



团体标准

T/CSTM 00046.17-2018/T/CSCP 0035.17-2017

全国团体标准信息平台

低合金结构钢腐蚀试验 第 17 部分：腐蚀产物分析方法导则

Corrosion test of low alloy structure steels --
Part 17: Guide for corrosion products analysis methods



2018-10-16 发布

2019-01-01 实施

中关村材料试验技术联盟 发布

前 言

T/CSTM 00046/T/CSCP 0035 《低合金结构钢腐蚀试验》分为如下 19 个部分：

- 第 1 部分： 总则
- 第 2 部分： 模拟气氛腐蚀试验
- 第 3 部分： 模拟海洋环境腐蚀试验
- 第 4 部分： 模拟土壤环境腐蚀试验
- 第 5 部分： 盐雾环境腐蚀试验
- 第 6 部分： 模拟干湿交替环境腐蚀试验
- 第 7 部分： 模拟微生物腐蚀试验
- 第 8 部分： 均匀腐蚀全浸试验方法
- 第 9 部分： 点腐蚀试验方法
- 第 10 部分： 缝隙腐蚀试验方法
- 第 11 部分： 晶间腐蚀试验方法
- 第 12 部分： 电偶腐蚀试验方法
- 第 13 部分： 应力腐蚀试验方法
- 第 14 部分： 疲劳腐蚀试验方法
- 第 15 部分： 腐蚀电化学试验方法
- 第 16 部分： 微区腐蚀电化学试验方法导则
- 第 17 部分： 腐蚀产物分析方法导则
- 第 18 部分： 腐蚀产物清除方法
- 第 19 部分： 腐蚀微观形貌观察分析方法

本部分为第 17 部分，是对 T/CSCP.0035.17-2017《低合金结构钢实验室腐蚀试验 第 17 部分：低合金结构钢腐蚀产物分析方法》标准进行共同修订后，联合发布的标准。

本部分按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容有可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由中国材料与试验团体标准委员会（CSTM）和中国腐蚀与防护学会（CSCP）共同提出。

本部分由中国材料与试验团体标准委员会综合标准领域委员会（CSTM/FC 99）归口。

低合金结构钢腐蚀试验 第 17 部分：腐蚀产物分析方法导则

1 范围

本部分规定了低合金结构钢腐蚀产物分析方法的术语与定义、试验设备、试验方法和试验报告。

本部分适用于分析表征低合金结构钢在自然环境和工业环境或其他腐蚀环境中形成的腐蚀产物；适用于制造过程中的质量控制及制备工艺改进，适用于评定服役环境中耐蚀性能的。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义

GB/T 17359 微束分析 能谱法定量分析

GB/T 19500 射线光电子能谱分析方法通则

YB/T 5320 金属材料定量相分析 X 射线衍射 K 值法

JY/T 002 激光拉曼光谱分析方法通则

JY/T 010 分析型扫描电子显微镜方法通则

3 术语与定义

GB/T 10123 界定的术语和定义适用于本文件。

4 试验设备

以下装置用于腐蚀产物的完整性分析，根据实际需要，选取其中一种或多种分析及表征手段。

4.1 数码相机

用于拍摄腐蚀产物宏观形貌，像素不低于1600万。

4.2 光学显微镜

用于拍摄腐蚀产物的光学形貌，根据使用需求，选用普通光学显微镜、偏光显微镜、体视显微镜、共聚焦显微镜等。

4.3 电子显微镜

用于表征腐蚀产物的微观形貌，根据对腐蚀产物形貌观察及放大倍数的需求，选取扫描电子显微镜、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜等。

4.4 能谱分析仪

用于腐蚀产物的组成元素分析。工作模式有点扫描、线扫描、面扫描等，通常使用电子显微镜自带的能谱分析仪对腐蚀产物进行分析。

4.5 电子探针 X 射线衍射分析仪

用于腐蚀产物的物相及晶体结构的定性及定量分析。

4.6 X 射线光电电子分析仪

用于腐蚀产物表面元素价态及组成成分分析，同样适用于低合金钢在钝化体系中表面膜的表征。

4.7 激光拉曼光谱分析仪

用于腐蚀产物中官能基团的结构信息。适用于低合金结构钢表面腐蚀产物组成成分的快速、精准分析。

4.8 二次离子质谱分析仪

用于腐蚀产物表面组成成分分析，适用于含 H 腐蚀产物的分析。

5 试验方法

5.1 一般要求

5.1.1 低合金结构钢腐蚀产物的分析，分为宏观形貌分析、微观形貌分析、锈层元素分析以及锈层成分分析等内容，低合金结构钢的腐蚀产物一般分为内外两层，对锈层的分析需要对内外层同时分析。

5.1.2 不同的分析手段对试样尺寸有不同的要求，机械切割试样时需保护锈层，避免锈层脱落，同时要避免其他物质的污染或产生化学反应，从而影响腐蚀产物分析，进而影响机理分析。

5.2 宏观形貌分析

5.2.1 宏观形貌一般指通过肉眼、数码相机或低倍显微镜观察到的形貌，通常放大倍数 40×以下。

5.2.2 腐蚀产物颜色分析，锈层颜色在一定程度上反映了锈层组成，常见的锈层颜色有黑色、红棕色、黑褐色、淡褐色、橙黄色、紫色、暗绿色等颜色，通常可根据表 1 中腐蚀产物（锈层）颜色初步评估锈层成分及晶系。

表 1 腐蚀产物性质

分子式	矿物名称	颜色	晶系
Fe_3O_4	磁铁矿	黑色四面体	尖晶石
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	赤铁矿	红棕色	三方石
$\alpha\text{-FeOOH}$	针铁矿	黑褐色针状	正方晶
$\beta\text{-FeOOH}$	正方针铁矿	淡褐色针状	斜方晶
$\gamma\text{-FeOOH}$	纤铁矿	橙黄色针状	斜方晶
FeOCl	氯化铁矿	紫色片状	正方晶
GR*(1)	绿锈 1	暗绿	菱形

5.2.3 腐蚀产物致密度分析，可用毛刷轻轻刷带锈试样，根据刷下难以程度判断锈层致密度。毛刷难以刷下，可认为锈层相对致密；毛刷容易就刷下来，可认为锈层较为疏松。

5.2.4 腐蚀产物覆盖率分析，使用数码相机拍摄清晰的正反面照片，并使用图片分析工具分析锈层所占百分比。

5.2.5 腐蚀产物状态分析，根据肉眼观察腐蚀产物为点状、絮状、簇状或成片状形态。

5.2.6 腐蚀产物位置分析，对于特殊构件的腐蚀形貌，如产生点腐蚀、应力腐蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀等，在拍摄腐蚀形貌时根据腐蚀产物相对位置加以分析。

5.3 微观形貌分析

5.3.1 微观形貌通过高倍光学显微镜、电子显微镜等手段获取，通常放大倍数在 40X 以上。

5.3.2 腐蚀产物表面微观形貌，可利用光学显微镜、共聚焦显微镜、体视显微镜、扫描电镜、透射电镜等观察腐蚀产物形貌。利用共聚焦显微镜或体视显微镜可以获取锈层 3D 形貌；利用扫描电镜观察锈层形貌时，对试样表面锈层导电性有一定的要求，通常需要表面喷碳或喷金之后再置于扫描电镜下观察，样品表面不得有悬浮颗粒，试样尺寸应不大于载物台尺寸 80mm×80mm×20mm。

5.3.3 腐蚀产物截面微观形貌分析，腐蚀产物截面微观观察时，需要将带锈试样切割成合适的大小，通常试样尺寸应小于 80mm×80mm×20mm。用环氧树脂或者冷镶粉将截面封装，将试样表面粗糙度打磨至 $Ra \leq 0.2$ （抛光样）后置于电镜下观察；使用水磨时注意调整水流大小，以免腐蚀产物被冲刷掉。选取厚度均匀的位置拍摄，并测量锈层厚度。

5.3.4 扫描电镜分析方法参照 JY/T 010 执行。

5.4 成分分析

5.4.1 锈层的成分分析包括表面元素分布分析、元素价态分析、物质组成分析等。

5.4.2 低合金钢腐蚀产物元素组成通常为 Fe、O、C、Cr、Ni、Mo、S、Cl、P 等元素；

5.4.3 Fe 元素价态主要有 +2、+3 价；组成成分随环境的不同有所差异，通常有磁铁矿 Fe_3O_4 、赤铁矿 $\alpha-Fe_2O_3$ 、针铁矿 $\alpha-FeOOH$ 、正方针铁矿 $\beta-FeOOH$ 、纤铁矿 $\gamma-FeOOH$ 、氯化铁矿 $FeOCl$ 、绿锈 GR*(1) 等。

5.4.4 成分分析方法有能谱分析（EDS）、电子探针（EPMA）、X 射线衍射分析（XRD）、X 射线光电子能谱分析（XPS）、拉曼光谱分析（Raman spectra）、二次离子质谱分析（SIMS）等。

5.4.5 能谱分析（EDS）

能谱分析按 GB/T 17359 执行，将带锈样品切割成尺寸小于 80mm×80mm×20mm 的块状，将样品进行表面镀金后，放入扫描电子显微镜样品室中，使用合适的加速电压对测试位置进行放大观察，并用 X 射线能谱分析仪对样品进行元素定性和半定量分析。加速电压一般选用 5kV~25kV，探测深度取决于施加的加速电压和样品特性，一般为 0.5 μ m~5 μ m。分析时可针对特定位置使用点扫描、线扫描、面扫描等扫描方法。

5.4.6 电子探针（EPMA）

电子探针是利用细焦电子束，在样品表层微区内激发元素的特征 X 射线，根据特征 X 射线的波长和强度，进行微区化学成分的定性和定量分析，定量分析方法按 GB/T 17359 执行。可用于腐蚀产物表面或截面的微区成分分析，平面分辨率可达 1 μ m，探测深度一般在 10 μ m 以内。分析时可针对特定区域使用点扫描、线扫描、面扫描等模式。具有操作简便、测量准确度高、不损坏样品等优点。常用的加速电压为 10~30kV，样品尺寸要小于样品台大小，样品表面洁净无污染，且要有良好的导电性，对于导电性不好的样品，表面须进行喷碳或喷金处理。

5.4.7 X 射线衍射分析（XRD）

X 射线衍射分析 (XRD) 是定量分析方法按 YB/T 5320 执行。该方法主要利用 X 射线在晶体中的衍射现象来获得衍射后 X 射线信号特征, 经过处理得到衍射图谱, 用于腐蚀产物物相组成的定性和定量分析。对于腐蚀产物 XRD 分析, 可使用块状带锈试样以及粉末状腐蚀产物试样, 样品在测试过程中应不发生相变、不潮解、化学性质稳定。检测深度与所用靶材、入射角和样品本身有关, 对于一般样品, 采用 Cu 靶材的穿透深度为十几微米。块状带锈试样面积不小于 10mm×10mm, 粉末状样品要求研磨至 320 目粒度, 粒径约为 40μm, 样品要求不少于 3g; 对于定量分析, 一般要求粒度小于 10μm。

5.4.8 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

5.4.4.1 XPS 主要应用是测定电子的结合能来鉴定样品表面的化学性质及组成的分析, 其特点在于光电子来自表面 10nm 以内, 仅反映表面的化学信息, 具有分析区域小、分析深度浅和不破坏样品的特点。

5.4.4.2 检测深度小于 10nm, 适用于分析表面只有少量、薄层腐蚀产物或低合金钢在钝化体系中形成的薄层产物膜。样品长、宽应小于 10mm, 高度应小于 2mm。在制备过程中, 必须考虑处理过程可能对表面成分和状态的影响。取样时避免手和取样工具接触到测试位置, 取下样品后使用真空包装或其他能隔离外界环境的包装, 避免外来污染影响分析结果。

5.4.4.3 对于粉体样品有两种常用的制样方法: 一种是用双面胶带直接把粉体固定在样品台上; 另一种是把粉体样品压成薄片, 然后再固定在样品台上。腐蚀产物测试时可喷薄金 (不大于 1nm)。

5.4.4.4 XPS 定量分析需对相应元素的窄扫谱进行分峰拟合, 峰位置需结合 NIST 数据库或文献中电子结合能位置来确定。对腐蚀产物的定量分析执行 GB/T 19500。

5.4.9 拉曼光谱分析 (Raman spectra)

拉曼光谱分析是一种基于拉曼散射效应而用于分子结构研究的分析方法, 可对腐蚀产物进行快速、简单、无损的定性定量分析, 主要用来测试腐蚀产物表面 2μm~3μm 深度的产物成分。拉曼光谱定量分析方法执行 JY/T 002。对腐蚀产物分析时一般采用近红外光谱 785nm 或 532nm 波段进行分析。探测深度与采用的激光波长有关, 一般为 3μm 以内。拉曼光谱可结合表面层析技术共同使用, 也可以对锈层截面进行表征。

5.4.10 二次离子质谱分析 (SIMS)

二次离子质谱技术通过高能的一次离子轰击样品表面, 使样品表面的原子激发出带电的二次离子, 通过质谱仪分析离子的荷质比而对样品表面的化学成分进行分析的一种表面化学分析技术。其优点是具有极高的化学成分灵敏度 (检测极限可达 ppm 级) 和空间分辨率 (小于 50nm), 周期表上所有元素 (包括氢) 均可检测, 探测深度一般小于 3nm, 可进行面分析和深度剖面分析, 适用于极薄腐蚀产物膜的表面成分分析。缺点是离子产率受基质影响, 且属于破坏性分析技术。样品最大尺寸为 10mm×10mm×5mm。取样的时候避免手和取样工具接触到需要测试的位置, 取下样品后使用真空包装或其他能隔离外界环境的包装, 避免外来污染影响分析结果。

6 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- (a) 参照标准;
- (b) 所用的腐蚀产物分析方法;
- (c) 采用能谱分析法需写明: 所使用的扫描电镜仪器类型及型号, 能谱点、线、面扫描位置, 原子百分比等;
- (d) 采用 X 射线衍射分析法时需写明: X 射线衍射仪型号、靶材类型、工作电压及工作电流等;

- (e) 采用 X 射线光电子能谱分析法需写明：X 射线光电子能谱仪型号、靶材类型、工作电压、功率、溅射离子类型等；
- (f) 采用拉曼光谱分析法需写明：所使用的仪器型号、半导体激光类型、激光波长等；
- (g) 采用二次离子质谱分析法需写明：所使用的仪器型号、离子源类型、离子束密度、电流密度、溅射离子类型等。

全国团体标准信息平台

CSTM标准公布使用

全国团体标准信息平台

附录 A
(资料性附录)

本部分主要起草单位：北京科技大学。

本部分参加起草单位：南京钢铁股份有限公司、鞍山钢铁集团有限公司、首钢集团有限公司、宝武钢铁集团有限公司、钢铁研究总院、中国科学院金属研究所、国标（北京）检验认证有限公司、武汉材料保护研究所、钢研纳克检测技术股份有限公司等单位起草。

本部分主要起草人：李晓刚、赵柏杰、王长顺、杨建炜、韩冰、刘智勇、程学群、黄运华、陈林恒、王炜、陈义庆、张波、董俊华、张三平、马通达、吴军、范益、张达威、王蓬、董超芳、杜翠薇、王洋、赵晋斌、吴俊升、肖葵、马宏驰、刘超、马菱薇、高瑾、卢琳、汪崧、杨小佳、樊志罡、于栋。

CSTM标准公布使用
全国团体标准信息平台

参 考 文 献

- [1] ASTM E1078 表面分析中试样制备和安装程序的标准指南
- [2] ASTM E1504 次级离子质谱(SIMS)测定中质谱数据报告的标准规范
- [3] ASTM E1829 先于表面分析的样品处置标准指南

全国团体标准信息平台

CSTM标准公布使用

全国团体标准信息平台