

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.125



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



高海拔寒区桥梁耐候钢耐蚀机制原位腐蚀试验研究

杨颖芳^{1,2}, 李亚鹏¹, 张谊千¹, 严基¹, 崔闯¹

(1. 西南交通大学 土木工程学院, 成都 610031; 2. 中冶建筑研究总院有限公司, 北京 100088)

摘要:耐候钢适用于高海拔寒区等严酷环境地区的桥梁建设,但当前耐候钢在高海拔寒区的耐腐蚀机制不明确。为探究高海拔寒区桥梁耐候钢的耐蚀机制,以典型桥梁耐候钢和普通钢为研究对象,针对典型的高海拔寒区环境,开展桥梁钢的原位腐蚀试验,以探究耐候钢在高海拔寒区应用的可行性。首先依据规范设计 20 个原位腐蚀试样,开展腐蚀周期为 2、4、10、18、24 个月的原位腐蚀试验;结合腐蚀失重数据、锈层宏观形貌、锈层微观形貌及元素沿锈层的分布规律,对耐候钢在高海拔寒区的耐蚀机制进行分析。结果表明:两种试件在康定大气环境下的腐蚀失重量在腐蚀周期为 10 个月前基本一致;在腐蚀周期为 24 个月时,耐候钢的腐蚀失重量比普通碳钢低约 10%;耐候钢锈蚀产物中形成的针铁矿阻碍了氧气、水分等向锈层内聚集,阻止了其腐蚀;腐蚀过程中,Cr 在耐候钢内锈层富集,导致内锈层在后续腐蚀中越发致密,进一步增强了耐腐蚀性能。

关键词:高海拔寒区;耐候钢;腐蚀试验;耐蚀性能;电镜分析

中图分类号:U444 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2025)04-0078-10

In-situ corrosion test study on corrosion resistance mechanism of weathering steel for bridges in high-altitude cold regions

YANG Yingfang^{1,2}, LI Yapeng¹, ZHANG Yiqian¹, YAN Ji¹, CUI Chuang¹

(1. School of Civil Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China; 2. Central Research Institute of Building and Construction Co., Ltd. MCC Group, Beijing 100088, P. R. China)

Abstract: Weathering steel is suitable for bridge construction in harsh environmental areas such as high-altitude cold areas, but the current corrosion resistance mechanism of weathering steel in high-altitude cold areas is unclear. To reveal it, typical bridge weathering steel and ordinary steel were used as research objects. In-situ corrosion tests of bridge steel were carried out in typical high-altitude cold areas to explore the feasibility of applying weathering steel in high-altitude cold areas. Firstly, 20 in-situ corrosion specimens were designed according to the specifications, and in-situ corrosion tests with corrosion cycles of 2, 4, 10, 18 and 24 months were carried out; combined with corrosion weight loss data, rust layer macromorphology and micromorphology, the distribution of elements along the rust layer, the corrosion resistance mechanism of weathering steel in high-altitude cold areas was analyzed. The research results show that the corrosion loss of the two specimens in

收稿日期:2024-09-02

基金项目:国家重点研发计划(2022YFB3706400)

作者简介:杨颖芳(1978-),博士生,主要从事高性能钢结构研究,E-mail: yangyingfang1217@163.com。

Received: 2024-09-02

Foundation item: National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFB3706400)

Author brief: YANG Yingfang (1978-), PhD candidate, main research interest: high-performance steel structures, E-mail: yangyingfang1217@163.com.

Kangding atmospheric environment is basically the same before the corrosion cycle is 10 months; when the corrosion cycle is 24 months, the corrosion loss of weathering steel is about 10% lower than that of ordinary carbon steel; the goethite formed in the rust products of weathering steel hinders the accumulation of oxygen, moisture, etc. in the rust layer, further preventing its corrosion; during the corrosion process, Cr is enriched in the inner rust layer of weathering steel, causing the inner rust layer to become denser in subsequent corrosion, further enhancing the corrosion resistance.

Keywords: high-altitude cold regions; weathering steel; corrosion test; corrosion resistance performance; electron microscopy analysis

当前交通基础设施建设正在向“上山下海”阶段发展,对于高原等典型“上山”场景而言,高海拔寒区具有低温、腐蚀等恶劣的运营环境,因此,发展耐候、轻量化、装配式及环境友好型的桥梁结构,是解决高原山区交通基础设施建设难题的有效途径^[1-4]。当前对钢桥、耐候钢桥在高原复杂环境下的腐蚀机制研究较少,特别是耐候钢桥材料的原位腐蚀数据尤为缺乏,亟需开展相关研究。

为了保障耐候钢桥的安全服役性能,研究人员针对不同服役环境下耐候钢的耐腐蚀性能进行了大量研究^[5]。Kucera等^[6]认为,耐候钢腐蚀机理与普通钢材相同,但耐候钢的腐蚀产物具有超强致密性且可附着于金属基体表面,阻止腐蚀进一步发生,继而降低腐蚀速率,从而提高钢材耐腐蚀性能。Okada等^[7]和Kihira等^[8]研究表明,耐候钢可形成内外两层腐蚀层,外腐蚀层疏松多孔,内腐蚀层致密稳定,对耐候钢基体起到了保护作用。朱劲松等^[2]开展了耐候钢的加速腐蚀试验,揭示了耐候钢在海洋大气中的腐蚀机理与适用性。上述研究为实验室条件下的加速腐蚀研究结果,且未考虑高原复杂环境,当前高寒地区的耐候钢桥材料腐蚀数据缺乏。

依据主要腐蚀离子含量的差异,大气腐蚀环境可以分为工业、海岸和一般自然大气3种^[9]。工业大气环境中,以SO₂作为主要腐蚀物质^[10];海岸大气环境中,以氯离子作为主要腐蚀物质;一般自然大气环境则较少含有腐蚀性物质^[11-12]。由于腐蚀性物质的不同,钢产生的腐蚀情况也有差异,自然大气暴露试验可以依据环境的特点,获得户外真实的腐蚀特征与数据,由此开展针对环境和材料特征主要影响因素和腐蚀规律的研究,然后进行针对性的设计和防护。同时,大气原位腐蚀试验还可以为实验室模拟试验提供参照和检验^[13-14]。实验室加速腐蚀常用的方法有腐蚀膏试验^[15]、盐雾腐蚀^[16]、周期浸润腐蚀和干湿循环加速腐蚀等^[17-22],其中,干湿循环加速腐蚀能够较全面地控制试验过程中的湿度、温度、腐蚀液浓度等参数,腐蚀环境更贴近实际,也是运

用最多的一种模拟方法^[23]。虽然实验室加速腐蚀试验可以在一定程度上反映材料的腐蚀规律,但由于现实环境的复杂性,到目前为止,还没有一种实验室加速试验方法能真正准确地重现材料在实际环境中的腐蚀过程。因此,耐候钢材料的原位腐蚀试验是反映其腐蚀过程及状态最为准确的方法。

以目前桥梁工程中常用的Q345等级的耐候钢和普通碳钢为研究对象,在典型高海拔寒区环境下开展大气暴露试验,并对其腐蚀动力学、腐蚀宏观形貌和腐蚀微观形貌进行研究,分析两者腐蚀特征的差异及原因,以期为高海拔寒区的桥梁建设提供理论和数据支撑。

1 原位腐蚀试验

1.1 试验试件

自然挂片试验中使用的试样为中国某钢材厂生产的Q345等级的桥梁用钢板,其中,试验钢材为Q345qENH,对比钢材为普通碳钢Q345qE,两种试验钢材的主要化学成分如表1所示。

表1 试验钢主要化学成分表

Table 1 Main chemical composition table of test steel

| 试验钢 | 主要化学成分质量分数/% | | | | | | | | |
|----------|--------------|------|------|-------|-------|-----|-----|------|----|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Cu | Ni | Fe |
| Q345qENH | 0.05 | 0.23 | 1.04 | 0.012 | 0.002 | 0.7 | 0.3 | 0.35 | 余量 |
| Q345qE | 0.2 | 0.24 | 0.58 | 0.017 | 0.04 | | | | 余量 |

试验所用的两种钢材试样均采用线切割加工,根据形貌观测、腐蚀失厚以及截面分析,结合《机车车辆特种金属材料耐大气腐蚀钢》(TB/T 1979—2023)^[24]推荐,制成2种不同的尺寸,第1种尺寸为60 mm×40 mm×5 mm,用于腐蚀失厚分析以及腐蚀宏观形貌观测;第2种尺寸为10 mm×5 mm×5 mm,用于表面腐蚀微观形貌观测以及截面形貌观测。2种腐蚀试样均经砂纸逐步打磨,分别在酒精中用超声波清洗,然后进行称重,接着将试样的侧面用环氧树脂包裹,留两个面积最大的面作为腐蚀面,在制样完成后,将试样送至康定进行大气暴露挂片腐蚀试验。

1.2 大气暴露试验

大气原位腐蚀试验是将2种钢材暴露在四川省康定市的高海拔自然环境中。康定地处四川盆地、青藏高原与云贵高原之间的过渡地带,属于典型大陆高原型和山地型气候,极端低温-14.7℃,极端高温28.9℃,年平均气温7.1℃,有着海拔高、年温差大、温度常年较低、紫外线强烈、氧气稀薄等特点。在腐蚀试验过程中,保持试样的腐蚀面能被太阳直晒,周围不存在遮挡,具体布置如图1所示。



图1 康定大气暴露试验地点

Fig. 1 Kangding atmospheric exposure test site

为了能更完整地展示腐蚀演化过程,依据规范,试验设置为24个月,取样周期设置为2、4、10、18、24个月,试件编号及暴露周期见表2。其中“B”代表普通桥梁用钢暴露试件,“BW”代表耐候桥梁用钢暴露试件。达到腐蚀周期取样后,将60 mm×40 mm×5 mm的试样用于宏观形貌观测,然后除锈称重,再进行蚀坑形貌观测;将10 mm×5 mm×5 mm试样分两组处理,一组试样去除环氧树脂,制样后运用扫描电子显微镜(SEM)进行截面腐蚀形貌观测和能谱分析,另一组试样直接使用SEM进行锈层微观形貌分析。

2 腐蚀失重结果

在自然暴露前对2、4、10、18、24个月的试样进

表2 试样编号、暴露周期

Table 2 Specimen numbers and exposure duration

| 编号 | 钢材 | 暴露周期/月 |
|------------|----------|--------|
| B-1、B-2 | Q345qE | 2 |
| B-3、B-4 | Q345qE | 4 |
| B-5、B-6 | Q345qE | 10 |
| B-7、B-8 | Q345qE | 18 |
| B-9、B-10 | Q345qE | 24 |
| BW-1、BW-2 | Q345qENH | 2 |
| BW-3、BW-4 | Q345qENH | 4 |
| BW-5、BW-6 | Q345qENH | 10 |
| BW-7、BW-8 | Q345qENH | 18 |
| BW-9、BW-10 | Q345qENH | 24 |

行称重,得到 W_0 ,精度为0.001 mg,在达到腐蚀周期后进行除锈,除去锈层后用水和酒精清洗干净,然后吹干。由于除锈后铁基体表面氧化的速度非常快,吹干时使用冷风,且除锈称重单独进行,不可多试件同时进行,以避免风干过程中二次氧化,影响试验结果。风干后再次称重,得到去除腐蚀产物后质量 $W_t(t=2、4、10、18、24)$,然后进行腐蚀失厚计算,最后通过实际情况以及腐蚀速率经验公式进行分析。在经过大气暴露试验后,钢的腐蚀速率通常可以用腐蚀厚度损失来表示,见式(1)。

$$H = \frac{10000(W_0 - W_t)}{\rho S} \quad (1)$$

式中: H 为试样的腐蚀失厚深度,μm; W_0 为暴露前试样质量,g; W_t 为试样暴露周期除锈后质量,g; S 为试样暴露表面积,cm²; ρ 为试样密度,g/cm³。

在经过5个周期暴露试验后,试样的腐蚀失厚量如图2所示。由图2可以看出,在暴露10个月前,Q345qE和Q345qENH腐蚀失厚量几乎没有差别。随着暴露时间的增加,腐蚀时间为18、24个月时,腐蚀失厚量出现差距,Q345qENH耐候钢腐蚀失厚量增长明显小于Q345qE普通碳钢,二者在同一暴露周期的差距均未超过10%。整个暴露周期,2种试样钢材的腐蚀失重量都随时间大致呈线性增长趋势,但均较缓慢。这是由康定大气环境所决定的,由于康定地处高寒、高海拔地区,氧气含量低,温度常年低于30℃,同时,空气中SO₂与Cl⁻等腐蚀性物质含量较少,因此呈现出图2中的腐蚀失厚量规律。

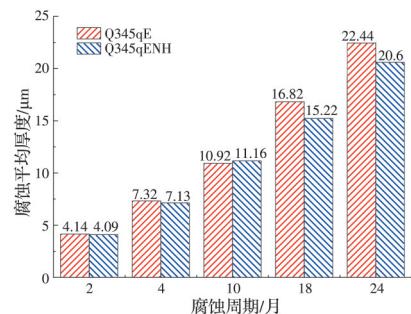


图2 Q345qE和Q345qENH的腐蚀深度随暴露时间的变化

Fig. 2 The variation of corrosion depth with exposure time for Q345qE and Q345qENH

3 高寒环境腐蚀机制分析

3.1 锈层宏观形貌

将腐蚀试样取样后,观察锈层的宏观形貌,主要观察锈层的颜色、分布情况等。对锈层宏观形貌观察完毕后除锈,除锈后主要观察蚀坑的大小以及

分布规律等腐蚀宏观形貌特征。经5个周期自然暴露腐蚀试验后,试件表面锈层的宏观截面形貌如图3、图4所示。由图3和图4可见:1)在腐蚀时长小于10个月时,两种试件的腐蚀形貌相似,均为腐蚀区域散布,锈蚀未布满表面,此结果与图2中两种试验钢材在开始10个月内的腐蚀失厚度量较小且相差不大相对应。同时,发现锈蚀痕迹有明显的方向性,应该与雨水积留相关。2)随腐蚀周期的增加,锈层的颜色逐渐从较浅的土黄色变为较深的棕色,分布不均,局部锈蚀明显严重,结合图5中除去锈层后的蚀坑形貌图发现,某部分蚀坑发展得比较剧烈。3)在腐蚀时长大于10个月后的腐蚀后期,两种试件的腐蚀形貌依然没有太大区别;特别地,康定地区海拔较高,低氧且湿度低,导致其形成均匀且稳定锈层的时间更长,超过10个月。4)腐蚀周期为18个月时,两种试样的锈层均比腐蚀前期密集,整体颜色越来越深,从初期的棕色变为棕黑色,随着腐蚀时间的增加,腐蚀状态逐步加重,同时锈层也逐渐致密。从图3、图4中发现,试样下边缘腐蚀较严重,这可能是由于试样倾斜放置,使得雨水在试样下半部分附着所致。5)在腐蚀周期为24个月时,耐候钢的锈层颜色明显比普通碳钢的更深,主要因为耐候钢的锈层随着腐蚀时间的增加变得致密,锈层中 α -FeOOH、 Fe_3O_4 含量高于普通碳钢。

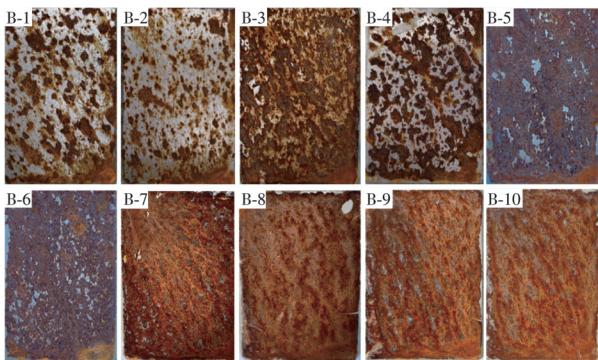


图3 康定大气环境下Q345qE宏观腐蚀形貌

Fig. 3 Macroscopic corrosion morphology of Q345qE in the atmospheric environment of Kangding

在康定高海拔气候环境下,整个腐蚀周期内2种试件的腐蚀宏观形貌较相似,都是由表面腐蚀散布到密布,锈层颜色由开始的土黄色逐渐加深至棕黑色,而腐蚀周期为24个月后,耐候钢锈层致密度明显高于普通碳钢。由于试样放置原因,可以发现,由于雨水吸附的不同,锈层发展出锈蚀方向,这也反映出腐蚀发展与电解质层的吸附相关。

3.2 锈层微观形貌

截取10 mm×5 mm×5 mm达到腐蚀周期的试样,使用酒精对试样锈层表面进行轻微清洗。由于

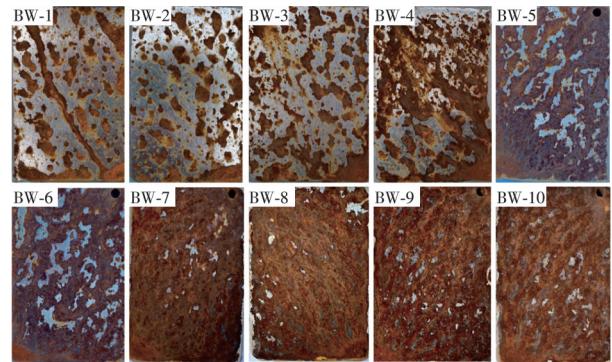


图4 康定大气环境下Q345qENH宏观腐蚀形貌

Fig. 4 Macroscopic corrosion morphology of Q345qENH in the atmospheric environment of Kangding

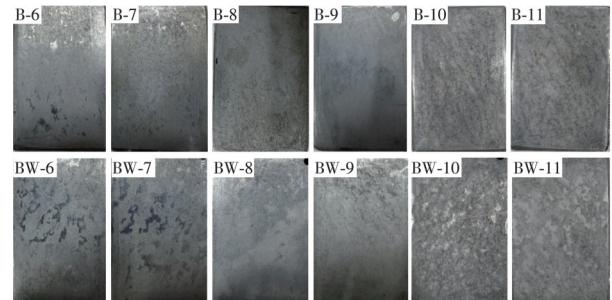


图5 康定大气环境下试验钢去锈后腐蚀宏观形貌图

Fig. 5 Macroscopic corrosion morphology of test steel after rust removal in the atmospheric environment of Kangding

锈层结构较疏松,清洗过程中尽量避免手触碰锈层,以免导致锈层结构破坏。为了探究试样锈层结构对腐蚀发展的影响,采用日立的超高分辨场发射扫描电子显微镜Regulus8100进行观察。图6为Q345qE普通碳锈蚀2、4、24个月时的锈层表明微观形貌。Q345qE锈层物相主要由图6(c)、(1)的花簇状、图6(f)的片状以及图6(i)的花瓣状组成,均对应 γ -FeOOH(纤铁矿)^[21],因钢在大气环境中腐蚀产物生成条件的差异,故形成多种形态和尺寸的物相。花簇状的物相在锈层腐蚀的各个时期都能大量观察到,而图6(i)花瓣状纤铁矿则在24个月腐蚀周期中可大量观察到,其与锈层随腐蚀时长的增长而发生物相转换有关。同时,无论哪种物相,Q345qE钢的锈层均疏松多孔,孔洞为氧气、水分以及腐蚀介质提供了传输通道,导致腐蚀的进一步加深,进而形成腐坑。

图7为Q345qENH耐候钢2、4、24个月的锈层表面微观形貌。Q345qENH耐候钢锈层的物相组成主要为图7(c)、(f)的花簇状、图7(i)的针状以及图7(l)的薄片针状,其中花簇状为 γ -FeOOH(纤铁矿),图7(i)的针状为 α -FeOOH(针铁矿)^[22-23],图7(l)的薄片针状可能为无定形的羟基氧化铁。结果表明:腐蚀周期2、4个月的耐候钢与普通碳钢微观

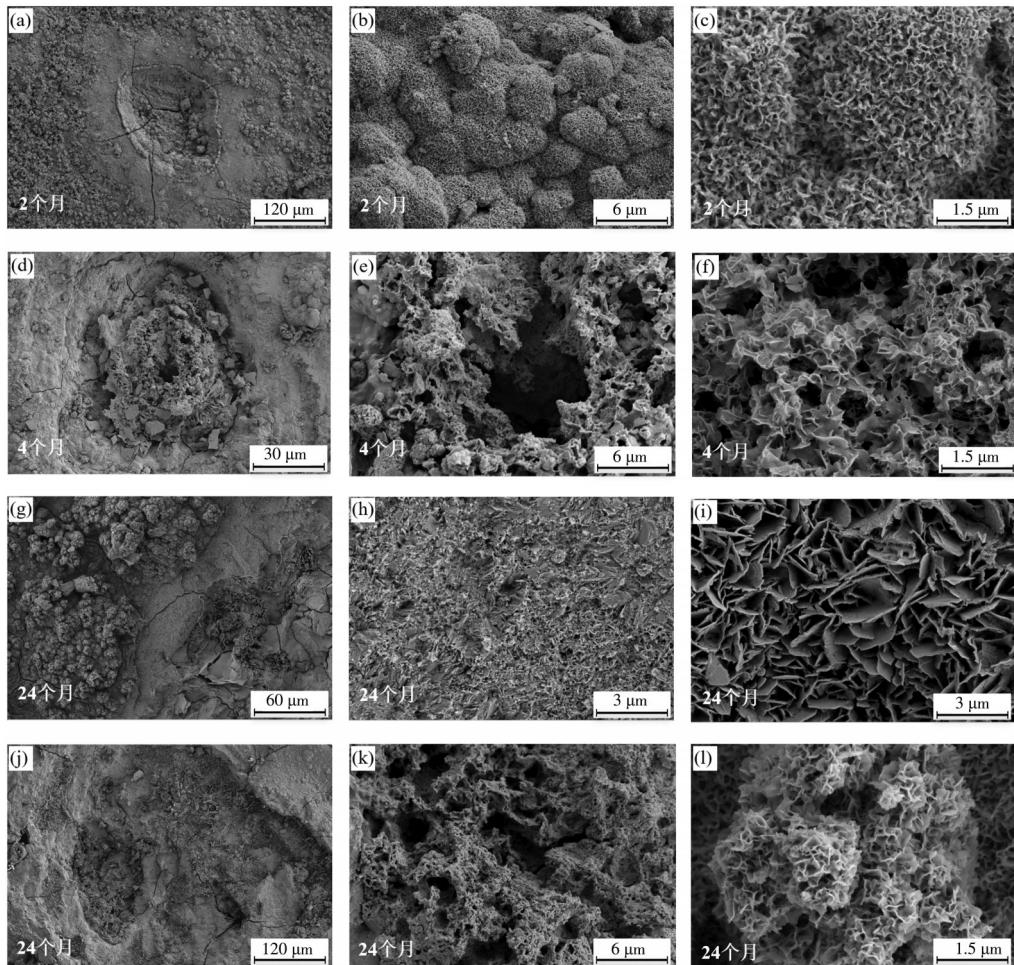


图 6 Q345qE 在康定大气环境下不同暴露周期的微观腐蚀形貌

Fig. 6 Microscopic corrosion morphology of Q345qE at different exposure periods in the atmospheric environment of Kangding

腐蚀形貌极为相似,都疏松多孔。当腐蚀 24 个月时,将图 7(g)锈层进一步放大,由于表面锈层脱落,可见锈层内部形成的针铁矿,同时,需将电子显微镜放大倍数调至 10 万倍,才能明显观察到针铁矿。图 6、图 7 中的纤铁矿疏松多孔,使得水分在锈层中大量聚集,同时也为腐蚀性物质提供了向锈层内扩散的通道。当锈层中的水分蒸发后,这些腐蚀性物质就会残留在锈层内部,当下一次水分在锈层孔隙中聚集时,这些腐蚀性物质与水分形成电解质溶液,使得腐蚀继续进行^[24]。而图 7(i)中的针铁矿,由于其排列细小致密,使得氧气、水分等很难向锈层内聚集,同时,其稳定的化学特性也阻碍了电化学腐蚀的进行,从而使得锈层能有效阻止金属基体的进一步腐蚀。

在腐蚀早期,Q345qENH 耐候钢与 Q345qE 普通碳钢锈层疏松多孔且主要组成均为纤铁矿。随着腐蚀时间的增加,耐候钢锈层中逐渐形成针铁矿颗粒,使得耐候钢锈层致密而无缝隙,从而减缓了腐蚀速率,这与图 2 所示的在腐蚀周期为 10 个月后耐候钢腐蚀失重量比碳钢低的规律一致。

3.3 元素沿锈层分布规律

截取 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 达到腐蚀周期的试样,用刀片和砂纸除去试样包裹的环氧树脂,选取需要观察的截面,将试样使用热镶嵌机进行镶嵌,使用砂纸对观测面进行打磨,之后进行抛光,再使用超声波进行清洗,最后采用扫描电镜进行锈层截面形貌观察,同时使用能谱分析仪(EDS)测定各元素在锈层中的分布状况。图 8 所示为 Q345qE 普通碳钢和 Q345qENH 耐候钢暴露 4 个月和 24 个月后的锈层截面局部厚度。暴露 24 个月的镶嵌材料中的较大裂隙为制样工艺所导致,并非锈层间隙。从图 8 中可以看出,2 种钢在两个腐蚀周期一些局部腐蚀厚度没有太大差别,且都没有出现分层现象。在腐蚀周期为 4 个月时,2 种钢都出现蚀坑发展的现象,图 8(d)所示的 Q345qENH 耐候钢甚至发展出深约 $45.31 \mu\text{m}$ 的蚀坑,远大于图中所示的 Q345qE 局部腐蚀深度。当腐蚀周期为 24 个月时,Q345qE 普通碳钢锈层沿厚度方向并不均匀,如图 8(e)所示,锈层最大深度可达 $58.08 \mu\text{m}$ 。Q345qENH 耐候钢的锈层厚度则较为均匀,大多都在 $45 \mu\text{m}$ 左右。同时,从图 8(e)中可以发现,普通碳钢锈层与镶嵌材料黏

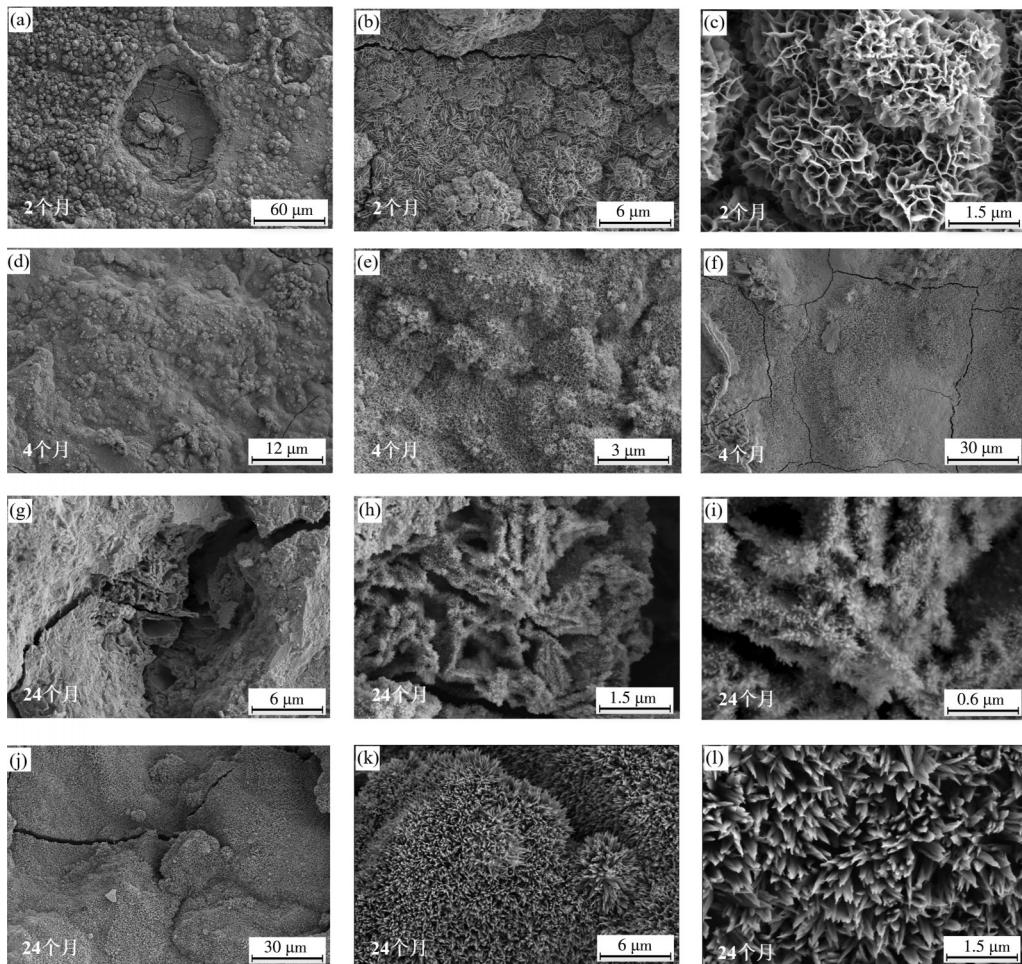


图7 Q345qENH在康定大气环境下不同暴露周期的微观腐蚀形貌

Fig. 7 Microscopic corrosion morphology of Q345qENH at different exposure periods in the atmospheric environment of Kangding

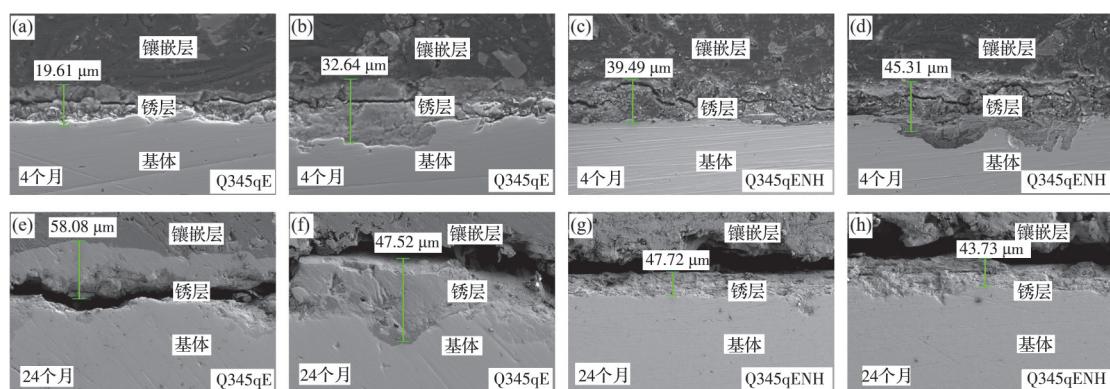


图8 康定大气环境下试件不同暴露周期的截面形貌

Fig. 8 Cross-sectional morphology of specimens at different exposure periods in the atmospheric environment of Kangding

滞而脱出金属基体,而耐候钢的锈层则与金属基体结合较为牢固,也说明普通钢锈层与金属基体结合较为松散。

结合图2的腐蚀失厚数据可以发现,图8中两个周期的锈层厚度均远大于其对应周期的腐蚀失厚量,这是由于用于观察的面为试样的侧截面,在暴露过程中,侧截面容易聚集水分,因此腐蚀较为严重。同时也可发现,耐候钢与普通碳钢在腐蚀周

期4、24个月的锈层厚度相差不大,且耐候钢锈层中的针铁矿占比并不是很高,锈层防腐蚀性能尚未形成,这与图2~图4反映出的规律相一致。

为了进一步分析2种试验钢材各元素在锈层中的存在状态,图9与图10分别给出了Q345qE普通碳钢和Q345qENH耐候钢暴露4、24个月后的锈层截面元素分布结果,表3给出了相应截面元素含量的占比。普通钢材锈层几乎不含Cr与Ni两种合金

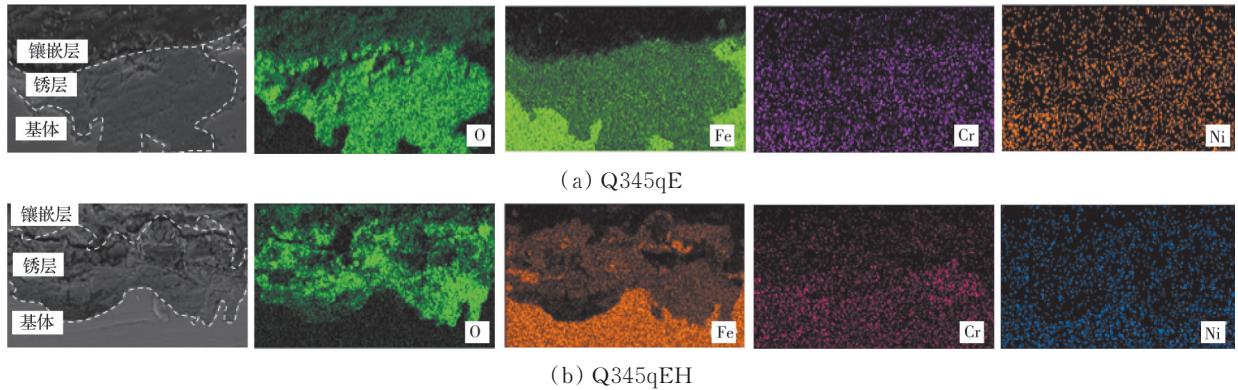


图 9 大气暴露 4 个月的试件截面元素分布

Fig. 9 Elemental distribution in the cross-section of specimens after four months of atmospheric exposure

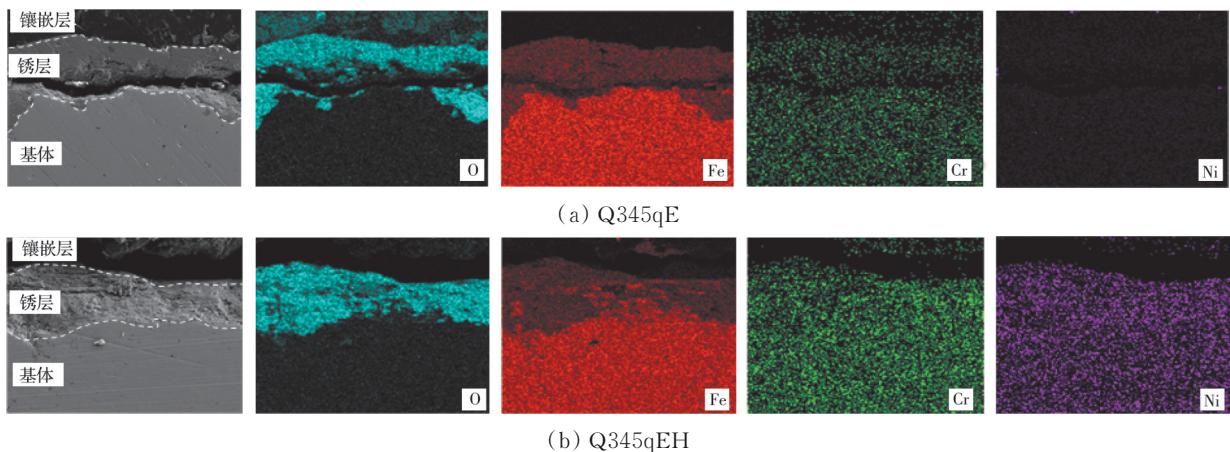


图 10 大气暴露 24 个月的试件截面元素分布

Fig. 10 Elemental distribution in the cross-section of specimens after 24 months of atmospheric exposure

元素,耐候钢的锈层则分布着Cr、Ni元素。从表3可以发现,两种试验钢的锈层中几乎没有分布S和Cl元素,这说明当地环境中 SO_2 和 Cl^- 等腐蚀物质含量较少。Q450NR1耐候钢在常规环境暴露4个月后腐蚀失重量为 $38.1 \mu\text{m}$ ^[25],CortenA耐候钢在青海湖暴露6月后腐蚀失重量为 $22 \mu\text{m}$ ^[26],而康定4个月腐蚀失重量为 $7.13 \mu\text{m}$ 。对比结果表明,高海拔低氧环境(青海湖和康定)的腐蚀速率低于常规低海拔含氧环境,同时低温结冰环境减缓了锈蚀产物的形成,无论是普通钢还是耐候钢,其腐蚀速率均降低。

从图9和图10可知,Cr在耐候钢锈层中都会出现富集在内锈层的现象,而Ni元素则在锈层分布较

表3 锈层截面元素含量占比

Table 3 Elemental composition percentage in the cross-section of rust layer

| 试件钢材 | 暴露周 期/月 | 锈层截面元素质量分数/% | | | | | |
|----------|------------|--------------|-------|------|------|------|------|
| | | Fe | O | Cr | Ni | S | Cl |
| Q345qE | 4 | 76.11 | 23.64 | 0.13 | 0.12 | | |
| Q345qENH | 4 | 81.06 | 17.68 | 1.03 | 0.23 | | |
| Q345qE | 24 | 88.69 | 11.18 | 0.02 | 0.01 | 0 | 0.02 |
| Q345qENH | 24 | 88.43 | 10.36 | 0.71 | 0.35 | 0.03 | 0.04 |

均匀。Cr在内锈层的富集能够有效促进 $\gamma\text{-FeOOH}$ 在腐蚀过程中向 $\alpha\text{-FeOOH}$ 转换,并能进一步细化 $\alpha\text{-FeOOH}$ 颗粒,使其变得致密^[27],Cr可置换 $\alpha\text{-FeOOH}$ 中的Fe而形成复合物,当Cr的置换量超过5%时,能使锈层拥有阳离子选择性而阻挡腐蚀性阴离子向内扩散^[28];Cr的富集能增强锈层与金属基体的结合力,在干湿循环腐蚀过程中修复裂纹和孔洞,从而提高耐大气腐蚀性。同时,可以观察到Ni在锈层中分布较为均匀,并未出现富集现象,Ni与Cr元素一样,能促进锈层变致密^[29-30]。相较于Cr,Ni的主要功能在于 Ni^{2+} 能占据 Fe_3O_4 中的孔隙,取代部分 Fe^{2+} 离子后形成稳定的 Fe_2NiO_4 物相,有利于更致密锈层的形成。同时Ni会改变锈层离子交换特性,在一定程度上能使锈层将Cl⁻离子从金属与锈层接触面中排除出去,从而更好地保护金属基体^[31]。相较于Cr,Ni在沿海等高Cl⁻含量环境中能更好地发挥作用,而在康定大气环境下,Cr对锈层的改造作用可能更加明显。

为了更进一步明确耐候钢锈层中各元素沿着锈层深度方向分布的规律,图11、图12给出了锈层截面Fe、O、Cr、Ni元素的EDS线扫描结果。线扫描可以通过Fe与O元素的相对强度来判断锈层与金

属基体,例如,图11中当距离超过70 μm时,Fe元素的强度增加、O元素的强度急剧减小到0左右,这代表在距离为70 μm以后是金属基体;在距离为15~70 μm之间,Fe与O元素强度相对较强,说明这个区间段为锈层;在距离为15 μm之前,Fe几乎没有反应强度,说明这部分区域为镶样材料。在经历4个月的暴露试验后,Fe与O元素较为均匀地分布在锈层中;Cr在距离为45~60 μm区间出现了较强的峰,而在距离为0~45 μm区间的峰强度接近于0,在距离为60~90 μm区间峰强度在15左右,表明Cr在钢基体内部分布均匀,而45~60 μm区间的Cr是由锈层中聚集而成,同时可以发现,Cr元素有向锈层内部富集的趋势;Ni则没有出现富集的现象,较为均匀地分布在锈层中。

由图12可知,在经历24个月的暴露试验后,Fe

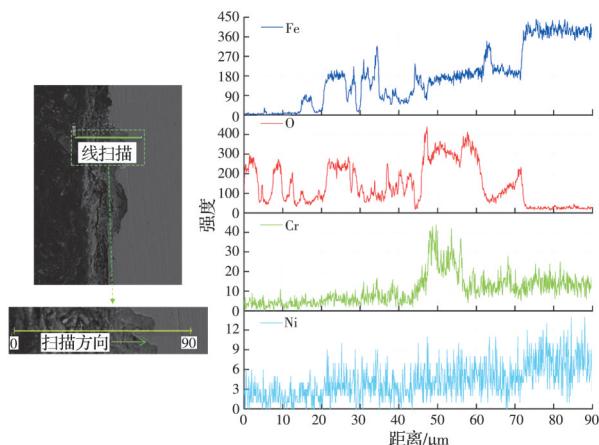


图11 在康定大气环境暴露4个月的Q345qENH
截面线扫描

Fig. 11 Line scanning analysis of the cross-section of Q345qENH after four months of atmospheric exposure in Kangding

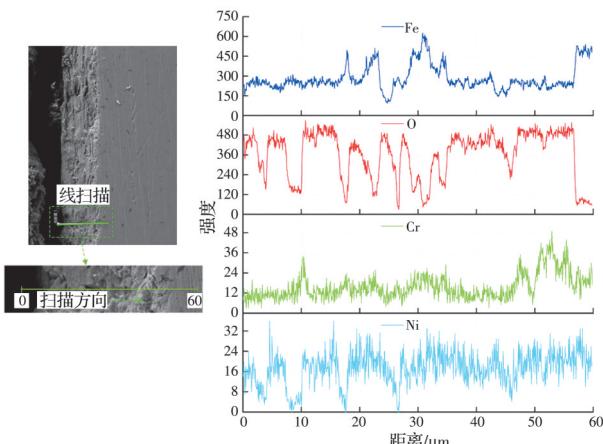


图12 在康定大气环境暴露24个月的Q345qENH
截面线扫描

Fig. 12 Line scanning analysis of the cross-section of Q345qENH after 24 months of atmospheric exposure in Kangding

与O元素在锈层中仍分布较为均匀;Cr仍旧存在在内锈层富集现象,在距离为50~57 μm之间,Cr出现了较强的峰,而距离为57 μm之后为金属基体。说明在经过长时间的腐蚀后Cr已经完全在内锈层内富集,使得内锈层在后续的腐蚀中越发致密,对氧气、水分以及腐蚀介质向钢基体内渗透的抑制能力越来越强,这与图2中耐候钢在暴露周期为24个月时腐蚀失重量小于普通碳钢的现象一致。同时,在此阶段之后的腐蚀中,耐候钢的腐蚀发展远低于普通碳钢,耐候钢的优势逐步体现;Ni元素较为均匀地分布在锈层中,并没有出现富集现象。

4 结论

针对桥梁采用的专用普通钢材Q345qE和耐候钢材Q345qENH,在典型的高海拔寒区开展了为期24个月的原位腐蚀试验。通过对不同腐蚀周期(2、4、10、18、24个月)下的腐蚀失重量、锈层宏观形貌、锈层微观形貌及元素沿锈层分布规律进行分析,探究其在典型高海拔寒区的腐蚀机制,主要结论如下:

1)两种试件在康定大气环境下的腐蚀失重量在腐蚀周期为10个月前基本一致,在腐蚀周期为10个月后,耐候钢的优势逐渐体现,在腐蚀周期为24个月时,耐候钢的腐蚀失重量比普通碳钢约低10%,在高海拔、人迹罕至的寒区采用耐候钢进行桥梁建设优势明显。

2)腐蚀24个月后,耐候钢锈层致密度明显高于普通碳钢;耐候钢锈层中,Ni元素较为均匀地分布在锈层中,并未出现富集现象;同时,Cr元素在内锈层富集,促使更致密的 α -FeOOH颗粒产生,导致锈层越发致密,此为高寒地区耐候钢耐腐蚀的根本原因。

3)因实际原位腐蚀速度较慢,长期开展原位腐蚀试验所得数据难以及时应用,因此,进一步开展腐蚀速率原位试验测试与实验室条件下加速腐蚀速率等效方法研究是下一阶段研究的重点。

参考文献

- [1] 王春生,张静雯,段兰,等.长寿命高性能耐候钢桥研究进展与工程应用[J].交通运输工程学报,2020,20(1): 1-26.
WANG C S, ZHANG J W, DUAN L, et al. Research progress and engineering application of long lasting high performance weathering steel bridges [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2020, 20(1): 1-26. (in Chinese)
- [2] 朱劲松,郭晓宇,亢景付,等.耐候桥梁钢腐蚀力学行

- 为研究及其应用进展[J]. 中国公路学报, 2019, 32(5): 1-16.
- ZHU J S, GUO X Y, KANG J F, et al. Research on corrosion behavior, mechanical property, and application of weathering steel in bridges [J]. China Journal of Highway and Transport, 2019, 32(5): 1-16. (in Chinese)
- [3] 李军平. 免涂装耐候钢在雅鲁藏布江钢管拱桥上的研究应用[J]. 钢结构(中英文), 2019, 34(6): 107-111.
- LI J P. Research and application of uncoated weathering steel on steel pipe arch bridge in Brahmaputra [J]. Steel Construction, 2019, 34(6): 107-111. (in Chinese)
- [4] 吴智深, 刘加平, 邹德辉, 等. 海洋桥梁工程轻质、高强、耐久性结构材料现状及发展趋势研究[J]. 中国工程科学, 2019, 21(3): 31-40.
- WU Z S, LIU J P, ZOU D H, et al. Status quo and development trend of light-weight, high-strength, and durable structural materials applied in marine bridge engineering [J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(3): 31-40. (in Chinese)
- [5] MORCILLO M, DÍAZ I, CHICO B, et al. Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review [J]. Corrosion Science, 2014, 83: 6-31.
- [6] KUCERA V, MATTSSON E. Corrosion mechanisms [M]. Boca Raton: CRC Press, 2020.
- [7] OKADA H, HOSOI Y, YUKAWA K I, et al. Structure of the rust formed on low alloy steels in atmospheric corrosion [J]. Tetsu-to-Hagane, 1969, 55(5): 355-365.
- [8] KIHIRA H, ITO S, MURATA T. The behavior of phosphorous during passivation of weathering steel by protective patina formation [J]. Corrosion Science, 1990, 31: 383-388.
- [9] ALMEIDA E, MORCILLO M, ROSALES B, et al. Atmospheric corrosion of mild steel. Part I - Rural and urban atmospheres [J]. Materials and Corrosion, 2000, 51(12): 859-864.
- [10] HAN W, PAN C, WANG Z Y, et al. Initial atmospheric corrosion of carbon steel in industrial environment [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(2): 864-874.
- [11] MORCILLO M, ALCÁNTARA J, DÍAZ I, et al. Marine atmospheric corrosion of carbon steels [J]. Revista de Metalurgia, 2015, 51(2): e045.
- [12] FELIU S, MORCILLO M, CHICO B. Effect of distance from sea on atmospheric corrosion rate [J]. Corrosion, 1999, 55(9): 883-891.
- [13] ODNEVALL WALLINDER I, LEYGRAF C. Seasonal variations in corrosion rate and runoff rate of copper roofs in an urban and a rural atmospheric environment [J]. Corrosion Science, 2001, 43(12): 2379-2396.
- [14] 李兴濂. 我国大气腐蚀网站试验研究回顾及发展建议[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 20-22.
- LI X L. Reviews on investigation networks for atmospheric corrosion and suggestions on coming development [J]. Materiais Protection, 2000, 33(1): 20-22, 5. (in Chinese)
- [15] 金属和其他无机覆盖层 腐蚀膏腐蚀试验(CORR 试验): GB/T 6465—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Metallic and other non-organic coatings—Corrodkote corrosion test (CORR test): GB/T 6465—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009. (in Chinese)
- [16] 赵伟, 于驰, 王月香. Q345qDNH 桥梁耐候钢在模拟工业大气环境中的腐蚀产物膜演变规律[J]. 腐蚀与防护, 2024, 45(6): 55-61.
- ZHAO W, YU C, WANG Y X. Evolution law of corrosion product films of Q345qDNH bridge weathering steel in simulated industrial atmospheric environment [J]. Corrosion & Protection, 2024, 45(6): 55-61. (in Chinese)
- [17] DAMGAARD N, WALBRIDGE S, HANSSON C, et al. Corrosion protection and assessment of weathering steel highway structures [J]. Journal of Constructional Steel Research, 2010, 66(10): 1174-1185.
- [18] LAZORENKO G, KASPRZHITSKII A, NAZDRACHEVA T. Anti-corrosion coatings for protection of steel railway structures exposed to atmospheric environments: A review [J]. Construction and Building Materials, 2021, 288: 123115.
- [19] ZHANG W H, YANG S W, GENG W T, et al. Corrosion behavior of the low alloy weathering steels coupled with stainless steel in simulated open atmosphere [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 288: 126409.
- [20] LIAN Z W, PENG T E, HU S, et al. Insight on corrosion behavior of a Cu-P-Cr-Ni steel with different Ni contents by electrochemical and periodic immersion corrosion experiments [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2023, 30(3): 580-590.
- [21] JIA Y G, ZHOU C, GAO Y H, et al. Atmospheric corrosion resistance of weathering angle steels in a simulated industrial atmosphere [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(2): 1225-1234.
- [22] ZHOU G Y, GUO T M, YI X B, et al. Effect of semi-permeable film stabilisation treatment on dry and wet cyclic corrosion behaviour of Q420qENH weathering steel plates and welded joints in deicing salt media [J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 485: 130925.
- [23] 刘明. 大气腐蚀模拟加速试验及相关性研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2003.
- LIU M. Accelerated test of atmospheric corrosion simulation and its correlation study [D]. Beijing: AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2003. (in Chinese)
- [24] 机车车辆特种金属材料 耐大气腐蚀钢: TB/T 1979—

- 2023 [S]. 北京: 中国铁道出版社, 2024.
- Special metal materials for rolling stock-Atmospheric corrosion resisting steel: TB/T 1979—2023 [S]. Beijing: China Railway Publishing House, 2024. (in Chinese)
- [25] ALCÁNTARA J, CHICO B, SIMANCAS J, et al. An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres [J]. Materials Characterization, 2016, 118: 65-78.
- [26] PATERSON E. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses [J]. Clay Minerals, 1999, 34(1): 209-210.
- [27] GALLAGHER K J, PHILLIPS D N. Proton transfer studies in the ferric oxyhydroxides. Part 1.—Hydrogen exchange between α -FeOOH and water [J]. Transactions of the Faraday Society, 1968, 64(0): 785-795.
- [28] ZHANG X, YANG S W, ZHANG W H, et al. Influence of outer rust layers on corrosion of carbon steel and weathering steel during wet-dry cycles [J]. Corrosion Science, 2014, 82: 165-172.
- [29] 刘雨薇, 赵洪涛, 王振尧. 碳钢和耐候钢在南沙海洋大气环境中的初期腐蚀行为[J]. 金属学报, 2020, 56(9): 1247-1254.
- LIU Y W, ZHAO H T, WANG Z Y. Initial corrosion behavior of carbon steel and weathering steel in Nansha marine atmosphere [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(9): 1247-1254. (in Chinese)
- [30] LI Q X, WANG Z Y, HAN W, et al. Short-term exposure of low-alloyed steels in Qinghai Salt Lake atmosphere [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(19): 3446-3452.
- [31] 王博. 锰、铬及钒氮合金化在低碳耐候钢中的作用机理[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- WANG B. Mechanism of Mn, Cr and V-N alloying in low carbon weathering steel [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)