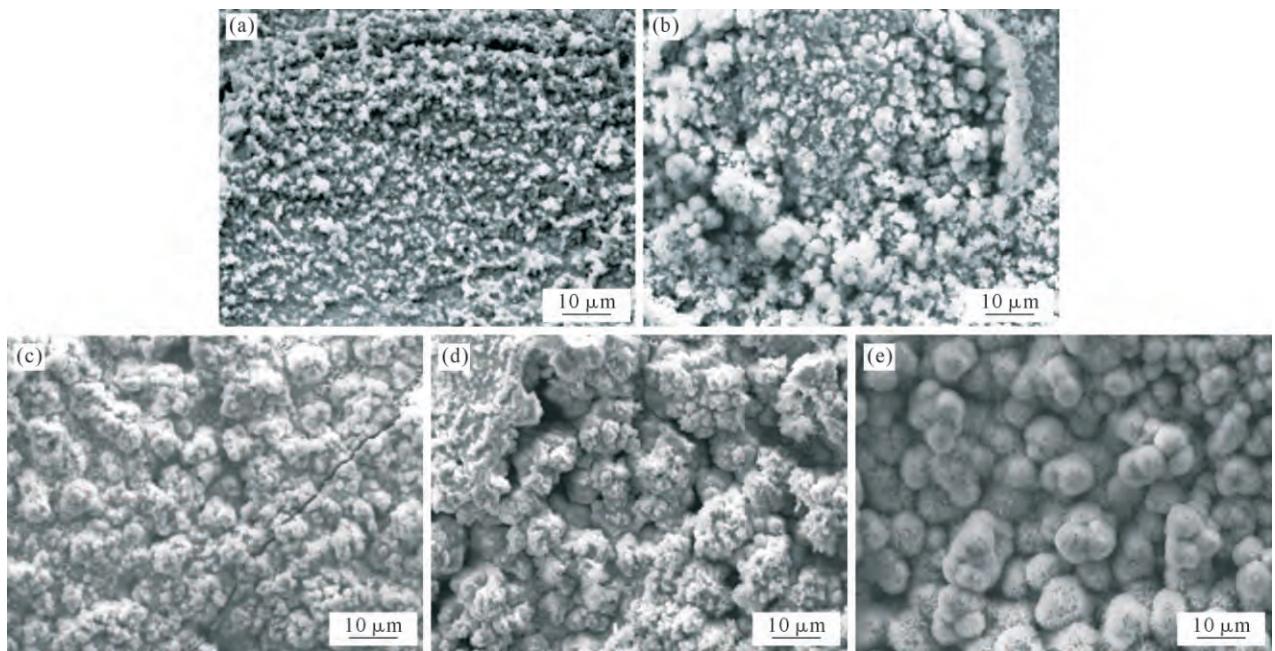


图4 耐候钢在不同腐蚀时间下的锈层微观形貌:(a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h; (e) 168 h

Fig.4 Microstructure of the rust layer in weathering steel after different corrosion durations: (a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 96 h; (e) 168 h

渐细化,数量增多、体积增大且分布更加紧密,几乎完全覆盖钢基体表面。锈层厚度的增加有效阻挡了溶液中溶解氧的渗透,使耐候钢的腐蚀速率有所下降且质量损失逐渐减缓并趋于稳定。结果表明,耐候钢在腐蚀过程中形成的锈层结构相较于Q345B钢更加紧密,有效降低了腐蚀速率,体现出耐候钢在防腐方面的优越性能。

2.4 锈层截面形貌分析

利用扫描电镜对Q345B钢和耐候钢腐蚀过程

中产生的锈层截面微观形貌进行观察,不同腐蚀时间下的锈层截面微观形貌结果如图5和6所示。

由图可知,腐蚀后Q345B钢和耐候钢的锈层形态不规则,厚薄不一,且表面凹凸不平^[23]。在腐蚀初期时Q345B钢锈层厚度约为75 μm,耐候钢锈层厚度仅为41 μm。腐蚀72 h后,Q345B钢锈层厚度约为88 μm,而耐候钢锈层厚度仅约为52 μm,且耐候钢锈层内外结构变得更加清晰可见。耐候钢由于外锈层的存在,内锈层与氧气和腐蚀介质的接触减少,

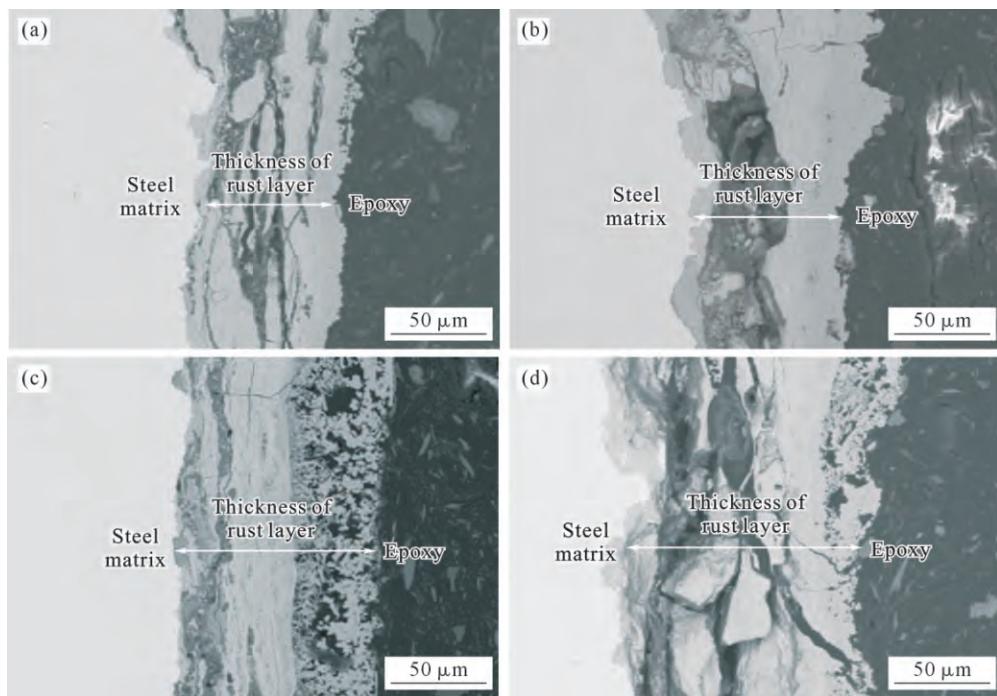


图 5 Q345B 钢在不同腐蚀时间下的锈层截面形貌:(a) 24 h; (b) 72 h; (c) 96 h; (d) 168 h

Fig.5 Cross-sectional morphology of the Q345B steel rust layer under various corrosion durations: (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 96 h; (d) 168 h

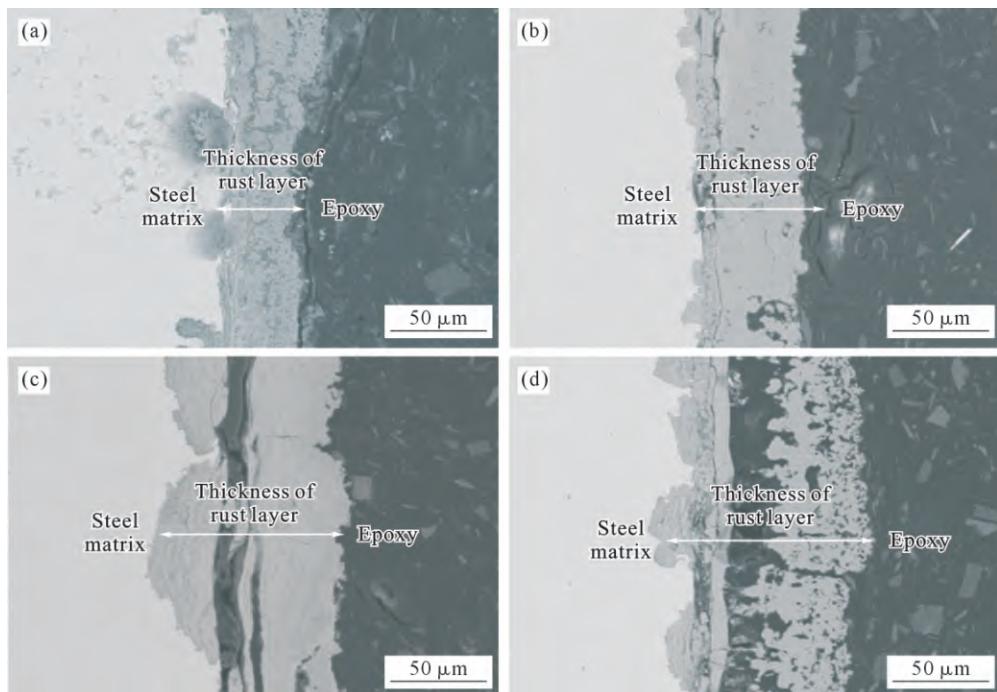


图 6 耐候钢在不同腐蚀时间下的锈层截面形貌:(a) 24 h; (b) 72 h; (c) 96 h; (d) 168 h

Fig.6 Cross-sectional morphology of the weathering steel rust layer under various corrosion durations: (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 96 h; (d) 168 h

降低了周期性干湿交替的频率。腐蚀至 168 h 时, Q345B 钢锈层厚度增至约 118 μm, 并出现了明显的裂纹, 耐候钢锈层厚度约为 96 μm。通过对两种钢的锈层厚度分析发现, 每个腐蚀周期耐候钢的锈层厚度均比 Q345B 钢厚度小, 说明在整个腐蚀过程中, 耐候钢有效抵御了腐蚀性介质的侵入, 使腐蚀过程中产生的锈层较少, 耐候钢的耐腐蚀性能优于 Q345B 钢。且腐蚀后期 Q345B 钢锈层的结合力较弱, 易脱离基

体, 对基体的保护力有限。而耐候钢的锈层相较于 Q345B 钢相比表面形貌呈现出显著好转, 耐候钢中的细小裂缝已经显著减少, 几乎无明显的凹痕或孔洞。

2.5 锈层截面元素分布分析

为了更为清晰准确的观察分析 Q345B 钢和耐候钢腐蚀后锈层元素分布情况, 选取 168 h 腐蚀后的典型试样, 利用扫描电镜对二者的锈层截面元素分布进行观察分析, 其结果如图 7 和 8 所示。

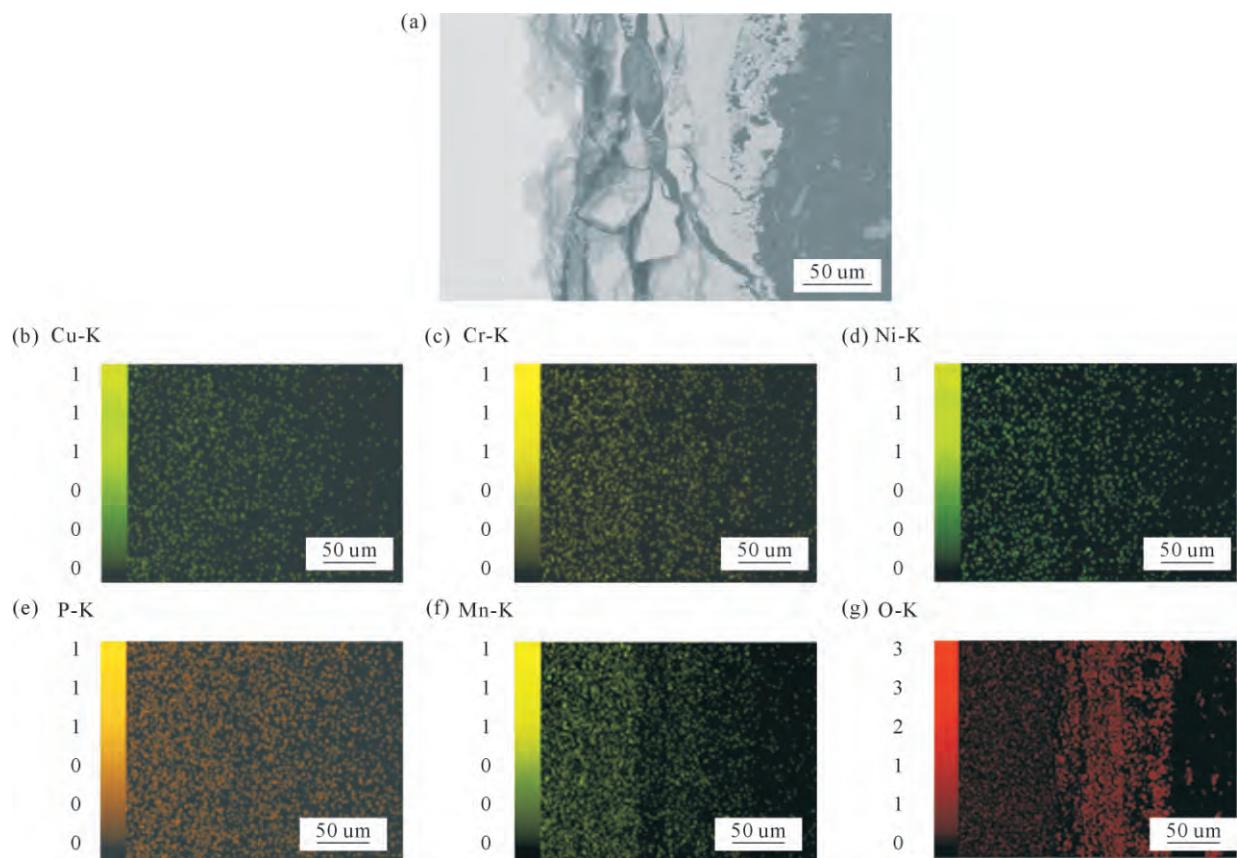


图 7 腐蚀 168 h 后 Q345B 钢的锈层元素分布:(a) 锈层截面形貌;(b) Cu; (c) Cr; (d) Ni; (e) P; (f) Mn; (g) O

Fig.7 Distribution of elements in the rust layer of the Q345B steel after 168 h of corrosion: (a) cross-sectional morphology of the rust layer; (b) Cu; (c) Cr; (d) Ni; (e) P; (f) Mn; (g) O

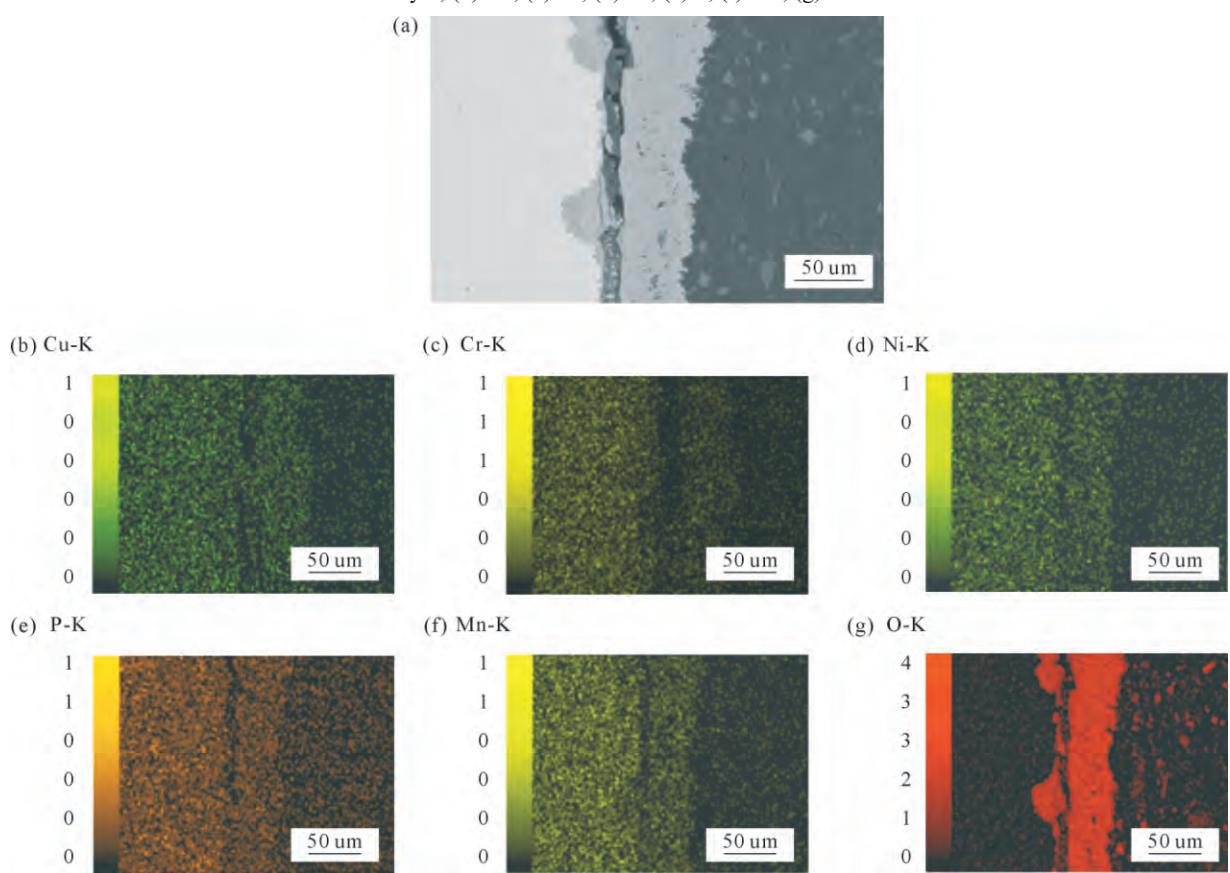


图 8 腐蚀 168 h 后耐候钢的锈层元素分布:(a) 锈层截面形貌;(b) Cu; (c) Cr; (d) Ni; (e) P; (f) Mn; (g) O

Fig.8 Distribution of elements in the rust layer of weathering steel after 168 h of corrosion: (a) cross-sectional morphology of the rust layer; (b) Cu; (c) Cr; (d) Ni; (e) P; (f) Mn; (g) O

从图中可以看出,在耐候钢的锈层中,Cu、Cr、Ni等耐蚀元素的分布相对均匀,且在锈层的内部区域偏聚明显,这表明耐候钢在锈层形成过程中,耐蚀元素通过一定的机制向内部迁移,从而增强了锈层的致密性和保护性^[24-25]。相比之下,在Q345B钢的锈层中,主要耐蚀元素的分布则显得相对不均匀,尤其是在外部锈层中,耐蚀元素的含量较低,导致其锈层的结构疏松,保护能力不足。这种元素分布的差异与两种钢材的耐腐蚀性能密切相关,进一步验证了耐候钢在工业大气环境下的优越性能。

2.6 腐蚀机理

通过研究腐蚀产物的形成机制及各元素的扩散特性之间的关联,可对比分析耐候钢与Q345B钢之间因添加不同元素所产生的化合物差异。结果表明,增加Cu和Cr等元素的含量有助于减缓钢材锈蚀的速度。耐候钢在潮湿空气、温度变化以及腐蚀性离子的协同作用下,其表面会形成氧化薄膜。随着时间推移,该薄膜逐渐积累各种腐蚀性物质或气体。当薄膜厚度达到约20到30个分子层时,由于其电解质的存在,金属基体开始发生电化学反应,从而显著加速内部钢材的腐蚀速度^[26-27]。

在众多工业环境中,SO₂在加速金属腐蚀方面的影响尤为显著^[25, 28-30]。目前,研究者对SO₂如何促使腐蚀提出了两种主要理论,第一种理论认为,在高湿度条件下,SO₂参与阴极的还原反应,从而引发金属退化。另外一些研究者主张,SO₂直接与铁表面反应生成硫酸亚铁,随后氧化并分解成硫酸,进一步与Fe发生反应,从而形成一个自我持续的循环。当今,越来越多的学者倾向于支持后者。基于这些理论,耐候钢和Q345B钢在亚硫酸氢钠溶液中会发生如下的腐蚀反应。

阳极反应:



阴极反应:

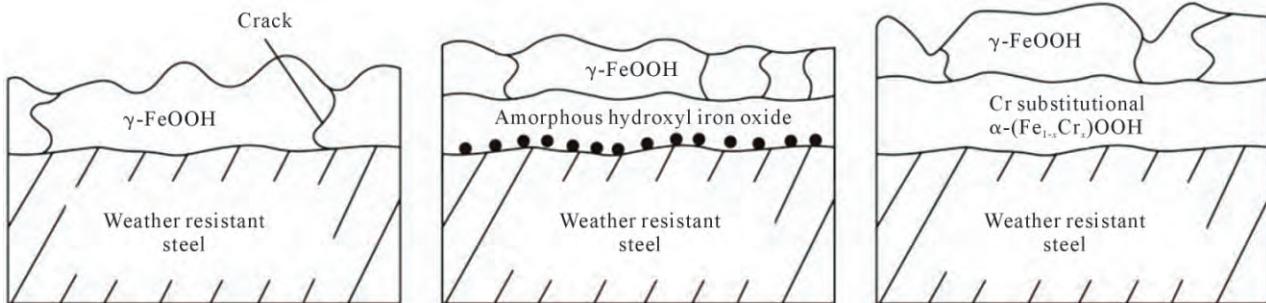
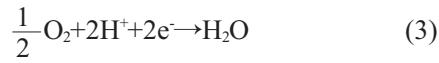
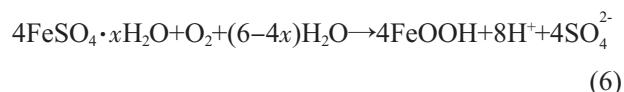
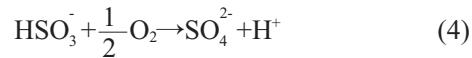


图9 工业大气环境中耐候钢稳定锈层形成过程示意图

Fig.9 Diagram of the formation process of a stable rust layer on weathering steel in an industrial atmospheric environment

二氧化硫(SO₂)是一种极性分子,具有溶解于水中的能力,并在此过程中生成不稳定硫酸的物质。在水溶液中,这种硫酸参与如下的电离过程:

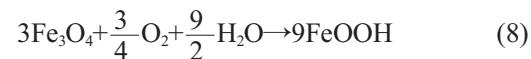


反应中产生的H⁺会导致溶液的pH值下降。在实验过程中,经常加入NaOH到腐蚀混合物中,以保持pH值维持在4.4和4.8之间。此外,腐蚀过程还涉及与锈蚀相关的氧化还原反应:

锈的还原:



再度氧化:



在该腐蚀的过程中,FeOOH和FeSO₄之间的往复转化反应,导致可溶性腐蚀产物难以长期存在。这也是金属材料在含有SO₂的工业大气环境中腐蚀加速的主要因素。在腐蚀初始阶段,锈层多呈现红棕色Fe₂O₃和橙黄色的γ-FeOOH。这些最初形式的锈层并不稳定,易进一步发生化学反应,并逐渐转化为中期产物Fe₃O₄。在腐蚀接近末期时,这些元素进一步氧化,形成诸如FeOOH之类坚固的黄色腐蚀产物。工业大气中的高浓度SO₂加速了铁锈从一种形态γ-FeOOH向另一种形态α-FeOOH的转变^[31],特别是在酸性条件且存在二价铁离子的情况下。因此,随着腐蚀程度的不断加深,可以观察到锈层主要由大量α-FeOOH组成,同时夹杂少量γ-FeOOH以及某些氧化铁,总体上显现出黄色外观。

有研究表明,耐候钢的防锈层主要由α-FeOOH和α-(Fe_{1-x}Cr_x)OOH构成^[16]。这种结构形成是由于氧化铁中的部分铁原子被Cr置换。因此,生成了一种非晶态物质,形成过程如图9所示。张全成等^[14]通过实验证实了α-(Fe_{1-x}Cr_x)OOH可以呈现出阳离子选择

特性,有助于抵抗防御阴离子的腐蚀,同时保持与基质的牢固结合。所产生的锈层极为致密。此外,在富含Cu、P及Cr元素的耐候钢锈层中,还存在另一种类似尖晶石结构的氧化物。这种氧化层具备相当的稳定性与密度,并能够稳固地附着在表面上。综上,由 $(Fe_{1-x}Cr_x)OOH$ 组成的离子选择性薄膜对氧化过程具有抑制作用,这显著提升了耐候钢锈层的整体保护性能。

3 结论

(1)在模拟工业大气环境下的腐蚀实验中,耐候钢的腐蚀质量损失明显低于Q345B钢,说明耐候钢在工业大气环境中使用起来比Q345B钢的腐蚀速率更低,具有更好的抗腐蚀效果。

(2)通过XRD检测分析可知,Q345B钢和耐候钢主要有 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 α -FeOOH和 γ -FeOOH等腐蚀产物。由于耐候钢在腐蚀过程中,其耐腐蚀性元素Cu、Cr、Ni发挥了作用,有效阻止了大气中腐蚀性物质的侵入,抑制了基体的腐蚀,因此耐候钢的耐腐蚀性优于Q345B钢。

(3)通过锈层截面的形貌分析,Q345B钢锈层呈现疏松结构,并存在大量孔隙和裂纹,腐蚀初期锈层厚度约为75 μm 。而耐候钢的锈层分为内外两层:外层虽与Q345B钢类似,但更加致密,孔隙和裂纹明显较少;内层则结构均匀、连续且致密,腐蚀初期耐候钢锈层厚度仅约为41 μm ,能够为钢基体提供有效的保护。

(4)通过对锈层截面形貌面扫描分析可知,在Q345B钢基体和锈层中,Cu、Cr、Ni等耐腐蚀元素较少,几乎没有发现富集现象。而耐候钢锈层中出现了Cu和Cr等耐腐蚀元素不同程度的富集。进一步说明耐候钢相较于Q345B钢的耐腐蚀性更好。

参考文献:

[1] 李建中,叶高旗,张玉峰.高强度Q355NHE耐候H型钢的开发[J].特殊钢,2019,41(6): 46-50.
LI J Z, YE G Q, ZHANG Y F. Research and development of high strength weather-resistant H-beam steel Q355NHE[J]. Special Steel, 2019, 41(6): 46-50.

[2] 张琳,赵春英,王振晓,曹公望,刘艳洁,钟西舟.模拟工业大气环境中碳钢和耐候钢的腐蚀行为研究[J].电镀与精饰,2015,37(4): 38-41, 46.
ZHANG L, ZHAO C Y, WANG Z X, CAO G W, LIU Y J, ZHONG X Z. Studies on corrosion behaviors of carbon steel and weathering resistant steel in simulated industrial atmosphere environment[J]. Plating and Finishing, 2015, 37(4): 38-41, 46.

[3] 彦井成,吴保桥,张建,程鼎,潘红波,汪杰.高耐候热轧H型钢耐候性能影响规律研究[J].安徽冶金科技职业学报,2019,29(4): 12-14, 33.
YAN J C, WU B Q, ZHANG J, CHENG D, PAN H B, WANG J. Research of weather resistance rule on high weathering hot-rolled H-beam[J]. Journal of Anhui Vocational College of Metallurgy and Technology, 2019, 29(4): 12-14, 33.

[4] 汪涵敏,黄峰,袁玮,张佳玮,王昕煜,刘静.新型Cu-Mo耐候钢在模拟海洋大气环境中腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报,2023,43(3): 507-515.
WANG H M, HUANG F, YUAN W, ZHANG J W, WANG X Y, LIU J. Corrosion behavior of a novel Cu-Mo weathering steel in an artificial marine atmosphere [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2023, 43(3): 507-515.

[5] WANG Y, MU X, CHEN Z Y, LIN Z G, DONG J H, DANIEL E F, QI J J, KE W. Understanding the role of alloyed Cu and P in the initial rust composition of weathering steel formed in a simulated coastal-industrial atmosphere [J]. Corrosion Science, 2021, 193: 109912.

[6] ZHANG T Y, XU X X, LI Y, LYU X W. The function of Cr on the rust formed on weathering steel performed in a simulated tropical marine atmosphere environment [J]. Construction and Building Materials, 2021, 277: 122298.

[7] SUN M H, DU C W, LIU Z Y, LIU C, LI X G, WU Y M. Fundamental understanding on the effect of Cr on corrosion resistance of weathering steel in simulated tropical marine atmosphere[J]. Corrosion Science, 2021, 186: 109427.

[8] ZHANG T Y, LI Y L, ZHOU Y H, JIANG Z H, CHENG X Q, LIU C, LI X G. Novel understanding of the formation and protective-ness of corrosion product film on Ca-Sb-Cr weathering steel [J]. Steel Research International, 2025, 96(1): 2400171.

[9] 刘清友,汪兵,王向东.耐候钢的研究、应用及展望[A].中国钢结构协会房屋建筑钢结构分会2011年学术年会论文集[C].广州:中国钢结构协会,2011. 110-118.

[10] 李宗强,韦素欣,王艳丽,张盛华.550NH耐候钢在3种典型大气环境中的初期腐蚀行为[J].材料保护,2024,57(3): 104-111, 117.
LI Z Q, WEI S X, WANG Y L, ZHANG S H. Initial corrosion behavior of 550NH weathering steel in three typical atmospheric environments[J]. Materials Protection, 2024, 57(3): 104-111, 117.

[11] 闫婷,高秀华,韩蕾蕾,吴红艳,杜林秀,李通.耐候H型钢耐大气腐蚀性能的研究[J].材料保护,2021,54(2): 27-33.
YAN T, GAO X H, HAN L L, WU H Y, DU L X, LI T. Study on atmospheric corrosion resistance of weather-resistant H-shaped steel[J]. Material Protection, 2021, 54(2): 27-33.

[12] 宋凤明,温东辉,李自刚,屈昭霞.铁道车辆用耐大气腐蚀钢的现状及研发方向[J].世界钢铁,2009,9(5): 11-13, 41.
SONG F M, WEN D H, LI Z G, QU Z X. Current development of atmospheric corrosion resistant steel used for railway rolling stock [J]. World Iron & Steel, 2009, 9(5): 11-13, 41.

[13] 楚少康,张龙,张宝富,赵根社,郑亚旭,邱贵宝.热轧螺纹钢筋抗锈蚀性能研究[J].河北冶金,2025,349(1): 19-28.
CHU S K, ZHANG L, ZHANG B F, ZHAO G S, ZHENG Y X, QI-U G B. Research on corrosion resistance of hot-rolled rebar [J]. Hebei Metallurgy, 2025, 349(1): 19-28.

[14] 高君懿,徐玮辰,张斌斌,李灿明,李国宝,侯宝荣.耐候钢锈层在大气环境中的防护机制及其稳定化处理技术[J].工程科学学报,2025,47(5): 1032-1046.

GAO J Y, XU W C, ZHANG B B, LI C M, LI GUO B, HOU B R. Protective mechanisms of weathering steel rust layers in atmospheric environments and their stabilization treatment techniques [J]. Chinese Journal of Engineering, 2025, 47(5): 1032-1046.

[15] 吴晓东,孙霞飞.一种耐候钢耐蚀性能的分析[J].热加工工艺,2014,3(8): 69-72.

WU X D, SUN X F. Analysis of corrosion resistance of a weathering steel[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(8): 69-72.

[16] KWON S K, SHINODA K, SUZUKI S, WASEDA Y. Influence of silicon on local structure and morphology of γ -FeOOH and α -FeOOH particles[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1513-1526.

[17] 张启富,郝晓东.钢结构腐蚀现状和发展[J].中国建筑金属结构,2006,9(9): 22-26.

ZHANG Q F, HAO X D. Corrosion status and development of Steel structures[J]. Building Metal Structures in China, 2006, 9(9): 22-26.

[18] CASTAO J G, BOTERO C A, RESTREPO A H, AGUDELI E A, CORREA E, ECHEVERRIA F. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia[J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 216-223.

[19] MA Y, LI Y, WANG F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content[J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 997-1006.

[20] 杨景红,刘清友,王向东,李向阳,孙东柏.耐候钢及其腐蚀产物的研究概况[J].中国腐蚀与防护学报,2007(6): 367-372.

YANG J H, LIU Q Y, WANG X D, LI X Y, SUN D B. The progress of investigation on weathering steel and its rust layer[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007(6): 367-372.

[21] 阳建君,柯佳荣,范才河,罗登,李芳芳,尚成嘉.耐候钢锈层稳定化处理技术研究现状[J].包装学报,2023,15(6): 99-106.

YANG J J, KE J R, FAN C H, LUO D, LI F F, SHANG C J. Research status of rust layer stabilization treatment technology for weathering steel[J]. Packaging Journal, 2023, 15(6): 99-106.

[22] 董俊华. Mn-Cu 低合金钢在模拟海岸大气条件下的锈蚀演化规律[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 261-265.

DONG J H. Rusting evolution of Mn-Cu alloying steel in a Simulated coastal environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(4): 261-265.

[23] MORCILLO M, DÍAZ I, CHICO B, CANO H, DE LA FUENTE D J C S. Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 6-31.

[24] GUEDES I C, AOKI I V, CARMEZIM M J, MONTEMOR M F, FERREIRA M G S, DA CUNHA BELO M. The influence of copper and chromium on the semiconducting behaviour of passive films formed on weathering steels[J]. Thin Solid Films, 2006, 515 (4): 2167-2172.

[25] 王越,刘子利,刘希琴,章守东,田青超.热轧态 Cr-Ni 微合金化高强度耐候钢组织与耐蚀性能[J].中国腐蚀与防护学报(中文版),2018,38(1): 39-46

WANG Y, LIU Z L, LIU X Q, ZHANG S D, TIAN Q C. Microstructure and corrosion resistance of hot rolled Cr/Ni micro-alloying high strength weathering steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 2018, 38(1): 39-46.

[26] KAMIMURA T, HARA S, MIYUKI H, YAMASHITA M, UCHIDA H. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments[J]. Corrosion Science, 2006, 48(9): 2799-2812.

[27] ZHANG T Y, LIU W, CHEN L J, DONG B J, YANG W J, FAN Y M, ZHAO Y G. On how the corrosion behavior and the functions of Cu, Ni and Mo of the weathering steel in environments with different NaCl concentrations [J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109851.

[28] 徐召,贾鑫,徐常泽,蔡佳兴,张建东.桥梁耐候钢在工业大气环境下腐蚀特性研究[A].2024年工程结构抗震技术交流会论文集(第一册)[C].昆明:昆明理工大学,中国建设科技集团股份有限公司,云南省土木建筑学会,《建筑结构》杂志社,2024. 178-185.

XU Z, JIA X, XU C Z, CAI J X, ZHANG J D. Study on corrosion behavior of bridge weathering steel in simulated industrial atmospheric environment[A]. 2024 Symposium on Seismic Technology of Engineering Structures (Vol.1) [C]. Kunming University of Science and Technology, China Construction Technology Group Co., Ltd., Yunnan Society of Civil Engineering and Architecture, Building Structure, 2024. 178-185.

[29] 王俊山,史培阳,刘承军,姜茂发.镍含量对高强耐候钢组织与性能的影响[J].材料与冶金学报,2015, 14(2): 135-138.

WANG J S, SHI P Y, LIU C J, JIANG M F. Effect of Ni content on structure and properties of high strength weathering steel[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2015, 14(2): 135-138.

[30] 封辉.Cu 和 Cr 对耐候钢的力学性能及耐蚀性能的影响[J].材料热处理学报,2012, 33(1): 111-116.

FENG H. Effect of Cu and Cr on mechanical properties and corrosion resistance of weathering steel[J]. Journal of Heat Treatment of Materials, 2012, 33(1): 111-116.

[31] YAMASHITA M, UCHIDA H. Recent research and development in solving atmospheric corrosion problems of steel industries in Japan[J]. Hyperfine Interact, 2002, 139: 153-166.

(责任编辑:宫文婧)