

不锈钢复合钢材及其焊接接头耐腐蚀性能试验研究

班慧勇^{1,2}, 杨凯华^{1,2}, 梅镜潇^{1,2}

(1. 清华大学土木工程系, 北京 100084; 2. 清华大学土木工程安全与耐久教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 为研究不锈钢复合钢材及其焊接接头在海洋大气环境中的耐腐蚀性能, 分析复合钢板复层、基层、焊缝以及复合界面的腐蚀速率、腐蚀形貌和腐蚀产物, 对 4 组共 97 个试件进行了盐溶液周浸试验, 模拟大气腐蚀环境中浸润、潮湿、干燥的表面状态, 并通过高温、高湿、高氯离子浓度特征模拟热带海洋环境中加速腐蚀的效果。试验采用腐蚀失重法评测试件的腐蚀速率, 并采用扫描电子显微镜、能谱仪和表面形貌仪等设备对试件表面的宏观和微观腐蚀形貌以及锈层成分进行观测分析。试验结果表明, 在海洋大气腐蚀环境中, 不锈钢复合钢板的复层及焊缝处基本保持原状, 而基层碳钢的腐蚀现象较明显, 并且因为电偶腐蚀的存在导致碳钢的腐蚀加速。此外, 表面粗糙度也在一定程度上影响了基层碳钢的腐蚀速率。本研究为不锈钢复合钢材在海洋大气环境下的暴露试验提供了数据支撑, 并为其海洋工程应用提供了耐腐蚀性能方面的参考。

关键词: 不锈钢复合钢材; 焊接接头; 盐溶液周浸试验; 腐蚀速率; 腐蚀形貌; 腐蚀产物

中图分类号: TU391

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2021)02-0111-11

Experimental Study of Corrosion Resistance of Stainless-Clad Bimetallic Steel and Welded Connections

Ban Huiyong^{1,2}, Yang Kaihua^{1,2}, Mei Yixiao^{1,2}

(1. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory of Civil Engineering Safety and Durability of China Education Ministry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To study the corrosion resistance of stainless-clad (SC) bimetallic steel and welded connections in the marine atmospheric environment, and to clarify their corrosion characteristics, including the corrosion morphology, corrosion rates, and corrosion products, we conducted alternate immersion tests in salt solution. We tested 97 specimens in four groups in a simulated marine atmospheric corrosive environment. To accelerate the corrosion rate and simulate the tropical marine environment, we generated test conditions with high temperature, high humidity, and a high chloride concentration. To determine the corrosion rate of the specimens, we used the corrosion weight loss method. The macroscopic corrosion morphology and appearance and the rust layer composition on the surface of the specimens were obtained and analyzed using a scanning electron microscope (SEM), an energy spectrometer, and a surface profiler. The test results indicate that the stainless steel in the cladding layer and weld seam of the SC bimetallic steel remained basically uncorroded, whereas the carbon steel in the substrate was visibly corroded. The corrosion rate of the carbon steel was accelerated by the presence of galvanic corrosion. Surface roughness also affected the corrosion rate to some extent. These research outcomes provide data support for tests of the exposure of SC bimetallic steel to the marine atmospheric environment as well as guidance for the design of corrosion-resistant SC bimetallic steel in marine engineering.

Keywords: stainless-clad bimetallic steel; welded connection; alternate immersion tests in salt solution; corrosion rate; corrosion morphology; corrosion products

收稿日期: 2020-03-23; 修回日期: 2020-06-05.

作者简介: 班慧勇 (1985—), 男, 博士, 特别研究员.

通信作者: 班慧勇, banhy@tsinghua.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51778329).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51778329).

腐蚀是钢结构工程应用中需要面对的主要问题之一。据有关统计,每年因腐蚀带来的损失约占各国 GDP 的 3%~5%^[1],因而开发和研究新型耐腐蚀材料对于降低腐蚀成本具有重要意义。不锈钢复合钢材是一种兼具耐腐蚀性能和低成本优势的新型复合材料,为结构工程中的腐蚀问题提供了一个非常好的解决方案^[2]。

复合钢材是通过热轧或爆炸等复合工艺,使高性能金属材料与普通碳素钢或低合金结构钢冶金结合得到的复合金属材料^[3],既可以充分发挥高性能金属材料的优势,也能够降低贵金属消耗和生产成本,具有很高的性价比和综合社会效益。不锈钢复合钢材是目前应用最广泛、产业技术最成熟的复合钢材,其基层材料通常采用 Q235、Q345 等结构钢材,复层材料则采用 304、316L 等奥氏体不锈钢或双相不锈钢,目前已广泛应用于石油、化工、制盐、水利、船舶等工业领域^[3-4],并在土木工程领域中(建筑幕墙和桥面板等)得到成功应用^[3,5]。

为解决不锈钢复合钢材在结构工程领域中的应用关键技术问题,需要对其结构受力机理和使用性能开展系统研究。由于基层和复层金属的材料性能不同,特别是弹塑性差异带来的全新受力机理,使得不锈钢复合钢材钢结构的力学性能表现受到学术界的更多关注,已有学者针对其材料在静力^[6]、滞回^[7]、高温下^[8]、高温后^[9]、高应变率下^[10]的本构模型及构件稳定性能^[11]等开展了一系列研究工作。不锈钢复合钢材钢结构的使用性能,特别是耐腐蚀性能,同样是保证其工程应用安全和耐久性的重要研究课题,但目前该方面相关研究较少。Cui 等^[12-13]针对不锈钢复合钢筋的耐腐蚀性能进行了试验研究和数值计算,结果表明混凝土电阻率以及复层破口大小是影响其腐蚀速率的重要参数,并提出了简化经验计算公式;刘会云等^[14]对不锈钢复合板复层的晶间腐蚀试验方法进行了归纳总结和对比分析;Mu 等^[15]研究了不锈钢复合钢材在酸性土壤环境中的腐蚀特性,为其在地下结构中的应用提供了基础。除不锈钢复合钢板外,也有学者对其焊接接头的耐腐蚀性能开展了研究,田晓军等^[16]对不锈钢复合板复合钢板的焊接接头进行了晶间腐蚀失效分析, Park 等^[17]研究了焊接方式和热处理时间对焊接接头耐腐蚀性能的影响, de Paula 等^[18]针对爆炸复合生产的不锈钢复合钢材进行了耐腐蚀性能研究,结果表明爆炸复合后其耐腐蚀性能降低。由此可见,现有针对热轧不锈钢复合钢材及其焊接接头在海洋和近海环境下的耐腐蚀性能研究不足,这在一定程度上限制了其在相关工程中的应用推广。

传统不锈钢结构相关研究已经非常全面^[19],其优异的耐腐蚀性能(特别是奥氏体不锈钢)得到了学术界和工程界的广泛认可;不锈钢复合钢材的出现,为相关工程设计提供了新的解决方案;但经过特殊的热轧复合工艺^[2-3]生产流程和特殊的焊接工艺^[20]制造环节,不锈钢复合钢材及焊接接头的复层是否仍能继承传统不锈钢优异的耐腐蚀性能,以及不同暴露方式对其耐腐蚀性能的影响,是该新型高性能复合钢材学术研究和工程应用亟需解决的问题。

为此,本文对热轧不锈钢复合钢材及其焊接接头在海洋环境中的耐腐蚀性能进行研究,设计制作了 4 组共计 97 个试件,采用盐溶液周浸试验模拟海洋大气腐蚀环境中浸润、潮湿、干燥的表面状态,并通过高温、高湿、高氯离子浓度特征模拟热带海洋环境中加速腐蚀的效果;分析比较不锈钢复合钢材复层、基层、复合界面以及焊缝处的腐蚀形貌和腐蚀产物,并定量研究该材料在海洋环境中的腐蚀特点和腐蚀速率,为后续工程应用提供基础。

1 试验方案

1.1 试件设计

试件采用 316L 不锈钢作为复层材料, Q235B 低碳钢作为基层材料,并采用热轧复合工艺制成;成品钢板中不锈钢层厚 3 mm,低碳钢层厚 5 mm,总板厚为 8 mm,如图 1 所示。钢板的生产工艺及产品指标满足国家标准《不锈钢复合钢板和钢带》(GB/T 8165—2008)^[2]的要求。依据国家标准《不锈钢复合钢板焊接技术要求》(GB/T 13148—2008)^[20]进行施焊,接头坡口尺寸如图 2 所示,焊接次序如图 3 所示,焊接工艺参数详见表 1。根据焊接技术标准要求,不锈钢复合钢材的焊接应包括基层、过渡层以及复层 3 部分焊接,建议选用的焊材也有所区别,同时接头焊接未使用垫板,需反面清根补焊,共包括 5 道焊缝;由于试件较小,残余应力影响可忽略。

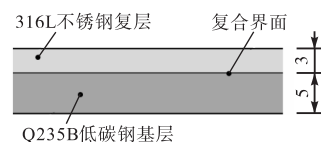


图 1 不锈钢复合钢板横截面示意(单位:mm)

Fig.1 Illustration of stainless-clad bimetallic steel plate (unit:mm)

试件大小为 20 mm × 20 mm;角部有 6 mm × 10 mm 凸起和直径 4 mm 的圆孔,便于在试验箱中固定,该区域用密封胶包裹,不参与腐蚀反应,如图 4

所示。

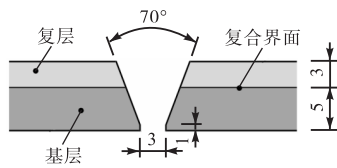


图 2 焊缝坡口尺寸(单位:mm)

Fig.2 Dimensions of weld groove (unit: mm)

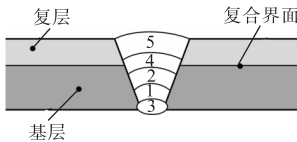


图 3 焊接道次顺序

Fig.3 Welding sequence

表 1 焊接工艺参数

Tab.1 Welding parameters

道次	焊接方法	焊材		保护气	电流/ A	电压/ V
		牌号	Φ /mm			
1~3	GTAW	ER50-6	2.4	Ar	141	13
4	GTAW	ER309LMo	2.5	Ar	139	12
5	GTAW	ER316L	2.5	Ar	141	14

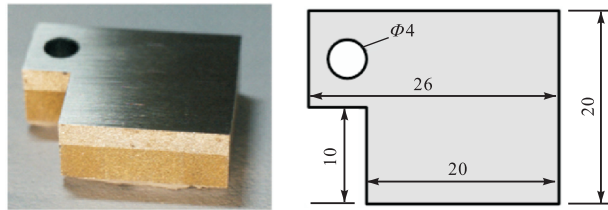


图 4 试件照片及尺寸(单位:mm)

Fig.4 Photo and dimensions of specimens (unit: mm)

根据不锈钢复合钢材可能出现的工程应用情况,试件设计时考虑了 4 类暴露面,分别是基层碳钢表面(B)、复层不锈钢表面(C)、复合钢板侧面(I)以及焊接接头复层一侧表面(W),如图 5 所示,图中黑线表示密封覆盖表面,只暴露一面进行腐蚀试验。

试验前试件表面不允许有锈蚀及目视可见的缺陷,表面粗糙度为 $Ra = 0.5 \mu m$ 级,除去试件上油脂,清洗后试件用蒸馏水冲洗干净并干燥。此外,为研究试件表面粗糙度的影响,还对 B、C 两组试件设计了 $Ra = 0.2 \mu m$ 和 $Ra = 0.8 \mu m$ 级粗糙度试件的对比试验。设计试验时长包括 16 h、24 h、48 h、96 h、160 h、192 h 共 6 种。每种条件下设计平行试件 5 个,未腐蚀原样试件的平行试件为 3 个。具体试件分组及试验条件见表 2,表中编号第 1 个字母表示 4 类暴露面类型,中间数字表示腐蚀试验时长,最后数字表示暴露面粗糙度,括号内数字表示平行试件个数。

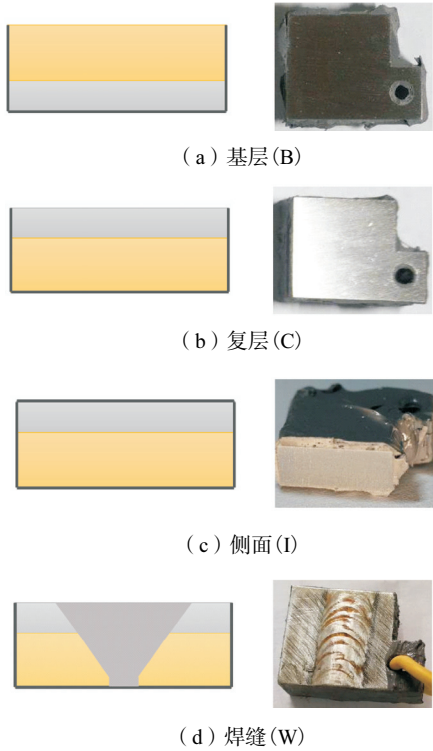


图 5 腐蚀位置示意图与实物照片

Fig.5 Diagrams and photos of corrosion locations

表 2 试件分组及编号

Tab.2 Specimen groups and designations

基层(B)	复层(C)	侧面(I)	焊缝(W)
B-0-0.5 (3)	C-0-0.5 (3)	I-0-0.5 (3)	W-96-0.5 (3)
B-16-0.5 (5)		I-16-0.5 (5)	
B-24-0.5 (5)	C-24-0.5 (5)		
B-48-0.5 (5)	C-48-0.5 (5)	I-48-0.5 (5)	
B-48-0.2 (5)	C-48-0.2 (5)		
B-48-0.8 (5)	C-48-0.8 (5)		
B-96-0.5 (5)	C-96-0.5 (5)	I-96-0.5 (5)	
B-160-0.5 (5)	C-160-0.5 (5)		
	C-192-0.5 (5)		

1.2 试验设备及试验方法

本文选用周期浸润试验方法,并参考国家标准《金属和合金的腐蚀 盐溶液周浸试验》(GB/T 19746—2005)^[21]执行。试验所用溶液为 $(35 \pm 1) g/L$ 的中性盐溶液(模拟海水),pH 值控制在 6.0~7.0 之间。试验设备选用中冶建筑研究总院自主研发设计的 GC-AES-7420 智能周浸腐蚀环境箱,其主要由转盘、试件架、液槽、烘烤灯和空气循环装置等部分组成,如图 6 所示。

参考《钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法》(YB/T 4376—2014)^[22],试验过程中溶液温度控制在 $(45 \pm 2) ^\circ C$,箱内湿度控制在 $(70\% \pm 10\%) RH$ (高温、高湿),循环周期为 $(60 \pm 5) min$,其中浸润时间为 $(12 \pm 2) min$ 。

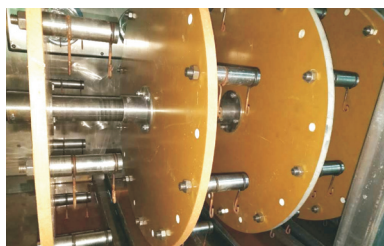


图 6 周浸腐蚀试验箱照片

Fig.6 Photo of immersion cyclic corrosion test chamber

腐蚀试验完成后, 腐蚀面的除锈依据国家标准《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》(GB/T 16545—2015)^[23]中相关要求进行。

2 腐蚀形貌及产物

2.1 宏观腐蚀形貌

图 7 为 B、C、I、W 类试件试验后带锈的宏观腐蚀形貌。对于基层面暴露的 B 类试件, 由图 7(a) 可见, 周浸试验 16 h 后试件边角处尚未被锈层覆盖; 48 h 后试件表面均已覆盖了较厚的锈层(图 7(d) 所示), 表明在腐蚀试验前 48 h 内, 基层碳钢由局部腐蚀逐渐发展为全面腐蚀; 图 7(g) 所示试件经处理后暴露出部分内锈层, 可以看出内锈层更加致密。碳钢锈层的主要成分是 Fe_3O_4 和 FeOOH ^[24-25], 碳钢表面缺少氧气, Fe_3O_4 含量更多, 所以内锈层呈黑色, FeOOH 随结晶类型 α 、 β 、 γ 的不同呈现黄色到红褐色等不同颜色。相比于锈蚀严重的 B 类试件, 复层面暴露的 C 类试件只发生了轻微点蚀, 很难观察到明显的腐蚀产物(如图 7(b)、(e)、(h))。而对于侧面暴露的 I 类试件, 腐蚀形貌明显以复合界面为分界线, 左侧碳钢表面腐蚀严重, 类似 B 类试件; 右侧不锈钢覆层侧面则较为光亮, 类似 C 类试件。图 7(i) 中发生了碳钢腐蚀产物流出、附着在不锈钢表面的现象。图 7(j) 所示的 W 类试件, 其焊缝表面形貌与复层类似, 仅有少量挂孔处流出的碳钢腐蚀产物。

2.2 微观腐蚀形貌

2.2.1 基层碳钢表面微观腐蚀形貌

图 8 是基层碳钢表面(B 类试件)在 5 个不同试验时长下的微观腐蚀形貌电镜照片。可以看出, 基层碳钢的锈层结构较为疏松, 存在裂隙、鼓泡以及凹坑; 试验时长从 16 h 到 48 h, 锈层覆盖的面积逐渐增大, 从 48 h 到 160 h, 锈层的厚度逐渐变厚, 后期锈层容易脱落。为保证锈层状态不变, 采用冷镶嵌加工腐蚀 24 h 后的试件, 并采用扫描电镜观察其厚度方向锈蚀状态, 发现局部腐蚀坑深度达 200 μm 。



图 7 试件在不同试验时长下除锈前的宏观形貌

Fig.7 Macro appearance of corroded specimens after tests of different durations before rust removal

将试件腐蚀面除锈后, 利用三维白光干涉表面形貌仪观察其微观形貌(取样面积为 3 mm × 3 mm), 如图 9 所示, 图中给出了根据三维表面数据计算得到的粗糙度值 R_a , 以表征其腐蚀程度。可以看出, 其表面粗糙度总体上随腐蚀时间增长而变大。

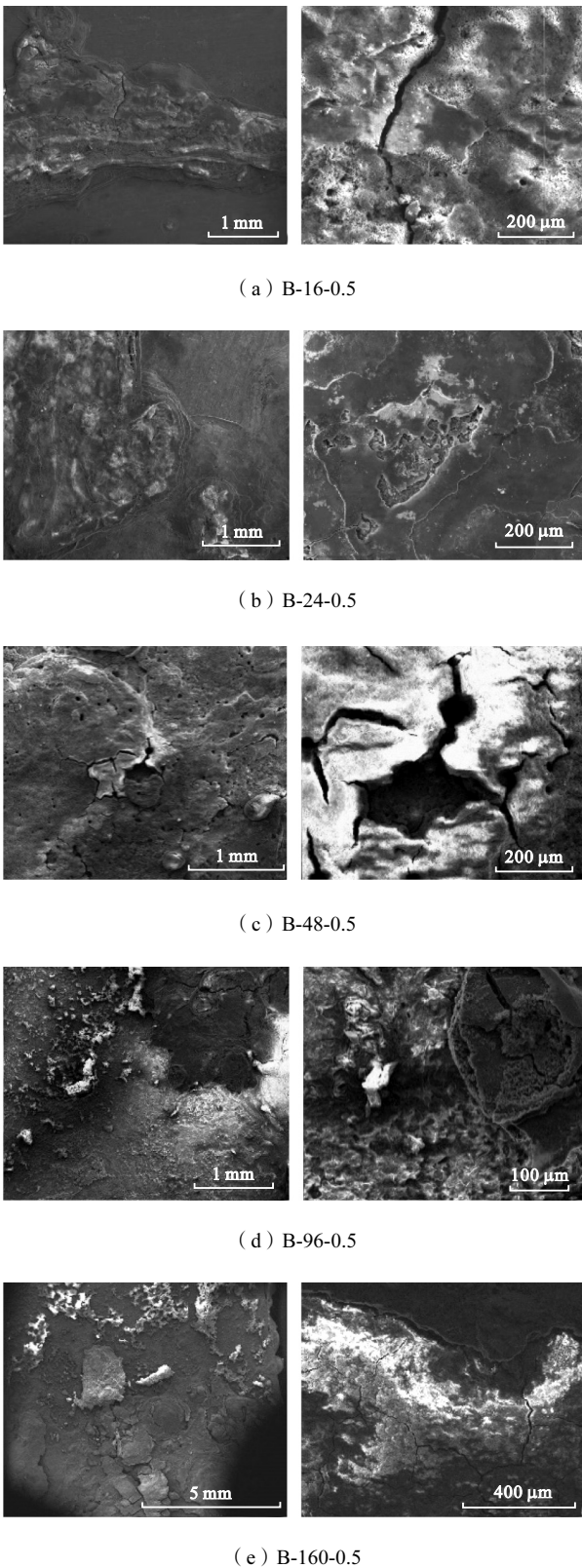


图 8 基层碳钢表面微观腐蚀形貌

Fig.8 Images showing micromorphologies of surfaces of corroded substrates

对基层碳钢的腐蚀区域进行能谱分析,结果如图 10 和表 3 所示. 结果表明,其锈层的主要成分仍是铁的氧化物,未受到复层金属及复合工艺的影响.

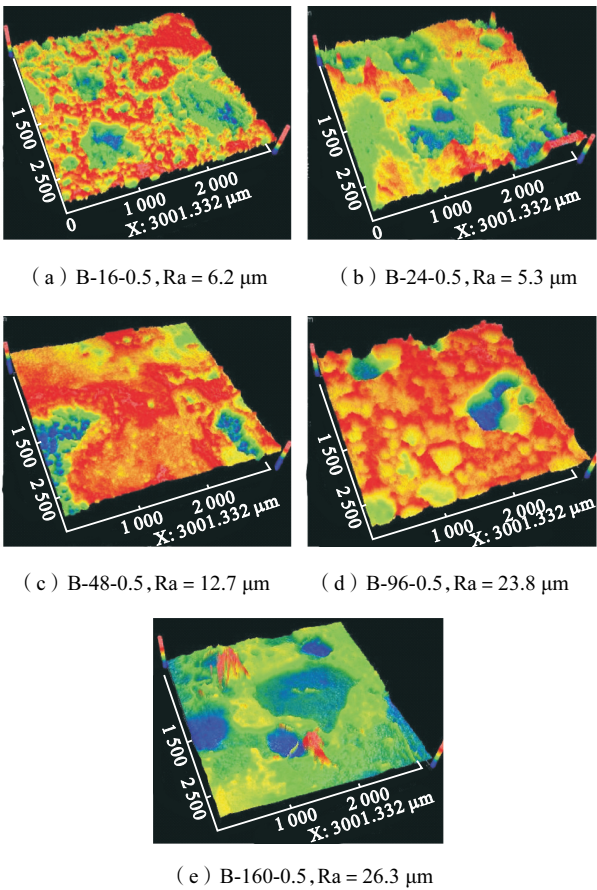


图 9 基层碳钢除锈后微观腐蚀形貌

Fig.9 Images showing micromorphologies of corroded substrates after cleaning

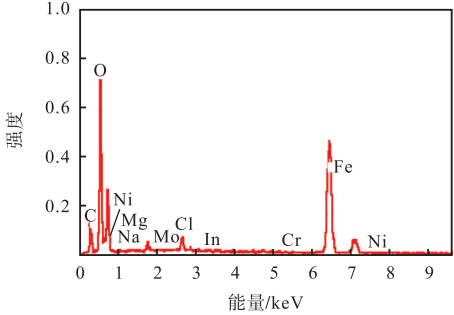


图 10 基层碳钢锈层成分能谱分析

Fig.10 Energy spectrum analysis of corrosion products of corroded substrate

表 3 基层碳钢锈层成分占比

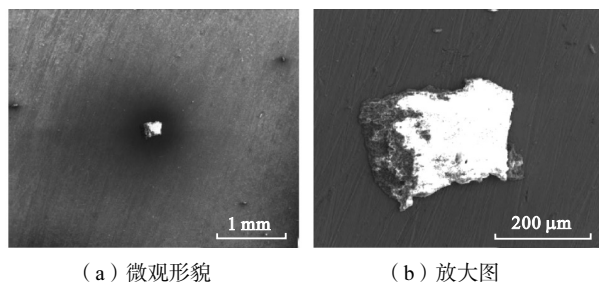
Tab.3 Element percentage of corrosion products of corroded substrate

元素	质量分数%	原子百分含量%	元素	质量分数%	原子百分含量%
C	2.88	7.09	Cl	2.26	1.89
O	30.80	56.89	In	0.79	0.20
Na	0.45	0.58	Cr	0.50	0.28
Mg	0.36	0.44	Fe	60.56	32.04
Mo	0.61	0.19	Ni	0.80	0.40

注:表中数据经过 ZAF 校正(Z 表示原子序数,A 表示 X 射线吸收, F 表示荧光效应).

2.2.2 复层不锈钢表面微观腐蚀形貌

运用扫描电子显微镜(SEM)观察复层不锈钢腐蚀面(C类试件)的微观形貌,未发现明显腐蚀现象,个别点蚀分布也很少,没有随腐蚀时间增长的趋势,推断不锈钢点蚀的发生仅与表层夹杂物有关,腐蚀产物结构较为致密,阻止了点蚀的进一步发展.图11所示的点蚀产物直径达0.3 mm,是观察到的最大点蚀部位,腐蚀产物完全覆盖了点蚀坑,腐蚀产物周围的金属表面未出现腐蚀痕迹,表明耐蚀性能良好.



(a) 微观形貌 (b) 放大图

图 11 复层不锈钢表面微观腐蚀形貌

Fig.11 Images of micromorphology of corroded cladding surface

图12是利用三维白光干涉表面形貌仪在除锈后的C类试件表面获得的微观形貌,观测面积为

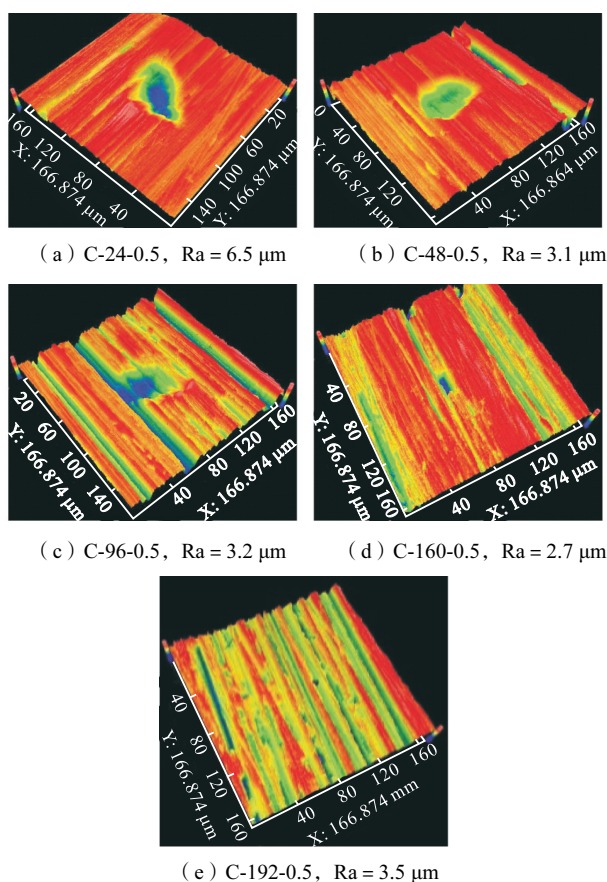


图 12 复层不锈钢除锈后微观腐蚀形貌

Fig.12 Images of micromorphologies of corroded cladding after cleaning

167 μm × 167 μm,包括了最具代表性的点蚀坑.所有C类试件表面只发现有限的2、3处点蚀坑,部分试件只有1处.综合图11所示的扫描电镜观察结果,可以认为复层不锈钢仅在表面含有夹杂物的地方发生了点蚀,而夹杂物仅在部分试件表面存在,所以只有有限的几个试件点蚀现象明显;其他试件点蚀现象不明显可能是因为试验周期仍不足够长导致.此外,图12给出了根据三维表面数据计算得到的粗糙度值Ra,以表征其腐蚀程度;随着腐蚀时间的增长,复层表面粗糙度数值变化不大,表明其腐蚀十分有限,耐蚀性能良好.

对图12所示的点蚀区域进行能谱分析,结果如图13和表4所示.锈层的主要成分是铁和铬的氧化物,其中铬的氧化物较为致密,可形成一层钝化膜,阻止锈蚀的进一步发展;碳含量较高表明此处有碳夹杂物,容易形成点蚀;氯含量高则说明氯离子对不锈钢的腐蚀起到了促进作用.

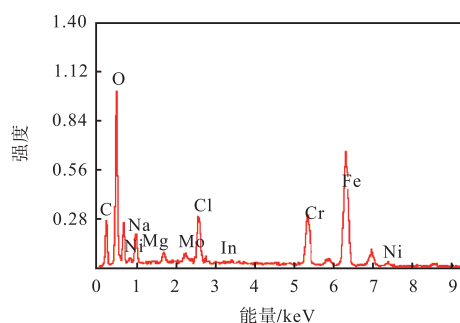


图 13 复层不锈钢锈层成分能谱分析

Fig.13 Energy spectrum analysis of corrosion products of corroded cladding

表 4 复层不锈钢锈层成分占比

Tab.4 Element percentage of corrosion products of corroded cladding

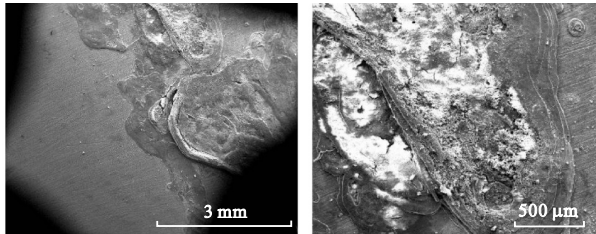
元素	质量分数%	原子百分含量%
C	4.72	11.64
O	23.97	44.43
Na	6.03	7.78
Mg	0.08	0.10
Mo	2.21	0.68
Cl	5.83	4.87
In	1.18	0.30
Cr	12.98	7.40
Fe	41.02	21.78
Ni	2.00	1.01

注:表中数据经过ZAF校正(Z表示原子序数,A表示X射线吸收,F表示荧光效应).

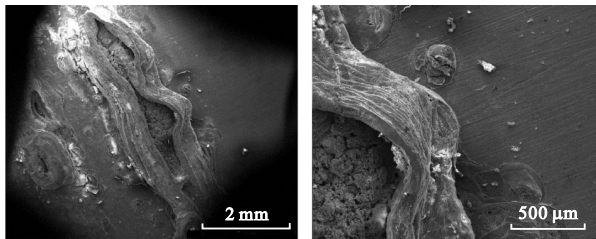
2.2.3 复合钢材侧面微观腐蚀形貌

图14为不锈钢复合钢材侧面(I类试件)的微观腐蚀形貌,可以看出腐蚀现象以复合界面为分界线;

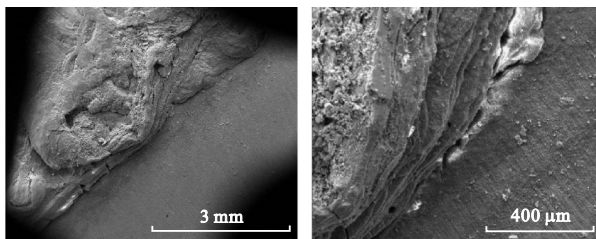
基层碳钢侧面的腐蚀程度随腐蚀时间增长而显著加剧, 锈层厚度逐渐增加; 复层不锈钢侧面始终未见明显腐蚀。图 15 是采用经过 96 h 腐蚀后试件做的冷镶嵌样, 从锈层厚度方向可以更直观地看出, 基层碳钢表面高低起伏、腐蚀严重、锈层较厚, 复层不锈钢表面平面性保持较好, 未见腐蚀产物。



(a) I-16-0.5



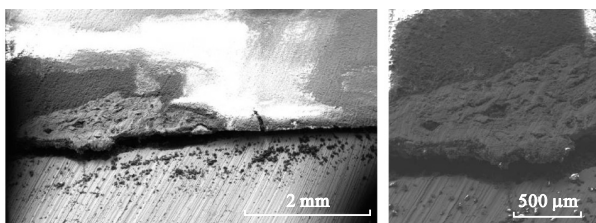
(b) I-48-0.5



(c) I-96-0.5

图 14 复合钢材侧面微观腐蚀形貌

Fig.14 Images of micromorphologies of corroded side surfaces



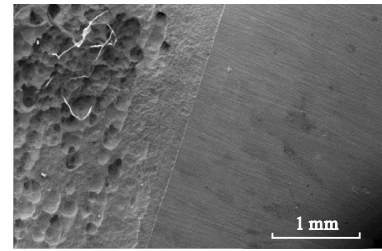
(a) 锈层厚度分布

(b) 放大图

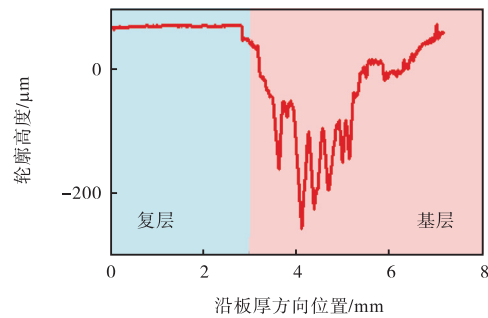
图 15 腐蚀 96 h 后复合钢材侧面的锈层厚度分布

Fig.15 Distribution of rust in the thickness direction of side surface after 96 h of corrosion

图 16 清晰地展现了 I 类试件锈蚀区域与未锈蚀区域的分界线, 这也是碳钢基层和不锈钢复层的复合界面; 基层碳钢锈蚀严重, 除锈后表面凹凸不平, 布满腐蚀坑; 复层不锈钢则基本未出现腐蚀, 表面平整如初。



(a) 除锈后微观形貌



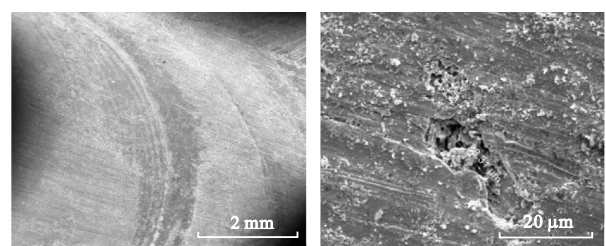
(b) 表面轮廓线

图 16 复合钢材侧面不同区域腐蚀情况对比

Fig.16 Comparison of corrosion conditions in different areas of corroded side surface

2.2.4 W 类试件微观腐蚀形貌

图 17 为扫描电镜所观测到的焊缝表面(W 类试件)的微观腐蚀形貌。从图 17(a)中可以看出焊接时形成的半月形纹路, 表面没有发现明显的点蚀部位; 进一步放大后(图 17(b)所示)可见直径约 28 μm 的点蚀坑, 推断是焊接过程中形成的, 在其内部发现了腐蚀产物, 说明此处发生了点蚀。腐蚀特征与不锈钢复层相似。



(a) 微观形貌

(b) 放大图

图 17 焊缝表面微观腐蚀形貌

Fig.17 Images of micromorphology of corroded weld surface

2.2.5 不同粗糙度试件的微观腐蚀形貌对比

为分析不同粗糙度对复层和基层腐蚀形貌的影响, 图 18 给出了复层和基层暴露试件在两种粗糙度 ($R_a = 0.8 \mu\text{m}$ 和 $R_a = 0.2 \mu\text{m}$) 条件下的微观腐蚀形貌, 可以发现两组没有明显差异, 表明表面粗糙度对不锈钢复合钢材基层和复层的腐蚀形貌的影响可以忽略。

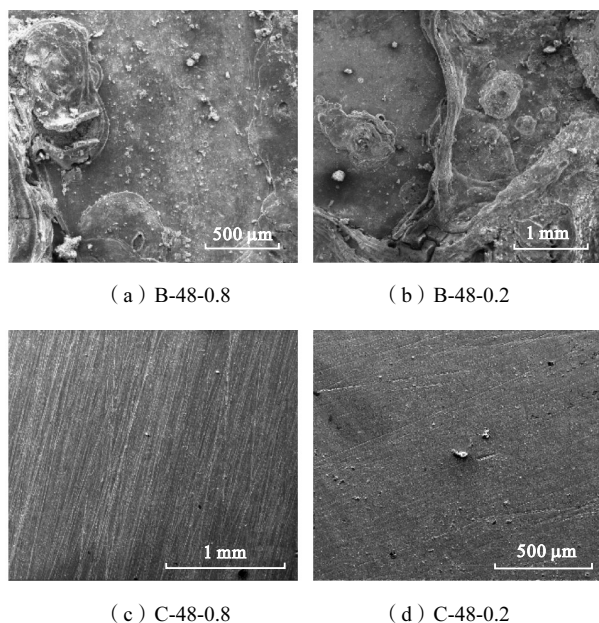


图 18 不同粗糙度试件的微观腐蚀形貌对比

Fig.18 Comparison of images showing micromorphologies of specimens with different degrees of surface roughness

3 腐蚀速率

3.1 腐蚀速率计算结果及分析

首先计算 B 类试件的腐蚀速率. 采用精度为 0.1 mg 的分析天平称重, 记录试验前和每次除锈后试件的质量, 当最后一次除锈的质量损失与上次相同且稳定在一个较小值时(本文取 3 mg 以内), 除锈完成. 用试件试验前的质量减去除锈完成后的质量, 并考虑试件 B-0-0.5(1~3)在除锈过程中的失重, 校正 B 类试件的腐蚀失重, 按照式(1)计算得到腐蚀数据, 见表 5; 腐蚀数据计算取平均值, 数据离散程度较小, 与平均值之差在 10% 左右.

$$D = \frac{W_c}{A\rho} \quad (1)$$

式中: D 为平均腐蚀深度; W_c 为校正后的腐蚀失重; A 为腐蚀面积; ρ 为钢材密度, 取 7.85 g/cm^3 .

表 5 B 类试件不同试验时长的腐蚀数据

Tab.5 Corrosion data of specimens(Group B) after tests of different durations

试验时长/h	W_c/g	D/mm
16	0.045 3	0.014 4
24	0.068 7	0.021 9
48	0.130 7	0.041 6
96	0.305 9	0.097 4
160	0.403 8	0.128 6

根据文献[26]中的数据, Q235 碳钢在西沙海洋大气环境中腐蚀 1 年的腐蚀深度是 0.087 mm, 而本

试验中碳钢在模拟加速腐蚀环境中腐蚀 4 d 的计算平均腐蚀深度是 0.097 4 mm; 通过简单比较可知本试验对基层碳钢的加速腐蚀效率约为 100 倍.

腐蚀领域相关学者已针对金属在大气环境下的腐蚀行为规律进行了大量研究, 积累了丰富的腐蚀试验数据, 并经回归分析证明, 碳钢的大气腐蚀动力学遵循幂函数规律^[26-27], 即

$$D = at^n \quad (2)$$

式中: t 为暴露腐蚀时间, d; a 为第 1 天的腐蚀速率; n 为常数, 随环境的不同而变化, 最低值可取 0.3, 最高值可达 1.9, 腐蚀环境越恶劣, 则 n 值越大.

采用如式(2)所示的函数形式对 5 个试验周期的数据进行拟合, 可得到 B 类试件腐蚀速率表达式, 如式(3)和图 19 所示.

$$D = 0.025 1 t^{0.883} \quad (3)$$

从图 19 可以看出, 基层碳钢的腐蚀速率在前期基本不变, 后期略有减小, 表明初期锈层结构疏松, 没有阻碍氯离子渗入到基体表面, 后期可能由于锈层所含 Fe_3O_4 、羟基氧化铁的成分变化, 锈层变得致密, 氯离子难以渗透进致密的锈层, 使得电化学腐蚀速率略有减缓. 这与传统低碳钢的腐蚀速率特征基本一致, 表明复层不锈钢及复合工艺对基层碳钢的腐蚀速率特征没有明显影响.

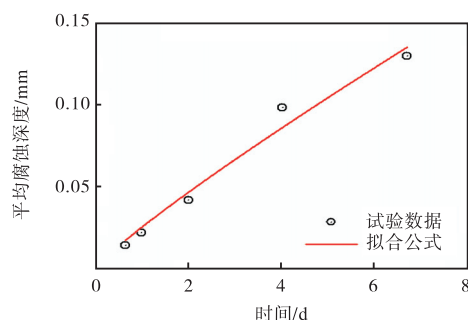


图 19 B 类试件腐蚀厚度损失趋势

Fig.19 Trend of thickness loss of specimens (Group B)

同样对 C 类试件的腐蚀速率进行计算, 得到腐蚀数据如表 6 所示. 由于复层不锈钢耐蚀性能较好, 采用失重法进行评估误差较大, 因此本文未基于表 6 数据提出其腐蚀速率公式.

表 6 C 类试件不同试验时长的腐蚀数据

Tab.6 Corrosion data of specimens(Group C) after tests of different durations

试验时长/h	W_c/g	D/mm
24	0.013 4	0.004 3
48	0.017 8	0.005 7
96	0.041 0	0.013 1
160	0.150 1	0.047 8
192	0.152 2	0.048 5

将表 6 中根据失重法算得的暴露复层 C 类试件的平均腐蚀深度 D 随腐蚀时间 t 的变化趋势绘于图 20, 图中还给出了根据图 12 所示利用三维白光干涉表面形貌仪获得的微观形貌确定的表面粗糙度 R_a 的变化趋势。可以看出, 复层不锈钢暴露后, 总体腐蚀量非常低, 总体在 0.01 mm 以下, 腐蚀量可以忽略不计; 其中失重法计算得到的平均腐蚀深度, 在 4 d 后略有上升, 主要可能是由于失重法本身精度有限造成的数据离散误差。

对于 W 类试件, 在相同腐蚀时长(96 h)条件下, 按照失重法计算得到的平均腐蚀失重为 0.058 0 g, 与表 6 中复层的平均腐蚀失重 0.041 0 g 相当, 远低于表 5 中基层的平均腐蚀失重 0.305 9 g。

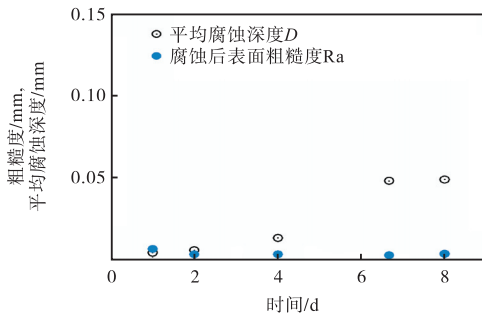


图 20 C 类试件腐蚀厚度损失趋势
Fig.20 Trend of thickness loss of specimens (Group C)

对 I 类试件的腐蚀速率进行计算, 得到腐蚀数据如表 7 所示。

表 7 I 类试件不同试验时长的腐蚀数据
Tab.7 Corrosion data of specimens (Group I) after tests of different durations

试验时长/h	W_c /g	D /mm
16	0.024 0	0.030 6
48	0.042 6	0.054 3
96	0.080 7	0.102 8

同样采用式(2)对 I 类试件的腐蚀速率进行拟合, 得到计算公式如式(4)所示。图 21 给出了该类试件的试验数据点及其拟合曲线(红色实线), 并与基层碳钢的拟合曲线(蓝色虚线, 即前文 B 类试件的拟合公式(3))进行对比。

$$D = 0.035\,31\,t^{0.757} \quad (4)$$

从图 21 中可以看出, I 类试件和 B 类试件的腐蚀规律基本一致, 因为二者的主要腐蚀部位均为基层碳钢。对比两组试件的腐蚀速率可以看出, I 类试件要比 B 类试件腐蚀得快一些, 因为 I 类试件的不锈钢复层和碳钢基层侧面均暴露在腐蚀介质中, 易发生电偶腐蚀, 碳钢基层的腐蚀电位更低, 进而加速了其腐

蚀进程。

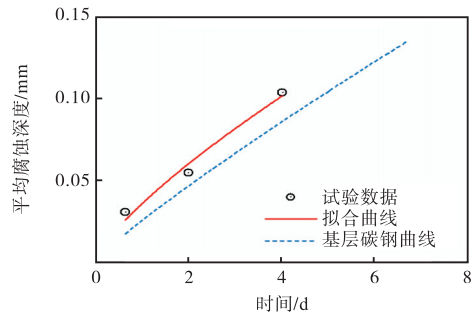


图 21 I 类试件腐蚀厚度损失趋势
Fig.21 Trend of thickness loss of specimens (Group I)

3.2 不同粗糙度试件腐蚀速率比较

计算 B 类试件 B-48-0.2 和 B-48-0.8 的腐蚀数据并进行对比, 如表 8 所示, 可以看到, 粗糙度越大的基层碳钢试件, 在相同腐蚀时长(48 h)内的平均腐蚀深度较大, 其腐蚀速率较快。

C 类试件因腐蚀现象不明显, 腐蚀失重很小, 不同粗糙度试件质量损失相差不明显。表面粗糙度对复层不锈钢耐蚀性能的定量影响还需开展更精细的试验研究。

表 8 B 类试件不同表面粗糙度的腐蚀数据
Tab.8 Corrosion data of specimens (Group B) with different degrees of surface roughness

试件编号	$R_a/\mu\text{m}$	W_c /g	D /mm
B-48-0.2	0.2	0.090 0	0.028 7
B-48-0.8	0.8	0.103 3	0.032 9

4 结 论

本文通过盐溶液周浸试验, 研究了不锈钢复合钢材不同位置的耐蚀性能, 通过腐蚀形貌、腐蚀速率等指标, 分别定性和定量分析了其腐蚀规律; 试验研究结果可为复合钢板在海洋大气环境下的暴露试验研究提供数据支撑。主要研究结论如下。

- (1) 不锈钢复合钢材整体耐腐蚀性能良好, 复层不锈钢在恶劣的室内加速腐蚀环境下, 仅在表面有夹杂物或损伤的地方发生了少量点蚀, 表明复合轧制工艺及基层碳钢并未显著影响复层不锈钢的耐蚀性能, 实现了复合钢材的设计初衷。
- (2) 不锈钢复合钢板中基层碳钢在试验开始后很短的时间内就发生了腐蚀, 腐蚀类型有全面腐蚀和局部腐蚀, 腐蚀产物积聚在表面形成的锈层具有一定的防护作用, 但因结构松散而作用有限, 因而其腐蚀速率在前期基本不变, 后期速率略有减小。
- (3) 不锈钢复合钢板板边侧面暴露在腐蚀介质

中时,碳钢与不锈钢会形成腐蚀电位差,基层碳钢会发生电偶腐蚀,与只暴露基层相比,明显加速了腐蚀进程;实际工程应用中应避免复合钢板侧面暴露或进行必要防护;建议不锈钢复合钢材主要用于闭口截面构件,并将复层外置。

(4) 采用《不锈钢复合钢板焊接技术要求》(GB/T 13148—2008)推荐的不锈钢复合钢板的焊接工艺,能够保证焊缝和焊接接头的耐腐蚀性能不劣于复层,但对于焊接残余应力对耐腐蚀性能影响的更深入分析,需进一步补充相关研究数据。

(5) 表面粗糙度对基层和复层的腐蚀形貌影响可以忽略,但对基层碳钢的腐蚀速率有一定影响,粗糙度越大,其腐蚀速率越快;表面粗糙度对复层不锈钢腐蚀速率的影响不明显。

本文限于时间和材料等因素,仅对一种不锈钢复合钢材在加速腐蚀试验条件下开展了研究,相关结论需通过进一步的自然环境暴露试验及其他牌号复合钢材试验进行验证。

参考文献:

- [1] Hou B R, Li X G, Ma X M, et al. The cost of corrosion in China[J]. *Npj Materials Degradation*, 2017, 1(1): 4.
- [2] GB/T 8165—2008 不锈钢复合钢板和钢带[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
GB/T 8165—2008 Stainless Steel Clad Plates, Sheets and Strips[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [3] Ban Huiyong, Shi Yongjiu, Tao Xiaoyan. Use of clad steel in engineering structures[C]//The Fifteenth East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering & Construction (EASEC-15). Xi'an, China, 2017: 1167-1173.
- [4] Ban Huiyong, Shi Yongjiu. An innovative high performance steel product for structural engineering: Bi-metallic steel[C]//Proceedings of the International Conference on Engineering Research and Practice for Steel Construction 2018 (ICSC2018). Hong Kong, China, 2018: 424-430.
- [5] 张宝刚, 齐金朋. 不锈钢复合钢板在铁路钢桥上的应用技术[J]. *钢结构*, 2013, 28(1): 51-55, 45.
Zhang Baogang, Qi Jinpeng. Application technology of stainless steel sheet in railway steel bridge[J]. *Steel Construction*, 2013, 28(1): 51-55, 45 (in Chinese).
- [6] 班慧勇, 白日升, 刘明, 等. 钛-钢复合钢材力学性能及本构模型研究[J]. *工程力学*, 2019, 36(7): 57-66.
- Ban Huiyong, Bai Risheng, Liu Ming, et al. Study on the material properties and constitutive model of titanium-clad steel[J]. *Engineering Mechanics*, 2019, 36(7): 57-66 (in Chinese).
- [7] Liu Xinpei, Ban Huiyong, Zhu Juncheng, et al. Cyclic behaviour and modelling of stainless clad bimetallic steels with various clad ratios[J]. *Steel and Composite Structures*, 2020, 34(2): 189-213.
- [8] Ban Huiyong, Bai Risheng, Yang Lu, et al. Mechanical properties of stainless-clad bimetallic steel at elevated temperatures[J]. *Journal of Constructional Steel Research*, 2019, 162: 105704.
- [9] Ban Huiyong, Bai Risheng, Chung Kwok-Fai, et al. Post-fire material properties of stainless-clad bimetallic steel[J]. *Fire Safety Journal*, 2020, 112: 102964.
- [10] Mei Yixiao, Ban Huiyong. High strain rate behaviour of stainless-clad bimetallic steel[J]. *Engineering Structures*, 2020, 207: 110219.
- [11] Zhao Pingyu, Ban Huiyong, Tao Xiaoyan, et al. Numerical analyses on overall buckling behaviour of stainless-clad steel columns[C]//Proceedings of the International Conference on Engineering Research and Practice for Steel Construction 2018. Hong Kong, China, 2018: 446-451.
- [12] Cui Fushuang, Sagüés A A. Exploratory assessment of corrosion behavior of stainless steel clad rebar: Part 1—Experimental[J]. *Corrosion*, 2006, 62(9): 822-838.
- [13] Cui Fushuang, Sagüés A A. Exploratory assessment of corrosion behavior of stainless steel clad rebar: Part 2—Modeling of galvanic corrosion at cladding breaks[J]. *Corrosion*, 2006, 62(10): 918-929.
- [14] 刘会云, 何毅, 张心金, 等. 不锈钢复合板复层晶间腐蚀试验方法和标准[J]. *理化检验: 物理分册*, 2016, 52(9): 614-617.
Liu Huiyun, He Yi, Zhang Xinjin, et al. Intergranular corrosion testing methods and standards for clad layers of stainless steel clad plates[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis: Physical Testing*, 2016, 52(9): 614-617 (in Chinese).
- [15] Mu M M, Liu S H, Nie K B, et al. Galvanic corrosion of stainless-clad steel ground rods in acidic soils[J]. *Materials Performance*, 2017, 56(6): 24-27.
- [16] 田晓军, 王鹏, 张昱, 等. 不锈钢复合板焊接接头晶间腐蚀失效分析[J]. *压力容器*, 2012, 29(3): 65-70, 64.

- Tian Xiaojun, Wang Peng, Zhang Gang, et al. Intergranular corrosion failure analysis of stainless steel clad plate welding joints [J]. Pressure Vessel Technology, 2012, 29(3): 65-70, 64(in Chinese).
- [17] Park J W, Lee C K. Mechanical properties and sensitization on clad steel welding design[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2013, 14(11): 1939-1945.
- [18] De Paula R G, Araujo C R, Lins V D C, et al. Corrosion resistance of explosion cladding plate of carbon steel and 316 L stainless steel[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2012, 47(2): 116-120.
- [19] Baddoo N R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2008, 64: 1199-1206.
- [20] GB/T 13148—2008 不锈钢复合钢板焊接技术要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- GB/T 13148—2008 Specification for Welding of Stainless Steel Clad Plates[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [21] GB/T 19746—2005 金属和合金的腐蚀 盐溶液周浸试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- GB/T 19746—2005 Corrosion of Metals and Alloys—Alternate Immersion Test in Salt Solution[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).
- [22] YB/T 4376—2014 钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
- YB/T 4376—2014 Steel Bars Corrosion Test Method in Chloride Environment[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014(in Chinese).
- [23] GB/T 16545—2015 金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- GB/T 16545—2015 Corrosion of Metals and Alloys—Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens[S]. Beijing: China Standards Press, 2015(in Chinese).
- [24] 杨晓梅. 钢大气腐蚀锈层的红外、拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006(12): 2247-2250.
- Yang Xiaomei. Study on the infrared spectra and Raman spectra of steel rusty layer with atmospheric corrosion[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006(12): 2247-2250(in Chinese).
- [25] 秦明, 刘芳媛, 王筱梅, 等. 海水中碳钢表面锈层成分分析[J]. 中国水运, 2015, 15(11): 195-196.
- Qing Ming, Liu Fangyuan, Wang Xiaomei, et al. Composition analysis of rusted layers of carbon steel in seawater[J]. China Water Transport, 2015, 15(11): 195-196(in Chinese).
- [26] 李晓刚, 董超芳, 肖葵, 等. 西沙海洋大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- Li Xiaogang, Dong Chaofang, Xiao Kui, et al. Corrosion/aging Behavior and Mechanism of Typical Materials in Xisha Marine Atmospheric Environment[M]. Beijing: Science Press, 2014(in Chinese).
- [27] Ma Yuantai, Li Ying, Wang Fuhui. The atmospheric corrosion kinetics of low carbon steel in a tropical marine environment[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1796-1800.

(责任编辑: 金顺爱)