

低合金钢中夹杂物对点蚀的影响

王建民¹, 张燕², 王艳芳¹, 陈学群³

(1. 海军后勤技术装备研究所, 北京 100072; 2. 海军工程质量监督站, 北京 100161;
3. 海军工程大学, 武汉 430033)

摘要: 选择了两种化学成分相似的低合金钢, 借助电子探针对其夹杂物做了分析鉴定, 通过极化试验、模拟闭塞腐蚀电池试验和显微分析探讨了低合金钢内夹杂物在点蚀过程中的作用。结果表明, 低合金钢内夹杂物是最主要的点蚀诱发源, 含硫化物的复相夹杂诱发点蚀的能力高于其它夹杂, 在点蚀扩展过程中, 夹杂物优先溶解脱落形成腐蚀坑, 对点蚀扩展有明显促进作用; 经钙处理和炉外精炼工艺的低合金钢中夹杂物数量少、体积小, 其点蚀点位较高, 点蚀扩展速率较低。

关键词: 低合金钢; 夹杂物; 点蚀

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)01-0013-04

Effect of Inclusions in Low Alloy-steels on Pitting

WANG Jian-min¹, ZHANG Yan², WANG Yan-fang¹, CHEN Xue-qun³

(1. Navy Logistics Technology Equipment Institute, Beijing 100072, China;
2. Navy Engineering Quality Supervision Station, Beijing 100161, China;
3. Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: Two low alloy steels with similar chemical compositions were selected as objects of research. Inclusions in them were analyzed by electronic probe micro-analyzer. The effects of inclusions in low alloy-steels were discussed by polarization tests and simulated occluded corrosion cell combined with microanalysis. The results showed that the inclusions in low alloy-steels are the main pitting initiation and the sulfide inclusions are easier to cause pitting corrosion than other inclusions; inclusions also accelerates pitting corrosion propagation and forms deep pit after dissolving; pitting potential of the alloy-steel by calcium treated and refined secondarily was nobler than that of the steel without because of the less and smaller inclusions; at the same time, pitting propagating rate of the steel treated by calcium and refined secondarily was also less than that of the steel without treatment.

Key words: low alloy-steels; inclusions; pitting

点蚀是碳钢、低合金钢中最为常见的一类局部腐蚀形式, 其危害性也最大。许多文献都指出夹杂物(尤其是硫化物)是碳钢最主要的点蚀诱发源, 对点蚀的扩展也有促进作用^[1-5]。然而低合金钢中夹

收稿日期: 2012-08-19

作者简介: 王建民(1979—), 男, 山东邹平人, 工程师, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。

杂物对点蚀过程作用的报道却很少见,尤其是近年来海洋工程中对合金钢的需求量越来越大,点蚀引起的失效问题也愈来愈严重,因此研究低合金钢中夹杂物对点蚀过程的影响对改进冶金工艺、提高低合金钢的耐蚀性方面具有理论指导意义。

1 试验材料与试验方法

选用了两种低合金钢,编号分别为A和B,两种试验用钢化学成分相似,其中A钢冶炼时经过钙处理和炉外精炼,两种钢的化学成分见表1。两种钢的组织均为铁素体+珠光体,其中B钢的带状组织明显。

采用极化试验测定两种钢点蚀电位并比较其差异和点蚀发生位置。试样取自钢板纵截面,试验面用水砂纸磨至1500#,并机械抛光,非试验面用环氧树脂涂封,试验溶液参数为 $w(\text{NaCl})=3\%$, $\text{pH}=7$ 。极化试验前采用J.X.A-8800R型电子探针对钢中的主要夹杂物形态和成分进行分析确定,极化试验后,用电子探针观察两类钢腐蚀形态。

模拟闭塞腐蚀电池试验采用如图1所示的试验装置进行。试样表面处理同极化试验,试验时间为22 h。闭塞区溶液采用 $\text{pH}=4$ 的 $w(\text{NaCl})=3\%$ 溶液,阴极室溶液采用 $\text{pH}=8.2$ 的人造海水溶液,模拟阴极点位控制在600 mV,试验完成后采用光学显微镜观察试样表面腐蚀形态。

表1 试验用钢的化学成分及其质量分数

Table 1 Chemical composition of the test steel

钢号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Cu
A	0.084	0.5	1.02	0.013	0.007	0.84	0.52	0.13	0.03		0.28
B	0.10	0.62	1.02	0.017	0.011	0.67	0.71				

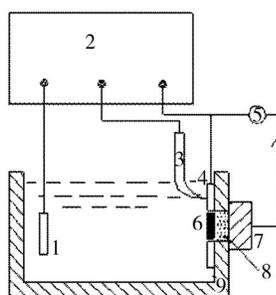
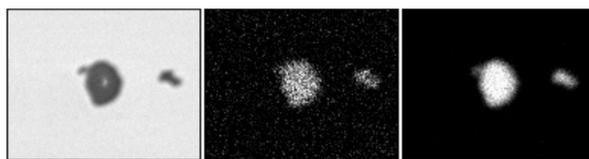


图1 模拟闭塞腐蚀电池装置
1.Pt片辅助电极;2.恒电位仪;3.参比电极(SCE);4.模拟阴极(Pt);5.零阻电流计;6.滤纸;7.试样;8.闭塞区溶液;9.有机玻璃容器

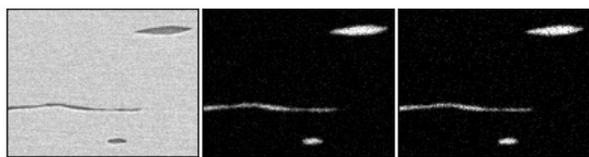
图1 模拟闭塞腐蚀电池装置

Fig. 1 Simulated occluded corrosion cell device

钢中夹杂物较少,尺寸也较小,多为颗粒状氧化物夹杂,含有少量条状硫化物夹杂;B钢中的夹杂物较多、尺寸较大,多为长条状硫化物夹杂。两种钢内夹杂物形态如图2所示。



a A钢中颗粒状氧化铝夹杂



b B钢中长条状硫化锰夹杂

图2 钢中夹杂物形态

Fig. 2 Inclusions in the steel

2 试验结果与分析

2.1 夹杂物分析

通过电子探针对两种钢的夹杂物鉴定表明,A

2.2 极化试验结果与分析

两种钢在不同pH值下的极化曲线如图3所示,

以 E_{i100} 作为钢的点蚀电位。从图3中可看出,在相同pH值下各钢的点蚀电位有明显区别,A钢的点蚀电位明显高于B钢。

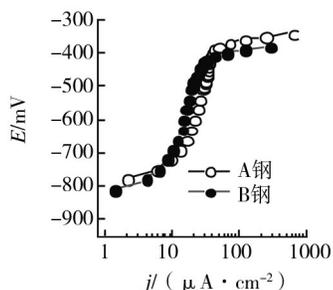


图3 试验用钢的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of the steels

极化试验后对样品表面进行了金相显微观察及电子探针分析,由此比较分析了不同类型夹杂物诱发点蚀性能的差异;探讨了不同形态、不同类型的夹杂物对低合金钢点蚀诱发敏感性的影响。

分析表明,夹杂物是钢中最主要的点蚀诱发源,腐蚀溶解首先在钢基体毗邻夹杂物的界面处产生。如图4所示,在某些夹杂物的周围有明显的腐蚀痕迹,从图4b中可看到某些夹杂物周边产生的腐蚀。另外,同一钢中不同夹杂物对点蚀诱发的特征也有不同,图4a中单一的氧化物夹杂未诱发点蚀;图4b中含有硫化锰的氧化物夹杂和单独的硫化锰夹杂发生明显腐蚀;图4c、图4d中也有类似规律,可以看到B钢中单独的硫化锰和硫化锰、氧化物组成的复相夹杂均发生点蚀。由此得知,含有硫化物的复相夹杂和硫化锰夹杂比单一氧化物夹杂更易诱发点蚀。

钢中夹杂物对钢的点蚀诱发有重要影响,是影响钢耐蚀性能的主要因素之一。在点蚀诱发过程中,夹杂物的类型对点蚀诱发敏感性的影响较大。根据试验观察,同一钢中,含硫化物的复相夹杂比其它夹杂更易诱发点蚀;硫化物夹杂比氧化物夹杂更易诱发点蚀。

夹杂物的形态及数量对点蚀诱发敏感性也有影响。A钢与B钢合金元素含量相差不大,A钢在冶炼时经过钙处理和炉外精炼,夹杂物数量和形态有所改善^[6],夹杂物数量显著减少,且基本上消除了条、片状夹杂物,多为粒状氧化物夹杂;B钢中的夹杂物主要为长条状的硫化物夹杂及少量的氧化物夹

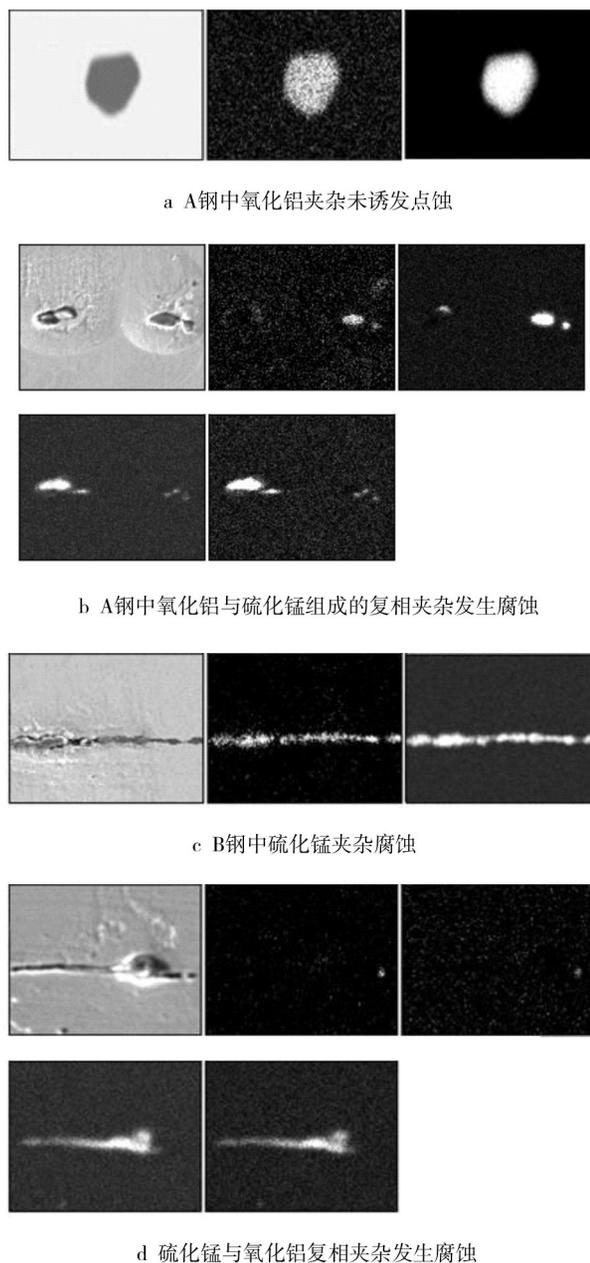


图4 钢中夹杂物诱发点蚀的形态

Fig. 4 Pitting forms induced by inclusions in the steel

杂。长条状的硫化物夹杂具有较高的腐蚀活性,比颗粒状的氧化物夹杂更易诱发点蚀。夹杂物数量越多,诱发点蚀的几率越大,对阳极电流的贡献越大,由此确定的点蚀电位 E_{i100} 就可能较负。

2.3 模拟闭塞腐蚀电池试验结果分析

阳极溶解电流密度-时间曲线如图5所示,在点蚀扩展的前期阶段,有一个明显的电流峰值,其中B

钢的峰值电流密度接近 $840 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。电流密度达峰值以后,电流开始缓慢下降,最终趋于稳定。电流的这种波动现象与钢中夹杂物的溶解有关,Wraglen G 等^[7]指出碳钢中的夹杂物对点蚀的扩展有不利影响,夹杂物的溶解加速了点蚀的扩展。腐蚀溶解总是优先在夹杂物处形成,且零散分布的球状夹杂物对点蚀扩展的影响要小于群集分布的长条状硫化物夹杂对它的影响。在点蚀扩展的初期阶段,钢表面的钝化膜及裸露的夹杂物优先溶解,腐蚀电流很快增加,并产生 S^{2-} 和 HS^- , 促进局部腐蚀的发生、发展。B 钢中的长条状硫化物夹杂对点蚀扩展的贡献要大于 A 钢中零散分布的球状夹杂,因此 B 钢会出现明显的峰值电流,而 A 钢中细小的球状夹杂物对腐蚀电流的贡献较小,电流相对稳定。另一方面,随着表面露头夹杂物的溶解完毕,深层的夹杂物尚未露出,A 钢腐蚀电流回落较 B 钢快,腐蚀进入稳定发展阶段,此时钢的腐蚀速率明显降低。

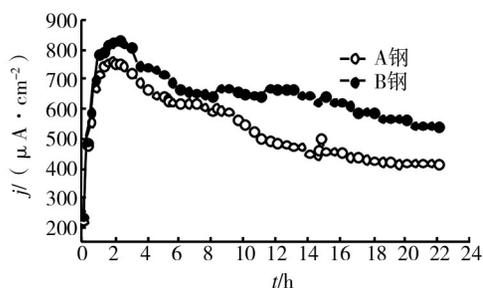
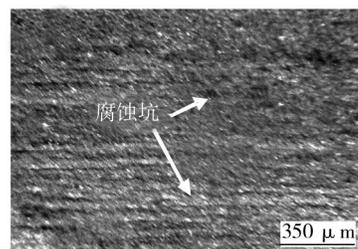


图5 阳极溶解电流密度-时间曲线

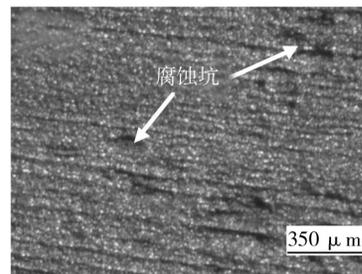
Fig. 5 Curves of anodic current density vs. time

夹杂物对模拟局部闭塞腐蚀电池后闭塞区的腐蚀形貌也有影响。点蚀优先在钢中的夹杂物处萌生并发展,在点蚀的扩展过程中,腐蚀会沿着钢中的夹杂物快速扩展,夹杂物对点蚀的扩展有促进作用。如图6所示,B 钢表面腐蚀坑明显,且腐蚀较深,这主要由于 B 钢中的氧化物夹杂较少,尺寸较大的硫化物夹杂较多,故形成较多、较明显的条状二次蚀孔;A 钢中的夹杂物主要为细小的氧化物夹杂,多数为球状,因此表面的腐蚀坑很小且较浅。

因此,对于低合金钢,若经过炉外精练等处理,则可减少夹杂物数量,改变夹杂物形态与体积,材料抗点蚀能力将会有所提高。



a A 钢表面形态



b B 钢表面形态

图6 模拟闭塞阳极试验后试样表面的腐蚀形貌

Fig. 6 Corrosion micrograph of the steel after simulated occluded corrosion test

3 结论

1) 化学成分相似的低合金钢,经钙处理和炉外精炼的钢中夹杂物数量较少,体积较小,钢的点蚀点位较高,阳极溶解电流密度较小。

2) 低合金钢中夹杂物对其点蚀过程有重要作用,夹杂物是低合金钢中最主要的点蚀诱发源,点蚀优先在钢基体毗邻夹杂物的地方发生。

3) 同一钢中不同夹杂物诱发电蚀的能力有所不同,含有硫化物的复相夹杂更易发生腐蚀。

4) 夹杂物对点蚀扩展有明显的促进作用,随着点蚀的进行,夹杂物溶解、脱落形成明显的腐蚀坑。

参考文献:

- [1] 陈学群,常万顺,陈德斌. 碳钢中夹杂物诱发电蚀的规律和特性研究[J]. 海军工程大学学报,2004,16(6):30—36.
- [2] EKLUND G. On the Initiation of Corrosion on Carbon Steels [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1976, 1(6): 331—336.
- [3] WRAGLEN G. Active Sulfide and the Pitting Corrosion of Carbon Steels[C]// International Conference on Localized

(下转第 37 页)

表1 A3钢镀Cd试样的EIS谱图拟合结果

Table 1 The fitted EIS parameters of Cd electroplated A3 steel samples

等效电路元件	近海户外暴露			海洋平台户外暴露		
	3个月	6个月	12个月	3个月	6个月	12个月
R_1/Ω	6023	4534	1992	2592	4578	—
R_2/Ω	1997	2747	2.05×10^4	2513	3643	3.62×10^4
C_{dl}/F	1.87×10^{-6}	6.56×10^{-7}	2.98×10^{-6}	1.65×10^{-6}	5.52×10^{-7}	4.95×10^{-7}
R_p/Ω	1.52×10^4	2.71×10^4	1058	1.33×10^4	3.33×10^4	6129
$W/(S \cdot s^{0.5})$	—	—	5.58×10^{-4}	—	—	1.96×10^{-4}
拟合误差	3.50×10^{-4}	5.61×10^{-5}	8.27×10^{-4}	1.17×10^{-3}	4.97×10^{-4}	1.74×10^{-3}

户外暴露的情况,但这并不代表镀Cd试样在海洋平台户外环境下更耐腐蚀,这与暴露初期含Cr钝化膜被快速侵蚀,加速了腐蚀产物积累有直接关系。海洋平台户外的高湿度、高盐分大气对镀Cd试样的影响主要体现在对含Cr钝化膜的穿透性上,相对于近海户外大气环境,加速了钝化膜破损,但对镀Cd层腐蚀产物防护性能的影响并不明显。随着腐蚀产物的积累,腐蚀速率逐渐得到控制。

3 结论

利用自然暴露试验,并通过微观形貌观察和电化学交流阻抗谱分析研究了电镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀行为。着重通过对电化学等效电路模型的解析,分析了腐蚀界面细微结构在海洋大气环境中的变化规律和机理。研究表明,海洋大气环境中,镀Cd层的腐蚀主要包括含Cr钝化膜的局部破损和镀Cd层基体腐蚀两个方面。镀Cd层腐蚀产物膜具有抑制腐蚀扩展的作用,随着腐蚀产物在表面的不断积累,液相传质过程成为电极反应的控制步骤。相对于近海户外环境,海洋平台户外环境的高湿度、高盐分大气对含Cr钝化膜的穿透性更强,使得

相同暴露时间的试样腐蚀更加严重。

参考文献:

- [1] 柳木桐,刘建华,钟平. 超高强度钢耐腐蚀性能研究进展[J]. 科技导报,2010,28(9):112—115.
- [2] REDDY K Gangadhara, JHA Abhay K, DIWAKAR V. Failure of Cadmium Plated Maraging Steel Tension Bolt[J]. Engineering Failure Analysis, 2001, 8(3):263—269.
- [3] 戴善生,华祖安,许东诚. 低温铁合金电镀工艺研究与应用[J]. 表面技术,2005,34(5):73—75.
- [4] 刘艳,冯立明,张建刚. 电镀锌层低温高耐蚀性三价铬彩色钝化工艺研究[J]. 表面技术,2012,41(3):80—83.
- [5] 牟献良,田月娥,汪学华. 碳钢和低合金钢模拟加速试验与大气腐蚀试验的相关性[J]. 环境技术,2001,19(4):14—17.
- [6] 李家柱,马颐军. 锌镀层与镉镀层抗大气腐蚀性能的比较[J]. 材料工程,1998(5):28—30.
- [7] 朱立群,李敏伟,刘慧丛,等. 高强度钢表面镀锌、镉层加速腐蚀试验研究[J]. 航空学报,2006,27(2):341—346.
- [8] 李家柱,马颐军. 镉镀层的大气腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术,1999,11(6):356—358.
- [9] HB/Z 5068—92,电镀锌、镉工艺[S].

(上接第16页)

- Corrosion, Williamsburg, USA. 1971:462—476.(余不详)
- [4] SZKLARSKA Smialowaka Z. The Effect of Inclusions on the Susceptibility of Steels to Pitting, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement[J]. Werkstoffe and Korrosion, 1981,32(4):478—485.

- [5] 曹国良,李国明,常万顺,等. pH值和溶解氧对低碳钢点蚀发展的影响[J]. 装备环境工程,2009,16(6):9—12.
- [6] 冯远超,曾建华. 改善低合金钢浇铸性能的研究[J]. 炼钢,2010,26(4):46—49.
- [7] WRAGLEN G. Pitting and Sulfide Inclusions in Steel[J]. Corrosion Science, 1974, 14(5):331—349.