

Q235 钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究

郑利云¹, 曹发和¹, 刘文娟¹, 陈安娜¹, 廖晓宁¹, 张鉴清^{1,2}

(1. 浙江大学, 杭州 310027; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 采用电化学阻抗谱(EIS)和阴极极化曲线研究了 Q235 钢在薄液膜条件下的大气腐蚀过程, 探讨了液膜厚度、Cl⁻ 和腐蚀产物对 Q235 钢失效过程的影响。结果表明液膜厚度会影响 O₂ 的扩散过程, 并进一步影响腐蚀速率; Cl⁻ 环境下, Q235 钢腐蚀产物分成 2 层, 外层为多孔疏松层, 内层主要为 α-FeOOH 和 γ-FeOOH 组成的锈层, 同时本体溶液中腐蚀产物仅为 1 层且疏松; 薄液膜下腐蚀速率较本体溶液明显增加, 当液膜厚度为 202 μm 时, 在阴极过程和腐蚀产物的共同控制下, 腐蚀速率最大, 局部腐蚀孔最深。

关键词: 薄液膜; EIS; 大气腐蚀; 阴极极化曲线; 锈层

中图分类号: TG174.3⁺4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)04-0008-08

Corrosion Behavior of Q235 in Simulated Natural Environment by Electrochemical Technology

ZHENG Li-yun¹, CAO Fa-he¹, LIU Wen-juan¹, CHEN An-na¹, LIAO Xiao-ning¹, ZHANG Jian-qing^{1,2}

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute of Metal Research of the Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The atmospheric corrosion process of Q235 steel under thin electrolyte layer (TEL) was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cathodic polarization. The influence of the thickness of TEL, chloride ions, and corrosion production on the degradation process of Q235 steel was discussed. The results indicated that the thickness of TEL affect the diffusion process of O₂, which further influence the corrosion rate. The effect of TEL to the two-layer rust under Cl⁻ containing environment was analyzed. The rust layer is composed of outer layer which is porous and loose and an inner layer containing α-FeOOH and γ-FeOOH. However the rust layer was only one layer in bulk solution which was rather porous. The corrosion rate of Q235 steel under TEL is higher than that in bulk solution, which is controlled by cathodic process and corrosion product. The corrosion rate is maximum under 202 μm TEL, while localized pit is deepest.

Key words: thin electrolyte layer; EIS; atmospheric corrosion; cathodic polarization curve; rust layer

钢的大气腐蚀过程本质是薄液膜下的电化腐蚀。碳钢的基本组成为铁素体和渗碳体(Fe₃C), 铁

收稿日期: 2011-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(50801056); 浙江省自然科学基金(Y4110074); 国家科技基础条件平台项目(2005DKA10400-Z20)

作者简介: 郑利云(1986—), 女, 山东临沂人, 硕士研究生, 研究方向为大气腐蚀模拟。

素体的电势比渗碳体的电势要负,在微电池中作为阳极而被腐蚀,渗碳体为阴极。暴露在潮湿环境中,钢表面会形成一层液膜,空气中的污染物沉降在钢产品表面并溶解在液膜中形成电解质,促进了大气腐蚀进行^[1]。由于薄液膜下氧气的传输呈现一维扩散特征,不同于在本体溶液中的扩散,因此薄液膜下的腐蚀过程也与本体有差异。传统研究腐蚀的方法有暴露实验、质量分析等,实验周期较长,存在影响因素比较多、数据重复性差、离散度高等问题,因此有必要开展室内模拟实验。另外,传统方法的数据是积累性的,不能得到瞬时腐蚀速率和腐蚀机制,而电化学方法的应用可以很好地解决以上问题,因而电化学方法在近年得到快速发展。目前对钢在本体溶液中的腐蚀研究较多^[2-3],研究液膜下的腐蚀实验主要有干湿循环实验和定量注射实验^[1,4-5]。干湿循环实验可以监测液膜不断减薄过程中的腐蚀行为,但是其液膜厚度具有不可控性,难以获得固定液膜下的腐蚀信息;定量注射实验虽然能得到所需的液膜,但其液膜厚度很难精确控制。薄液膜下的腐蚀研究对象为不锈钢^[6-8],对于普通碳钢的研究较少,其研究手段主要为扫描开尔文探针技术。Yuantai Ma 等人^[9]研究了不同的氯离子浓度下碳钢的锈层对基体的保护性,发现在距海边 95 m 处碳钢上锈层分为 2 层,内层中氯离子含量随暴露时间延长而减少;在距海边 375 m 处碳钢上锈层仅有 1 层,说明钢上锈层的形成与环境中的氯离子有关。钢上腐蚀产物疏松多孔,并且多裂痕,这样的结构不能很好地阻止电解液和侵蚀性粒子,因而不具有保护性^[9-10]。虽然钢在不同环境中的腐蚀研究较多,但多采用暴露实验和浸泡实验。暴露实验的影响因素较多且实验周期较长,而浸泡实验不能很好地反映在大气条件下的腐蚀过程,因而实验室模拟自然条件很有必要。

1 实验方法

1.1 薄液膜研究装置

工作电极采用普通碳钢(Q235钢),合金组成见表 1。将碳钢制成直径为 8 cm 的圆柱形工作电极,其中一个截面为工作面,另一个截面与铜导线相连,

所有非工作面以尼龙包封。实验前将工作电极用砂纸逐级打磨至 1000#,用 2.5 μm 金刚石研磨剂抛光,用蒸馏水清洗、丙酮除油,随后用冷风吹干置于干燥器中备用。实验装置如图 1 所示,液膜厚度调节方法参考文献[11—12],为减少溶液蒸发及外界其他因素的干扰,将实验装置置于真空干燥器中,大大增强了液膜的稳定性,另外有进气孔和出气孔以进行气氛控制。文中主要讨论液膜厚度的影响。

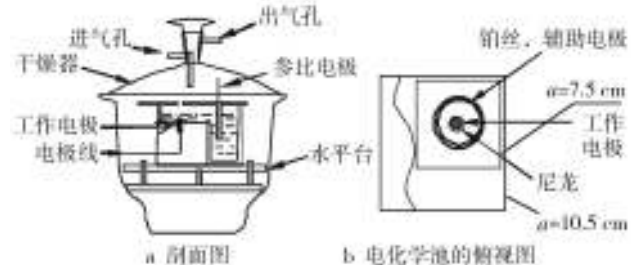


图 1 薄液膜腐蚀研究装置

Fig. 1 Schematic diagrams of the experiment arrangement for TEL corrosion tests

表 1 Q235 钢的化学组成及质量分数

Table 1 Chemical composition and mass fraction of Q235 steel %

元素	C	Mn	Si	S	P	Fe
质量分数	0.18	0.30~0.70	≤ 0.30	≤ 0.45	≤ 0.04	余量

1.2 电化学测试

采用传统三电极体系,碳钢为工作电极,参比电极为饱和甘汞电极,多圈铂丝作为对电极。Q235 钢在 3.5% (质量分数,后同) 的 NaCl 溶液本体和薄液膜下腐蚀的电化学信息采用 VMP2 多通道电化学工作站进行测试和采集。电化学阻抗测量频率范围为 100 kHz ~ 10 mHz,交流激励信号幅值为 ± 5 mV。液膜调至相应厚度后稳定 30 min,待开路电位稳定后开始进行阴极极化。阴极极化曲线扫描范围从开路电位到 -1.4 V。如无特殊说明,文中所有电位均相对于饱和甘汞电极电位。

1.3 腐蚀形貌及产物表征

采用 Hitachi S4800 扫描电镜对浸泡后的电极进行腐蚀后表面腐蚀产物及截面形貌表征,并采用能谱对腐蚀后产物进行元素分析。

2 结果及讨论

2.1 阴极极化曲线

金属的大气腐蚀受金属表面在环境中形成的液膜影响,特别是液膜厚度对腐蚀过程及腐蚀速率有很大影响,钢的腐蚀受阴极反应(氧气扩散)的控制^[4,13-14],因此薄液膜条件下的阴极极化曲线显得尤为重要。图2是Q235钢在NaCl溶液中不同液膜厚度下的极化曲线。从图2可以看出,当液膜厚度 $>100\ \mu\text{m}$ 时,腐蚀电位变化很小。极化曲线可以分为3个阶段:阶段I,在开路电位附近为线性极化区;在线性极化区之后阴极反应电流很快达到极限扩散电流(阶段II);电势低于 $-1.0\ \text{V}$ 时为阶段III,此阶段存在氢气析出反应。当液膜更薄($<54\ \mu\text{m}$)时,阴极反应受氧气扩散控制但是没有达到明显的极限扩散,由于腐蚀产物粒子扩散和溶解降低,阳极反应受到抑制,此时腐蚀反应受阴极和阳极反应混合控制^[14-15]。图3为图2中极化电位 $-0.8\ \text{V}$ 处对应的电流密度,用以说明腐蚀速率的相对大小^[10],其中本体液膜厚度在 $2000\ \mu\text{m}$ 以上。从图3可以明显看出,相对于本体,薄液膜条件下碳钢的腐蚀速率明显升高。金属在本体条件下通常腐蚀较慢,是由于氧气扩散到电极表面的过程受到抑制,降低了阴极反应速率,因而金属在本体溶液中的腐蚀总体上受到抑制。在薄液膜条件下,一方面,氧气的扩散由本体中的二维扩散转为一维扩散,大大加快了氧传输到金属表面的速率,提高了阴极反应速率;另一方面,部分腐蚀产物沉淀在电极表面,阻碍粒子的扩散,从而在一定程度上阻碍腐蚀的进行,这种阻碍能力与锈层的性质相关。碳钢在3.5%的NaCl本体溶液中生成的腐蚀产物主要为 $\beta\text{-FeOOH}$,氯离子可以很容易地穿过,并且碳钢表面的锈层非常疏松且多孔,因而钢上的锈层对腐蚀速率的影响很小。在 $400\ \mu\text{m}$ 厚的液膜下,钢的腐蚀速率较本体中明显增大;液膜厚度为 $200\ \mu\text{m}$ 时腐蚀速率又出现明显增大,更薄的液膜中腐蚀速率没有明显增大,说明液膜厚度在 $202\sim 400\ \mu\text{m}$ 时厚度对腐蚀速率有较明显的影响,此时腐蚀过程主要受阴极反应控制。极薄

的液膜下($<54\ \mu\text{m}$),阴极氧气还远没有达到极限扩散,粒子的传输受影响,此时腐蚀速率受阴极过程和阳极过程的混合控制^[13,15],腐蚀速率控制步骤复杂。

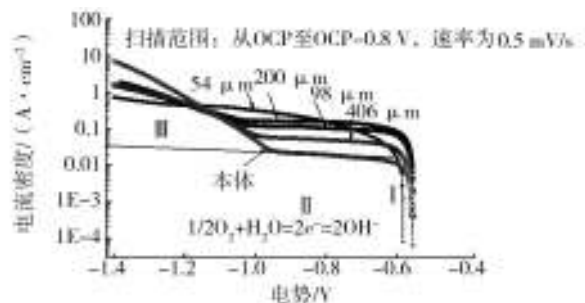


图2 Q235钢在不同液膜厚度的3.5%NaCl溶液中的阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic current-potential curves of Q235 steel under electrolyte layers with various thicknesses of 3.5% NaCl solution

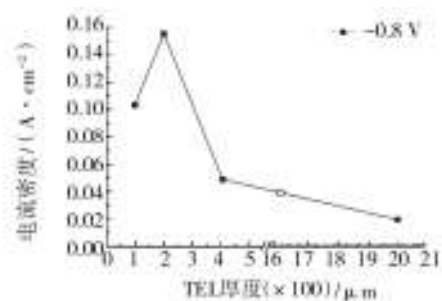


图3 图2中 $-0.8\ \text{V}$ 处阴极极化电流

Fig. 3 The cathodic polarization currents (Fig. 2) taken at $-0.8\ \text{V}$ (SCE)

2.2 EIS

由于薄液膜下腐蚀反应主要受阴极反应控制,而在极薄液膜下腐蚀反应受阴极反应与阳极反应混合控制,因此同时应用EIS可以更好地研究腐蚀过程。图4是碳钢在本体及薄液膜条件下阻抗谱随时间的变化情况。从图4可以看出,碳钢腐蚀的电化学阻抗谱中高频和低频区分别有一个时间常数,表现出容抗特征。本体及各厚度薄液膜下腐蚀初期(2 h)低频区出现不显著的感抗行为,这与腐蚀初期的点蚀行为有关,为点蚀的诱导期^[16]。碳钢腐蚀过程中表面形成锈层,但由于锈层对阳离子的迁移阻碍较小,因此对应的高频区容抗弧较小,阻抗谱中高频对应于锈层的电容及电阻。Q235钢的腐蚀主要受电化学过程控制,阻抗谱中低频对应电化学过程,

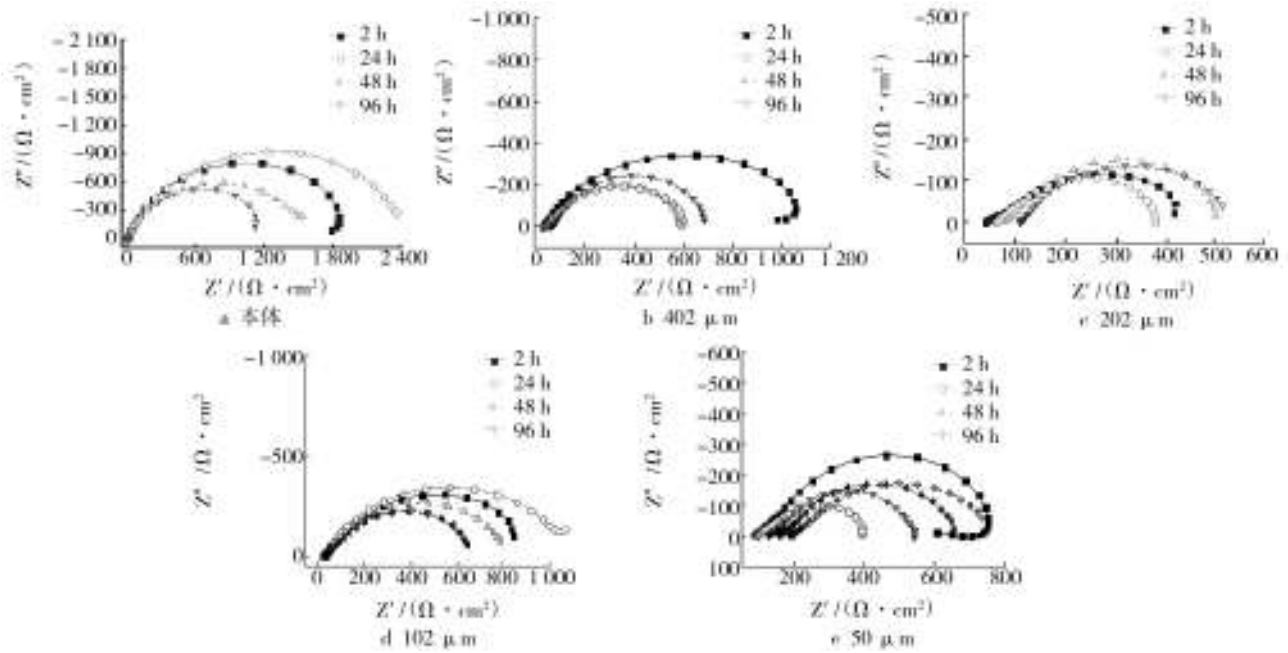


图4 Q235钢在3.5%NaCl溶液中不同液膜厚度和不同浸泡时间的阻抗谱

Fig. 4 Impedance diagrams of Q235 steel samples immerse in 3.5% NaCl solution for different time in bulk solution and different thicknesses of TEL, respectively

相应的容抗弧较大。本体中的阻抗比薄液膜下大,主要是由于本体溶液中氧气扩散较薄液膜下慢。不同液膜下腐蚀行为随时间呈现规律性变化,主要分3个阶段:1)浸泡初期(0~2 h);2)浸泡中期(2~36 h);3)腐蚀后期(36~96 h)。研究发现^[9],Q235钢腐蚀产物疏松多孔,对基体的保护性减弱,因此,从阻抗谱中可以看出腐蚀后期阻抗变化很小,后期仍然有较大的腐蚀速率。

根据Q235钢在NaCl薄液膜溶液中的腐蚀过程,提出以下等效电路(如图5所示)对图4中各阻抗谱进行拟合,其中: R_s 表示溶液电阻; C_{surf} 和 R_{surf} 分别表示试样表面锈层的电容和电阻; C_{dl} 和 R_{ct} 分别表示电化学反应过程的双电层电容和电荷转移电阻^[17]。图6为拟合所得结果,分别为不同液膜厚度下 R_{surf} 和 R_{ct} 随时间的变化值。比较发现, R_{ct} 值明显大于 R_{surf} ,说明钢表面锈层对钢的腐蚀速率影响相对较小,腐蚀速率主要取决于 R_{ct} 。对于本体及不同液膜厚度下 R_{surf} 随时间增大幅度较小,说明锈层的积累加厚使得电阻有所增大但增大不明显,Chung和Kim^[13]也认为钢表面锈层的保护性很小。 R_{surf} 在薄液膜下较本体中大,是由于本体中腐蚀产物的溶解及扩散相对容易,腐蚀产物溶解速率增大导致产物积累在电极表

面的含量减少。图6b中 R_{ct} 受多种因素影响,包括粒子穿过锈层的阻力、参与阴极反应的物质的浓度等。图6a中锈层电阻很小,说明膜的阻挡能力影响很小。根据腐蚀过程,阳极反应物的浓度比较稳定,而阴极反应物(O_2)的扩散由于受液膜厚度影响导致其浓度有较大的变化,因而 R_{ct} 主要受阴极反应过程控制。本体条件下 O_2 的扩散受限制导致界面上参加反应的 O_2 的浓度较低,因而导致本体条件下 R_{ct} 较薄液膜下大。 $R_{ct}-t$ 曲线中本体条件下的 R_{ct} 明显大于薄液膜条件下的,约为薄液膜条件下 R_{ct} 的4倍,因此本体条件下腐蚀速率最小。薄液膜条件下,液膜厚度减薄一方面影响传质过程,另一方面影响产物的溶解,因此较多产物覆盖在试样表面增大了锈层的电阻。薄液膜条件下 R_{ct} 呈现规律性变化,202 μm 时 R_{ct} 最小,钢的大气腐蚀速率在202 μm 时最大。这个结果与阴极极化曲线所得结果符合得较好,由于极薄液膜下腐蚀受阴极反应和阳极反应混合控制,因此阴极极化曲线中50 μm 处虽然氧气的极限扩散电流较大,但受阴阳极综合影响,实际的腐蚀速率较202 μm 时要小。从 $R_{ct}-t$ 曲线中也可以看出腐蚀分为3个阶段,初期试样表面有氧化膜存在,氧化膜的存在降低了电极表面的活性,对Cl⁻有一定的阻挡

作用,腐蚀速率较小;腐蚀中期氧化膜溶解破坏,此时钢发生活性溶解并有红锈生成,腐蚀速率增大;腐蚀后期腐蚀产物积累后对粒子扩散产生阻碍,并且锈层附着在钢表面影响表面活性区面积,因此在腐蚀后期腐蚀速率最终会保持相对稳定的值。

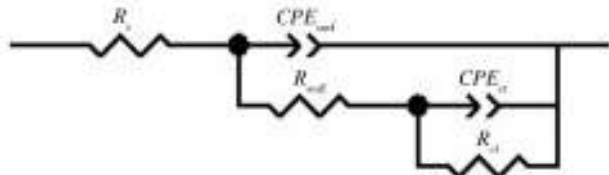


图5 Q235钢在3.5%NaCl溶液的薄液膜中电化学阻抗谱拟合的等效电路

Fig. 5 Equivalent circuits proposed for simulating the electrochemical response of Q235 steel in 3.5% NaCl solution

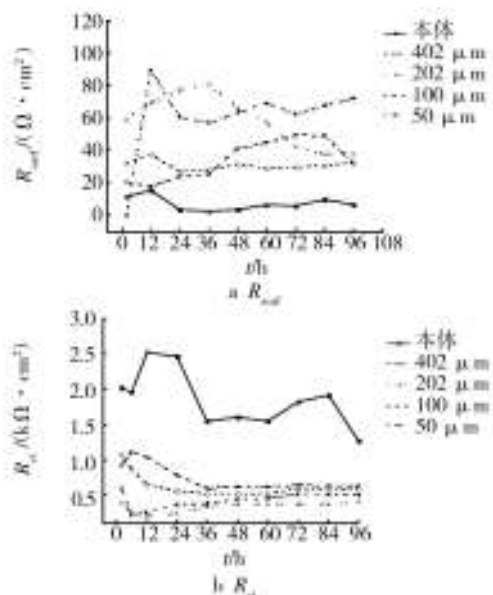


图6 不同液膜厚度下 R_{surf} 和 R_{ct} 随时间变化曲线

Fig. 6 Variation of R_{surf} and R_{ct} for Q235 steel with immersion time under various electrolyte layer thicknesses

2.3 SEM-EDS

不同厚度薄液膜下腐蚀96h后,钢的表面生成一层红色和棕色的锈层,锈层呈粉末状,疏松易脱落。采用扫描电镜观察其微观结构。图7为Q235钢在不同厚度薄液膜下浸泡96h后的表面SEM照片,图8为对应的能谱图。表面形貌分析显示腐蚀产物疏松多孔,多表现为枝状且缝隙多。可以看出本体条件下(如图7a所示)产物相对于薄液膜下堆积得更疏松。这可能是由于本体条件下腐蚀反应速率较

慢,生成的产物相对较少,因而堆积得更加疏松。图8的能谱显示其腐蚀产物中氯元素含量非常少,可能是由于产物太少而不足以获得足够的氯元素的信号,其中铁元素的峰非常强,反映出大量基体的信号。薄液膜下腐蚀产物较厚易发生堆积,200 μm 时由于腐蚀反应速率最快,消耗掉大量氯离子,锈层的增厚影响了新鲜氯离子的补充,因而,较多的产物逐步转变成 $\gamma-Fe_2O_3$,形成团状堆积产物。能谱显示,锈层主要组成为铁元素和氧元素,当锈层厚度较薄时,氯元素含量相对较高。腐蚀后,形貌、锈层物质含量与腐蚀程度的大小相对应。

为研究锈层与薄液膜之间的关系,采用扫描电镜观察腐蚀后钢样截面。截面SEM(如图9所示)显示,本体条件下浸泡96h后钢表面的锈层最薄,与EIS和极化曲线结果一致,说明本体条件下腐蚀最慢。

薄液膜条件下锈层明显较本体厚,分为内外2层并且产物疏松多孔^[2]。存在氯离子的环境中锈层的主要组成为 $\beta-FeOOH$ 和 Fe_3O_4 ^[18]。氯离子在 $\beta-FeOOH$ 中的渗透能力最强,因此在这种条件下生成的锈层对氯离子的阻挡能力很弱。外层较内层更加疏松且外层附着能力差,根据2层产物不同的特征,认为内外2层的锈层组成是不同的化合物或不同晶态。锈层内层,发现有很多裂痕和空隙,这为离子的传输提供了通道^[10],促进了腐蚀进行。比较图9中不同液膜厚度下SEM照片可以明显看出200 μm 时最厚,说明此条件下腐蚀最严重,同样的浸泡时间下认为此条件下腐蚀速率最大。另外根据腐蚀后试样基体表面的粗糙程度判断,本体下腐蚀最轻,薄液膜下腐蚀严重,并且202 μm 时出现最深的腐蚀破坏区域,也说明此厚度下腐蚀最为严重。由于腐蚀产物很厚,在干燥后,外层产物与基体结合力很小而有一定的脱离,因而在截面中2层产物膜之间有空隙出现,图9c中锈层内层和外层之间的过渡区含碳量非常高,可推断这是环氧树脂充入形成。通过以上实验表明,锈层疏松多孔且易吸潮,对粒子迁移的阻碍作用可忽略,因而阻抗实验中拟合数据膜电阻很小,说明钢上的腐蚀产物对钢几乎无保护性。

锈层内外2层的厚度与液膜有一定关系。能谱分析表明,产物中主要含铁元素和氧元素,说明生成物主要是铁的氧化物;能谱分析还发现外层腐蚀产物的氯元素含量明显高于内层。从图9中可以看

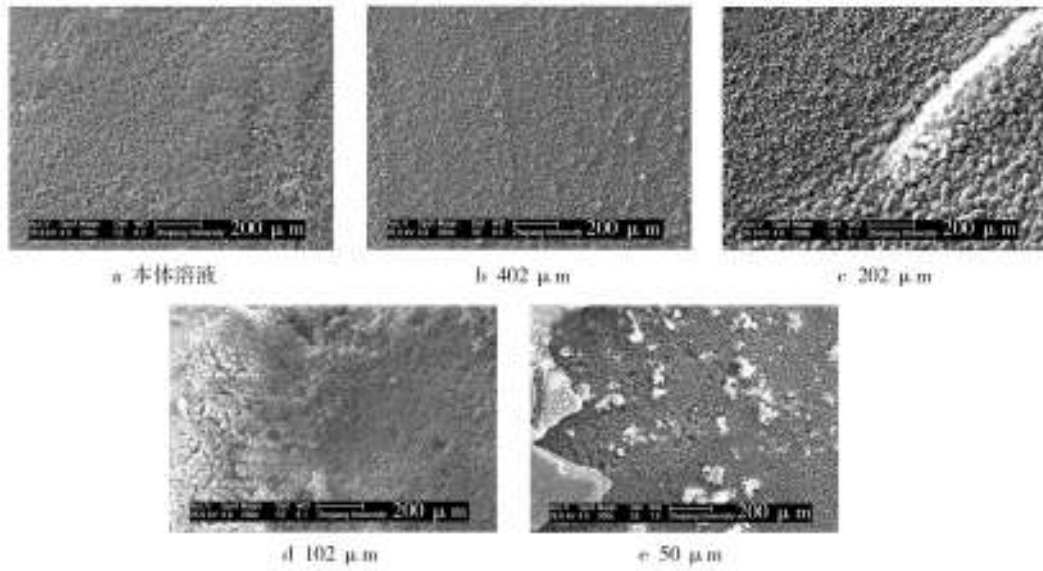


图7 Q235钢在3.5%NaCl溶液中浸泡96 h后的形貌

Fig. 7 Morphologies of Q235 steel after immersion in 3.5% NaCl solution for 96 h

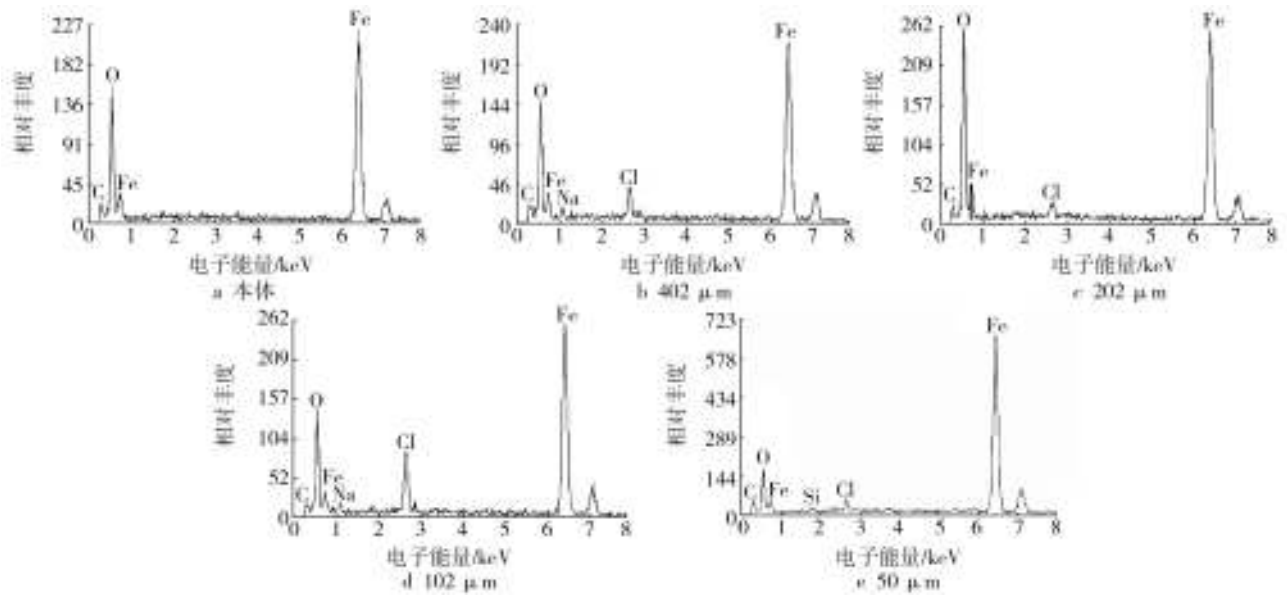


图8 Q235钢在3.5%NaCl溶液中浸泡96 h后的能谱

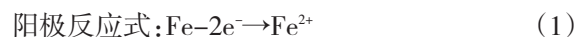
Fig. 8 EDX of Q235 steel after immersion in 3.5% NaCl solution for 96 h

出,外层锈层较内层更加疏松,是由于在氯离子存在的环境中,生成的产物有较多具有四方晶系结构的 β -FeOOH^[19-20];另一方面锈层外层较内层厚,根据锈层形态和氯元素含量可以推断,初期薄液膜下由于氯离子传输迅速,先生成外层腐蚀产物,当氯离子含量较少时,在钢基体表面会生成含氯元素较少的锈层,即锈层内层。EIS分析表明(如图6a所示),薄液膜下 R_{surf} 明显大于本体条件下的 R_{surf} ,且随液膜厚

度降低而增大,是锈层内外层共同作用的结果,但内层影响更加明显。

2.4 机理讨论

碳钢中含有一定量的碳、锰、硫等元素形成的碳素体作为阴极,铁素体作为阳极,在碳钢中形成许多微电池。在各个微电池上进行的电化学反应为:



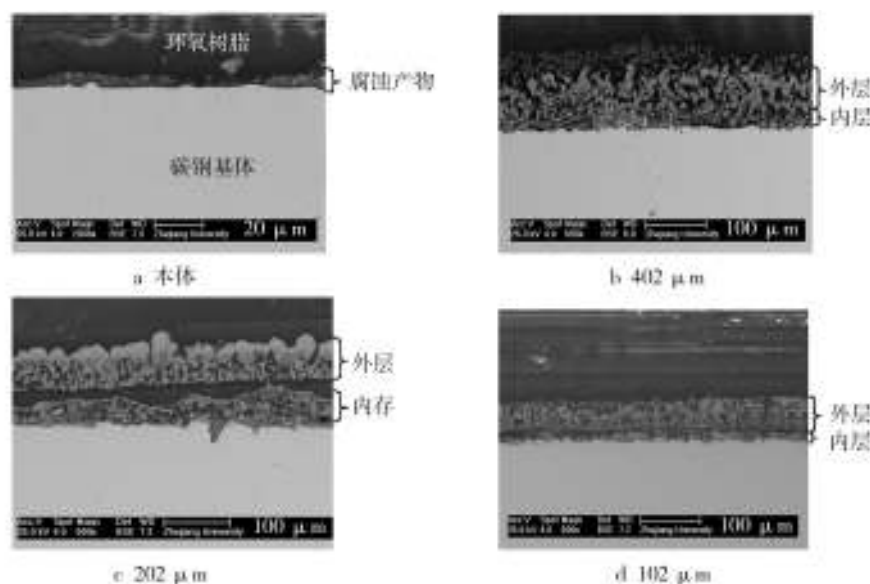


图9 Q235钢在3.5%NaCl溶液中浸泡96 h后的截面形貌

Fig. 9 Cross-section morphologies of Q235 steel after immersion in 3.5% NaCl solution for 96 h

阴极反应式： $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (2)

Fe^{2+} 与 OH^- 很快结合成 $Fe(OH)_2$ ， $Fe(OH)_2$ 不稳定，一部分 $Fe(OH)_2$ 迅速被氧化为 $Fe(OH)_3$ 附着在基体的表面，另一部 $Fe(OH)_2$ 在氧气和氯离子作用下发生如下反应：

$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2FeOOH + H_2O$ (3)

$\gamma-FeOOH + Cl^- \rightarrow FeO_x(OH)_{2-2x}Cl$ (4)

研究表明^[2,9-10,21]， $FeOOH$ 主要包括 $\alpha-FeOOH$ ， $\beta-FeOOH$ ， $\gamma-FeOOH$ 。Yamashita等^[21]利用XRD原位研究碳钢在干湿循环中由NaCl液膜条件下的产物组成，发现随着循环次数的增加，从第4个循环开始 $\beta-FeOOH$ 的峰开始加强，从第7个循环开始，可以看到很明显的峰。J. Wang等^[22]研究发现，NaCl溶液中腐蚀后钢的锈层中氯元素主要分布在锈层的外层。 $\beta-FeOOH$ 是在NaCl条件下的特有产物，说明 $FeOOH$ 的生成受环境中离子的影响。因此锈层的内层应该主要是初期生成的 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ ，外层主要是 $FeOOH$ 及其转化产物 $\gamma-Fe_2O_3$ 。 $Fe(OH)_2$ 通过反应(3)不断转化为 $FeOOH$ ， $FeOOH$ 再发生一系列转化。钢基体也不断地通过反应(1)生成 $Fe(OH)_2$ ，因此腐蚀产物不断增加。在薄液膜条件下，由于液膜厚度较薄，影响了腐蚀产物的溶解和扩散，有利于锈层堆积。腐蚀初期，氯离子充足，促进反应(4)进行，腐蚀过程继续进行，锈层加厚。研究发现^[19-20]， $\beta-FeOOH$ 具有四方晶系结构，单位晶胞中有8个

$FeOOH$ ， $\beta-FeOOH$ 中的 Fe^{3+} 位于八面体空隙中，结构中包含着共用边的双链八面体，与四次对称轴平行。双链和相邻链之间共用角，从而形成了三维双排八面体隧道型空穴结构，氯离子起到稳定 $\beta-FeOOH$ 结构的作用。当氯离子被完全去除后， $\beta-FeOOH$ 就会转化为 $\alpha-FeOOH$ 和 $\gamma-FeOOH$ 。在薄液膜条件下钢基体表面的氯离子的含量有限，薄液膜下的腐蚀速率较快地消耗较多的氯离子，此双重作用减少了新鲜氯离子的补充，有利于 $\beta-FeOOH$ 的转化，因而在外层产物生成后，主要含有 $\alpha-FeOOH$ ， $\gamma-FeOOH$ 的锈层内层形成^[9]。因此，在薄液膜下生成明显的2层锈层，但锈层对基体的防护性很小。

3 结论

Q235钢在薄液膜条件下的腐蚀过程受阴极控制，当液膜减至极薄时，由于腐蚀产物的扩散受抑制，腐蚀反应表现为阴极反应和阳极过程混合控制。本体条件下，氧气的扩散较慢，腐蚀速率最小。薄液膜在202 μm 的厚度下出现最大腐蚀速率，此时氧气传输较快且离子的扩散不受液膜厚度阻碍。EIS中表现出2个时间常数，腐蚀界面反应较为复杂。薄液膜下 R_{min} 较本体溶液中大，液膜越薄 R_{min} 越大。钢上锈层疏松多孔呈粉末状，对于基体的保护性很小。锈层分为内外2层，外层更为疏松且与基

体的附着性较小,主要为多种晶形的FeOOH和含氯元素的铁氧化物;内层主要由 α -FeOOH, γ -FeOOH构成。在氯离子浓度较高的环境中,首先生成的主要是 β -FeOOH和Fe₃O₄的锈层,氯离子在此锈层中的渗透能力很强,因而钢在含氯离子的环境中腐蚀较快。一方面薄液膜下钢表面的氯离子含量有限,另一方面薄液膜下腐蚀速率较快消耗较多的氯离子,此双重作用减少了新鲜氯离子的补充,有利于 β -FeOOH的转化,因而在外层产物生成后,主要含有 α -FeOOH, γ -FeOOH的锈层内层形成,液膜越薄、腐蚀速率越大时,锈层内层的厚度越厚。

参考文献:

- [1] CRUZ R P V, NISHIKATA A, TSURU T. AC Impedance Monitoring of Pitting Corrosion of Stainless Steel under a Wet-dry Cyclic Condition in Chloride-containing Environment[J]. Corrosion Science, 1996, 38(8): 1397—1406.
- [2] SYED S. Atmospheric Corrosion of Carbon Steel at Marine Sites in Saudi Arabia[J]. Material Corrosion, 2010, 61(3): 238—244.
- [3] CACERES L, VARGAS T, PARRA M. Study of the Variational Patterns for Corrosion Kinetics of Carbon Steel as a Function of Dissolved Oxygen and NaCl Concentration[J]. Electrochemical Acta, 2009, 54(28): 7435—7443.
- [4] FU A Q, TANG X, CHENG Y F. Characterization of Corrosion of X70 Pipeline Steel in Thin Electrolyte Layer under Disbonded Coating by Scanning Kelvin Probe[J]. Corrosion Science, 2009, 51(1): 186—190.
- [5] TSUTSUMI Y, NISHIKATA A, TSURU T. Initial Stage of Pitting Corrosion of Type 304 Stainless Steel under Thin Electrolyte Layers Containing Chloride Ions[J]. Journal Electrochemical Science, 2005, 152(9): B358—B363.
- [6] TSUTSUMI Y, NISHIKATA A, TSURU T. Pitting Corrosion Mechanism of Type 304 Stainless Steel under a Droplet of Chloride Solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1394—1407.
- [7] NISHIKATA A, ICHIHARA Y, TSURU T. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metals Covered with a Thin Electrolyte Layer[J]. Electrochemical Acta, 1996, 41(7—8): 1057—1062.
- [8] FRANKEL G S, STRATMANN M, ROHWERDER M, et al. Potential Control under Thin Aqueous Layers using a Kelvin Probe[J]. Corrosion Science, 2007, 49(4): 2021—2036.
- [9] MA Y T, LI Y, WANG F H. Corrosion of Low Carbon Steel in Atmospheric Environments of Different Chloride Content [J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 997—1006.
- [10] CASTAÑO J G, BOTERO C A, RESTREPO A H, et al. Atmospheric Corrosion of Carbon Steel in Colombia[J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 216—223.
- [11] CHENG Y L, ZHANG Z, CAO F H, et al. A Study of the Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T3 under Thin Electrolyte Layers[J]. Corrosion Science, 2004, 46(7): 1649—1667.
- [12] LIU W J, CAO F H, CHEN A N, et al. Corrosion Behaviour of AM60 Magnesium Alloys Containing Ce or La under Thin Electrolyte Layers Part 1: Microstructural characterization and electrochemical behaviour[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 627—638.
- [13] CHUNG K W, KIM K M. A Study of the Effect of Concentration Build-up of Electrolyte on the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel during Drying[J]. Corrosion Science, 2000, 42(3): 517—531.
- [14] 何晓英, 邓祖宇, 邓海英. (NH₄)₂SO₄薄液膜下X70钢腐蚀的电化学研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(3): 213—215.
- [15] 安百刚, 张学元, 韩恩厚, 等. Zn在模拟酸雨溶液及其液膜下的腐蚀[J]. 金属学报, 2004, 40(2): 202—206.
- [16] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [17] RODRIGUEZ J J S, ALVAREZ C M, GONZALEZ J E G. EIS Characterisation of the Layer of Corrosion Products on Various Substrates in Differing Atmospheric Environments [J]. Material Corrosion, 2006, 57(4): 350—356.
- [18] 郝献超, 李晓刚, 肖葵, 等. Q235钢在西沙大气环境中的初期腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(6): 465—470.
- [19] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The Iron Oxides—Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses[M]. Weinheim: VCH. (余不详)
- [20] 熊慧欣, 周立祥. 不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其在吸附去除Cr(VI)上的作用[J]. 岩石矿物学, 2008, 27(6): 559—566.
- [21] 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[J]. Corrosion Science, 2005, 47(10): 2492—2498.
- [22] WANG J, WANG Z Y, KE W. Corrosion Behaviour of Weathering Steel in Diluted Qinghai Salt Lake Water in a Laboratory Accelerated Test that Involved Cyclic Wet/dry Conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 124(2—3): 952—958.