

Q420NH 钢表面锈层稳定化处理与保护性锈层形成分析

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.06.006

王季文¹ 阳建君^{2,3}

李祥刚¹ 罗登³

范才河² 李芳芳⁴

尚成嘉⁴ 刘东²

1. 湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

2. 湖南工业大学

材料与先进制造学院

湖南 株洲 412007

3. 湘潭钢铁有限公司

技术中心

湖南 湘潭 411101

4. 北京科技大学

钢铁共性技术协同创新中心

北京 100083

摘要: 采用主要成分为 NaHSO_3 、 FeSO_4 、 CuSO_4 、 NiSO_4 和 Na_2HPO_4 的稳定化处理剂对 Q420NH 钢表面进行稳定化处理, 通过干/湿交替循环腐蚀实验 (CCT), 并借助 SEM、EDS 和 XRD 等分析测试手段, 对比研究了 Q420NH 钢稳定化处理与未稳定化处理后表面锈层的显微结构及形成机理。研究表明, 在 64 周期的腐蚀实验中, 稳定化处理试样的瞬时腐蚀速率高于未稳定化处理试样; 稳定化处理试样锈层主要成分为 α - FeOOH 、 γ - FeOOH 、 β - FeOOH 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ - Fe_2O_3 , 在 64 周期时, 稳定化处理试样锈层中 α - FeOOH 的含量为 28%, 较未处理试样增加了 50%; 稳定化处理的耐候钢试样锈层中, Cr、Ni 元素在锈层与基体结合处及锈层内部均有明显富集, 锈层的自腐蚀电位由未处理试样的 -0.619 V 提高到稳定化处理后的 -0.530 V , 锈层电阻由 $172\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 提高到 $365\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。因此, 稳定化处理对促进耐候钢表面保护性锈层的形成具有较好的促进作用。

关键词: 耐候钢; 锈层; 稳定化处理; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)06-0044-12

引文格式: 王季文, 阳建君, 李祥刚, 等. Q420NH 钢表面锈层稳定化处理与保护性锈层形成分析 [J]. 包装学报, 2023, 15(6): 44-55.

1 研究背景

耐候钢具有优异耐大气腐蚀性能的原因是, 钢中加入的微量 (质量不超过 5%) Cu、Cr、Ni、Mn、V 和 Ti 等合金元素, 能诱导致密紧实且与基体有极强黏附性的保护性锈层形成^[1]。保护性锈层能阻止腐蚀向钢材基体纵深延展, 以此来提高耐候钢的耐蚀性^[2-3]。

但是, 在正常服役状态下, 稳定锈层的形成是一个极其缓慢的过程, 同时, 在服役期间出现的锈液流挂和飞溅等环境污染问题, 极大地限制了耐候钢的应用^[4]。稳定化处理是解决上述问题最为经济高效的技术手段。其原理是在服役前对耐候钢进行预处理, 在耐候钢基体表面形成一层氧化膜, 氧化膜会在后续的腐蚀过程中通过抵挡 Cl^- 等腐蚀介质的侵入来阻止

收稿日期: 2023-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52271177); 湖南省科技创新领军人才项目 (2021RC4036); 湖南省自然科学基金资助项目 (2022JJ50080, 2023JJ50181); 国防科技重点实验室基金资助项目 (6142005200305)

作者简介: 王季文 (1999-), 男, 甘肃白银人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为耐候钢表面锈层稳定化处理,

E-mail: 2997635944@qq.com

通信作者: 阳建君 (1985-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为钢铁表面处理、金属腐蚀与防护, E-mail: 125841540@qq.com

锈液流挂现象出现, 且能加速稳定锈层的形成^[5-6]。

目前, 国外较为成熟的耐候钢表面锈层稳定化处理技术主要有: 耐候性涂膜法、氧化物涂膜法、氧化铁-磷酸盐系处理法、含铬处理剂处理法和新型无铬表面稳定化处理法^[7-8]。由于我国耐候钢的研发与腐蚀调查起步较晚, 还未开发出比较成熟的、适应我国复杂多样的大气环境特点的耐候钢表面稳定化处理技术, 对于钢结构的防腐蚀保护以涂装为主^[9]。刘涛等^[10]设计了一种以 1.1%~2.8%Cu(NO₃)₂ 和 0.3%~1.6%Cr(OH)SO₄ 为主体的稳定化处理剂, 通过 60 周期的干/湿交替腐蚀实验后发现, 预处理耐候钢的耐蚀性能较裸钢有极大的提高。虽然含铬处理剂对锈层的防护性能提升有着积极作用, 但是铬元素对生态环境的伤害却有悖于人们日益增长的环保理念。高立军等^[11]研究发现, 以 40%~45% 水溶性丙烯酸树脂为成膜物、0.5%~3.0%Fe₂O₃ 为诱导剂、0.5%~3.0%Fe₃O₄ 为调色剂的稳定化处理体系, 有助于在耐候钢表面快速生成稳定致密的锈层。马菱薇等^[12]以水性丙烯酸树脂为成膜物, K₃PO₄、Na₂MoO₄、NaNO₃ 为稳定剂, α-FeOOH 为添加剂, 开发出一种新型耐候钢表面锈层稳定化处理剂, 以促进锈层的快速生长。虽然上述两种稳定化处理剂对提高耐候钢的耐蚀性有积极影响, 但是在实际应用过程中, 工序较为复杂且不适用于大型构件。

综上, 本文以绿色环保为理念, 同时强调合金元素对耐候钢稳定锈层形成的积极影响, 开发了一种以 FeSO₄、NiSO₄、CuSO₄、NaHSO₃ 和 Na₂HPO₄ 为主要成分的新型环保型耐候钢表面锈层稳定化处理溶液, 以达到促进稳定锈层快速生成的目的。通过腐蚀动力学、电化学和微观结构分析, 研究稳定化处理溶液体系对 Q420NH 钢耐腐蚀性能和显微组织的作用, 并探讨稳定化处理对耐候钢腐蚀行为的影响。

2 试验准备

2.1 材料与试样

试验所用材料为华菱湘潭钢铁有限公司生产的 Q420NH 钢, 其化学成分如表 1 所示。首先, 使用线切割机床对钢材进行切割制样, 所得尺寸为 50 mm × 50 mm × 10 mm 的试样用于增重实验和表面宏观形貌观测, 所得尺寸为 15 mm × 15 mm × 10 mm 的试样用于锈层结构特征观察和电化学性能测试。然后, 依次用 100#、240#、400#、800# 的砂纸对试样

工作面研磨, 去掉钢材表面的氧化膜后, 使用乙醇擦拭干净, 吹干备用。最后, 将用于增重实验和表面宏观形貌观测的试样采用强力胶封边处理; 将用于电化学测试的试样的表面和直径约为 0.3 mm 的导线连接后, 用环氧树脂封样处理。

表 1 Q420NH 钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of Q420NH weathering steel

元素	C	Si	Mn	P	S
质量分数 /%	≤ 0.098	0.25~0.28	0.22~0.32	0.68~0.71	0.015~0.019
元素	Cu	Cr	Ni	Fe	
质量分数 /%	0.25~0.26	1.25~1.28	1.08~1.24	余量	

2.2 溶液体系与试验方法

新型环保耐候钢锈层稳定化处理溶液体系的组分和含量如表 2 所示。为研究稳定化处理溶液体系对耐候钢耐大气腐蚀性能的影响, 本研究采用干/湿交替循环腐蚀实验, 实验介质分别是质量分数为 0.03% 的 NaCl 溶液和稳定化处理溶液。实验箱参数为: 温度 (30 ± 1) °C, 相对湿度为 (95 ± 1)%。设置一个循环周期为 24 h, 其中湿润、干燥时间均为 12 h。干燥时间结束后, 对试样进行称重和图像采集, 然后, 对试样表面喷洒相应的溶液, 表面喷洒新型环保耐候钢锈层稳定化处理溶液的试样记为稳定化处理试样, 喷洒质量分数为 0.03% 的 NaCl 溶液试样记为未稳定化处理试样, 作为对比试样, 设置实验周期为 64CCT (64-cycle corrosion time)。

表 2 锈层稳定化处理剂组分

Table 2 Components and content of rust layer stabilizing treatment agent

组分	NaHSO ₃	FeSO ₄	CuSO ₄
质量分数 /%	0.06~0.30	0.6~0.3	0.6~0.3
组分	NiSO ₄	Na ₂ HPO ₄	去离子水
质量分数 /%	0.5~1.5	0.5~1.2	96.4~97.4

2.3 耐腐蚀性能测试和结构表征

使用蔡司 EVO MA10 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察锈层的横截面形貌, 并通过配备的能量分散光谱 (energy dispersion spectrum, EDS) 测定相应的元素组成和分布。采用日本理学株式会社生产的 D/max 2200 PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 靶材为 Cu 靶, 管电压为 40

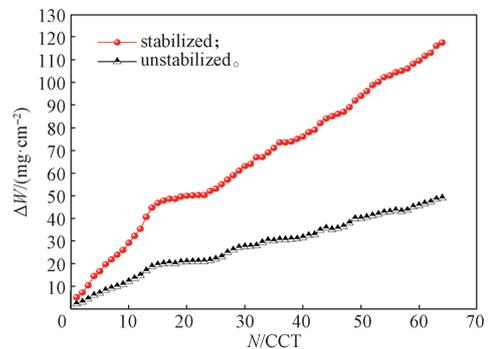
kV, 管电流为 40 mA, 扫描角度范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI760E 型电化学工作站测试耐候钢锈层的电化学性能, 水溶液采用去离子水, 测试为三电极系统, 饱和甘汞电极用作参比电极, 铂片用作辅助电极, 待测耐候钢试样为工作电极。电化学测量包括开路电位 (open circuit potential, OCP)、电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 和极化曲线。OCP 的测量时间为 3600 s, 每秒钟记录一个数据点; EIS 测量的频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 振幅为 5 mV; Tafel 测量的电压范围为 $-1.5 \sim 0.2$ V。

3 结果与讨论

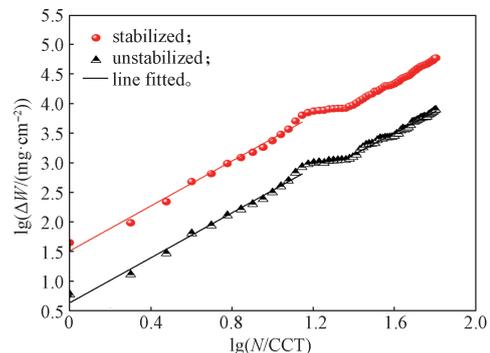
3.1 腐蚀动力学分析

Q420NH 钢表面稳定化处理试样与未稳定化处理试样的腐蚀动力学曲线如图 1 所示。从图 1a 可以看出, 随着干/湿交替循环腐蚀周期数 (N) 的增加, 稳定化处理试样与未稳定化处理试样的腐蚀增重 (ΔW) 均呈现增加趋势, 但稳定化处理试样的腐蚀增重更快, 且在 64CCT 的循环腐蚀过程中, 两种试样之间的增重差距逐渐扩大。如图 1b 所示, 稳定化处理试样与未稳定化处理试样 $\lg \Delta W$ 和 $\lg N$ 之间的关系因腐蚀速率的不同, 可将实际的腐蚀过程分为三个阶段, 所用拟合方程以及回归系数如表 3 所示。稳定化处理试样与未稳定化处理试样第一个阶段的转折点一致, 均在第 16CCT, 稳定化处理试样的第二个转折点出现在第 27CCT, 与未稳定化处理试样在 25CCT 出现转折点非常相近。由表 3 可知, 稳定化处理试样第一阶段 (1~15CCT) 拟合方程的斜率 (n) 为 1.13, $n > 1$, 说明稳定化处理溶液起到了极好的促进腐蚀的作用, 但第一阶段形成的腐蚀产物并不具有保护性^[13]。稳定化处理试样第二阶段 (16~26CCT)、第三阶段 (27~64CCT) 拟合方程的斜率分别为 0.14 和 0.81, $n < 1$, 表明随着干/湿交替循环腐蚀周期的增加, 腐蚀增重的增速减慢。未稳定化处理试样三个阶段拟合方程的斜率分别为 0.83, 0.17, 0.78, $n < 1$ 。且在三个腐蚀阶段中, 稳定化处理试样的斜率均大于未稳定化处理试样。这表明, 稳定化处理试样的腐蚀产物对促进后续腐蚀具有积极作用。从图 1c 所示的 Q420NH 钢表面稳定化处理试样与未稳定化处理试样的瞬时腐蚀速率曲线可知, 稳定化处理试样在第一阶段的腐蚀速率明显高于未处理试样, 至 15CCT

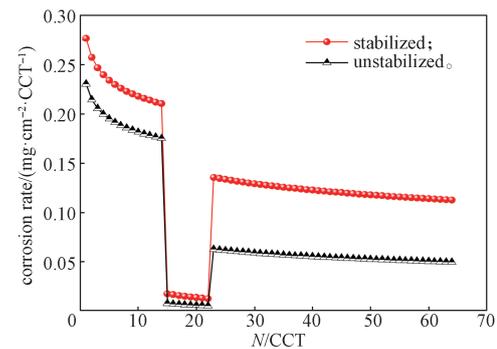
时, 瞬时腐蚀速率为 $0.22 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{CCT}^{-1}$; 随后在 16CCT 时, 腐蚀速率突降至 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{CCT}^{-1}$, 并在 16~23CCT 的周期内趋于稳定; 至 24CCT 时, 瞬时腐蚀速率明显增加, 达到 $0.13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{CCT}^{-1}$, 随后, 腐蚀速率的变化趋于稳定, 直至 Q420NH 钢表面形成一层致密均匀的稳定化锈层。未稳定化处理试样的腐蚀速率变化趋势与稳定化处理试样相近, 且腐蚀速率在整个腐蚀周期内均小于稳定化处理试样, 至 26CCT 时, 腐蚀速率为 $0.06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{CCT}^{-1}$, 随后趋于稳定。



a) 腐蚀增重曲线



b) 腐蚀增重曲线的双对数坐标图



c) 瞬时腐蚀速率曲线

图 1 Q420NH 钢经干/湿循环腐蚀实验后的腐蚀动力学曲线

Fig. 1 Corrosion kinetic curves of Q420NH steel after dry-wet cycle corrosion test

表 3 Q420NH 钢腐蚀增重曲线的拟合结果

Table 3 Fitted results of corrosion weight gain curve of Q420NH steel

试 样	拟 合 方 程		
	第一阶段	第二阶段	第三阶段
未稳定化处理	$y = 0.83x + 0.62$, 1~15CCT	$y = 0.17x + 2.49$, 16~24CCT	$y = 0.78x + 0.61$, 25~64CCT
稳定化处理	$y = 1.13x + 0.89$, 1~15CCT	$y = 0.14x + 3.47$, 16~23CCT	$y = 0.81x + 1.33$, 24~64CCT

3.2 表面锈层微观形貌分析

Q420NH 钢表面稳定化处理与未稳定化处理试样在不同周期的干/湿交替循环腐蚀后, 表面锈层宏观形貌如图 2 所示。1CCT 和 2CCT 时, 未稳定化处理试样存在明显腐蚀不均匀的现象, 至到第 4CCT 时锈层才完全覆盖基体, 这是因为呈现金属光泽的未覆盖区域在初始阶段处于钝化状态, 在腐蚀后期才逐渐被铁锈所取代。而经过表面处理的耐候钢仅在 1CCT 即出现明显的腐蚀现象, 锈层呈现为淡褐色和淡黄色, 至 2CCT 时, 大部分淡黄色的相转化为深褐色。这表

明, 形成的锈层可以有效阻碍物质的扩散, 在锈层下诱发了一个相对闭塞的环境, 从而有利于紧实锈层的形成。16CCT 时, 裸钢样品表面有明显的凹坑和点蚀, 且锈层疏松多孔。随着腐蚀的进行, 这种现象越来越严重, 24CCT 时, 部分外锈层脱落, 至 48CCT 时, 样品中心位置的外锈层已经完全脱落。反观经过表面处理的样品, 得益于稳定化处理溶液体系中合金元素对保护性锈层形成的积极影响, 64CCT 时样品的平整性和致密性较 24CCT 和 48CCT 有明显的改善, 且未出现锈液流挂和锈层脱落现象。

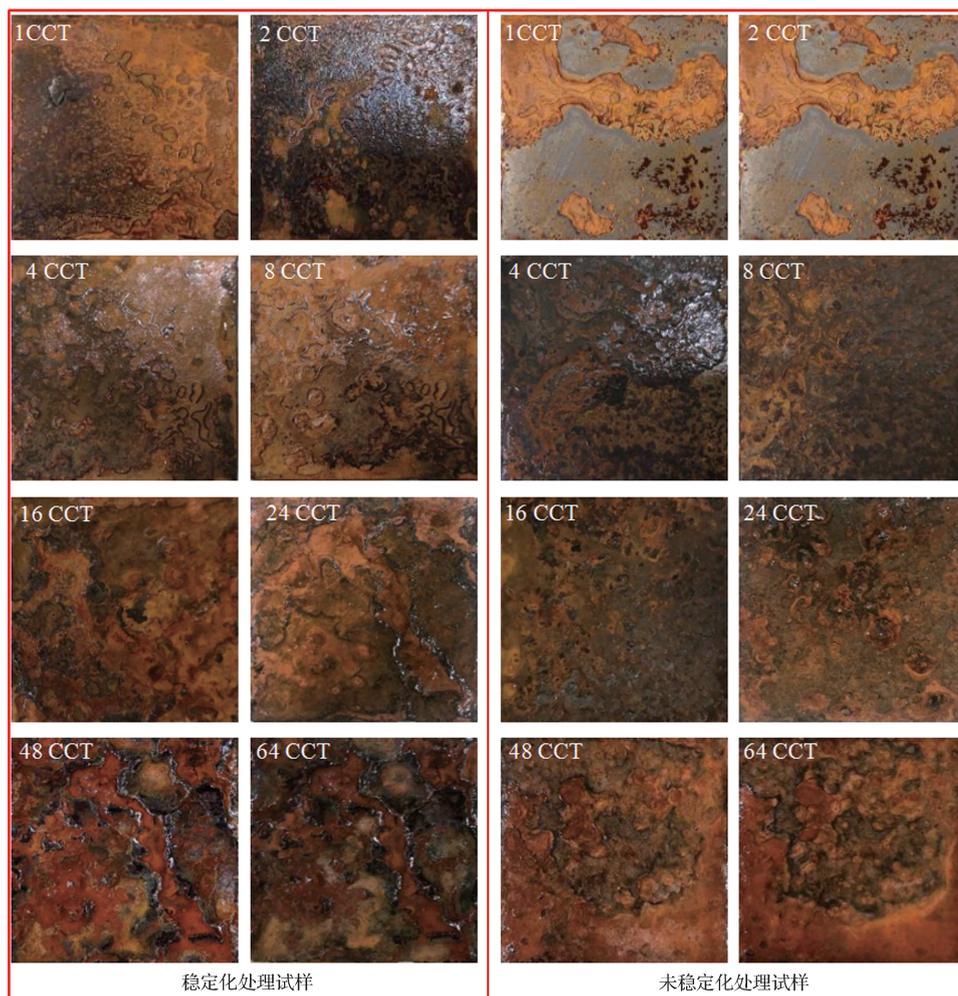


图 2 Q420NH 钢表面锈层宏观形貌

Fig. 2 Q420NH steel surface rust layer macroscopic shape



彩图

3.3 锈层的相组成

Q420NH 钢表面稳定化处理 and 未稳定化处理试样在不同周期的干/湿交替循环腐蚀后, 表面锈层的 XRD 谱如图 3a、c 所示。稳定化处理和未稳定化处理试样的锈层均由 α -FeOOH、 γ -FeOOH 和 β -FeOOH 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 组成。由于 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有非常相似的晶体结构, 在 XRD 中的衍射峰重合度极大, 因此标记为同一个峰。由图 3 可以看出, 稳定化处理不改变 Q420NH 钢锈层的物相成分。

为了确定稳定化处理和未稳定化处理试样经不同周期腐蚀后各物相组分的含量, 根据图 3a、c, 使用半定量分析法 (RIR 值法) 分析了 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 β -FeOOH 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相对含量, 分析结果如图 3b、d 所示。纳米级细晶 α -FeOOH 由于其致密的结构和与基体紧密结合的特性, 而被认为是保护性锈层中的关键成分^[14]。对于未稳定化处理试样, 1~28CCT 时, α -FeOOH 和 γ -FeOOH 的含量均随着 CCT 的增加而增加, 最高含量分别为 18% 和 30%; 48CCT 和 64CCT 时, α -FeOOH 的含量分别为 17%, 14%, γ -FeOOH 的含量略有减少。 β -FeOOH

的含量逐渐上升, 64CCT 时为 21%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量呈现先增大后减少的趋势, 28CCT 时含量达到峰值。对于稳定化处理试样, α -FeOOH 的含量在 28CCT 达到峰值后趋于稳定, 且每个 CCT 的含量均明显高于未稳定化处理试样, 说明稳定化处理有助于保护性锈层的形成。 β -FeOOH 由于其自身相对不太稳定的晶体结构而需要 Cl^- 的结合去支撑晶体隧道, 这解释了 β -FeOOH 只有在海洋大气环境或其它含有卤素离子的环境下生成的原因^[15-17]。因此, β -FeOOH 含量先增加后减少的趋势也证明了稳定化处理有助于保护性锈层形成的观点。 γ -FeOOH 是耐候钢腐蚀过程中最早生成的羟基氧化物, 呈现出先增加后减少的趋势, 1CCT 后, 腐蚀产物中 γ -FeOOH 的含量高达 26%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量先减少后增加, 64CCT 时达到 39%。

为了进一步的明确各相的含量与稳定化锈层之间的关系, 用 α/γ (α 为 α -FeOOH 的质量分数, γ 为 γ -FeOOH、 β -FeOOH 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数总和) 来表征锈层的稳定化程度, 比值越高, 则说明锈层越致密稳定^[18]。稳定化处理和未稳定化处理试

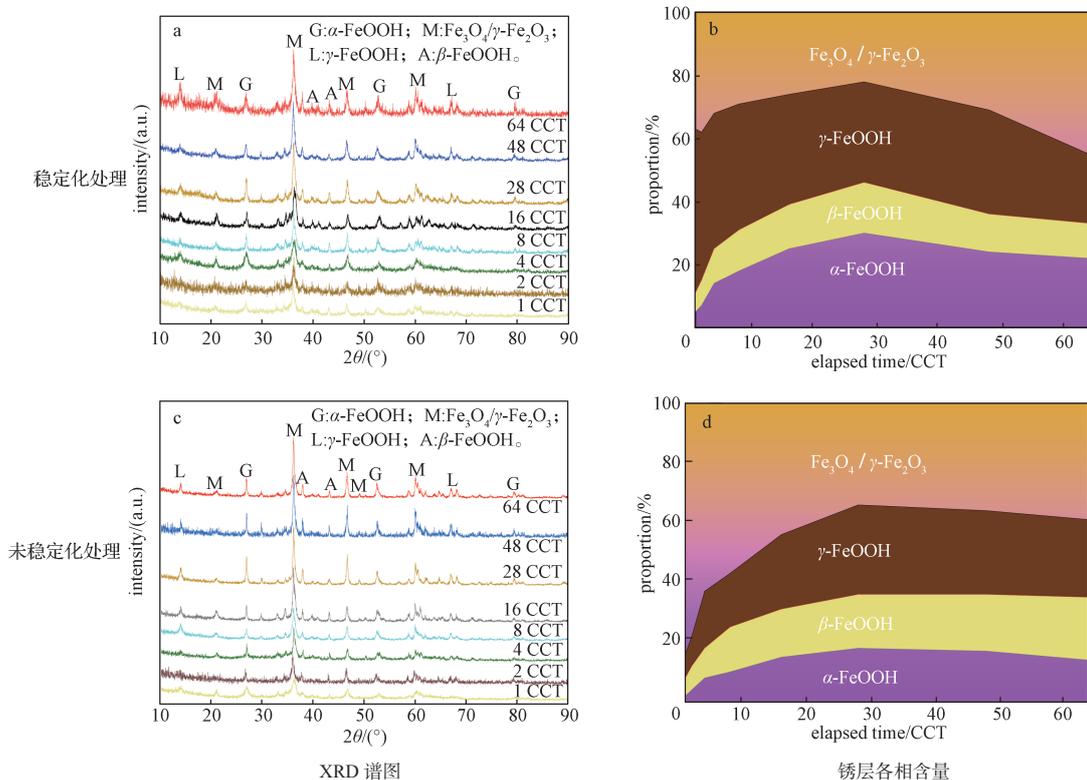


图 3 不同周期腐蚀下稳定化处理和未稳定化处理试样的 XRD 谱图和锈层各相含量

Fig. 3 XRD spectra of stabilized and unstabilized specimens under different cycles of corrosion and the content of each phase of the rust layer

样在各周期的 α/γ 值如图 4 所示。从图 4 可以看出, 从 1CCT 到 64CCT, 稳定化处理试样的 α/γ 值一直稳定增加, 且明显高于未稳定化处理试样, 64CCT 时, 稳定化处理试样的 α/γ 值为 0.50, 未稳定化处理试样的仅为 0.22。结合图 3 可知, 稳定化处理溶液对促进 Q420NH 钢锈层中其它相向 α -FeOOH 相的转化有积极作用。

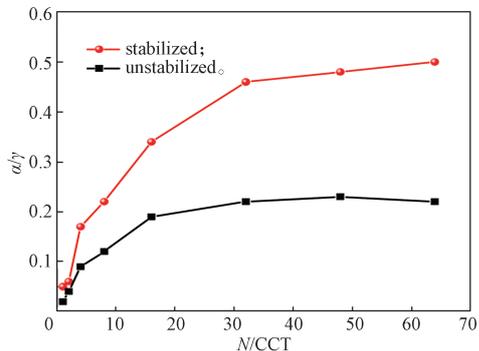


图 4 稳定化处理和未稳定化处理试样在各周期的 α/γ 值
Fig. 4 α/γ values of stabilized and unstabilized samples at each cycle

3.4 锈层的微观形貌和截面分析

经稳定化处理的 Q420NH 钢表面锈层微观形貌如图 5 所示。宏观对比展现出随着腐蚀 CCT 的增加, 锈层表面的致密性越来越好, 且 α -FeOOH 相的分布

越来越多的规律。在腐蚀初期, 耐候钢首先生成热力学状态不稳定的 FeO 和 Fe(OH)₂, 随后会被氧化生成 γ -FeOOH、 γ -Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 等铁的氧化物或羟基氧化物, 最终转化生成稳定的腐蚀产物 α -FeOOH。1CCT 绒球状的 γ -FeOOH 相形貌, γ -FeOOH 作为耐候钢腐蚀过程中最早生成的羟基氧化物, 会积极参与到后续的电化学反应中。2CCT 和 4CCT 均为绒球状的 γ -FeOOH 相形貌、针状 α -FeOOH 相形貌和柱状 β -FeOOH 相形貌。相比之下, 8CCT 时 γ -FeOOH 相和针状 α -FeOOH 相的分布更加致密。28CCT 和 48CCT 所显示的锈层致密性则远超前面周期, 直至 64CCT 时锈层表面呈扁平。图 6 所示为 64CCT 时表面锈层微观形貌的局部放大扫描电镜图, 呈现出明显的针状 α -FeOOH 相形貌。

未稳定化处理的 Q420NH 钢表面锈层微观形貌如图 7 所示。宏观对比发现, 虽然随着腐蚀周期的增加, 表面锈层的致密性逐渐提高, 但相较于经过稳定化处理试样, 锈层的致密性依然有不小的差距。1CCT 时, 锈层表面出现明显的球状蜂窝形 γ -FeOOH 相形貌。2CCT 时, 锈层表面的 γ -FeOOH 相形貌和柱状 β -FeOOH 相形貌较为明显。直至 4CCT 时, 锈层中才出现明显的针状 α -FeOOH 相形貌, 说明裸露使用的耐候钢不利于 α -FeOOH 的生成。8CCT 出现不规则的 Fe₃O₄/ γ -Fe₂O₃ 相形貌。16CCT 时锈层的致

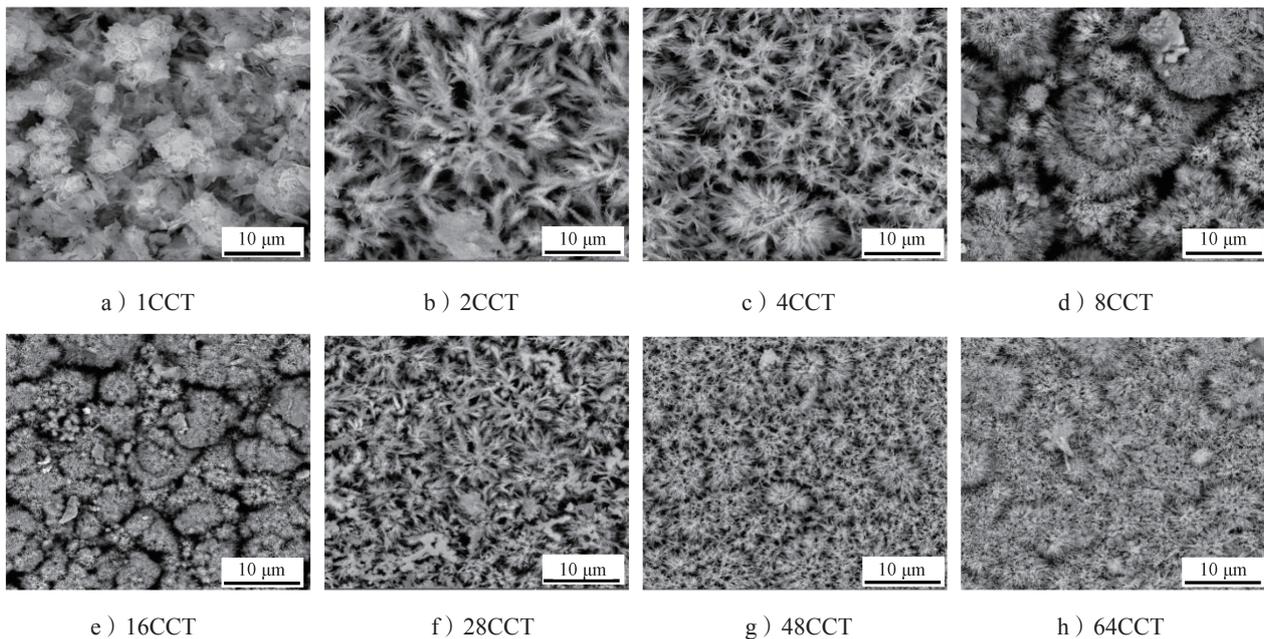


图 5 稳定化处理的 Q420NH 钢表面锈层微观形貌

Fig. 5 Microscopic morphology of stabilized Q420NH steel surface rust layer

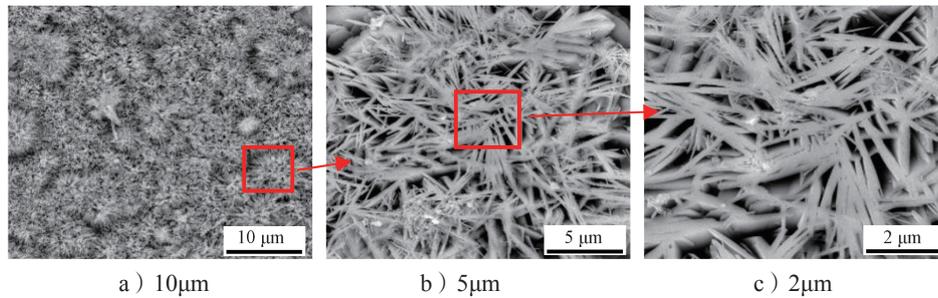


图6 64CCT 稳定化处理 Q420NH 钢锈层局部放大微观形貌

Fig. 6 Local magnification microscopic morphology of rust layer of Q420NH steel stabilized by 64CCT

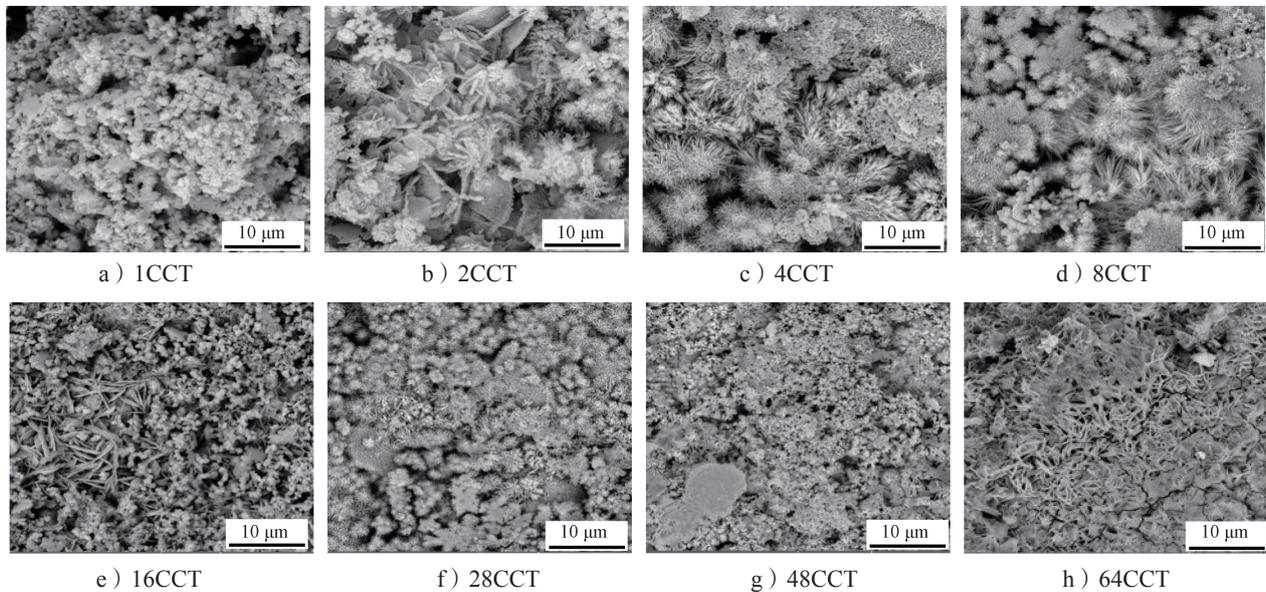


图7 未稳定化处理的 Q420NH 钢表面锈层微观形貌

Fig. 7 Microscopic morphology of rust layer on the surface of unstabilized Q420NH steel

密性有较大提升。64CCT 主要为堆叠层状 γ -FeOOH 相形貌、 α -FeOOH 相形貌和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相形貌，虽然致密性较 28CCT 和 48CCT 有较大改善，但平整性依然较差且有裂缝产生。

使用 SEM 对 64CCT 的锈层截面进行元素分析，结果如图 8 所示。在未稳定化处理和稳定化处理试样的截面元素分布图中，Cu 元素均无明显富集。Cr 元素在未稳定化处理样品锈层中没有出现富集，但在稳定化处理试样锈层及锈层与基体的结合处有非常明显的富集。同样，Ni 元素在稳定化处理后的锈层中也出现富集。

富集于内锈层的 Cr 原子具有取代 α -FeOOH 中的铁原子，进而形成电化学和热力学性能稳定的 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{)OOH}$ 的作用^[19]，还可以促进 Cr(OH)_3 和 Cr_2O_3 的生成，它们作为形成 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的核点，可以使得锈层呈现出较高的 α/γ 值^[20-21]。同时，

Cr 元素还有助于提高纳米颗粒状 Fe(O,OH) 网格的正离子选择性^[22]。此外，溶解在基体中的 Cr^{3+} 可以取代 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 中 Fe^{3+} 的位置，形成颗粒状的 $\alpha\text{-(Fe,Cr)OOH}$ 和 FeCr_2O_4 。当腐蚀环境的 pH 和基体电位处于某一合适范围时，Ni 会转变为 Ni^{2+} 并与阴离子结合形成不溶性 NiO 盐，后者又会为无定形氢氧化物 Ni(OH)_2 提供成核点。随着反应的进行，氢氧化物结合在一起，形成纳米级的氢氧化物网，从而填充在腐蚀阶段遭受优先溶解而产生的凹坑和微裂纹中。因此，Ni 元素不仅可以阻碍腐蚀介质尤其是 Cl⁻ 的入侵，还能促进 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成，从而形成具有更好保护性的锈层^[23-24]。

3.5 锈层的电化学分析

Q420NH 钢表面稳定化处理和未稳定化处理试样的开路电位随腐蚀周期的变化如图 9 所示。

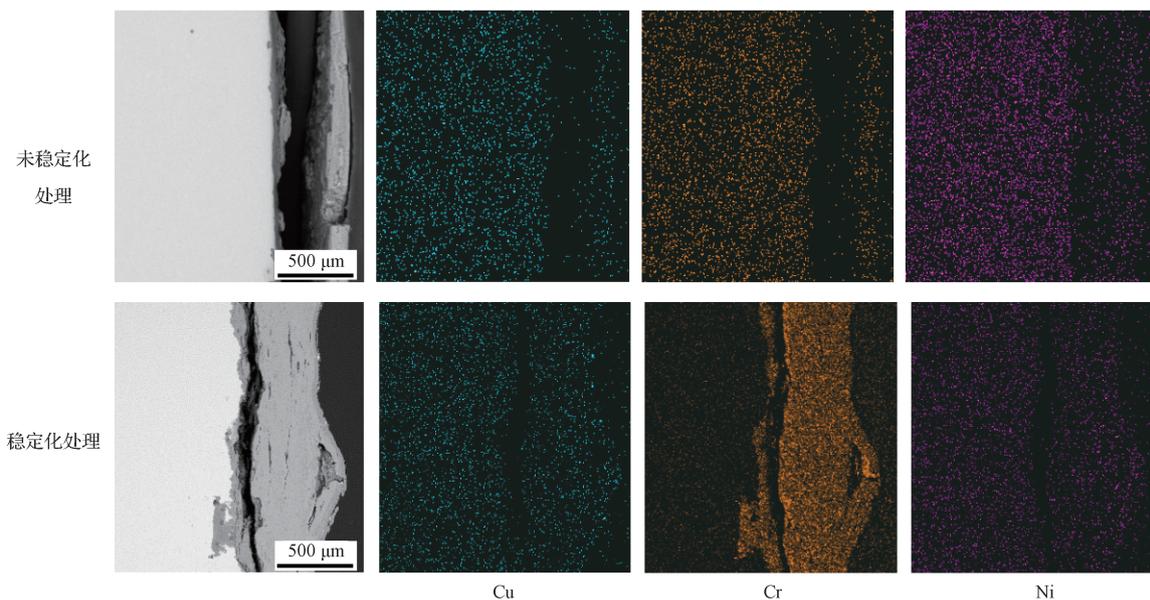


图 8 未稳定化处理和稳定化处理的 Q420NH 钢在干 / 湿交替循环腐蚀 64CCT 的锈层截面元素分布图
Fig. 8 Elemental distribution of rust layer cross-sections of bare steel and stabilized Q420NH steel in alternating dry-wet cycles 64CCT



彩图

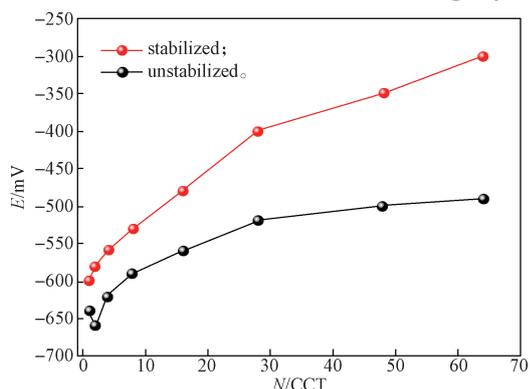


图 9 稳定化处理和未稳定化处理的 Q420NH 钢在不同周期的 OCP

Fig. 9 OCP of stabilized and unstabilized Q420NH steel at each cycle

由图 9 可知, 两种处理方式下试样的 OCP 在 1CCT 时非常接近, 分别为 -600 mV 和 -635 mV。2CCT 时, 未稳定化处理试样的 OCP 较 1CCT 有明显下降, 这可能与 Q420NH 钢表面膜的破裂有关。然后, 随着腐蚀周期的增加, 稳定化处理试样和未处理试样的 OCP 均呈现逐渐增加的趋势, 但前者的变化速度明显高于后者。至 64CCT, 稳定化处理试样的 OCP 约为 -300 mV, 较未稳定化处理试样高出约 190 mV。锈层主要通过影响双电层上的电化学反应和溶液与钢基体之间的绝缘性, 使 OCP 发生变化^[25], 因此, 不同的 OCP 源于不同处理条件下锈层不同形成机制: 一方面, 锈层的生长会抑制阳极溶解,

从而增加 OCP; 另一方面, 锈层的增厚和致密化又会对物质的扩散和腐蚀性离子向基体的迁移起到明显的阻碍作用, 从而引起电位增加。因此, 稳定化处理的 Q420NH 钢表面更有利于保护性锈层的形成。

Q420NH 钢表面稳定化处理和未稳定化处理试样的 Tafel 曲线如图 10 所示。由图 10 可知, 当腐蚀进行到 64CCT 时, 稳定化处理耐候钢锈层的自腐蚀电位高, 自腐蚀电流小, 腐蚀速度变慢。这说明表面处理的耐候钢加速腐蚀过程中, 锈层的极化曲线随腐蚀时间逐渐左移, 自腐蚀电位升高, 自腐蚀电流密度减小, 耐候钢锈层的耐腐蚀性能逐渐变好, 对钢基体的保护性能越来越强。未稳定化处理耐候钢锈层的极化曲线也会随时间发生左移, 但变化程度较小。Q420NH 钢未稳定化处理和稳定化处理的极化曲线拟合参数如表 4 所示。由表 4 可以看出, 64CCT 时, 锈层的自腐蚀电位由未稳定化处理试样的 -0.619 V 提高到稳定化处理后的 -0.530 V。

Q420NH 钢表面稳定化处理和未稳定化处理试样的 Bode 图如图 11 所示。通过比较两种处理条件下的阻抗模量, 发现在 1~2CCT 时, 稳定化处理和未稳定化处理试样的低频阻抗模量和高频阻抗模量较为接近。4~28CCT 时, 经过稳定化处理试样的阻抗模量均高于未稳定化处理试样。48CCT 时, 未稳定化处理试样的阻抗模量高于 64CCT 的原因, 可能是氧气的扩散相对较慢, 钢表面的被动膜更容易被破

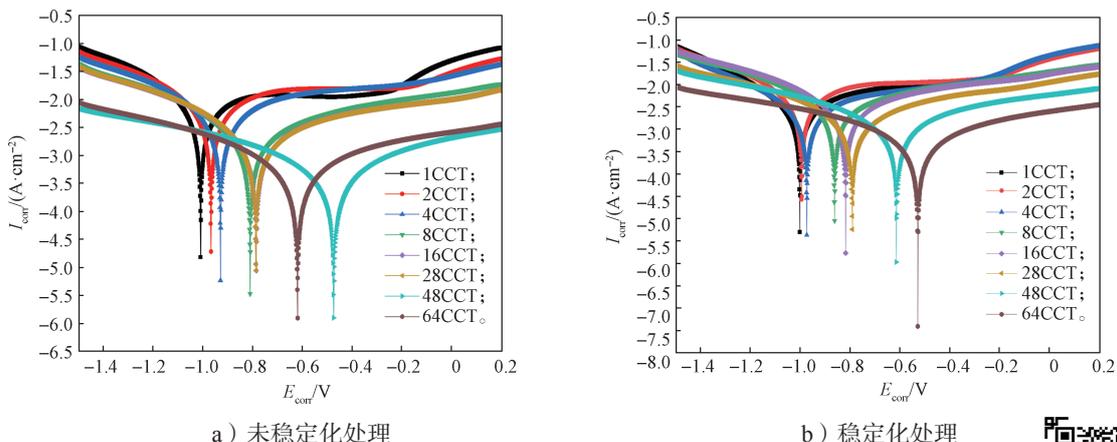


图 10 未稳定化处理和稳定化处理的 Q420NH 钢在不同周期的极化曲线

Fig. 10 Polarization curves of unstabilized and stabilized Q420NH steel at different cycles

表 4 Q420NH 钢未稳定化处理和稳定化处理的极化曲线拟合参数

Table 4 Parameters for fitting polarization curves for unstabilized and stabilized Q420NH steel

周期	E_{corr}/V		$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$		极化电阻 $R_p/(\Omega \cdot cm^2)$	
	未稳定化处理	稳定化处理	未稳定化处理	稳定化处理	未稳定化处理	稳定化处理
1CCT	-1.009	-1.004	3.905×10^{-3}	1.764×10^{-3}	11.6	25.1
2CCT	-0.967	-0.997	3.601×10^{-3}	2.651×10^{-3}	12.6	17.0
4CCT	-0.929	-0.976	2.542×10^{-3}	1.513×10^{-3}	17.7	30.1
8CCT	-0.810	-0.883	9.701×10^{-4}	1.194×10^{-3}	44.9	37.3
16CCT	-0.786	-0.820	9.095×10^{-4}	1.411×10^{-3}	48.6	31.4
28CCT	-0.598	-0.793	3.829×10^{-4}	7.365×10^{-4}	115.3	59.2
48CCT	-0.474	-0.616	1.969×10^{-4}	5.103×10^{-4}	223.9	86.4
64CCT	-0.619	-0.530	2.329×10^{-4}	2.327×10^{-4}	188.2	189.1

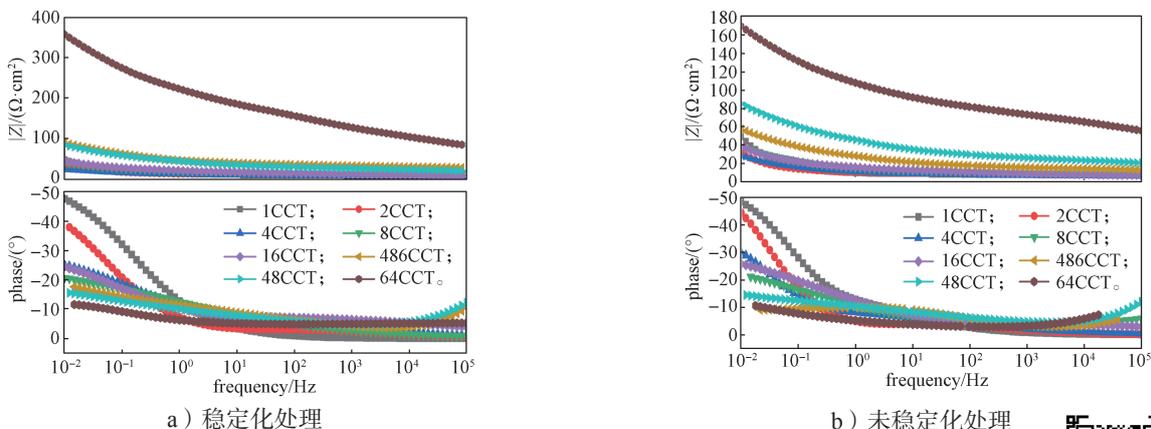


图 11 稳定化处理和未稳定化处理的 Q420NH 钢在不同周期的 Bode 图

Fig. 11 Bode plots of stabilized and unstabilized Q420NH steel at different cycles

坏^[26]；但是 64CCT 时，稳定化处理后锈层的高频阻抗和低频阻抗均远远大于未稳定化处理试样，说明稳定化处理的 Q420NH 钢锈层具有更好的保护性。

用图 12 的电化学 Bode 图对应的等效电路来模拟耐候钢试样在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为。由

图 3 可知，锈层的内部和外部没有明显的相组成差异，因此，用电容 (Q_f) 和电阻 (R_f) 的平行连接来模拟锈层的电化学特性。 Q_f 和 R_f 分别代表锈层的电容特性和对锈层中离子迁移的阻力， R_s 为溶液电阻， Q_{dl} 为双电层的常相位角元件， R_{ct} 为电荷转移电阻。

W 元素代表氧气向基体和锈层界面的扩散^[27]。通过拟合得到 64CCT 时, 未稳定化处理试样的锈层电阻 R_2 为 $172 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 稳定化处理试样的锈层电阻为 $365 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由此可见, 表面稳定化处理对提高耐候钢锈层的耐腐蚀性能有极大的帮助。

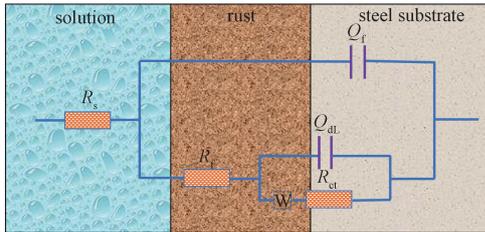


图 12 电化学 Bode 图对应的等效电路

Fig. 12 Equivalent circuit corresponding to electrochemical Bode diagram

4 表面锈层稳定化处理溶液的作用机制

通过分析以上试验结果得到, 表面锈层稳定化处理溶液体系对提高耐候钢耐蚀性的作用主要体现在以下方面: 稳定剂中 CuSO_4 、 NiSO_4 、 FeSO_4 在基体表面与水反应, 发生分解, 所得 SO_4^{2-} 对加快 Q420NH 钢的初期腐蚀速度和促进锈层中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成具有积极作用; 所得 Cu^{2+} 在稳定化处理试样锈层的富集有利于细化锈层晶粒, 并影响或改变电化学反应过程中阴极反应动力学^[12]; 所得 Ni^{2+} 降低了锈层的等电点, 使其具有阳离子选择性, 这有效阻止了穿透性极强的腐蚀产物和腐蚀介质 (Cl^-) 向内锈层的扩散^[28]; Na_2HPO_4 的加入能够较好地改善锈层表面的 pH 值, 形成的难溶性磷化膜通过抑制阴极还原反应, 达到阻碍锈层溶解的目的。此外, 稳定化溶液体系还能促进 Cr^{3+} 在锈层的富集, 进而 Cr 元素能在锈层中置换 $\alpha\text{-FeOOH}$ 中的 Fe, 促进 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$ 等非晶态羟基氧化物的生成^[29], 这对于促进耐候钢表面形成均匀致密的保护性锈层、提高耐候钢的耐蚀性具有极大的帮助。

5 结论

1) 主要成分为 NaHSO_3 、 FeSO_4 、 CuSO_4 、 NiSO_4 和 Na_2HPO_4 的稳定化处理剂, 促进了 Q420NH 钢的腐蚀微电池反应, 提高了腐蚀速率, 同时, 能够解决 Q420NH 钢腐蚀不均匀和锈液流挂的问题。

2) 稳定化处理 Q420NH 钢的锈层成分主要为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。稳定化处理不改变耐候钢锈层的成分。稳定化处理试样锈层中保护性的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相分布更加广泛, 64CCT 时, 稳定化处理试样锈层中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的含量为 28%, 较未稳定化处理试样增加了 50%; 稳定化处理试样的 α/γ 值为 0.50, 较未稳定化处理试样增加了 127%。可见, 稳定化处理提高了 Q420NH 钢锈层的稳定性。

3) 稳定化处理溶液可以促进 Cr、Ni 元素在锈层中的富集, 且锈层的自腐蚀电位由未稳定化处理试样的 -0.619 V 提高到稳定化处理后的 -0.530 V , 锈层电阻由 $172 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高到 $365 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。可见, 稳定化处理试样具有更佳的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 石振家, 王雷, 陈楠, 等. 耐候钢表面锈层及其稳定化处理现状与发展趋势[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(5): 503-508.
SHI Zhenjia, WANG Lei, CHEN Nan, et al. Present Situation and Development Trend of Rust Layer on Weathering Steel Surface and Its Stabilization Treatment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(5): 503-508.
- [2] 杨景红, 刘清友, 王向东, 等. 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, 27(6): 367-372.
YANG Jinghong, LIU Qingyou, WANG Xiangdong, et al. The Progress of Investigation on Weathering Steel and Its Rust Layer[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(6): 367-372.
- [3] 林鹏飞, 杨忠民, 陈颖, 等. 耐候钢锈层及其稳定化处理现状[J]. 钢铁, 2021, 56(3): 58-65.
LIN Pengfei, YANG Zhongmin, CHEN Ying, et al. Rust Layer of Weathering Steel and Its Stabilization Treatment Status[J]. Iron & Steel, 2021, 56(3): 58-65.
- [4] 周昊, 李萍, 杨王辉. 耐候钢在国内外的应用与发展前景[J]. 山东冶金, 2018, 40(6): 21-24.
ZHOU Hao, LI Ping, YANG Wanghui. Development, Application and Prospect of Weathering Steel at Home and Abroad[J]. Shandong Metallurgy, 2018, 40(6): 21-24.
- [5] DE LA FUENTE D, DÍAZ I, SIMANCAS J, et al. Long-Term Atmospheric Corrosion of Mild Steel[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 604-617.
- [6] 陈小平, 王向东, 米丰毅, 等. 耐候钢的腐蚀过程及

- 锈层形成机理[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(12): 1093-1097.
- CHEN Xiaoping, WANG Xiangdong, MI Fengyi, et al. Corrosion Process and Rust Formation of Weathering Steel[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(12): 1093-1097.
- [7] 刘国超, 董俊华, 韩恩厚, 等. 耐候钢锈层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 268-272.
- LIU Guochao, DONG Junhua, HAN Enhou, et al. Research in Research on Rust Layer of Weathering Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(4): 268-272.
- [8] WANG J, WANG Z Y, KE W. A Study of the Evolution of Rust on Weathering Steel Submitted to the Qinghai Salt Lake Atmospheric Corrosion[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 139(1): 225-232.
- [9] 刘建容, 黄先球, 张万灵, 等. 耐候钢表面稳定化处理技术[J]. 武钢技术, 2012, 50(3): 59-62.
- LIU Jianrong, HUANG Xianqiu, ZHANG Wanling, et al. Surface Stabilizing Treatment Technology for Weather Resistance Steel[J]. Wuhan Iron and Steel Corporation Technology, 2012, 50(3): 59-62.
- [10] 刘涛, 王胜民, 赵晓军. 耐候钢锈层的稳定化处理及锈层形成[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 98-104.
- LIU Tao, WANG Shengmin, ZHAO Xiaojun. Stabilization Treatment and Formation of Rust Layer on Weathering Steel[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 98-104.
- [11] 高立军, 杨建伟, 张旭, 等. 耐候钢表面锈层稳定化处理技术研究[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 255-261.
- GAO Lijun, YANG Jianwei, ZHANG Xu, et al. Rust Stabilization Treatment of Weathering Steel Surface[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 255-261.
- [12] 马菱薇, 卢桃丽, 张达威, 等. 耐候钢锈层的稳定化处理及锈层的生长机制[J]. 中国表面工程, 2022, 35(4): 151-160.
- MA Lingwei, LU Taoli, ZHANG Dawei, et al. Stabilization Treatment and Growth Mechanism of Rust Layers on Weathering Steel Surface[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(4): 151-160.
- [13] HAO L, ZHANG S X, DONG J H, et al. Atmospheric Corrosion Resistance of MnCuP Weathering Steel in Simulated Environments[J]. Corrosion Science, 2011, 53(12): 4187-4192.
- [14] MARCO J F, GRACIA M, GANCEDO J R, et al. Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel after Exposure to the Open Atmosphere in the Antarctic and Easter Island[J]. Corrosion Science, 2000, 42(4): 753-771.
- [15] HAO X H, DONG J H, WEI J, et al. Effect of Cu on Corrosion Behavior of Low Alloy Steel Under the Simulated Bottom Plate Environment of Cargo Oil Tank[J]. Corrosion Science, 2017, 121: 84-93.
- [16] 韩军科, 严红, 黄耀, 等. 耐候钢表面氧化皮的结构特征及其对大气腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2017, 53(2): 163-174.
- HAN Junke, YAN Hong, HUANG Yao, et al. Structural Features of Oxide Scales on Weathering Steel and Their Influence on Atmospheric Corrosion[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(2): 163-174.
- [17] 石践, 胡学文, 何博, 等. 耐候钢表面稳定化处理及锈层结构研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(5): 856-860.
- SHI Jian, HU Xuewen, HE Bo, et al. Surface Stabilization and Rust Structure of Weathering Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(5): 856-860.
- [18] REFAIT P, BENALI O, ABDELMOULA M, et al. Formation of 'Ferric Green Rust' and/or Ferrihydrite by Fast Oxidation of Iron(II-III) Hydroxychloride Green Rust[J]. Corrosion Science, 2003, 45(11): 2435-2449.
- [19] TANAKA H, MISHIMA R, HATANAKA N, et al. Formation of Magnetite Rust Particles by Reacting Iron Powder with Artificial α -, β - and γ -FeOOH in Aqueous Media[J]. Corrosion Science, 2014, 78: 384-387.
- [20] WU W, CHENG X Q, HOU H X, et al. Insight into the Product Film Formed on Ni-Advanced Weathering Steel in a Tropical Marine Atmosphere[J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 80-89.
- [21] CANO H, NEFF D, MORCILLO M, et al. Characterization of Corrosion Products Formed on Ni2.4wt%-Cu0.5wt%-Cr0.5wt% Weathering Steel Exposed in Marine Atmospheres[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 438-451.
- [22] TANAKA H, MIYAFUJI A, ISHIKAWA T, et al. Influence of Ni(II), Cu(II) and Cr(III) on the Formation, Morphology and Molecular Adsorption Properties of α -FeOOH Rust Particles Prepared by Aerial Oxidation of Neutral Fe(II) Solutions[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(1): 9-17.
- [23] MARCO J F, GRACIA M, GANCEDO J R, et al. Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel after Exposure to the Open Atmosphere in the Antarctic and Easter Island[J]. Corrosion Science, 2000, 42(4): 753-771.
- [24] WU W, DAI Z, LIU D, et al. Synergy of Cu and Sb to Enhance the Resistance of 3%Ni Weathering Steel to Marine Atmospheric Corrosion[J]. Corrosion Science, 2021, 183: 109353.

- [25] KONISHI H, YAMASHITA M, UCHIDA H, et al. Structure Analysis of Cation Selective Cr-Goethite as Protective Rust of Weathering Steel[J]. Materials Transactions, 2005, 46(2): 337-341.
- [26] LI S X, HIHARA L. In Situ Raman Spectroscopic Study of NaCl Particle-Induced Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(4): C147-C154.
- [27] 陈新华, 董俊华, 韩恩厚, 等. 干湿交替环境下 Cu、Mn 合金化对低合金钢腐蚀行为的影响 [J]. 材料保护, 2007, 40(10): 19-22.
CHEN Xinhua, DONG Junhua, HAN Enhou, et al. Effects of Cu and Mn Alloying on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel under Alternating Dry and Wet Environments[J]. Materials Protection, 2007, 40(10): 19-22.
- [28] CHENG X Q, JIN Z, LIU M, et al. Optimizing the Nickel Content in Weathering Steels to Enhance Their Corrosion Resistance in Acidic Atmospheres[J]. Corrosion Science, 2017, 115: 135-142.
- [29] 刘涛, 王胜民, 侯云波, 等. 耐候钢表面锈层稳定化研究现状 [J]. 表面技术, 2018, 47(10): 240-248.
LIU Tao, WANG Shengmin, HOU Yunbo, et al. Research Status on Surface Rust Layer Stabilization of Weathering Steel[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 240-248.

(责任编辑: 邓彬)

Analysis of Q420NH Steel Surface Rust Layer Stabilization Treatment and Protective Rust Layer Formation

WANG Jiwen¹, YANG Jianjun^{2,3}, LI Xianggang¹, LUO Deng³, FAN Caihe², LI Fangfang⁴, SHANG Chengjia⁴, LIU Dong²

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

3. Technology Center, Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd., Xiangtan Hunan 411101, China;

4. Collaborative Innovation Center for Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Q420NH steel surface was stabilized by using stabilizing treatment agent with main components of NaHSO₃, FeSO₄, CuSO₄, NiSO₄ and Na₂HPO₄, and the microstructure and formation mechanism of the surface rust layer on the stabilized and un-stabilized surfaces of Q420NH steel were comparatively investigated by the alternating wet dry cyclic corrosion test (CCT), and by the means of analytical tests such as SEM, EDS and XRD. The microstructure and formation mechanism of the rust layer on the surface of Q420NH steel after stabilization treatment were compared with those without stabilization treatment by means of SEM and XRD. The results show that in the 64-cycle corrosion experiment, the instantaneous corrosion rate of the stabilized specimen was higher than that of the unstabilized specimen. The main composition of the rust layer of the stabilized specimen is mainly α -FeOOH, γ -FeOOH, β -FeOOH, and Fe₃O₄/ γ -Fe₂O₃, and in the 64-cycle corrosion experiment, the content of α -FeOOH in the rust layer of the stabilized specimen was 28%, which increased by 50% compared with that of the unstabilized specimen, and the content of α -FeOOH in the rust layer of the stabilized specimen was 28%, which increased by 50% compared with the unstabilized specimen. At 64 cycles, the content of α -FeOOH in the rust layer of the stabilized specimen was 28%, which increased by 50% compared with that of the untreated specimen. In the rust layer of the stabilized weathering steel specimen, the elements of Cr and Ni were obviously enriched in the combination of the rust layer with the substrate and inside the rust layer, and the self-corrosion potential of the rust layer was increased from -0.619 V in the untreated specimen to -0.530 V in the stabilized specimen, and the resistance of the rust layer was increased from 172 Ω ·cm² to 365 Ω ·cm². Therefore, stabilization is has a good effect on promoting the formation of protective rust layer on the surface of weathering steel.

Keywords: weathering steel; rust layer; stabilization treatment; corrosion resistance