

环境及其效应

海洋大气环境中含稀土耐候钢暴露1年的耐蚀性能研究

陶鹏^{1,2}, 孙金全², 董彩常¹, 杨海洋¹, 张波¹

(1.钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071; 2.山东科技大学, 山东 青岛 266000)

摘要: 目的 研究普通耐候钢和含稀土耐候钢(Cu-P-RE钢)的耐蚀性能。方法 通过腐蚀速率测试、电子探针、金相制作等技术手段探讨稀土对耐候钢耐蚀性能的影响。结果 在耐候钢中加入稀土后,含稀土耐候钢比普通耐候钢的锈层更加连续致密、裂纹孔洞数量减少。结论 含稀土锈层对腐蚀介质的物理阻挡作用相应改善,可有效抑制腐蚀介质对钢基体的进一步腐蚀,对基体的保护能力增强。稀土元素的存在有利于降低耐候钢在青岛海洋大气环境下的腐蚀速率,改善耐候钢的耐大气腐蚀性能。

关键词: 耐候钢; 稀土; 耐蚀性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.05.005

中图分类号: TJ07; TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)05-0021-04

Corrosion Resistance of Weathering Steel of RE Exposed in Marine Atmospheric Environment for One Year

TAO Peng^{1,2}, SUN Jin-quan², DONG Cai-chang¹, YANG Hai-yang¹, ZHANG Bo¹

(1.Qingdao Research institute for Marine Corrosion, Qingdao, 266071, China;

2.Shandong University of Science and Technology, Qingdao, 266000, China)

ABSTRACT: Objective To research corrosion resistance of ordinary weathering steel and rare earth weathering steel (Cu-P-RE steel). **Methods** By the test of corrosion rate, the electronic probe and metallurgical technology, the effect of RE on characteristics of corrosion resistance was discussed. **Results** After RE was added to the weathering steel, the rust layer became more continuous and denser, and the number of crack and holes decreased. **Conclusion** The physical barrier effect of rust layer including RE on corrosive medium is relatively perfect, which could restrain the corrosion of corrosive medium to steel matrix and enhance the protective ability of matrix. The existence of RE elements is helpful to reduce the corrosion rate of weathering steel in the marine atmospheric environment of Qingdao and improve the atmospheric corrosion resistance of weathering steel.

KEY WORDS: weathering steel; rare earth; corrosion resistance

金属腐蚀对国民经济和社会发展造成的危害非常严重,不仅会引起巨大的经济损失,破坏设备引发事故,还会造成环境污染等一系列问题。由于大部分的金属材料,如铁道车辆用钢、集装箱板、建筑塔架等构件都是在空气环境条件下服役使用的。据统计,

由大气腐蚀引起的材料损失在腐蚀总量中所占的比重高达1/2以上^[1]。因此,研究抗大气腐蚀能力强的耐候钢有重要的意义^[2]。耐候钢的研制主要通过Cu, P, Cr, Ni, Mo, Al, 稀土元素等的加入,使得钢铁材料在大气腐蚀过程中改变锈层的物理化学特性来

收稿日期: 2016-12-27; 修订日期: 2017-02-02

作者简介: 陶鹏(1990—),男,山东青岛人,主要研究方向为金属的腐蚀与防护。

通讯作者: 孙金全(1976—),男,山东青岛人,博士,副教授,主要研究方向为纳米材料的合成与表征等。

抑制腐蚀过程。

我国有着丰富的稀土储量,因此近年来大力研究和开发稀土钢^[3-5],因为稀土元素在钢中发挥重要作用。研究表明^[6-10],稀土元素加入钢中后,有利于净化钢液,细化枝晶,增大枝晶生长阻力,抑制晶状柱的生长,改变夹杂物的性质、形态和分布,降低腐蚀源点,从而提高钢的各项性能。

文中以普通耐候钢(Cu-P-Cr-Ni)和稀土耐候钢(Cu-P-Cr-Ni-RE)为研究对象,通过开展海洋大气暴露试验对比分析两者的耐蚀性能,并研究探讨海洋大气环境下稀土对耐候钢腐蚀性能的影响规律。

1 试验

试验材料通过真空感应炉进行冶炼,共三种,化学成分见表1。其中, Si, Mn 按下限控制, S 控制在 0.002%~0.003%, Cu, P 控制在中限, 全氧控制在 30~50 mg/L。

表1 试验材料的化学成分

编号	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	O	RE
1#	0.08	0.45	0.21	0.0045	0.100	0.07	0.11	0.31	0.0019	—
2#	0.095	0.44	0.21	0.0045	0.102	0.06	0.11	0.31	0.0024	0.012
3#	0.09	0.45	0.18	0.004	0.100	0.06	0.11	0.31	0.0034	0.0089

2 结果和讨论

2.1 腐蚀速率分析

通过腐蚀失重法获得的腐蚀速率数据见表2。

表2 试验材料大气暴露1年的腐蚀速率

编号	原始质量/g	试验后质量/g	质量损失/g	腐蚀率/(mm·a ⁻¹)
1#	276.77	259.98	16.79	0.055
2#	263.95	248.10	15.85	0.052
3#	258.43	242.09	16.34	0.053

腐蚀速率数据显示,三种材料腐蚀速率相差较小,腐蚀区间为 0.052~0.055 mm/a,加入稀土元素的 2#和 3#耐候钢的腐蚀速率均略低于未加入稀土元素的 1#耐候钢。表明加入稀土元素后,耐候钢的耐蚀性能略有提升。

2.2 锈层截面形貌分析

稀土元素含量不同的 1#, 2#, 3#试验试样在青岛地区经过 1 年大气暴晒后,不断与大气环境下的水、氧发生交互作用,并在试样表面覆盖生成不同的锈层。三种试验钢通过电子探针扫描得到的锈层截面形貌照片如图 1 所示。

依照 GB/T 14165—2008 进行试样挂片,试验前采用除油剂+蒸馏水洗净试样,然后迅速用无水乙醇浸泡脱水并烘干。试样室外露天暴晒于青岛海洋大气环境中,用绝缘夹固定在大气暴晒架上,上表面朝南与水平方向成 45°角放置,试验周期为 1 年,试样尺寸为 200 mm×100 mm,厚度为 1~2 mm,通过失重法测试腐蚀速率。

为防止锈层污染,对于大气暴晒挂片实验所获得的带锈试样,采取手工锯条切割的方式从样片上截取 20 mm×10 mm 的带锈样块。在室温条件下,使用环氧树脂和固化剂真空冷镶锈层横截面试样,再用砂纸逐级手工打磨,然后抛光,直到观察表面上没有划痕为止。制备好的试样首先在 XJF-02 型金相显微镜下进行观察,得到较低放大倍数的锈层形貌并进行分析。然后,通过 JXA-8230 型电子探针观察带锈试样的截面锈层形貌和分层状况,比较各试样锈层厚度及致密程度的差异,并通过能谱仪线扫描分析锈层截面的元素分布情况。

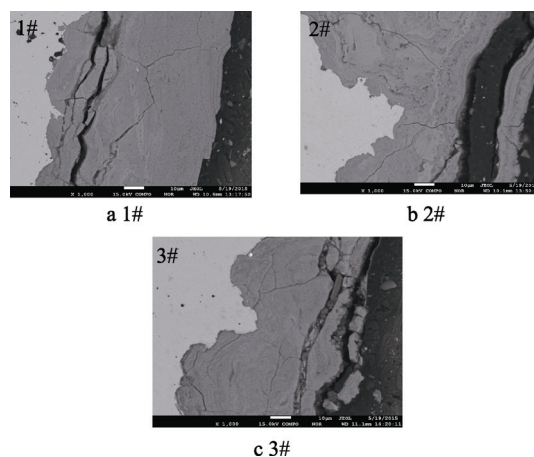


图1 青岛大气暴晒1年试验钢的锈层截面形貌

1 年试验结果表明,试样表面生成的锈层还未出现分层现象,只有外锈层。稀土含量不同的试样,其锈层特征区别非常明显。未加稀土元素的 1#耐候钢锈层连续性很差,致密性不高,锈层疏松多孔,且存在贯穿性裂纹,锈层呈脆性,容易开裂。同时,裂纹孔洞的存在使腐蚀介质很容易向钢表面扩散,进而腐蚀钢基体,降低了锈层对基体的保护能力。另外,裂纹孔洞的存在还降低了锈层与基体的结合力,使得钢表面产生的腐蚀产物容易脱落,削弱了锈层对腐蚀介质的物理抵挡作用。稀土含量(质量分数为 0.012%)最高的 2#耐候钢锈层连续性和致密性最好,未发现

大量纵横交错的裂纹孔洞，且锈层与基体的结合力较高，腐蚀产物不容易发生脱落开裂，锈层对腐蚀介质的物理阻挡作用较好，可有效抑制腐蚀介质对钢基体的腐蚀，提高了锈层对基体的保护能力。稀土含量为 0.0089%（质量分数）的 3# 耐候钢锈层连续性、致密程度、裂纹孔洞数量介于 1# 与 2# 之间。其锈层具有一定的阻挡外界腐蚀介质渗入的能力，在一定程度上减弱了基体的腐蚀速度。从以上分析结果可以看出，含稀土耐候钢比普通耐候钢的锈层更加连续致密，阻碍腐蚀介质的作用更强，对基体的保护能力更好，意味着稀土元素的存在有利于降低耐候钢在青岛海洋大气环境下的腐蚀速率，改善耐候钢的耐大气腐蚀性能。

2.3 锈层截面元素线扫描分析

用 EPMA 能谱仪对大气暴晒试验得到的带锈试样的锈层横截面进行了线扫描和合金元素的分析，检测结果如图 2—4 所示。

结果表明，2# 和 3# 试样锈层有明显的分层现象，

且内锈层比外锈层厚。分析发现，在内外锈层中都富集着 Cu，Si 元素，其中内锈层中富集量更大。1# 试样锈层分层现象不明显，锈层中出现少量弱的 Cu，Si 富集峰。有研究表明^[11]，加入稀土元素的内锈层，加强了锈层中 Cu，Si 元素的富集。

相关试验^[12]发现，腐蚀的耐候钢锈层中有 Cr 的富集。由于 Cr 在基体和氧化层中的溶度积不同，耐候钢基体的腐蚀过程中，原先固溶在 Fe 内的 Cr 在锈层中进行二次分配，并可能取代 Fe 原子的位置形成无限固溶体，并且易于在锈层裂纹和孔洞处析出，以降低表面能，促进合金元素在锈层中的富集。在晶界附近的基体处产生富集，提高基体的电化学电位，从而提高基体的耐大气腐蚀性能。

有文献报道^[13—15]，通过离子探针分析经过大气暴晒 6 年的含稀土耐候钢腐蚀产物时，也发现了稀土在锈层中的富集现象。

总之，稀土元素的加入有利于形成致密的内锈层，促进耐蚀合金元素的富集。

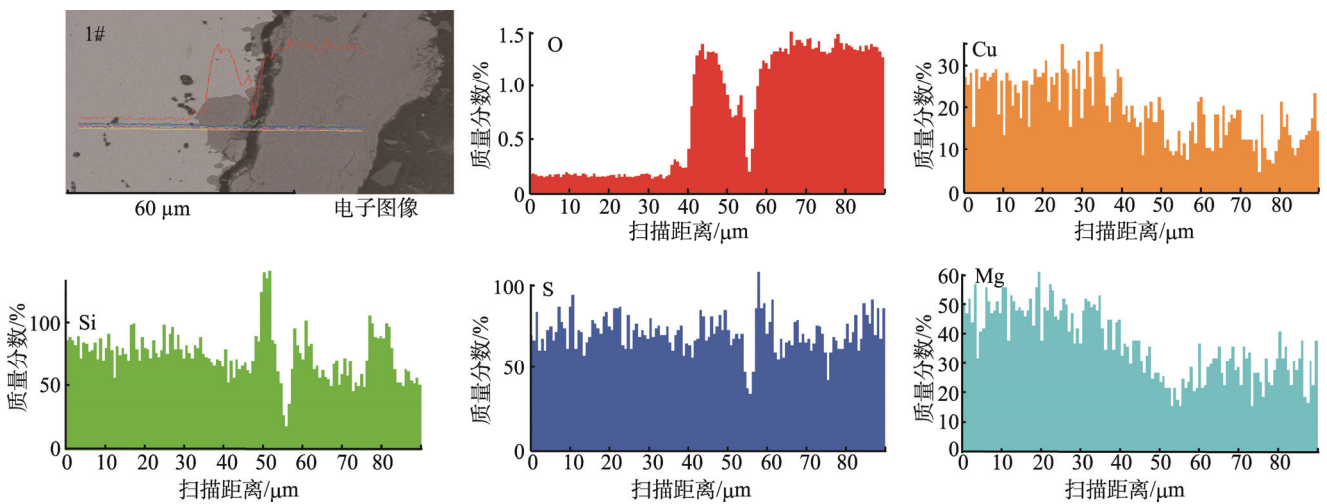


图 2 1# 试样的元素线扫描结果

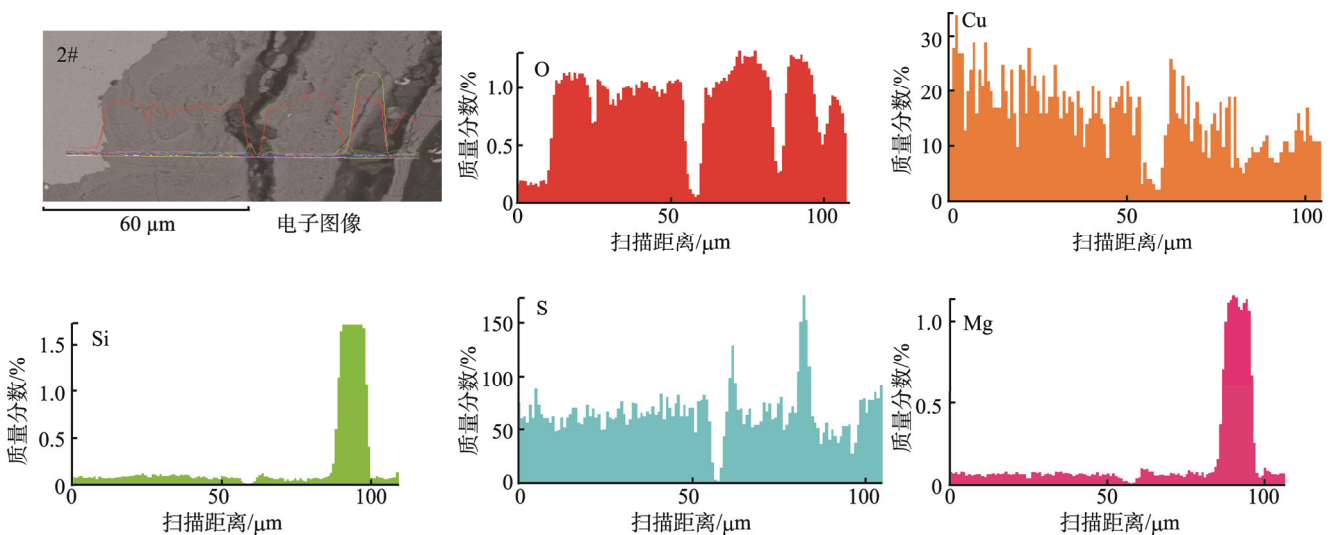


图 3 2# 试样的元素线扫描结果

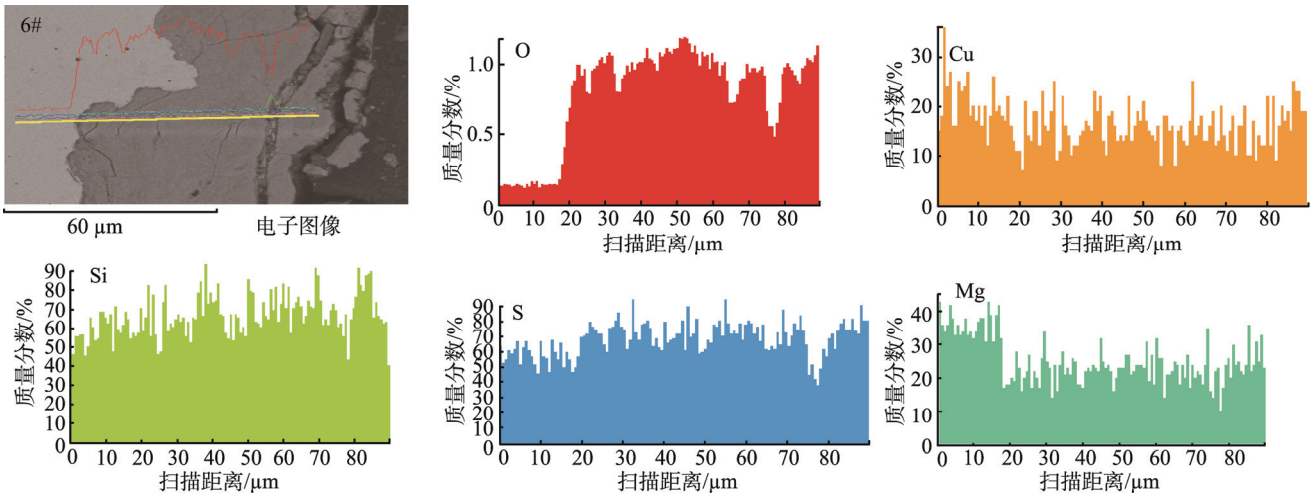


图4 3#试样的元素线扫描结果

3 结论

对经过海洋大气暴晒1年后腐蚀速率的测试,利用电子探针获得了锈层的截面形貌,对锈层进行了线扫描和合金元素分析。可得出以下结论。

1)加入稀土元素的2#和3#耐候钢的腐蚀速率均略低于未加入稀土元素的1#耐候钢,表明加入稀土元素后,耐候钢的耐蚀性能略有提升。

2)在耐候钢中加入稀土元素后,锈层会更加连续致密,其裂纹孔洞的数量明显减少,与基体的结合力提高,腐蚀产物不容易发生脱落开裂。

3)含稀土锈层对腐蚀介质的物理阻挡作用相应改善,可有效抑制腐蚀介质对钢基体的进一步腐蚀,提高了锈层对基体的保护能力。

参考文献

[1] 文石斧. 80年代世界连铸的发展[J]. 国外连铸技术与设备, 1990(1): 1—10.

[2] 刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平, 等. 耐大气腐蚀钢的研究概况[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 86—89.

[3] 李春龙. 稀土在钢中的应用及需注意的一些问题[J]. 稀土, 2001, 22(4): 1—6.

[4] GUO F, LIN Q. Study on Interaction between Lanthanum

and Phosphor in Purity Steel[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(1): 409—412.

[5] 王龙妹, 杜挺, 卢先利. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土, 2001, 22(4): 37—40.

[6] 张兴华, 骆晨, 刘明, 等. AF1410高强度钢大气腐蚀实验研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 19—22.

[7] 穆志韬, 孔光明, 李旭东. 预腐蚀 LY12CZ 铝合金的疲劳寿命预测模型[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 16—20.

[8] WEI R P. Corrosion and Corrosion Fatigue of Airframe Materials[R]. 2000.

[9] 刘明, 唐智慧, 蔡健平. 30CrMnSiA 高强度钢在北京地区的大气腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(4): 17—21.

[10] GB/T 14165—2008, 金属和合金大气腐蚀试验现场试验的一般要求[S].

[11] 林勤, 陈邦文. 稀土改善 09CuPTiRE 耐候钢耐蚀性的作用机理[J]. 稀土, 2003, 24(5): 26—28.

[12] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[13] 岳丽杰. Cu-P-RE 耐候钢中稀土行为作用及机理的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.

[14] 岳丽杰, 王龙妹, 徐成海. 含 Cu 耐候钢中稀土对耐蚀性的影响研究[J]. 稀土, 2009, 30(4): 59—64.

[15] 张全成, 吴建生, 郑文龙. 耐候钢表面稳定锈层形成机理的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(3): 143—146.