

2017-12-28

Effect of Calcium on Atmospheric Corrosion Resistance of Bridge Steel

Dong-liang LI

Gui-qin FU

Miao-yong ZHU

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; myzhu@mail.neu.edu.cn

Recommended Citation

Dong-liang LI, Gui-qin FU, Miao-yong ZHU. Effect of Calcium on Atmospheric Corrosion Resistance of Bridge Steel[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 724-731.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161020

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161020

Artical ID:1006-3471(2017)06-0724-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 724-731

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钙处理对桥梁钢耐大气腐蚀性能的影响

李东亮, 付贵勤, 朱苗勇*

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以 NaCl + NaHSO₃ 溶液为腐蚀介质, 采用干/湿周浸加速腐蚀实验、腐蚀深度分析、XRD、SEM 和电化学方法, 研究了钙(Ca)处理对桥梁钢在湿热工业-海洋大气中腐蚀行为的影响. 结果表明, Ca 处理前后, 实验钢的腐蚀深度随时间变化曲线总体符合幂函数 $W = At^n$ 分布规律, 锈层主要由非晶物质和少量晶体 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、Fe₃O₄ 组成. 微量 Ca 能促进铁素体生成、强化钢表面保护膜, 以阻止裸钢的快速腐蚀, 还能细化钢组织晶粒、抑制腐蚀产物的晶体转变, 以细化锈层颗粒、减少锈层缺陷产生, 进而改善锈层的致密性.

关键词: 钙处理; 桥梁钢; 工业-海洋大气; 湿热环境; 锈层

中图分类号: TG174.2; O646

文献标识码: A

钙(Ca)处理是一项技术成熟且应用广泛的精炼手段, 主要是通过对钢液深度脱 O、脱 S 和夹杂物改性来提高钢材的洁净度和均匀性^[1-2]. 微量 Ca 在改善钢材组织和性能方面具有重要作用^[3-8]; Ca 常在奥氏体晶界偏聚, 对晶界起钉扎作用; 能使 C 化物弥散分布, 增加针状铁素体的形核机率, 改善钢材的塑性; 能细化晶粒, 提升钢材的强度; 能显著抑制 S 在晶界的偏聚, 减少裂纹生成, 增强钢材的冲击韧性; 能使 S 化物变性并球化, 消除钢材的各向异性, 降低点蚀敏感性, 并改善切削性能; 能促进 C、Cr、Si 的晶界偏聚, 帮助改善钢材的淬透性和耐磨性; 还能有效阻止魏氏组织生成, 提高焊接热影响区的强韧性; Ca + Ti、Ca + RE 等复合加入时, 钢材的组织 and 性能会进一步改善. 但前人的研究多集中在力学性能和焊接性能方面, 对腐蚀性能的关注却较少.

近年来我国工业飞速发展, 消耗的化石燃料迅猛增加, 导致大气中 SO₂ 的含量不断升高, 钢材腐蚀因此加重^[9-10], 尤其在湿热的海滨环境中, 大量的 H₂O(g)促进了 SO₂、氯盐等腐蚀性粒子的吸附、电离和运动, 进而破坏钢表面的保护膜, 加速钢的腐蚀, 这对跨海大桥的服役安全和使用寿命构成了严重威胁. 在腐蚀过程中, 铁素体电位低, 易失电子被氧化(阳极反应), 阴极反应主要是溶解 O₂

的还原. 抵抗大气腐蚀的主要方法之一是发展耐候钢, 即通过添加微量耐蚀元素来提高钢材的腐蚀电位、改善锈层结构和性质, 进而增强钢材的耐腐蚀性能. Ca 元素优势突出且价格低廉, 应该受到关注, 作者通过室内加速腐蚀实验, 考察了微量 Ca 对桥梁钢腐蚀性能的影响.

1 实验

1.1 试样制备

实验钢经 200 kg 真空感应炉冶炼、模铸、锻造 (40 mm × 40 mm × L), 并由东北大学 RAL 450 轧机轧制成 12 mm 厚的钢板. 钢板的实测化学成分(质量分数)见表 1.

将钢板沿轧制方向切割成 30 mm × 20 mm × 5 mm、20 mm × 10 mm × 5 mm、10 mm × 10 mm × 5 mm 三种规格的试样, 分别用于腐蚀深度分析、物相检测、形貌观察和电化学测试. 试样表面用砂纸打磨至 800#, 然后用丙酮 + 超声波振动除油、蒸馏水除杂除渍、无水乙醇脱水、吹风机吹干, 干燥 24 h 后测量尺寸和质量 (分别精确到 0.02 mm 和 0.1 mg). 将处理好的电化学试样与铜导线焊接牢固, 并用环氧树脂和固化剂 (3:2 混匀) 密封, 只露出 1 cm² 的工作面, 凝固 24 h 后将工作面再次磨至 800# 并处理干净, 随即将所有试样进行同步腐蚀.

1.2 加速腐蚀实验

收稿日期: 2016-10-20, 修订日期: 2016-11-30 * 通讯作者, Tel: (86-24)83686995, E-mail: myzhu@mail.neu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 51304040) 和教育部基本科研业务费项目 (No. N150204008) 资助

表 1 实验钢化学成分
Tab. 1 Chemical compositions of experimental steels

Steel	Element/% (mass fraction)												
	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ti	Ni	Cu	O	Ca	Fe
No. 1	0.035	0.25	0.75	0.018	0.001	<0.02	0.06	0.01	0.20	0.32	0.0019	-	Bal.
No. 2	0.034	0.25	0.75	0.016	0.001	<0.02	0.06	0.01	0.20	0.32	0.0015	0.001	Bal.

在周期浸润腐蚀实验箱内模拟钢材的大气腐蚀,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_3$ 溶液模拟 Cl^- 与 SO_2 共存(CI+S)时形成的腐蚀液膜。实验每周期 80 min,包括干燥、浸渍和潮湿三个步骤:干燥 16 min,温度为 45°C ,相对湿度为 38%;浸渍 18 min,温度为 42°C 。潮湿阶段的相对湿度大于 80%,用以模拟高温湿热的大气条件。试样用玻璃绳垂直悬挂,使中心处于同一高度并均匀分布于实验箱内。分别于第 48、96、144、240 和 336 h 时取样一次,每次每种试样取 5 个平行样。

1.3 腐蚀深度分析

用刀片刮锈至露出钢基体后,再用除锈液(500 mL 质量浓度为 38%的浓盐酸 +500 mL 蒸馏水 + 20 g 六次甲基四胺)经超声波振动除锈,并用空白试样校正铁损,之后除杂除渍、脱水、吹干、称重。

用下式计算试样的腐蚀深度和腐蚀速率,对同期结果取平均值后做出动力学曲线。

$$d = 10^4 \cdot (m_0 - m_1) / (\rho S) \quad (1)$$

$$v = 3.65 \times 2.4 \cdot d/t \quad (2)$$

式中, d 为腐蚀深度(μm); m_0 、 m_1 分别为腐蚀前、后(校正)试样质量(g); ρ 为实验钢密度,取 $7.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; S 为腐蚀面积(cm^2); v 为腐蚀速率($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$); t 为腐蚀/取样时间(h)。

1.4 物相检测与形貌观察

用卡尔蔡司 Axio Imager M2m 光学显微镜(OM)观察裸钢的显微组织;用卡尔蔡司 Ultra Plus 场发射扫描电镜(SEM)观察截面锈层的形貌结构;用日本理学 D/MAX 2400 X 射线衍射仪(XRD)分析锈层/腐蚀产物的物相组成,Cu 靶、50 kV、150 mA,扫描角度为 $10 \sim 70^\circ$ 、速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5 电化学测试

使用普林斯顿 Parstat 2273 电化学工作站分析带锈试样的极化曲线和交流阻抗。实验采用三电极开放体系,工作电极为带锈试样,辅助电极为 Pt

片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。腐蚀介质与周期浸润实验所用溶液相同,测试温度为室温。测试前先将试样在溶液中浸泡 1 h,使测试体系接近稳态。

极化曲线采用动态恒电位法,扫描电位范围为自腐蚀电位 $\pm 0.3 \text{ V}$,扫描速度为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;交流阻抗的扰动电压为 10 mV ,测试频率为 $10^2 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 金相组织

图 1 为实验钢的金相显微组织照片。对比发现,作为基础钢的 No.1 主要由铁素体和少量珠光体组成。经 Ca 处理后的 No.2 中珠光体基本消失,超半数铁素体晶粒明显细化,晶粒尺寸差异凸显。

珠光体电位高于铁素体,在腐蚀过程中为阴极,周围铁素体不断溶解,会引发钢基体的不均匀腐蚀,腐蚀最深的部位常会导致钢材过早失效。Ca 能钉扎奥氏体晶界和促进 C 化物弥散分布^[4],有利于铁素体的生成和晶粒的细化。铁素体晶粒细化则晶界增多,所得腐蚀产物不断被晶界分割,其颗粒自然细小,有利于提升锈层的致密性,同时缓解钢基体的不均匀腐蚀。

2.2 腐蚀动力学

图 2 为实验钢在湿热 CI+S 中的腐蚀动力学曲线。随腐蚀时间延长,实验钢的腐蚀深度增加、

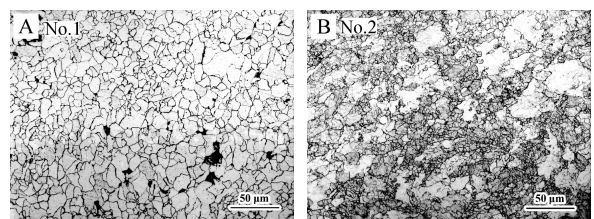


图 1 实验钢的金相显微组织照片 A. No. 1; B. No. 2

Fig. 1 Microstructures of experimental steels A. No. 1; B. No. 2

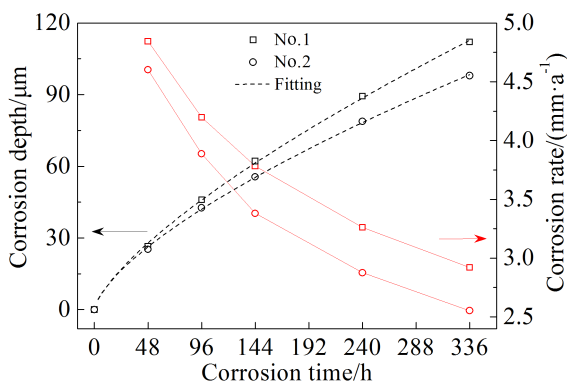


图 2 实验钢的腐蚀动力学曲线
Fig. 2 Corrosion kinetic curves of depth and rate vs. time for experimental steels

腐蚀速率降低. Ca 处理钢 No. 2 的腐蚀深度和腐蚀速率均明显低于基础钢 No. 1 的. 到腐蚀后期, 二者的腐蚀速率曲线趋近平行, 腐蚀深度差继续扩大, 说明 Ca 处理可以改善钢材的耐蚀性.

$$\text{使用幂函数 } W=At^n \tag{3}$$

对实验钢的腐蚀深度曲线进行拟合, 结果见表 2, 回归系数均大于 0.99. 其中, W 为腐蚀深度 (μm); t 为腐蚀时间 (h); A 、 n 是与环境和材料相关的常数, A 为钢材的初始单位腐蚀量, n 为钢材的腐蚀趋势. $0 < n < 1$ 时, 随 t 增加, W 缓慢增加, 即腐蚀速率降低, 说明锈层具有保护性.

根据特定环境中已有腐蚀数据拟合得到的幂函数方程, 主要用来预测钢材在该环境中的使用寿命. 室外试验表明^[9], 初期腐蚀速率较快且变化较大, 以此来预测钢材的腐蚀往往会估计过高, 而锈层稳定往往需要 3 年以上, 以那时的数据做评估更接近实际情况.

2.3 锈层 XRD 物相谱

图 3 为实验钢在湿热 Cl+S 中所得锈层的 XRD 物相谱. Ca 处理前后, 实验钢的腐蚀产物均主要由 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4

表 2 实验钢腐蚀深度曲线的拟合结果

Tab. 2 Fitting results from the corrosion depth vs. time curves of experimental steels

Steel	Corrosion depth/ μm	Regression coefficient
No. 1	$W = 1.72844t^{0.71829}$	$R^2 = 0.99894$
No. 2	$W = 1.89596t^{0.67893}$	$R^2 = 0.99922$

等晶体组成, 除此之外绝大多数为非晶物质.

基础钢 No.1 的腐蚀产物中各晶体物相的峰强在 144 h 时还较低, 240 h 时大幅上升, 336 h 时继续升高, 但增幅减小. Ca 处理钢 No.2 的各晶体物相的峰强明显低于 No.1 钢的, 整个腐蚀周期内, 除 γ -FeOOH 峰值在 336 h 时有升高外, 其它各峰均只有小幅波动. 当锈层结构非常相近时, 分别用同期等量混匀的锈层粉末在同台 XRD 仪器上检测, 所得 XRD 图谱中, 同角度物相峰的峰值越高, 说明该物相的结晶数量越多^[11]. 很明显, Ca 抑制了腐蚀产物的结晶.

前人研究^[12-13]认为, β -FeOOH 是 Cl^- 的载体, 其稳定性很差, 是加剧钢材腐蚀的主要原因; 在相变过程中, β -FeOOH 会向 γ -FeOOH 转变, 而 γ -FeOOH 又会向 α -FeOOH 转变, 其稳定性依次升高, 有利于提高锈层的稳定性; Fe_3O_4 则被认为是 γ -FeOOH 的还原产物, 一定程度上会帮助改善锈层致密性. 锈层保护性还与裂纹等缺陷密切相关. 在整个腐蚀期间, Ca 抑制了腐蚀产物的转变, 使各晶体物相的比例基本保持稳定, 从而减少物相转

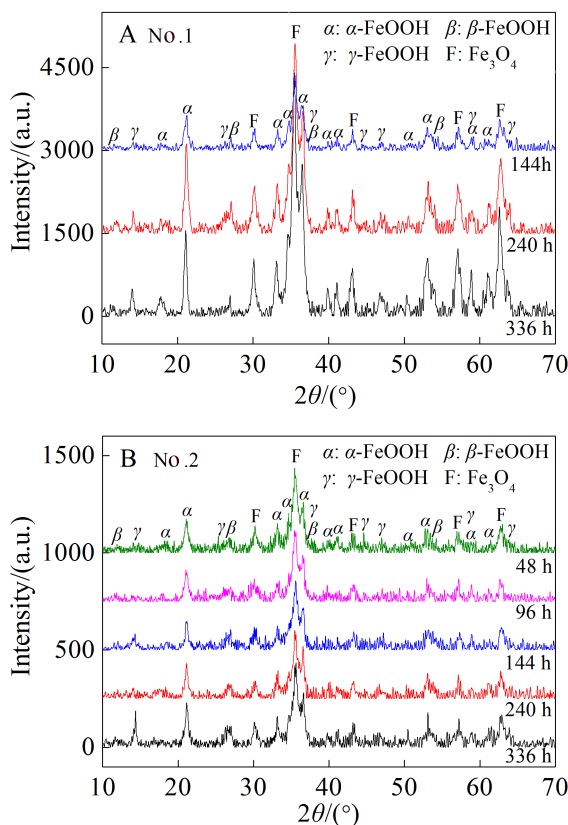


图 3 实验钢腐蚀锈层的 XRD 物相谱
Fig. 3 XRD spectra of rust layers on experimental steels

变过程中所产生的内应力,降低了裂纹等缺陷发生的机率,减少了其对锈层的破坏。

2.4 锈层截面形貌

图4为实验钢截面锈层的微观形貌。144 h时,基础钢 No.1 的锈层致密性总体较好,但也存在一些裂纹和疏松等缺陷,主要集中在内锈层,势必会降低内锈层的致密性。Ca 处理钢 No. 2 的锈层纹理清晰,致密性明显较高,其内锈层中存在一条较大的裂纹,其它的裂纹和疏松均比 No.1 锈层中的细小,而且基本平行于钢基体,对锈层的威胁较小。336 h 时,基础钢 No.1 的锈层致密性明显改善,纹理清晰且平行于钢基体,但出现了垂直于钢基体的贯通裂纹,对内锈层构成严重威胁,很可能会加剧钢基体的局部腐蚀。Ca 处理钢 No. 2 的内锈层致密性进一步提高,虽然也有垂直裂纹,但只存在于外锈层中,锈层整体保护性改善。

随锈层厚度增加,钢基体与外界环境的关系逐渐减弱,其腐蚀过程受内部滞留腐蚀液的影响增大^[9]。锈层致密性较好时,外界腐蚀液主要通过扩散作用进入锈层,对钢基体和锈层结构的威胁较小。当有裂纹产生时,腐蚀液会通过裂纹快速进入并滞留,对局部锈层和钢基体的威胁增大。裂纹数量越多、尺寸越大,带来的威胁也越大,以垂直于钢基体的贯通裂纹最为危险。

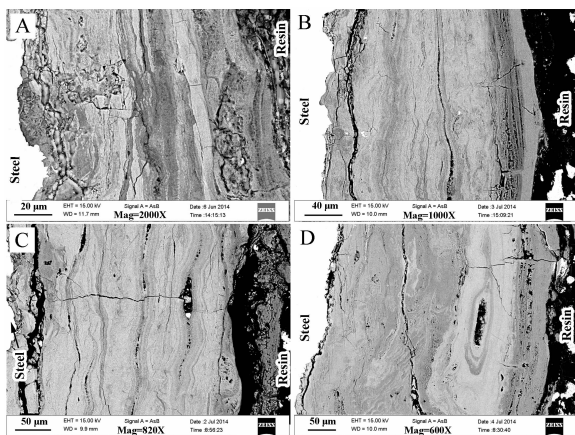


图4 实验钢的截面锈层微观形貌

A. No.1-144 h; B. No.2-144 h; C. No.1-336 h; D. No.2-336 h

Fig. 4 Micro-morphologies of sectional rust layers on experimental steels

A. No.1-144 h; B. No.2-144 h; C. No.1-336 h; D. No.2-336 h

2.5 极化曲线

图5为实验钢腐蚀不同时间的极化曲线和电位电流拟合结果。随腐蚀时间延长,实验钢总体上呈现出腐蚀电位升高、腐蚀电流减小的趋势,说明锈层的保护性能在增强。与 No.1 钢相比, No. 2 裸钢的阳极斜率略小、阴极斜率略大(均指绝对值),腐蚀电流明显较小、腐蚀电位高 0.0028 V。这可能是钢中 CaO 复合物^[2,5-6]遇水生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碱性膜^[8]的同时,钢表面变粗糙,与溶解 O_2 的接触面积增大,其初始腐蚀相应加速,阳极斜率减小。钢表面附近溶解 O_2 很快被消耗殆尽,电子产生短暂的浓度极化,阴极斜率增大。随 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碱性膜形成,钢的快速腐蚀被抑制,腐蚀电流减小。

腐蚀 48 h 时,两种钢的阳极斜率明显增大、阴极斜率明显减小,腐蚀电位升高、腐蚀电流看似大幅增大实则快速减小。此时 No. 2 钢的阳极斜率、阴极斜率和腐蚀电流均大于 No. 1 钢的,但腐蚀电位略低。腐蚀初始,钢全面参与腐蚀,腐蚀速率迅速上升^[14-15],电流会出现极大值,之后腐蚀产物大量生成,并逐渐吸附在钢表面而形成锈层,钢的快速腐蚀被抑制,腐蚀电流减小,腐蚀电位和阳极斜率随之增大。此时锈层的致密性较差,溶解 O_2 仍能与钢基体直接反应,锈层的还原也开始增强,故阴极斜率减小。而 No. 2 钢基体还受碱性膜的保护,钢基体的溶解受到较强抑制,故阳极斜率较高。碱性保护膜的形成和破坏过程会推迟钢基体的全面腐蚀, No. 2 钢的锈层生成速度较慢,溶解 O_2 的还原较 No. 1 稍快,相互之间存在一定的时差,故其腐蚀电流和阴极斜率较大,而电位略低。

48 h 以后,两种钢的锈层逐渐增厚,保护性增强,因此腐蚀电位上升,腐蚀电流减小,阳极和阴极斜率总体趋于稳定。与 No.1 钢相比, No.2 钢的阳极斜率较大、阴极斜率较小,腐蚀电位较高、腐蚀电流较小。说明其锈层致密性较好,保护性能较强。同时其内部腐蚀产物的结晶一直受 Ca 的抑制,反应产生的内应力较小,锈层缺陷也较少。随锈层增厚, No. 2 钢与 No. 1 钢的腐蚀电位差有所增大。

2.6 交流阻抗

图6、图7分别为裸钢试样和带锈试样的电化学阻抗图谱(EIS)及相应的等效电路。其中, R_s 、 R_t 、 R_{ct} 分别表示(工作电极-参比电极之间)溶液电阻、锈层电阻和(工作电极表面)电荷转移电阻,常相

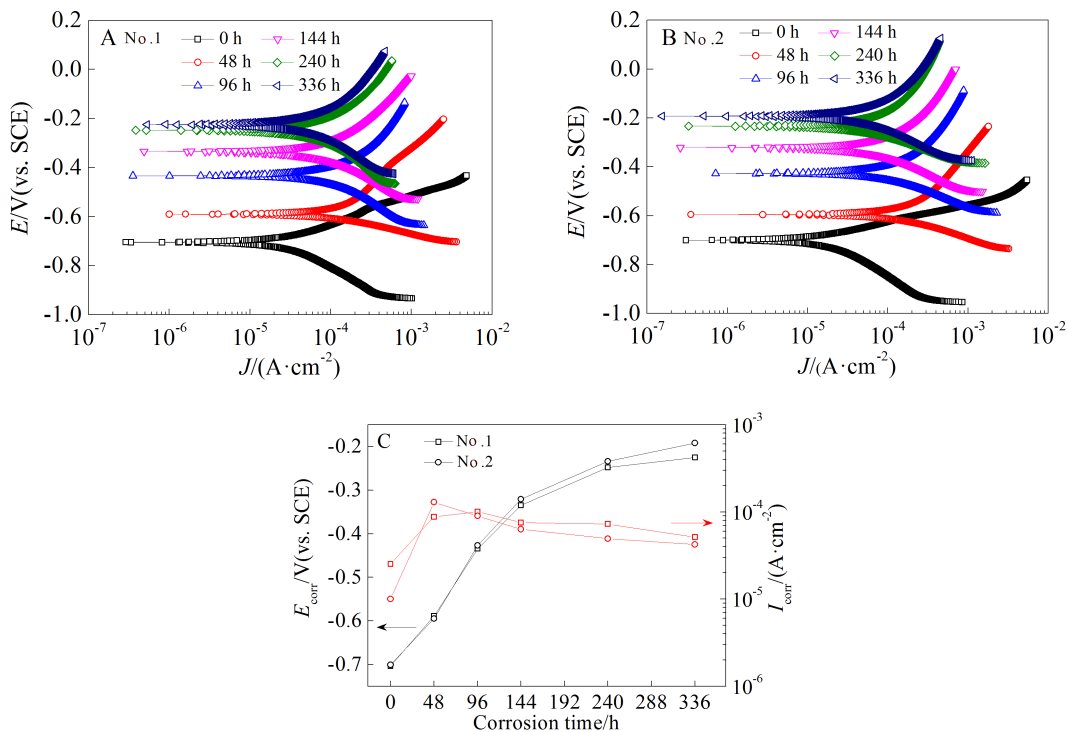
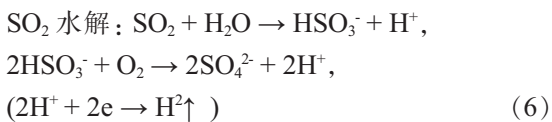
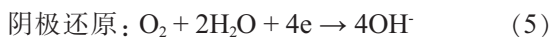
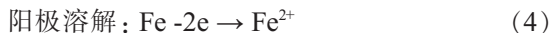


图 5 实验钢腐蚀不同时间的极化曲线和拟合结果
Fig. 5 Polarization curves and fitting results of experimental steels corroded for different time

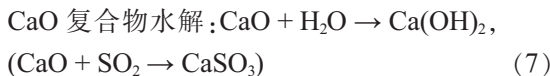
位角元件 Q_s, Q_r, Q_{dl} 分别代表溶液相移电容、锈层电容和双电层电容, Z_w 为 Warburg 扩散阻抗.

由图 6 可知, No.1 裸钢的频率-相位角图中只有一个中频峰(10 Hz), 是钢表面以溶解 O_2 还原为主的阴极还原相位峰(SO_2 浓度使腐蚀液膜的 pH 值小于 4 时, 可能有 H^+ 的还原^[14]), 说明此时只有一个时间常数, 用等效电路 $R(QR)$ 拟合的效果较好. 实测值与拟合值之间的偏差反映了裸钢表面粗糙度偏离理想值的程度. 随腐蚀时间延长, 溶解 O_2 的还原峰会向低频端移动, 并伴随峰值的下降, 即溶解 O_2 的还原被抑制^[15]. 频率-阻抗模值图中, 高频段 (> 100 Hz) 锈层电阻的模值为 0, 低频段 (< 0.3 Hz) 电荷转移电阻的模值很大.



与 No.1 钢相比, No. 2 钢的中频峰峰值较低、宽度较大且频率较低, 低频电荷转移电阻的模值较大且频率较低, 说明 No. 2 钢表面的 $Ca(OH)_2$ 碱性膜抑制了以溶解 O_2 扩散还原为主的阴极还原过

程.



由图 7 可知, No.1 带锈钢的频率-相位角图中有两个峰和一个谷, 分别为低频电荷转移峰、高频溶液相移峰和以溶解 O_2 扩散还原为主的阴极还原谷. 说明此时有两个反应常数且存在 Warburg 效应, 用等效电路 $R(C(R(Q(RW))))$ ^[14] 拟合的效果较

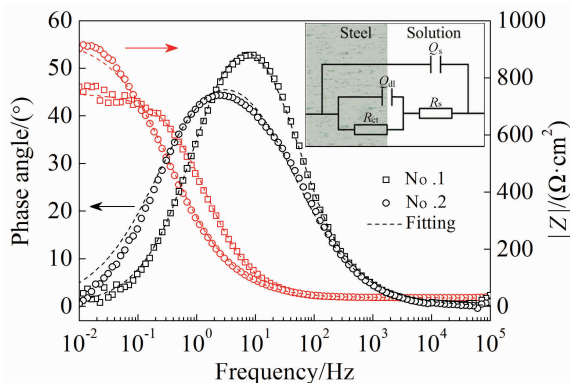


图 6 裸实验钢的交流阻抗图谱和等效电路
Fig. 6 EIS diagrams and equivalent circuit of experimental steels corroded for 0 h

好. 随腐蚀时间延长, 低频段电荷转移峰存在小幅波动, 高频段溶液相移峰峰值逐渐升高, 而低频段电荷转移电阻和高频段锈层电阻的模值均增大. 说明锈层的保护性在增强, 锈层结构还在发生变化. 低频电荷转移峰和高频溶液相移峰分别反映内、外锈层的状态和性质. 当内锈层中有裂纹、疏松等缺陷时, 会成为腐蚀粒子入侵的快速通道和滞留场所, 钢/锈界面分布不均匀的腐蚀粒子与钢基体的反应会引发低频电荷转移峰的波动. 高频溶液相移峰升高说明参比电极与锈层间溶液的相移增多, 即外锈层变疏松使更多的腐蚀产物进入溶液.

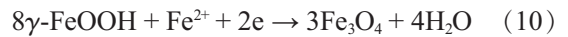
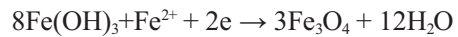
锈层形成:



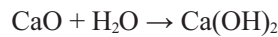
锈层转变:



锈层还原:



CaO 复合物转变:



腐蚀 48 h 时, NO.1 带锈钢的低频电荷转移峰峰值较高、频率较低, 说明初期快速腐蚀形成的锈层抑制了溶解 O_2 的还原, 锈层自身还原迅速增强. 48 h 之后, 低频电荷转移峰的频率升高后趋于稳定, 而峰值却明显降低且有小幅波动, 可能其内锈

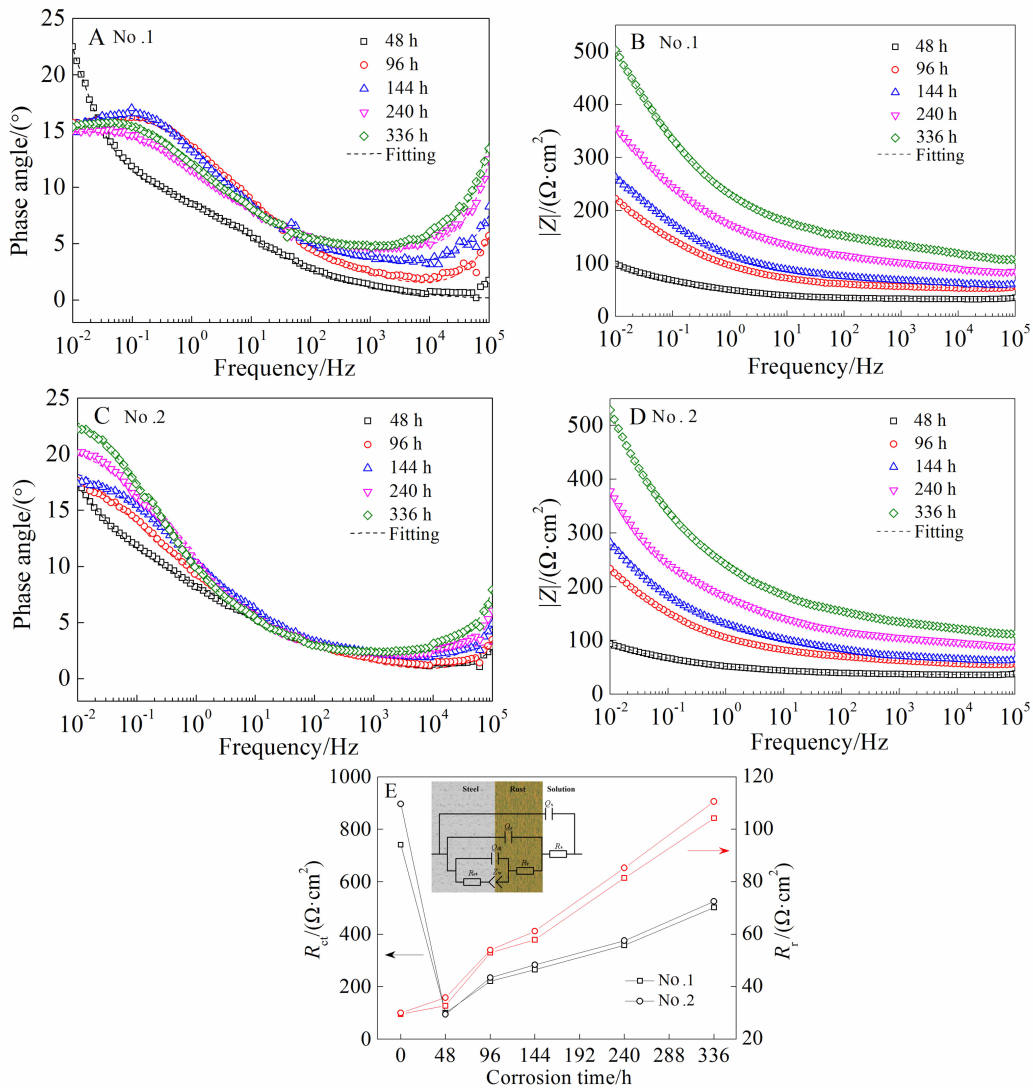


图 7 带锈实验钢的交流阻抗图谱、等效电路和阻抗拟合值

Fig. 7 EIS diagrams, equivalent circuit and fitting results of experimental steels corroded for different time

层中长期存在裂纹、疏松等缺陷,溶解 O_2 的还原在阴极还原中仍占较大比例。

与 No.1 带锈钢相比, No. 2 钢腐蚀 48 h 时的低频电荷转移峰值和电阻均较小, 应该是碱性保护膜的形成和破坏过程推迟了钢基体的全面腐蚀, 导致此时的锈层致密性较差。48 h 之后, 其低频电荷转移电阻和高频锈层电阻均高于 No.1 钢, 高频溶液相移峰频率较高、峰值较低且波动很小, 低频电荷转移峰频率较低、峰值较高且 240 h 后有较大幅度升高, 说明其外锈层致密性和内锈层的保护性较好。但在腐蚀中后期, 内应力在冲破致密外锈层束缚后引发裂纹生成, 使溶解 O_2 的还原有所增加, γ -FeOOH 生成量稍有增多, 而锈层还原也快速增强, 新生内锈层的致密性随之改善。

3 结 论

1) Ca 处理前后, 钢的腐蚀深度随时间变化曲线总体符合幂函数分布规律, 腐蚀产物主要由非晶物质和少量 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 等晶体组成。

2) 微量 Ca 能促进铁素体生成, 有利于缓解钢的初期不均匀腐蚀; 能强化钢表面保护膜性质, 增强裸钢的自防护性能; 能细化钢组织晶粒, 进而细化锈层颗粒; 能抑制腐蚀产物的晶体转变, 减少裂纹、疏松等缺陷生成, 进而提高锈层的致密性。

参考文献(References):

- [1] Xu Z B (许中波). Influence of inclusion content and morphology on mechanical properties of steel[J]. Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报), 1994, 4: 18-23.
- [2] Wu Y Q(吴亦泉), Yang J(杨健), Zhu K(祝凯), et al. Effect of Ca content on inclusion evolution in shipbuilding structure steel[J]. Bao-Steel Technology(宝钢技术), 2014, (4): 1-5.
- [3] Lu F(陆丰), Cao F Y(曹凤豫), Li C J(李承基), et al. Alloying behavior of Ca in 58CrV steel[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1992, 28(6): 7-12.
- [4] Gao D C(高德春), Li C J(李承基), Cao F Y(曹凤豫). Effect of Ca on microstructures and impact toughness of 42MnCr steel[J]. Transactions of Metal Heat Treatment(金属热处理学报), 1993, 14(3): 9-14.
- [5] Li D J(李大经), Pan J W(潘健武). Ca-treatment of seawater-resistant low alloy steels and its effects on properties of steels[J]. Journal of Anhui University of Technology(马鞍山钢铁学院学报), 1984, 2: 24-33.
- [6] Hu Y L(胡裕龙), Sun W(孙巍), Kong X D(孔小东), et al. Effect of calcium-treatment on resistance against pitting corrosion of AH36 hull structural steel[J]. Materials Science & Technology(材料科学与工艺), 2015, 23(4): 121-128.
- [7] Kim K Y, Chung Y H, Hwang Y H, et al. Effects of calcium modification on the electrochemical and corrosion properties of weathering steel[J]. Corrosion, 2002, 58(6): 479-489.
- [8] Luo X B(罗小兵), Chai F(柴锋), Su H(苏航), et al. Corrosion resistant ship hull in wet-dry environments contained H_2S [J]. Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报), 2013, 25(8): 51-57.
- [9] Liang C F(梁彩凤), Hou W T(侯文泰). Atmospheric corrosivity for steels[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1998, 18(1): 1-6.
- [10] Cui L(崔雷), Yang S W(杨善武), Wang S T(王树涛), et al. Corrosion behavior and corrosion products of a low carbon bainite steel in three kinds of typical environments[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报), 2009, 31(3): 306-311.
- [11] Dong J(董杰), Dong J H(董俊华), Han E H(韩恩厚), et al. Corrosion behavior of rusted mild steel under means of wet/dry alternate conditions[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2006, 18(6): 414-417.
- [12] Oh S J, Cook D C, Townsend H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments[J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1687-1702.
- [13] Suzuki I, Masuko N, Hisamatsu Y. Electrochemical properties of iron rust[J]. Corrosion Science, 1979, 19(8): 521-535.
- [14] Chen W J(陈文娟), Hao L(郝龙), Dong J H(董俊华), et al. Effect of SO_2 on corrosion evolution of Q235B steel in simulated coastal-industrial atmosphere[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 2014, 50(7): 802-810.
- [15] Dong J H(董俊华), Ke W(柯伟). The accelerated test of simulated atmospheric corrosion and the rust evolution of low carbon steel[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2009, 15(2): 170-178.

Effect of Calcium on Atmospheric Corrosion Resistance of Bridge Steel

LI Dong-liang, FU Gui-qin, ZHU Miao-yong*

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: The corrosion behavior of bridge steel in simulated hot and humid industrial-marine atmosphere was investigated by corrosion depth analysis, XRD, SEM, electrochemical methods and a wet/dry alternate immersion corrosion test using $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl + $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHSO₃ solutions. The corrosion depth (W) of experimental steels before and after calcium treatment versus time (t) curves showed a good agreement with the power function of $W = At^n$. The corrosion products were mainly composed of amorphous phase and a small amount of crystals including α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH and Fe₃O₄. Trace calcium could promote the formation of ferrite and strengthen the protective film on steel surface to prevent the rapid corrosion of bare steel. It could also refine the grain of steel structure and inhibit the crystal transformation of corrosion products, accordingly, refine the particles of corrosion products and reduce the defects in rust layer, and finally, improve the density of rust layer.

Key words: Ca treatment; bridge steel; industry-marine atmosphere; hot and humid environment; rust layer