可溶盐沉积对碳钢大气腐蚀的影响*

万 晔 严川伟 曹楚南

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要 采用实验室模拟方法, 在温度 298 K、相对湿度 $(85 \pm 5)\%$ 的条件下, 对经 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 和 NaCl 沉积后的 A3 钢在净化空气中的大气腐蚀行为进行了研究。腐蚀动力学曲线表明, 尽管沉积了不同的可溶盐, 但随暴露时间的增加, A3 钢单位面积的腐蚀质量损失均服从 $\Delta m/A = K \cdot t^b$ 公式。不同盐对 A3 钢的腐蚀失重影响有所不同。用 FTIR、SEM 以及 XRD 分析研究了不同盐沉积的试样腐蚀 4 周后的组成和形貌, 发现腐蚀主要沿着沉积了可溶盐的区域进行, 并随着腐蚀时间的延长, 生成不同的腐蚀产物, 这些腐蚀产物使 A3 钢最初的快速腐蚀现象有所减缓。

关键词: A3 钢, 可溶盐, 沉积, 大气腐蚀

中图分类号: TG172.3, O646

大气腐蚀是金属材料在大气环境下发生的一种电化学腐蚀过程。一般说来, 当空气中的水蒸汽由于各种原因在金属表面凝聚而形成一层液膜时, 腐蚀电化学过程便开始。

大气污染物主要以两种形式传输到金属表面, 即干沉积和湿沉积形式。这也导致金属表面存在与大气同样丰富的化学组分。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 H^+ 、 NH_4^+ 及某些金属离子是存在于金属表面最为普遍的组分, 它们都对金属的大气腐蚀产生不同程度的影响。这些固体物质沉积于金属表面会形成缝隙, 大气中的水分易于在这些缝隙处凝结, 形成电解质溶液, 从而增强了水膜的腐蚀性^[1]。

Askey 等^[2]研究了固体沉积物对锌的大气腐蚀的影响, 结果表明, 腐蚀行为与这些离子中水溶性的离子数量有关。但到目前为止, 报导最多的仍是 NaCl 沉积对金属大气腐蚀的影响^[3-9], 仅有少量报导是关于其它可溶盐在金属腐蚀中的作用, 而且很少有人研究过金属腐蚀量与不同盐沉积之间的定量关系。随着工业的发展, 大气中的硫酸盐和铵盐越来越多, 因此探讨硫酸盐、氯化物和铵盐对金属材料的大气腐蚀具有重要的意义。

本工作主要采用失重法考察多种可溶盐沉积对 A3 钢大气腐蚀失重的影响规律, 同时用傅里叶红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM)

分析腐蚀样品表面的结构变化及形貌, 从而研究几种可溶盐沉积对 A3 钢大气腐蚀行为的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

1.1.1 挂片的制备

挂片实验用材为 A3 钢, 其化学成分 C、S、P、Mn、Si 含量 (质量分数, %) 分别为 0.2、0.09、0.015、0.60、0.30, 余量为铁。试样尺寸为 $20 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$, 一端钻有挂样孔。用 100# ~ 1000# 砂纸逐级打磨, 再用粒度为 $1.5 \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏抛光, 用三次蒸馏水充分冲洗, 然后用乙醇和丙酮超声波除油清洗干净, 干燥后备用。

1.1.2 用于沉积的盐溶液的制备

实验用的四种溶液是按一定体积比的三次蒸馏水和无水乙醇配制而成, 其中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 所用水和乙醇的体积比为 3:7, 两种硫酸盐的浓度均为 $3.03 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; NaCl 、 NH_4Cl 所用水和乙醇的体积比为 1:9, 两种盐的浓度均为 $6.06 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用微量进样器将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 、 NaCl 和 NH_4Cl 的溶液分别均匀喷涂在不同样品表面, 将样品缓慢吹干, 置于干燥器中备用。乙醇、丙酮以及四种盐均为分析纯。

1.2 腐蚀实验

2003-12-02 收到初稿, 2004-03-03 收到修改稿。联系人: 万 晔 (E-mail: ywan@imr.ac.cn; Tel: 024-23845724; Fax: 024-23921875)。

* 国家自然科学基金 (59899144) 资助项目

腐蚀气氛来自混合箱, 调整微量腐蚀气体发生器, 使整个实验过程中无污染气氛渗出. 由无油空压机产生的压缩空气经除湿、除尘净化后, 分成两个支路, 一路为干空气直接通入混合箱, 另一路为经 60 °C 三次蒸馏水饱和的湿空气, 干湿两路气体在混合箱混合. 调节两种气体流量, 控制混合箱内气体的相对湿度 (RH) 在 $(85 \pm 5)\%$ 之间, 通入腐蚀箱. 恒温水浴和空调控制系统的温度在 (25 ± 1) °C. 整个系统主要装置及部件采用聚四氟乙烯或玻璃材料制成. 大气腐蚀模拟系统装置参见文献[10].

1.3 腐蚀样品的分析

用细尼龙绳将试样悬挂在腐蚀箱中, 实验时间为四个星期, 每周取样一次, 随即对每种条件下的样品进行重量分析, 使用瑞士 Mettler-Toledo 天平进行称重 (感量为 10^{-7} g). 每个条件取 3 个平行样品, 采用化学方法清除腐蚀产物. 首先轻刷样品, 去除附着的不牢固的块状腐蚀产物, 将样品浸在三次蒸馏水中去除可溶性的盐, 再在室温下将样品浸入除锈液中去掉腐蚀产物. 除锈液为 500 mL 盐酸 + 500 mL 蒸馏水 + 20 g 六次甲基四胺. 除锈处理后再次称重, 并用三个平行空白试样失重进行校正.

对腐蚀产物的指认主要包括: 用美国 Nicolet 公司的 Magna-IR560 红外光谱仪 (VeeMax 反射附件) 进行红外光谱测试, 扫描次数为 64, 分辨率为 8 cm^{-1} . 表面形貌用英国 Cambridge LEO S360 型 (暴露在纯空气中的样品) 场发射扫描电子显微镜进行扫描电镜测试; 采用日本理学 (Rigaku) D/max-2500pc 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

使用公式 $\Delta m/A = K \cdot t^b$ 对腐蚀失重进行非线性拟合, 其中 $\Delta m/A$ 表示单位面积的腐蚀质量损失 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) (以下均简称为腐蚀失重), t 代表挂样时间 (week), K 和 b 为常数. K 值在一定程度上代表了第一个周期的腐蚀速率 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{w}^{-1}$), b 值代表腐蚀发展的趋势. 图 1 为经不同盐沉积后的样品的腐蚀失重及其拟合曲线图. 由图 1 可知, 几种条件下试样的腐蚀失重的发展均有减缓的趋势. 拟合所得到的 K 、 b 和回归系数 R 值见表 1, 由 R 值可以看出曲线分别与各自的实测实验数据点有较好的吻合, 说明可以用公式 $\Delta m/A = K \cdot t^b$ 来表征该条件下的大气腐蚀. 由图 1 以及 K 和 b 值可看

图 1 经不同盐沉积试样在净化空气中的腐蚀失重与时间的关系

Fig. 1 Metal loss of A3 steel deposited with different salts vs exposure time under a clean atmosphere

出, 在实验初期, 经不同盐沉积的样品腐蚀失重远远大于空白样品的腐蚀失重, 经不同盐沉积的样品腐蚀失重大小顺序为 $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. 说明这几种可溶盐对于 A3 钢的初期大气腐蚀起到了明显的诱发作用. NH_4Cl 的诱发作用更加明显, 这是由于 Cl^- 半径比 SO_4^{2-} 小, 比较容易渗透到基体里面, 而且 NH_4Cl 容易水解产生较强的酸性, 促进 A3 钢的溶解, 从而导致对应样品的腐蚀失重远远大于同样条件下 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaCl 和 Na_2SO_4 沉积样品的腐蚀失重. 空白样品的腐蚀失重很小. 综合考虑几种盐沉积条件的腐蚀失重可知, 经 Cl^- 沉积样品的腐蚀失重大于经 SO_4^{2-} 沉积样品的腐蚀失重. 几种条件下初期的腐蚀失重增加较快, 但随着暴露时间的增加, 生成的腐蚀产物又阻碍了腐蚀的过程, 后期的腐蚀失重相对初期的快速腐蚀失重有

表 1 由拟合公式 ($\Delta m/A = K \cdot t^b$) 得到的 K 、 b 和回归系数 R^2

Table 1 Value of K 、 b and R^2 from regression ($\Delta m/A = K \cdot t^b$, w: week)

	$K/\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{w}^{-1}$	b	R^2
Na_2SO_4	0.042	0.61085	0.99434
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.046	0.71601	0.99711
NH_4Cl	0.250	0.26490	0.99869
NaCl	0.191	0.33795	0.99172
Blank	0.016	0.74296	0.99910

图2 沉积不同盐的 A3 钢腐蚀 4 周后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of A3 steel deposited with (a) Na_2SO_4 , (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) NH_4Cl , (d) NaCl after exposure of 4 weeks in a clean atmosphere

所减慢,从腐蚀失重的动力学特征上表现为先快速增长,随即又逐渐趋于平缓。

2.2 腐蚀形貌分析

通过观察实验中沉积不同可溶盐的试样,发现表面沉积了不同盐的 A3 钢试样明显有红褐色的腐蚀产物出现,而未经盐处理的试样表面变化则不明显。图 2 为经不同盐溶液处理过的试样腐蚀 4 周后的扫描电镜(SEM)照片。从 SEM 图中能清楚地看到经不同盐沉积的 A3 钢表面发生了局部腐蚀,表面呈现不均匀的形态,腐蚀产物非均匀分布可以解释为阳极和阴极区宏观上的分离^[11]。从 SEM 照片上还可以看到,腐蚀主要沿着盐沉积的地方发生。这是由于这四种可溶盐具有吸潮性,能从周围的环境中吸附水份,增加了该区域的导电性,从而加快了该区域的腐蚀进程^[1]。图 2(a)和(b)表明,经 Na_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉积的样品腐蚀较严重,腐蚀产物颗粒较小。而图 2(c)和(d)表明,经 NH_4Cl 和 NaCl 沉积的样品腐蚀严重,腐蚀产物颗粒较大。

2.3 腐蚀产物分析

图 3(a)为经 NH_4Cl 沉积的样品暴露 4 周后的

XRD。参考 X 射线衍射卡片,可知图中的主要衍射峰对应的物质分别为 $\text{Fe}(\text{OOH})$ (JCPDS 341266 和 260792), $\text{Fe}_3(\text{O}, \text{OH})_{10}\text{Cl}_{1.3}$ (JCPDS 421315), FeO (JCPD 011223 和 46-1312), FeCl_2 (JCPDS 011106), Fe_3O_4 (JCPDS 280491), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (JCPDS 220346) 以及 Fe (JCPDS 060696)。图 3(b)为经 NH_4Cl 沉积的样品暴露 4 周后的红外光谱图。 NH_4^+ 在波数为 $3\,330\text{ cm}^{-1}$ 左右处有一伸缩振动峰,与位于 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右结晶水的伸缩振动峰^[12]重合,难以辨别。另外 NH_4^+ 在波数为 $1\,415\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 处还应有一弯曲振动吸收峰^[13-14],但在图 3(b)中并没有出现,因而可以判断在试样的腐蚀过程中,随着腐蚀时间的延长, NH_4^+ 逐渐水解为氨气挥发掉^[15]。腐蚀产物中还存在 $\alpha\text{-FeOOH}$, 其特征吸收峰位于 $885\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $780\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 处^[16], 晶态 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动特征峰位于 $1\,150\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ 、 $1\,020\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $750\text{ cm}^{-1}(\text{vw})$ 。(其中“s”、“w”和“vw”分别代表“强峰”、“弱”和“非常弱”的峰)。波数在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能为水中 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动特征吸收峰^[12, 17]。位于 $1\,470$ 、 $1\,333$ 、 $1\,064\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为

图3 沉积 NH_4Cl 的试样腐蚀 4 周的 XRD (a) 和 FTIR (b)Fig. 3 XRD (a) and FTIR (b) of A3 steel deposited with NH_4Cl after exposure of 4 weeks in a clean atmosphere

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^[18]. 其中 O-H 键的振动频率的差异是由于不同物质中氢原子和氧原子的键合方式不同造成的.

图 4(a) 为经 NaCl 沉积的样品暴露 4 周后的 X 射线衍射图. 图中的主要衍射峰对应的物质分别为 $\text{Fe}(\text{OOH})$ (JCPDS 341266 和 260792), $\text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}\text{Cl}_{13}$ (JCPDS 421315), FeO (JCPDS 011223 和 461312), FeCl_2 (JCPDS 011106), Fe_3O_4 (JCPDS 280491), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (JCPDS 220346), Fe_2O_3 (JCPDS 220346) 以及 Fe (JCPDS 060696). 图 4(b) 为经 NaCl 沉积的样品暴露 4 周后的红外光谱图. 腐蚀产物中存在 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, 无定形的 $\delta\text{-FeOOH}$, 其特征吸收峰位于 $1\,124\text{ cm}^{-1}$ (mb), 910 cm^{-1} 和 794 cm^{-1} (wb) 处. 其中 “mb” 和 “wb” 代表 “中宽峰” 和 “弱宽峰”. 图中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\delta\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的

外光谱数据参见文献^[16-17, 19]. 波数在 $3\,120\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 中 O-H 的伸缩振动峰, $3\,380\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能为 $\delta\text{-FeOOH}$ 中 O-H 的伸缩振动峰, 波数在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能为水中 O-H 的弯曲振动特征吸收峰^[12, 17]. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的特征吸收峰位于 $1\,470$ 、 $1\,333$ 、 $1\,064\text{ cm}^{-1}$ ^[18] 处.

通过检测经 Na_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 沉积的样品暴露 4 周后的红外光谱图, 得到主要的特征吸收峰对应于 SO_4^{2-} 和不同的羟基氧化铁.

3 结论

1) 在可溶盐沉积作用下, A3 钢的腐蚀失重动力学服从 $\Delta m/A = K \cdot t^p$ 的数学公式. A3 钢的腐蚀沿着盐沉积的区域发生. 不同盐沉积对 A3 钢腐蚀失重大小的影响顺序为 $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 >$

图4 沉积 NaCl 的试样腐蚀 4 周的 XRD (a) 和 FTIR (b)Fig. 4 XRD (a) and FTIR (b) of A3 steel deposited with NaCl after exposure of 4 weeks in a clean atmosphere

Na₂SO₄.

2)沉积了硫酸铵和氯化铵的样品随着暴露时间的延长,样品表面的NH₄⁺逐渐减少.样品腐蚀产物主要由羟基氧化铁和铁的氧化物组成.经NH₄Cl和NaCl沉积试样的腐蚀较严重,产物为Fe₈(O,OH)₁₆-Cl_{1.3}和羟基氧化铁;而经Na₂SO₄或(NH₄)₂SO₄沉积的试样的是通过酸的再生循环机制腐蚀而进行的.

References

- 1 Arshadi, M. A. ; Johnson, J. B. ; Wood, G. C. *Corrosion Science*, **1983**, **23**: 763
- 2 Askey, A. ; Lyon, S. B. ; Thompson, G. E. ; Johnson, J. B. ; Wood, G. H. ; Sage, P. W. ; Cooke, M. J. *Corrosion Science*, **1993**, **34**: 1055
- 3 Biestek, T. Atmospheric corrosion. New York: John Wiley, 1982: 631
- 4 Friel, J. J. *Corrosion*, **1986**, **42**: 422
- 5 Almeida, M. ; Morcillo, M. ; Rosales, B. *Bri. Corro. J*, **2000**, **35**: 289
- 6 Hou, W. ; Liang, C. *Corrosion*, **1999**, **55**: 65
- 7 Morcillo, M. ; Chico, B. ; Mariaca, L. ; Otero, E. *Mat. Perform.*, **1999**, **38**: 72
- 8 Blücher, B. D. ; Lindström, R. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**: B127
- 9 Lin, C. Y. ; Hsieh, M. J. *Corro. Prev. Control*, **1995**, **42**: 107
- 10 Wan, Y. ; Yan, C. W. ; Cao, C. N. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2003**, **19**(5): 453
- 11 Svensson, J. E. ; Johansson, L. G. *Corr. Sci.*, **1993**, **34**: 721
- 12 Wu, J. G. Techniques and applications of infrared fourier transform spectroscopy. Volume 2. Beijing: Science and Technology Information Press, 1994: 271 [吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用. 下卷. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 271]
- 13 Richard, A. N. ; Ronald, O. K. Infrared spectra of inorganic compounds. New York and London: Academic Press, 1971: 16
- 14 Wu, J. G. Techniques and applications of infrared fourier transform spectroscopy. Volume 1. Beijing: Science and Technology Information Press, 1994: 606 [吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用. 上卷. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 606]
- 15 Lobnig, R. E. ; Siconoffi, D. J. ; Psota-Kelty, L. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(5): 1539
- 16 Raman, A. ; Kuban, B. ; Razvan, A. *Corro. Sci.*, **1991**, **32**(12): 1295
- 17 Yamashita, M. ; Miyuki, H. ; Matsuda, Y. ; Nagano, H. ; Misawa, T. *Corro. Sci.*, **1994**, **36**(2): 291
- 18 Okamoto, S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1968**, **51**: 54
- 19 Misawa, T. ; Asami, K. ; Hshimoto, K. ; Shimodaira, S. *Corro. Sci.*, **1974**, **14**: 279

Atmospheric Corrosion of A3 Steel Deposited with Different Salts *

Wan Ye Yan Chuan-Wei Cao Chu-Nan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract The atmospheric corrosion of A3 steel with Na₂SO₄、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl and NaCl deposited on it has been investigated at 298 K with relative humidity of (85 ± 5)%. The results show: that A3 steel deposited by the salts corroded more and more seriously as the corrosion time went on and metal loss obeys the equation of $\Delta m / A = K \cdot t^b$. FTIR, SEM and XRD were utilized to study the development and characterization of corrosion products, and the results indicate that A3 steel with the salts deposited corroded much faster than the blank samples, and the corrosion of A3 steel initialed along the deposition area of the salts.

Keywords: Steel A3, Salt, Deposition, Atmospheric corrosion