



在含硫污染的海洋大气环境中核电用钢的腐蚀行为

王振尧^①, 于全成^①, 汪川^①, 于国才^①, 韩薇^①, 魏伟^②, 谢陈平^②

① 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;

② 中广核工程有限公司红沿河核电站项目部, 大连 116319

E-mail: zhywang@imr.ac.cn

2012-04-16 收稿, 2012-06-27 接受

国家自然科学基金(51131007)和中广核工程有限公司项目(GNEPAA50140)资助

摘要 利用 XRD, FTIR 和 SEM 分析技术和电化学测试技术, 研究了低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 在辽宁省红沿河地区大气暴露不同时间(最长时间为 2 年)的腐蚀行为. 结果显示, 这两种钢的腐蚀失重与实验时间的关系均符合幂函数 $\Delta W = At^n$ 规律, 其 n 值处于 0.5~1 之间. SO_2 和 Cl^- 的协同作用使钢的腐蚀加剧, 钢表面形成的锈层保护性先随着暴露时间的延长而增强, 在 24 个月后出现逆转现象, 保护性降低. 低合金钢 P265GH 的耐蚀性优于碳钢 Q235.

关键词

大气腐蚀
钢
核电站
 SO_2
 Cl^-

低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 是核电站建设过程中应用最多的结构材料, 其暴露在大气环境中的腐蚀现象非常值得关注. 我国的核电站主要建设在沿海地区, 以往更多地关注海洋大气中 Cl^- 对核电结构钢腐蚀的影响. 红沿河核电站位于辽东湾东岸, 三面向海, 全年主导风向由内陆吹向海洋, 使得该地区不仅具有典型海洋大气环境的特点, 同时存在较高的 SO_2 污染. 由于该地区大气环境的独特性以及腐蚀数据的相对缺乏, 迫切需要开展这方面的研究.

SO_2 是公认的工业环境中最重要的污染性气体, 它使钢表面酸化, 加速 Fe 的溶解. SO_2 经 O_2 氧化可转变为 SO_4^{2-} , 在电势梯度的作用下 SO_4^{2-} 将向钢基体迁移, 加剧钢的腐蚀. Ross 等人^[1], Evans^[2] 和 Mayne^[3] 阐述了 SO_2 或硫酸盐对钢腐蚀的影响及其危害. 海洋大气中强侵蚀性的 Cl^- 对钢的腐蚀影响非常大^[4~6], 钢在 SO_2 与 Cl^- 同时存在的环境中的腐蚀行为将不同于单一污染物存在的情况. Fuente 等人^[7] 分析了低碳钢在西班牙不同大气环境中的暴露结果, 发现在 SO_2 和 Cl^- 沉积量很大的地区钢的腐蚀非常严重, 经过 13 年的暴露, 2 mm 厚的钢试样几乎腐蚀耗尽.

本文对低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 在红沿河地区大气环境中暴露 24 个月的腐蚀行为进行了研究,

利用多种分析技术表征了两种核电用钢表面锈层的特征, 探讨了 SO_2 和 Cl^- 的协同作用对钢腐蚀行为的影响.

1 材料与方法

实验材料为低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235, 其化学成分见表 1. 试样尺寸为 100 mm×50 mm×5 mm, 样品用机械磨光 $\nabla 7$, 然后利用酒精将表面清洗干净, 吹干、称重后备用. 暴露实验地点为辽宁省红沿河核电站(东经 121°28', 北纬 39°48'), 属于温带季风气候区. 采用室外无遮蔽暴露的方法, 试样与水平面的角度为 45°, 面向南方. 暴露的时间为 2009 年 1 月~2011 年 1 月. 实验周期为 3, 6, 12 和 24 个月, 平行试样为 4 片, 3 片用于失重分析, 1 片用于锈层分析. 另外, 每种材料在每个周期都有 2 个同步实验的电化学样品. 本实验采用 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液为电化学测量用电解液. 红沿河地区的大气环境具体参数见表 2.

2 实验结果

2.1 腐蚀动力学

低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 的腐蚀失重曲线

英文引用格式: Wang Z Y, Yu Q C, Wang C, et al. Corrosion behaviors of steels in marine atmospheric environment with SO_2 pollution (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 2991–2998, doi: 10.1360/972011-1614

表 1 低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 的主要化学成分(wt%)

钢	C	Si	Mn	S	P	Al	Cu	Cr	Ni	Ti	Mo	Nb	V
Q235	0.18	0.25	0.5	0.018	0.016	—	—	—	—	—	—	—	—
P265GH	0.13	0.18	0.73	0.01	0.011	0.045	0.03	0.02	0.01	0.001	0.004	0.002	0.002

表 2 暴露地点的主要环境参数

实验地点	SO ₂ 沉降率(mg 100 ⁻¹ cm ⁻² d ⁻¹)	Cl ⁻ 沉降率(mg 100 ⁻¹ cm ⁻² d ⁻¹)	平均温度(°C)	平均相对湿度(%)
红沿河	0.4116	0.05735	11.6	70.1

如图 1 所示, 利用幂函数 $\Delta W=At^n$ 对失重数据和实验时间进行拟合, 其中, ΔW 是单位面积的失重量(g/m^2), t 代表暴露时间, A 和 n 是常数. 可以看出, 暴露 12 个月之前, 两种材料的腐蚀速率都很大, 失重量随暴露时间的延长几乎呈直线增加, 碳钢 Q235 表现最为突出. 从数据的拟合结果来看, 曲线拟合的都很好. 两种材料的 n 值都大于 0.5, 说明钢表面形成的锈层对基体材料的保护性并不好. 低合金钢 P265GH 的失重曲线在碳钢 Q235 的下面, 对比相同时间点, 在暴露 3 和 6 个月后, 两种钢的失重量相差不大, 但暴露 12 个月后两者差距增大, 碳钢 Q235 的失重量明显大于低合金钢 P265GH, 说明在此环境下低合金钢 P265GH 比碳钢 Q235 耐腐蚀.

2.2 腐蚀产物分析

图 2 和 3 分别给出了低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 在红沿河地区大气暴露不同时间的腐蚀产物的

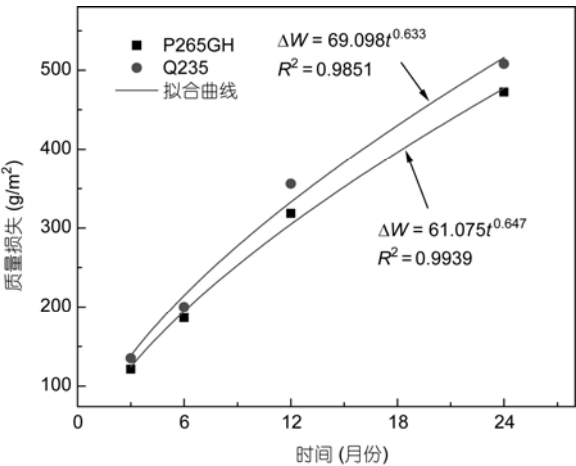


图 1 低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 的失重与时间的关系曲线

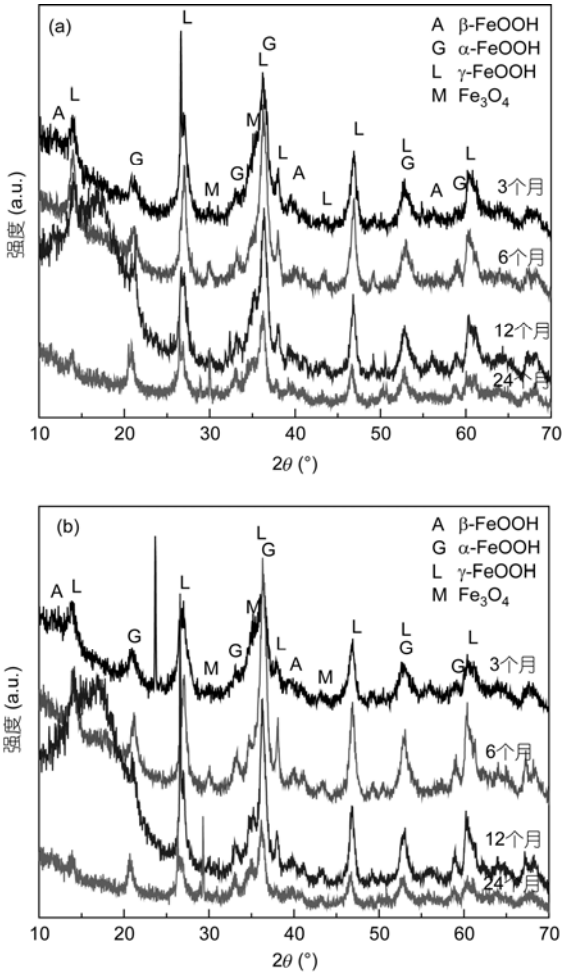


图 2 低合金钢 P265GH (a)和碳钢 Q235 (b)在红沿河地区暴露不同时间锈层的 XRD 图谱

XRD 谱和 FTIR 谱. 可以看出两种钢的主要腐蚀产物为 α -FeOOH 和 γ -FeOOH, 以及少量的 β -FeOOH 和 Fe_3O_4 等. 在暴露 3 个月时, α -FeOOH 的 XRD 峰宽较大, 且峰的强度较弱, 其 IR 谱线也表现出减弱的“W”形状, 特征吸收峰为 881 和 793 cm^{-1} , 说明锈层

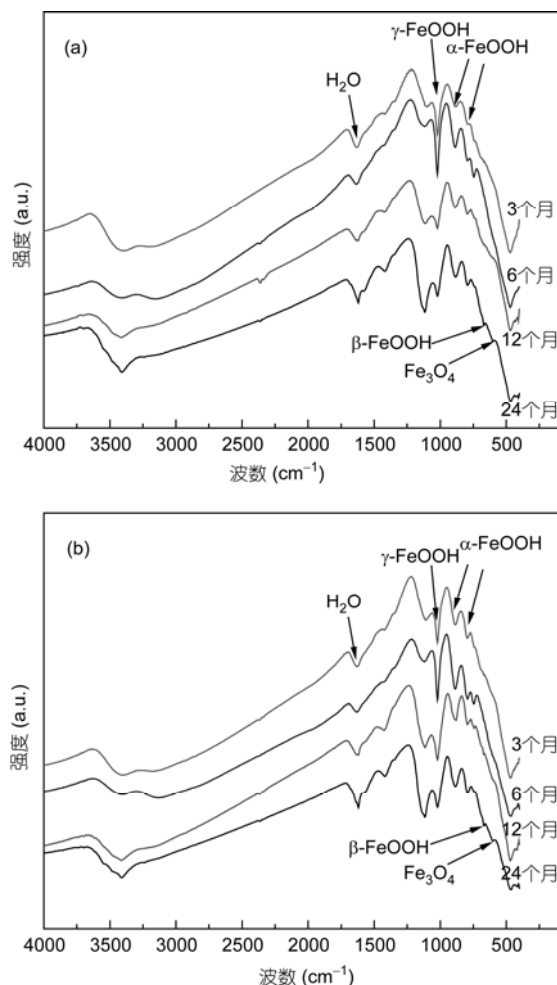


图3 低合金钢 P265GH (a)和碳钢 Q235 (b)在红沿河地区暴露不同时间后锈层的红外光谱

中虽然存在 α -FeOOH, 但含量较少, 且结晶度较差. 随着暴露时间的延长, α -FeOOH 的 IR 峰逐渐增强, XRD 峰较尖且强度增大.

在暴露 3 个月后, γ -FeOOH 的 XRD 峰和红外 IR 吸收峰都非常强, 说明 γ -FeOOH 是主要腐蚀产物. 随着暴露时间的增加, γ -FeOOH 的相对峰强呈现出先增强后减弱的趋势, 在暴露到 6 个月时, 其峰最强, 说明锈层中 γ -FeOOH 的含量在此期间最多. 产物中也检测到了少量的 Fe_3O_4 和 β -FeOOH, Fe_3O_4 的 IR 特征吸收峰为 580 cm^{-1} , β -FeOOH 的 IR 特征吸收峰为 858 和 670 cm^{-1} . 标准物质的红外光谱可参见文献^[8].

β -FeOOH 在湿度较大且含有大量 Cl^- 的环境下才可能产生^[4,9], Yamashita 等人^[10]研究发现, β -FeOOH 优先在 Cl^- 存在的环境中生成. 红沿河核电站位于海

边, 所以腐蚀产物中可检测到少量的 β -FeOOH.

2.3 锈层形貌分析

图 4 和 5 分别给出了两种钢在红沿河地区暴露不同时间的锈层微观形貌. 两种钢的表面锈层形貌非常相似, 暴露 3 个月后, 试样表面有少量疏松的腐蚀产物, 锈层中都存在宽裂纹. 从图 4(b)可以看出, 在脱落的锈层下面存在花瓣状或者片状的腐蚀产物 γ -FeOOH^[5,7]. 在此时期腐蚀产物的 XRD 和 IR 图谱中都显示存在大量的 γ -FeOOH, 其质地较疏松, 且具有很高的还原性, 对腐蚀起促进作用. 随着腐蚀的进行, 钢表面的锈层开始发生演化, 变得致密, 裂纹减少. 6 个月后两种钢锈层表面都出现棉球状腐蚀产物, 如图 4(b)和 5(b). 很多研究者^[5,7,11]也观察到了图中所示的腐蚀产物, 此产物为 α -FeOOH. 在腐蚀初期 γ -FeOOH 是主要腐蚀产物, γ -FeOOH 在锈层表面润湿的过程中, 经溶解、再沉积等过程可以转化为电化学稳定的腐蚀产物成分 α -FeOOH^[12]. 暴露 12 个月后, 试样表面的锈层经风吹雨淋而脱落, 附着于钢表面的锈层裂纹较少.

两种钢材料的截面形貌差别不大, 如图 6 和 7, 在腐蚀初期钢表面形成一层疏松的薄锈层, 宽且深的裂纹很多. 随着暴露时间的延长, 锈层逐渐增厚, 锈层中的裂纹也逐渐减少. 从失重曲线可以看出, 低合金钢 P265GH 比碳钢 Q235 的失重量更小. 低合金钢 P265GH 中含有很多微量的 Cu, Cr, Ni 等合金元素, 它们的存在有利于均匀无裂缝锈层的形成^[12,13], 抑制腐蚀的进行.

图 8 给出了两种钢锈层中对应图 6 和 7 不同点处的 S 和 Cl 元素含量分布情况. 由图中可以看出, 两种钢材料的锈层中 S 和 Cl 元素的含量分布存在一些相同的特点. 锈层中 S 和 Cl 在内锈层中的相对含量比外锈层中的高. 腐蚀初期阶段, 不管是内锈层还是外锈层中 Cl 相对含量较少, 而 S 的相对含量较多. 随着暴露时间的延长, 锈层中 Cl 的含量逐渐增加. 试样暴露 24 个月后, 发现在靠近基体的锈层中含有大量的 S 和 Cl 元素, 在外锈层中 S 元素含量相对内锈层有所降低, 但 Cl 的相对含量依然较高, 此时期两种钢的整个锈层中 S 和 Cl 元素含量都处于相对最高位.

相对于 Q235 钢, 在暴露初期(3 个月)P265GH 钢的锈层中含有相对较多的 S 和较少的 Cl. 暴露 12 个月以上时间, 低合金钢 P265GH 和碳钢 Q235 的锈层

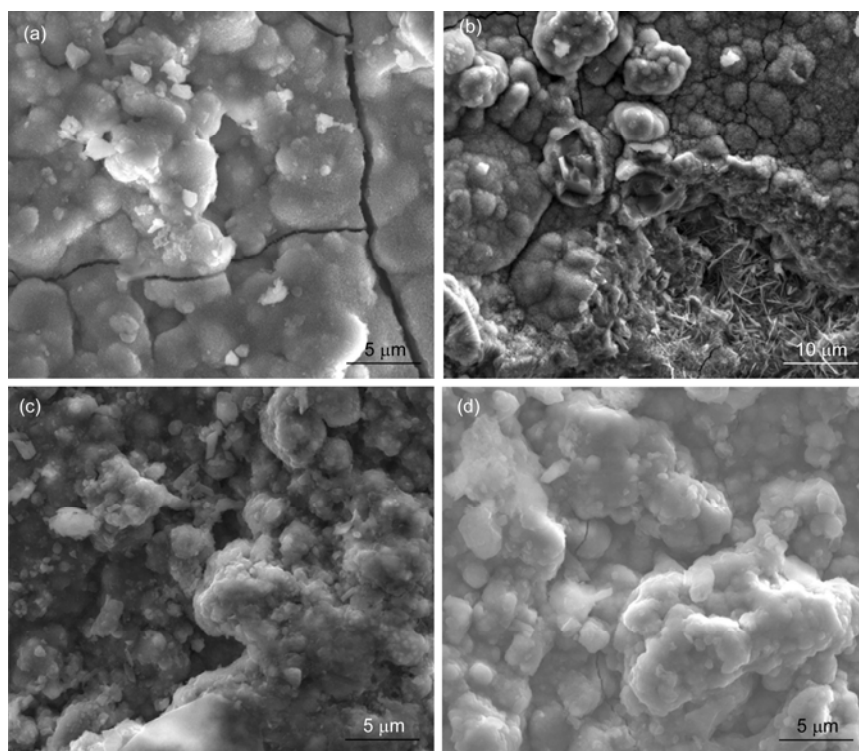


图 4 暴露不同时间后低合金钢 P265GH 表面锈层的微观形貌
(a) 3 个月; (b) 6 个月; (c) 12 个月; (d) 24 个月

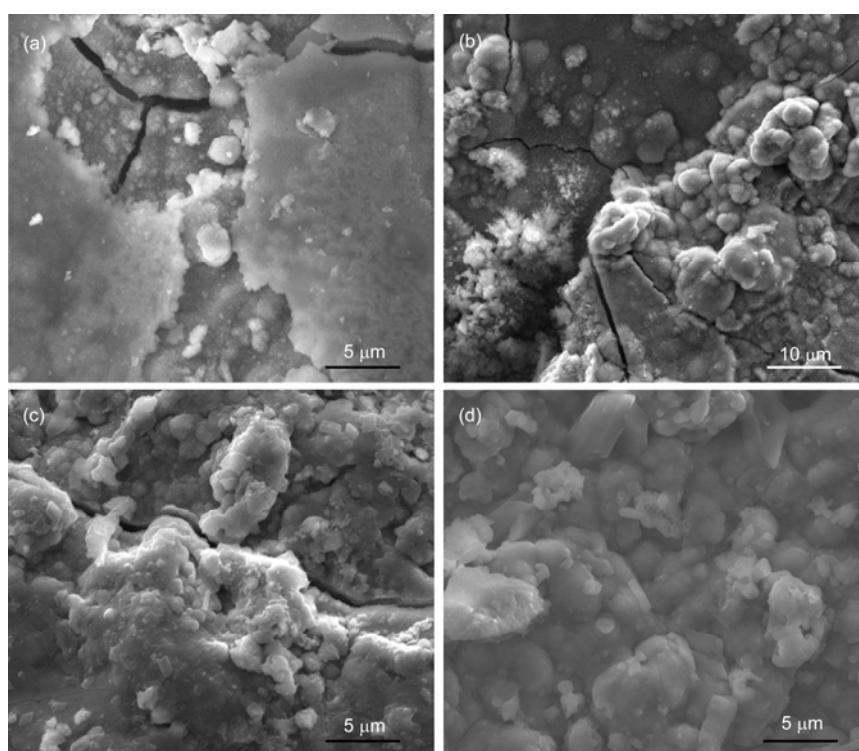


图 5 暴露不同时间后碳钢 Q235 表面锈层的微观形貌
(a) 3 个月; (b) 6 个月; (c) 12 个月; (d) 24 个月

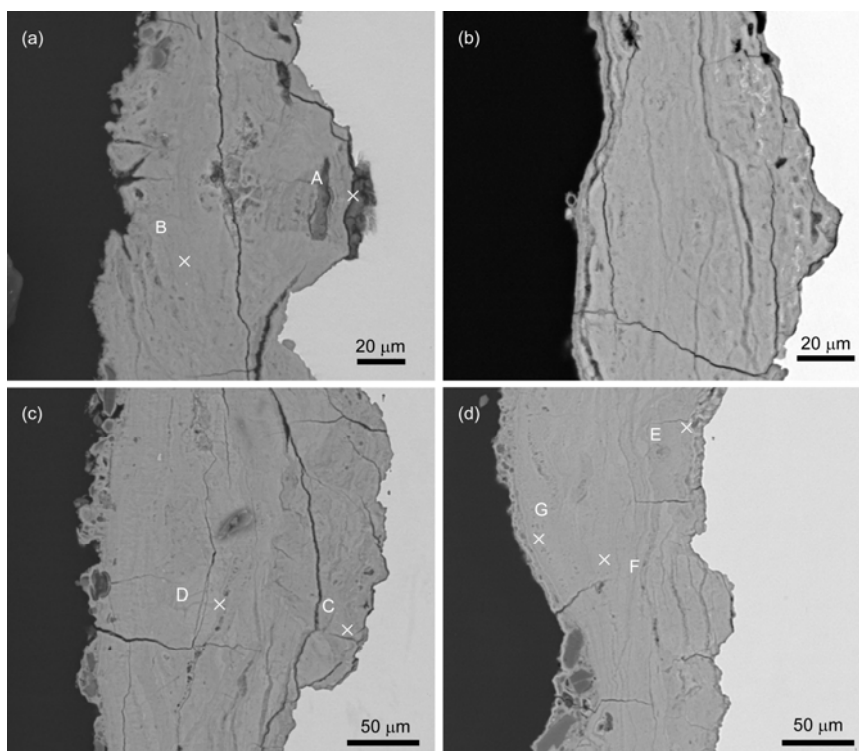


图 6 暴露不同时间后低合金钢 P265GH 锈层的截面形貌
(a) 3 个月; (b) 6 个月; (c) 12 个月; (d) 24 个月

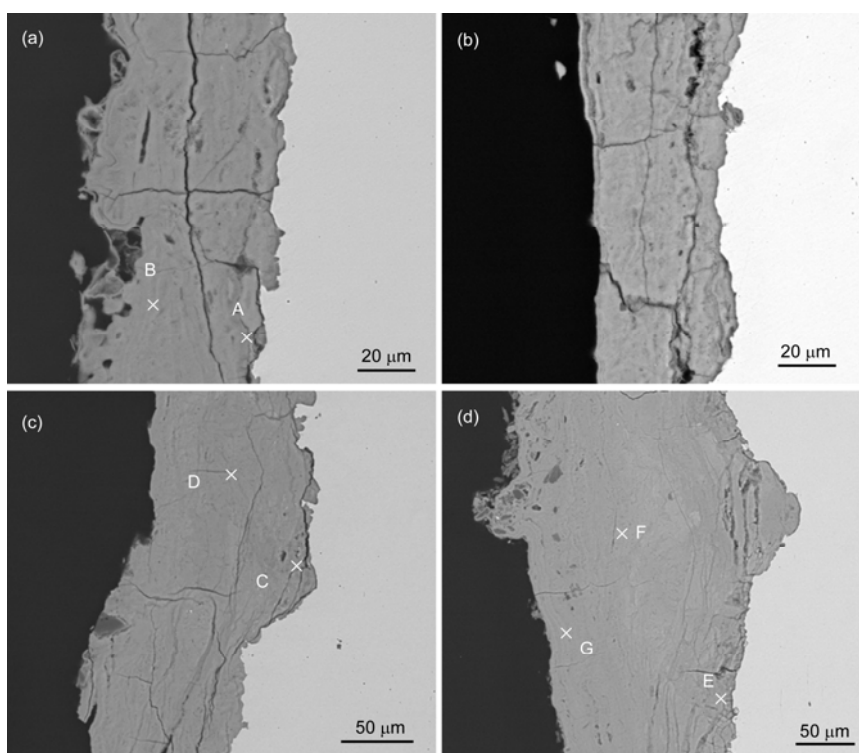


图 7 暴露不同时间后碳钢 Q235 锈层的截面形貌
(a) 3 个月; (b) 6 个月; (c) 12 个月; (d) 24 个月

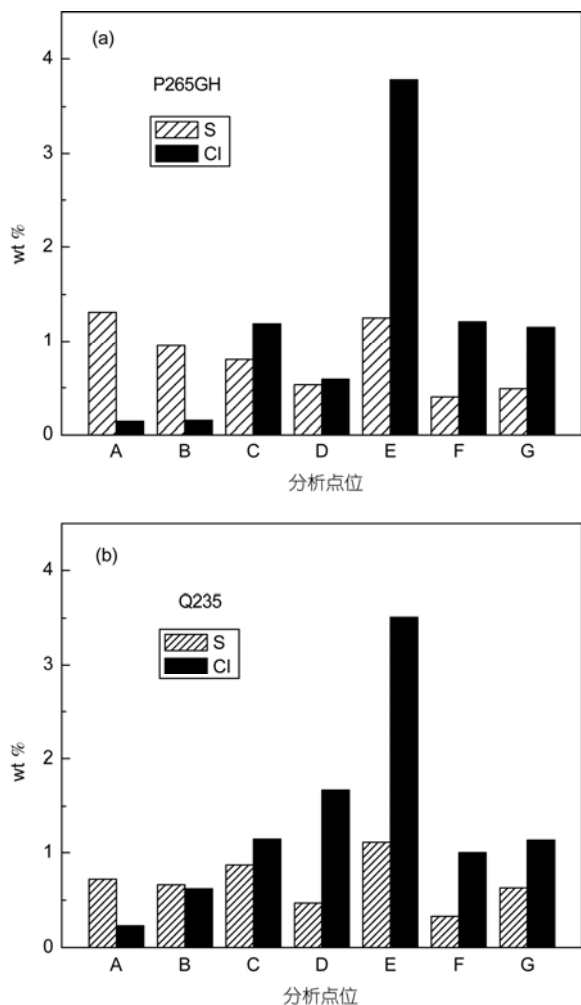


图 8 不同暴露时期后低合金钢 P265GH (a)和碳钢 Q235 (b)锈层中 S 和 Cl 元素的分布

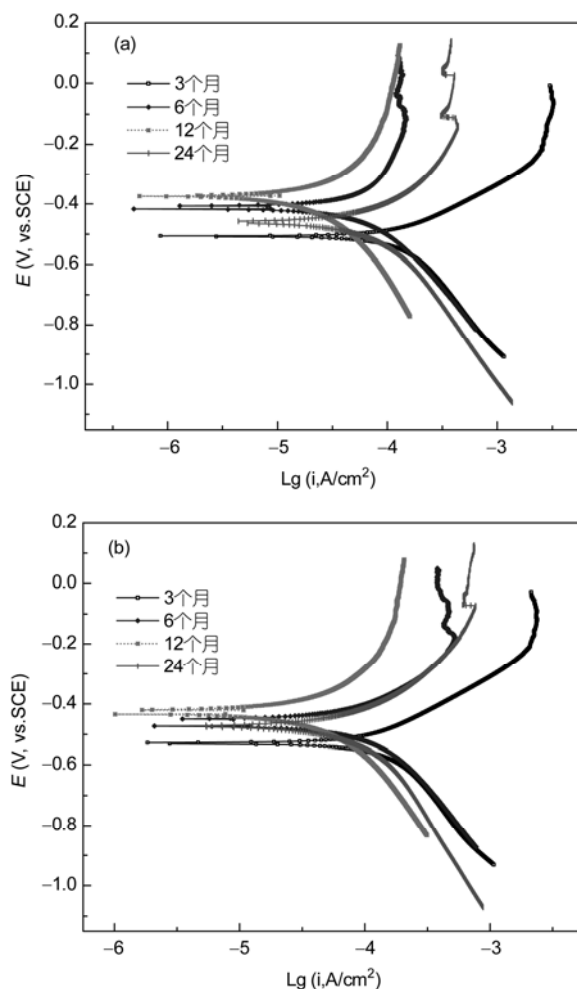


图 9 暴露 3~24 个月后低合金钢 P265GH (a)和碳钢 Q235 (b)腐蚀试样的极化曲线

中均为 Cl 的含量相对较高(见图 8). 低合金钢中存在的有益元素(Cu, Cr, Ni 等)有助于复杂碱式硫酸盐的形成^[14], 降低硫酸盐的溶解度, 难溶性的腐蚀产物的聚集使得锈层更加致密, 有利于抑制腐蚀的进行.

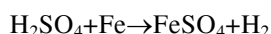
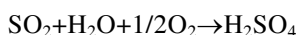
2.4 锈层电化学特性

在红沿河地区暴露 3~24 个月后低合金钢 P265GH (a)和碳钢 Q235 (b)腐蚀试样的极化曲线如图 9 所示. 在前 12 个月, 两种钢腐蚀试样的腐蚀电位均随着时间的延长而增大, 随着腐蚀的进行, 锈层的保护性增加. 在相应腐蚀时间点, 低合金钢 P265GH 的腐蚀电位均比碳钢 Q235 高, 证明低合金钢 P265GH 的耐蚀性能相对更好. 试样的阳极电流密度均减小, 说明锈层的形成抑制了阳极反应过程. 而阴极电流密度在 3 和 6

个月的时候差别不大, 12 个月后明显减小, 说明早期腐蚀产物较活泼而易发生还原反应, 12 个月后锈层中形成较稳定的相. 暴露 24 个月后出现逆转现象, 两种钢腐蚀试样的腐蚀电位都突然下降, 甚至比 6 个月时的腐蚀电位都低, 阴极电流密度比 6 个月试样的稍小, 而阳极电流密度只比 3 个月时的稍小, 这说明在两种材料上形成锈层的保护性降低.

3 分析与讨论

由图 8 可知, 在暴露 3 个月后, 两种钢的锈层中 S 相对含量较高, S 主要来自于空气中的 SO_2 , 作为酸性气体, SO_2 易溶解在钢表面的水膜中, 接着被空气中的 O_2 氧化为 H_2SO_4 , 使钢表面酸化, 加速 Fe 的溶解:



生成的 FeSO_4 可以发生水解, 释放的 H_2SO_4 将对钢表面继续造成侵蚀^[15].

空气中的 SO_2 不断地在钢表面吸附, 形成的 SO_4^{2-} 在电势梯度的作用下将往钢基体处渗透. 随着暴露时间的延长, 基体/锈层界面处 S 元素的含量升高^[1,3], 如图 8 所示. Ross 等人^[1]还发现在高 S 环境下生成的锈层中会存在硫酸盐巢, 盐巢中可溶性硫酸盐的浓度很高, 随着腐蚀的进行, 盐巢也会发生扩散^[16]. 因此, 在钢基体处富集的 S 对钢腐蚀的影响是很大的.

红沿河地区大气中存在侵蚀性很强的 Cl^- , 这增加了钢表面电解质的导电性, 有利于电化学腐蚀的进行. 在曝晒 3 个月的腐蚀产物中就检测到少量的 $\beta\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ 促进 Cl^- 的渗透, 因此随着腐蚀时间的增加, 靠近基体处的锈层中 Cl^- 的含量升高(如图 8 所示), 这使得腐蚀进一步加剧.

Copson^[14]发现, Cl^- 离子和 SO_2 同时存在时, 钢的腐蚀量很大. Dong 等人^[17]认为 S 和 Cl 的协同作用使得腐蚀加剧. 曲庆等人^[18]用实验也证明, NaCl 和 SO_2 在钢的腐蚀过程中存在协同效应. Zhang 等人^[19]研究了 Fe 的阳极过程, 阐述了 SO_4^{2-} 的浓度对钝化锈层形成的影响, 也证实了 Cl^- 离子对钝化锈层的强烈侵蚀破坏作用. 在本实验中, 由两种钢的失重曲线可以看出, n 值都比较大, 揭示出腐蚀速率都较大. 由图 8 可以看出, 刚开始时, 锈层中 S 元素的含量相对较高, 随着暴露时间的增加, Cl^- 离子的含量增加. 从 XRD

和 IR 图谱可知, 在暴露前 12 个月, 腐蚀产物中具有保护性的成分 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的相对含量逐渐增加, 锈层的抗腐蚀性能逐渐增强. 当暴露 24 个月后, 在电势梯度的作用下, Cl^- 将不断地往钢基体渗透, 此阶段锈层中的 S 含量也很高, S 盐与 Cl^- 协同作用, 促进腐蚀过程的进行, 原来已建立的锈层保护机制遭到破坏, 使得腐蚀试样的腐蚀电位降低, 锈层保护性降低. 根据锈层中元素分布情况, 可以认为在腐蚀的前期 SO_2 的作用是关键, SO_2 与 Cl^- 的协同作用加速了腐蚀的进行, 随着腐蚀的进行, 锈层增厚, Cl^- 的作用更加突出.

钢中的微量合金元素如 Cu, Cr, Ni 等也会对腐蚀产生一定的影响, Ni, Cu 等可以使锈层中的 SO_4^{2-} 形成难溶盐, 降低锈层的孔隙率^[14]; 钢中较多的 Si 可以增加超顺磁性 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成^[20], 使得腐蚀速率降低. 低合金钢 P265GH 中有益的微量合金元素促进了致密锈层的形成, 使其抗腐蚀性能比碳钢 Q235 好.

4 结论

(1) 从腐蚀动力学曲线可以看出, 拟合曲线的 n 值都大于 0.5, SO_2 和 Cl^- 离子的协同作用使得两种钢的腐蚀速率都很大, 相比之下, 低合金钢 P265GH 的腐蚀失重比 Q235 小, 具有更好的耐腐蚀性. (2) 两种钢表面形成的锈层中腐蚀产物主要为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$, 还存在少量 Fe_3O_4 和 $\beta\text{-FeOOH}$. (3) 在腐蚀的前期, SO_2 起关键性的作用, 而随着腐蚀的进行, Cl^- 离子的作用更加突出, 使得原来已建立的锈层保护机制遭到破坏, 暴露 24 个月后出现逆转现象, 锈层的保护性降低.

参考文献

- 1 Ross T K, Callaghan B G. The seasonal distribution of ferrous sulphate formed during the atmospheric rusting of mild steel. *Corros Sci*, 1966, 6: 337–343
- 2 Evans U R. Mechanism of rusting. *Corros Sci*, 1969, 9: 813–821
- 3 Mayne J E O. The problem of painting rusty steel. *J Appl Chem*, 1959, 9: 673–680
- 4 Ma Y, Li Y, Wang F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. *Corros Sci*, 2009, 51: 997–1006
- 5 Castaño J G, Botero C A, Restrepo A H, et al. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia. *Corros Sci*, 2009, 52: 216–223
- 6 Corvo F, Haces C, Betancourt N, et al. Atmospheric corrosivity in the Caribbean area. *Corros Sci*, 1997, 39: 823–833
- 7 Fuente D, Díaz I, Simancas J, et al. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. *Corros Sci*, 2011, 53: 604–617
- 8 Raman A, Kuban B, Razvan A. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products. *Corros Sci*, 1991, 32: 1295–1306
- 9 Ma Y, Li Y, Wang F. The effect of $\beta\text{-FeOOH}$ on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment. *Mater Chem Phys*, 2008, 112: 844–852

- 10 Yamashita M, Konishi H, Kozakura T, et al. *In situ* observation of initial rust formation process on carbon steel under Na₂SO₄ and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays. *Corros Sci*, 2005, 47: 2492–2498
- 11 Antunes R A, Costa I, Faria D L A. Characterization of corrosion products formed on steel in the first months of atmospheric exposure. *Mater Res*, 2003, 6: 403–408
- 12 Misawa T, Asami K, Hashimoto K, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corros Sci*, 1974, 14: 279–289
- 13 Misawa T, Kyuno T, Suřtaka W, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. *Corros Sci*, 1971, 11: 35–48
- 14 Copson H R. A theory of the mechanism of rusting of low alloy steels in the atmosphere. *Proc Am Soc Test Mater*, 1945, 45: 554–580
- 15 Allam I M, Arlow J S, Saricimen H. Initial stages of atmospheric corrosion of steel in the Arabian Gulf. *Corros Sci*, 1991, 32: 417–432
- 16 Barton K, Kuchynka D, Bartonova Z, et al. The spreading of sulphate nests on steel in atmospheric corrosion. *Corros Sci*, 1971, 11: 937–942
- 17 Dong J, Han E, Ke W. Introduction to atmospheric corrosion research in China. *Sci Technol Adv Mater*, 2007, 8: 559–565
- 18 曲庆, 严川伟, 张蕾, 等. NaCl 和 SO₂ 在 A3 钢初期大气腐蚀中的协同效应. *金属学报*, 2002, 38: 1062–1066
- 19 Zhang S H, Lyon S B. Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers (I)—Anodic polarisation. *Corros Sci*, 1994, 36: 1289–1307
- 20 Oh S J, Cook D C, Townsend H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. *Corros Sci*, 1999, 41: 1687–1702

Corrosion behaviors of steels in marine atmospheric environment with SO₂ pollution

WANG ZhenYao¹, YU QuanCheng¹, WANG Chuan¹, YU GuoCai¹, HAN Wei¹, WEI Wei² & XIE ChenPing²

¹State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

²AAE Building Hongyanhe Nuclear Power Station, China Nuclear Power Engineering Company, Ltd., Dalian 116319, China

X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and electrochemical analysis techniques were used to study the corrosion products, morphologies, and electrochemical properties of rust layers. The corrosion behaviors of a low-alloy steel, P265GH, and a carbon steel, Q235, exposed to the atmosphere in the Hongyanhe area for up to 24 months were studied. The results show that the corrosion processes can be described using the equation $\Delta W = A t^n$; the dynamic parameter, n , is between 0.5 and 1. During the first 12-month period, the mass losses of the two steels increased at almost constant rates. The overall mass loss of the low-alloy steel P265GH was smaller than that of the carbon steel Q235 for the same exposure time, although it was almost the same during the first three months. The difference between the mass losses of the two steels increased with time; the low-alloy steel P265GH had better corrosion resistance. The synergistic effect of SO₂ and Cl[−] plays an important role in promoting corrosion of the two steels.

atmospheric corrosion, steel, nuclear power plant, SO₂, Cl[−]

doi: 10.1360/972011-1614