

碳钢在达州典型大气环境下的腐蚀行为研究

王方强¹, 王志高¹, 海潮², 耿植¹, 杜翠薇²

(1. 国网四川省电力公司电力科学研究院, 四川 成都 610041;

2. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要:通过1年期现场暴露试验、腐蚀速率分析、锈层形貌观察、锈层组成分析及电化学测试等试验方法,研究了Q235碳钢在达州典型大气环境下的腐蚀行为。结果表明,位于工业大气环境的达州市通川区,Q235碳钢的腐蚀速率为23.78 $\mu\text{m}/\text{a}$,而位于乡村大气环境的达州市万源市,Q235碳钢的腐蚀速率仅为10.33 $\mu\text{m}/\text{a}$ 。Q235碳钢表面腐蚀产物主要组成为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 。电化学结果表明,在达州重工业环境下的碳钢腐蚀较为严重,腐蚀产物层电阻和电荷转移电阻均高于达州乡村环境,说明其表面锈层能有效保护基体,减缓基体的进一步腐蚀。

关键词:碳钢; 大气腐蚀; 重工业污染环境

中图分类号: TG 172 文献标志码: A 文章编号: 1003-6954(2024)02-0089-05

DOI: 10.16527/j.issn.1003-6954.20240215

Study on Corrosion Behavior of Carbon Steel in Typical Atmospheric Environments in Dazhou

WANG Fangqiang¹, WANG Zhigao¹, HAI Chao², GENG Zhi¹, DU Cuiwei²

(1. State Grid Sichuan Electric Power Research Institute, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The corrosion behavior of Q235 carbon steel in typical atmospheric environments in Dazhou is studied by 1-year outdoor exposure test, corrosion rate analysis, rust layer morphology observation, rust layer composition analysis and electrochemical test. The results show that the corrosion rate of Q235 carbon steel is 23.78 $\mu\text{m}/\text{a}$ in Tongchuan district of Dazhou, which is located in industrial atmosphere, while the corrosion rate of Q235 carbon steel is only 10.33 $\mu\text{m}/\text{a}$ in Wanyuan of Dazhou, which is located in rural atmosphere. The surface corrosion products are mainly composed of $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ and Fe_3O_4 . The electrochemical results show that the corrosion of carbon steel in heavy industrial environment of Dazhou is more serious, and its resistance of corrosion product scale and charge transfer resistance are higher than that in rural environment of Dazhou, which indicates that the surface rust layer could effectively protect the substrate and slow down further corrosion of the substrate.

Key words: carbon steel; atmospheric corrosion; heavy industrial pollution of environment

0 引言

随着电网工程建设规模日益扩大,输变电设备不断增多。由于其长期运行在大气环境中,以碳钢、铜合金、铝合金为主要材料的电气设备会不同程度

基金项目: 国家科技基础资源调查专项(2021FY100600); 国网四川省电力公司科技项目(521997230012)

地出现腐蚀问题^[1]。中国地域辽阔,各地区气候变化复杂多样,温湿度和降雨的空间分布差异极大。加上近年来大气环境污染严重, SO_2 、 H_2S 和 Cl^- 等对腐蚀影响较大的污染物在沿海大气环境、工业大气环境、城市大气环境的比例升高。电气设备在高温、高湿、重污染环境中使用时,金属部件易受到腐蚀,在这种环境中保证输变电设备的安全运行十分重要^[2]。

四川电网处于中国西南地区,地形与气候环境复杂多变。四川中部、东部、南部属于高温高湿大气环境,大气污染较为严重。四川西部、西北部的甘孜、阿坝属于青藏高原、高寒气候,污染较小。四川西南部的凉山、攀枝花干燥少雨,但大气污染较为严重^[3]。根据气象和环境数据,四川具有代表性的高温、高湿、高酸性污染大气腐蚀环境,给输变电设备的腐蚀防护工作带来了极大挑战。文献[4-8]已对近年来四川省内的成都^[4]、乐山^[5]、德阳^[6]、自贡^[7]、宜宾^[8]等地区典型环境下的碳钢腐蚀行为进行了深入研究。然而,以上研究主要针对成都周边和川南地区,对于川东地区的腐蚀研究还是空白,难以针对川东地区的典型腐蚀环境特点,开展差异化的防腐工作。

下面以四川东部最大的重工业城市达州为例,通过建立达州典型工业污染环境以及乡村环境下的大气腐蚀环境试验站,测定了达州典型大气环境下的腐蚀速率和腐蚀等级,研究了碳钢在达州典型大气环境下的腐蚀行为。对于指导达州地区开展针对性的输变电设备防腐设计、选型以及腐蚀防护措施制定,从而保障输变电设备的安全运行具有重要意义。

1 实验部分

1.1 暴露试验

材料选用输变电设备使用最广泛的 Q235 碳钢。试验站点分别选择位于达州市通川区的某工业大气环境变电站和达州市万源市的某乡村大气环境变电站。按照 GB/T 14165—2008《金属和合金大气腐蚀试验 现场试验的一般要求》进行大气暴露试验^[9]。暴露试样正面朝南,与地面成 45°进行暴晒。将 Q235 碳钢钢板切割、铣边、打磨、编号、打钢印、酸洗、去污、除油并干燥。每组 4 片平行样,其中 3 片试样用于失重分析,1 片试样用于表征分析,每片试样尺寸均为 150 mm×70 mm×3 mm。测量试样的原始质量,并记为 w_0 。测量完毕后,将试样固定于暴晒架上。暴露时间为 1 年。通过对试样进行腐蚀速率分析、锈层形貌观察、锈层组成分析及电化学测试,研究 Q235 碳钢材料在达州典型大气环境下的腐蚀行为。

1.2 腐蚀速率计算

用 500 mL 盐酸、3.5 g $C_6H_{12}N_4$ 以及去离子水

配成 1 L 除锈液。盐酸起到与铁锈反应来除锈的目的,在盐酸中加入的 $C_6H_{12}N_4$ 是一种缓蚀剂,在除锈过程中起到减缓金属基体腐蚀的作用。用除锈液将腐蚀产物从腐蚀试样基体表面利用超声和毛刷去除后,再用去离子水和无水乙醇分别清洗试样,之后利用吹风机冷风吹干后置于高精度天平上测量质量,记录 3 次并取其平均值,腐蚀速率取 3 片平行样的平均值。腐蚀速率计算公式为

$$R = \frac{(w_0 - w_1) \times 10^4}{S\rho t} \quad (1)$$

式中: R 为腐蚀速率, $\mu\text{m/a}$; w_0 为试样的原始质量, g; w_1 为试样除锈后的质量, g; S 为单个试样的表面积, cm^2 ; ρ 为碳钢的密度, g/cm^3 ; t 为暴露时间, a。

1.3 宏观形貌观察

采用佳能 SX 700HS 数码相机拍照,分辨率 800 万像素,记录腐蚀试样除锈前的宏观形貌。

1.4 腐蚀形貌微观分析

将腐蚀试样切割成 20 mm×20 mm 的小矩形,利用 FEI Quanta 250 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察腐蚀产物微观形貌,并采用扫描电镜配备的能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)检测腐蚀产物的主要元素组成。

1.5 腐蚀产物物相分析

从腐蚀试样上刮下一定量的表面腐蚀产物,用研磨皿将腐蚀产物研磨成粉状,分析腐蚀产物的主要组成相。X 射线衍射仪(x-ray diffraction, XRD)检测基本参数包括:扫描角度为 10°~90°;扫描速率为 4°/min;施加电压为 40 kV;灯丝电流为 30 mA。

1.6 电化学测试

从腐蚀试样上切割出一个 20 mm×20 mm 的小矩形,利用传统的三电极电化学装置进行电化学测量,包括开路电位、电化学阻抗谱以及动电位极化曲线。参比电极选用 CuSO_4 饱和甘汞电极,对电极为 Pt 电极,工作电极为带锈试样。电化学阻抗谱的频率范围为 100 kHz~10 MHz,扰动电位为 10 mV。测试溶液为 3.5% NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率和腐蚀等级

经过现场 1 年期暴露试验测得, Q235 碳钢在达州市通川区(位于达州市区的工业环境)的大气腐

蚀速率为 $23.78 \mu\text{m}/\text{a}$, 在达州市万源市(位于达州市乡村环境)的大气腐蚀速率为 $10.33 \mu\text{m}/\text{a}$ 。根据 GB/T 19292.1—2018《金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性 第 1 部分:分类、测定和评估》^[10], 通川区和万源市的大气腐蚀等级均划分为 C2 级, 但处于工业大气环境的通川区的腐蚀速率是处于乡村大气环境的万源市的 2.3 倍, 其腐蚀更加严重。分析原因, 达州市作为川东最大的重工业城市, 钢铁、火电、能源、化工、建材行业重工业污染企业主要位于通川区, 排放大量 SO_2 , 加快腐蚀发生。而万源市作为达州市下辖的县级市, 位于大巴山腹地, 远离达州市区, 工业基础极弱, 主要产业是农业和生态旅游, 处于乡村大气环境, 污染程度较小, 其腐蚀程度也较轻。

2.2 宏观形貌分析

图 1 是 Q235 碳钢在达州典型大气环境中暴露 1 年后的宏观形貌照片。如图 1(a) 所示, 在通川区大气环境下, 暴露 1 年后, 碳钢表面锈层呈现棕色, 腐蚀产物分布不均匀, 腐蚀层较厚也较为疏松; 从图 1(b) 可以看出, 在万源市大气环境下暴露 1 年的碳钢表面锈层呈红棕色, 腐蚀层较薄也较为致密, 局部锈层覆盖不均匀, 部分黑色区域是锈层形成的初期形态。由图 1 可知, 碳钢在通川区的腐蚀程度更明显。

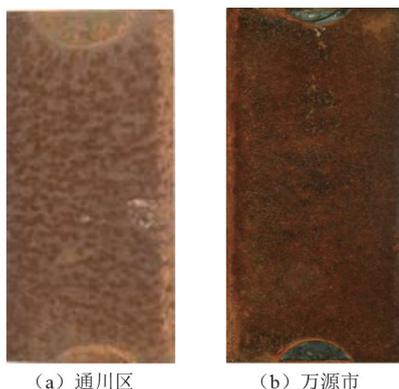


图 1 Q235 碳钢在达州典型大气环境中暴露 1 年后的宏观形貌照片

2.3 腐蚀产物微观形貌分析

图 2 是 Q235 碳钢在达州典型大气环境下暴露 1 年后的锈层表面微观形貌。图 2(a) 为通川区的腐蚀产物微观形貌, 暴露 1 年后, 碳钢试样表面已经完全被腐蚀产物覆盖, 腐蚀产物呈现出明显的分层和凹凸不平, 表层存在大量大小不一的颗粒状腐蚀产物, 且腐蚀产物较为疏松; 图 2(b) 为万源市的腐蚀产物微观形貌, 相较于通川区, 其锈层相对平整而

致密。从微观形貌分析, 碳钢在通川区的腐蚀程度高于万源市。

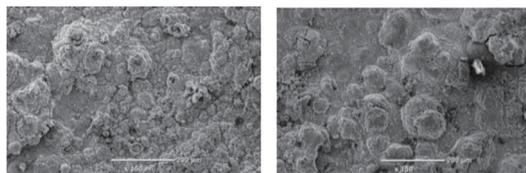


图 2 Q235 碳钢在达州典型大气环境下暴露 1 年后的锈层表面微观形貌

2.4 腐蚀产物物相分析

对达州典型大气环境下暴露 1 年后的 Q235 碳钢带锈试样进行了 EDS 能谱分析。结果表明, 碳钢在通川区和万源市暴露 1 年后, 锈层中主要元素均为 Fe、O 和 C, 说明腐蚀产物主要为铁的氧化物。除此之外, 通川区还含有 Si、Al 等元素, 而万源市不含上述两种元素。说明通川区污染较重, 导致锈层表面残留有污染物元素, 而万源市由于是乡村环境, 污染较小, 所以锈层表面无污染物元素检出。

图 3 为 Q235 碳钢在达州典型大气环境中暴露 1 年后腐蚀产物的 XRD 分析, 图 3 中横坐标为衍射角 θ , 纵坐标为衍射后的峰强度。从 XRD 图谱中可以看出, 达州两种典型环境下腐蚀产物主要组成为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 。通过半定量分析可知, 万源市的腐蚀产物中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 比例最高, 而在通川区腐蚀产物中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 的比例有所增加。因为初期形成的腐蚀产物 $\gamma\text{-FeOOH}$ 是一种不稳定化合物, 还原性较强, 增加了阴极反应的活性区域, 对钢的基体腐蚀具有促进作用。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 是相对稳定的结构, 随着两者含量的增加, 锈层的稳定性会进一步增强。这说明在腐蚀过程中, 一部分 $\gamma\text{-FeOOH}$ 转化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 , 锈层中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 含量的提高, 一定程度上提高了锈层的保护性。

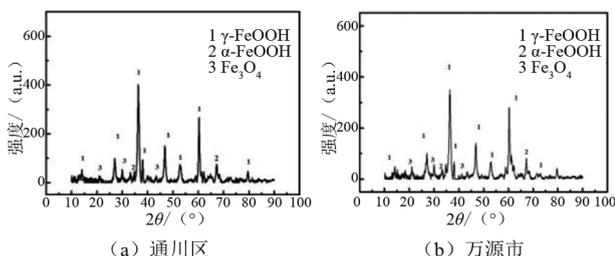


图 3 Q235 碳钢在达州典型大气环境中暴露 1 年后的腐蚀产物 XRD 分析

2.5 电化学分析

为了研究锈层对 Q235 碳钢腐蚀行为的影响,对达州不同地区暴露 1 年后的 Q235 碳钢带锈试样在 3.5%NaCl 溶液中进行了极化曲线测试,如图 4 所示,横坐标为腐蚀电流密度 i 的对数,纵坐标为腐蚀电位 E 。结果显示,达州两种典型大气环境下碳钢的腐蚀电流差距较为明显。对极化曲线进行拟合,如表 1 所示,结果表明,腐蚀速率越大的达州市区在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电流越大。

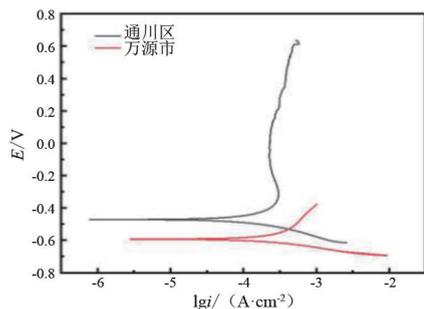


图 4 Q235 碳钢在达州典型大气环境中暴露 1 年后带锈试样的极化曲线

表 1 Q235 碳钢在达州典型大气环境下暴露 1 年后的电化学拟合结果

地点	腐蚀速率/ ($\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$)	腐蚀电位/ mV	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	腐蚀产物层电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	电荷转移电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
通川区	23.78	-541.247	137.116	131.800	199.00
万源市	10.33	-595.623	87.489	3.085	15.08

为了进一步表征锈层结构的特点,对达州不同地区暴露 1 年后的 Q235 碳钢带锈试样进行了交流阻抗测试。图 5 为带锈试样的交流阻抗谱,在图 5(a)中,横坐标为阻抗 Z 的实部,纵坐标为阻抗 Z 的虚部;在图 5(b)中,横坐标为频率 f 的对数,纵坐标为阻抗 Z 的绝对值和相位角 θ 。从图 5(a)的 Nyquist 图可以看出,两种试样均表现为高频区的容抗弧和中低频区的 45° 直线,通川区的高频容抗弧半径最大;从图 5(b)的 Bode 图可以看出,通川区的电阻特性最大。采用图 6 中的等效电路对电化学交流阻抗谱进行拟合,图中: R_s 为溶液电阻; Q_1 为腐蚀产物层电容; R_r 为腐蚀产物层电阻; Q_{dl} 为双电层电容; R_{ct} 为电荷转移电阻; W 为有效扩散层阻抗。拟合结果见表 1。从电化学拟合结果可以看出,通川区的腐蚀速率最高, R_r 和 R_{ct} 分别为 131.8 和 199.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,均大于万源市的交流阻抗,说明在此环境下形成的锈层具有一定的保护性。分析原因,由于通川区处

于重工业污染环境,碳钢腐蚀严重,表面大量腐蚀产物的堆积转化,促使锈层与钢铁基体的结合变得紧密,一定程度上提高了锈层的保护性能。而处于乡村环境下的万源市,空气中污染物较少,使得碳钢的腐蚀也较为缓慢。

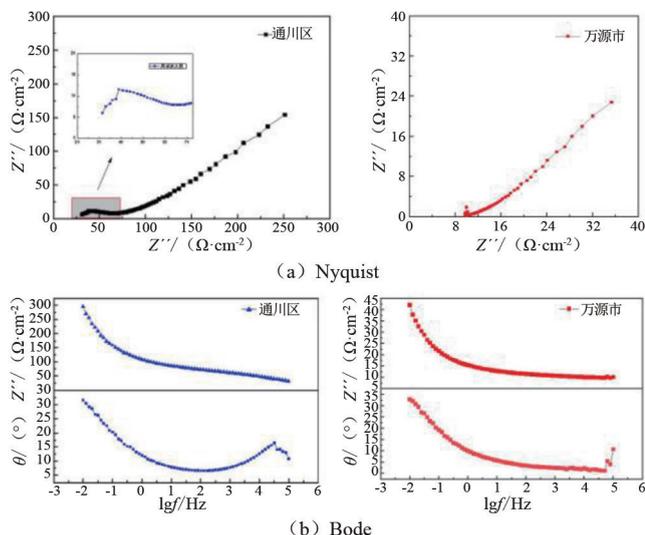


图 5 Q235 碳钢在达州典型大气环境下暴露 1 年后的交流阻抗谱

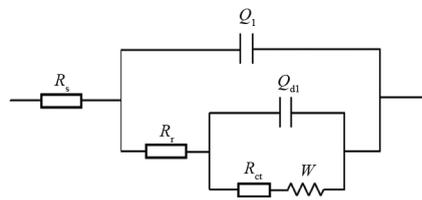


图 6 等效拟合电路

3 结论

1) 达州地区的重工业污染对大气腐蚀的影响明显,处于工业大气环境的通川区的碳钢腐蚀速率达到 23.78 $\mu\text{m}/\text{a}$,而位于乡村大气环境的万源市的碳钢腐蚀速率仅为 10.33 $\mu\text{m}/\text{a}$,重工业污染环境下的腐蚀速率是乡村环境下的 2.3 倍。

2) 达州地区以上两种典型环境下碳钢的腐蚀产物主要组成为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 。在重工业污染大气环境的通川区,锈层中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 的比例有所增加。

3) 碳钢在达州重工业污染环境下的腐蚀较为严重, R_r 和 R_{ct} 均高于达州乡村环境,说明其表面锈层一定程度上保护了基体,减缓基体的进一步腐蚀。

参考文献

- [1] 夏晓健,金焱,乔汉文,等. 输变电设备腐蚀状况调查与分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(2): 121-127.
- [2] 王志高,田倩倩,耿植,等. 四川电网输变电设备的腐蚀情况调查及防护措施[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(3): 34-37.
- [3] 潘玉霞,王玫,王志高,等. 大气腐蚀环境对四川电网输变电设备腐蚀的影响研究[J]. 材料保护, 2018, 51(4): 110-113.
- [4] WANG Z G, WANG M, JIANG J, et al. Atmospheric corrosion analysis and rust evolution research of Q235 carbon steel at different exposure stages in Chengdu atmospheric environment of China[J]. Scanning, 2020; 9591516.
- [5] 田倩倩,海潮,王志高,等. Q235 碳钢在四川典型大气污染环境中的腐蚀行为研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2020, 46(5): 478-486.
- [6] 王志高,海潮,姜杰,等. Q235 钢在德阳大气环境中腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 871-876.
- [7] 耿植,罗明才,王志高,等. 碳钢在四川典型盐化工环境中的大气腐蚀行为[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(12): 4772-4777.
- [8] 李成鑫,王志高,海潮,等. Q235 碳钢在宜宾不同大气环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(12): 6-10.
- [9] 冶金工业信息标准研究院. 金属和合金 大气腐蚀试验现场试验的一般要求: GB/T 14165—2008[S]. 北京: 中国标准质检出版社, 2008.
- [10] 全国钢标准化技术委员会. 金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性 第1部分: 分类、测定和评估: GB/T 19292.1—2018[S]. 北京: 中国标准质检出版社, 2018.
- 作者简介:**
王方强(1970),男,硕士,高级工程师,研究方向为电网环境监测。
(收稿日期:2023-10-05)
-
- (上接第 57 页)
- [8] LI Shuaibing, CAO Binglei, CUI Yi, et al. Terahertz-based insulation delamination defect inspection of vehicle cable terminals[J]. IEEE Transactions on Transportation Electrification, 2023, 9(1): 1765-1774.
- [9] KANTAR Emre, PANAGIOTOPOULOS Dimitrios, ILDSTAD Erling. Factors influencing the tangential AC breakdown strength of solid-solid interfaces[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(3): 1778-1788.
- [10] KANTAR Emre, ILDSTAD Erling, HVIDSTEN Sverre. Effect of elastic modulus on the tangential AC breakdown strength of polymer interfaces[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(1): 211-219.
- [11] KANTAR Emre, MAUSETH Frank, ILDSTAD Erling, et al. Longitudinal AC breakdown voltage of XLPE-XLPE interfaces considering surface roughness and pressure[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(5): 3047-3054.
- [12] KANTARA Emre, HVIDSTENB Sverre, MAUSETHA Frank, et al. A stochastic model for contact surfaces at polymer interfaces subjected to an electrical field[J]. Tribology International, 2018, 17: 361-371.
- [13] HASHEMINEZHAD Majid, ILDSTAD Erling. Application of contact analysis on evaluation of breakdown strength and PD inception field strength of solid-solid interfaces[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(1): 1-7.
- 作者简介:**
潘贵翔(1990),男,硕士,工程师,从事高速动车组高压系统设计工作;
辛东立(1989),男,博士研究生,研究方向为电气设备绝缘状态检测及监测技术;
刘 骁(1998),男,硕士研究生,研究方向为电气设备绝缘状态检测及监测技术;
孙传铭(1981),男,博士研究生,研究方向为电气设备绝缘状态检测及监测技术,从事高速动车组高压系统及牵引系统设计工作;
刘 凯(1990),男,博士,研究员,研究方向为电气设备绝缘状态检测及监测技术;
高国强(1981),男,博士,教授,研究方向为电气设备绝缘状态检测及监测技术、先进功能电工材料、过电压及防护技术;
吴广宁(1969),男,博士,教授,研究方向为电气设备绝缘状态检测及监测技术、先进功能电工材料、过电压及防护技术。
(收稿日期:2023-06-16)