

稀土对耐候钢耐蚀性能的影响研究

Influence of Rare Earth on Corrosion Resistance

Performance of Weathering Steel

岳丽杰¹, 王龙妹², 陈蕴博³

(1 山东科技大学 材料科学与工程学院,

山东 青岛 266510; 2 北京钢铁研究总院 冶金工艺所,

北京 100081; 3 中国机械科学研究院 材料工程研究所, 北京 100083)

YUE Lirjie¹, WANG Long-mei², CHEN Yurbo³

(1 School of Material Science and Engineering, Shandong University

of Science and Technology, Qingdao 266510, Shandong, China; 2 Institute of

Metallurgy Technics, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 3 Institute of

Material Engineering, China Academy of Machinery Science and Technology, Beijing 100083, China)

摘要: 通过 X 射线衍射分析、电子探针和扫描电镜等手段对 10PCuRE 和 10PCu 耐候钢的表面锈层性能进行了研究, 得到了 10PCuRE 钢致密锈层的种类、形成过程以及保护机理。通过对加稀土与未加稀土的耐候钢锈层的对比研究, 可知稀土耐候钢的锈层分为两层, 包括外锈层和均匀致密的内锈层, 内锈层的组成相中超过 80% 为保护性的 α -FeOOH。稀土促进了合金元素 Cu 在内锈层的富集, 有利于保护性内锈层的生成, 提高了钢基体的耐蚀性能。

关键词: 稀土元素; 耐候钢; 锈层; 耐蚀性

中图分类号: TG142.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)03-0074-04

Abstract: The performance of rust layer of 10PCuRE, 10PCu weathering steels is studied by XRD, EPMA and SEM. The kind, forming process and protection mechanism of the corrosion products of 10PCuRE are obtained. Through the contrastive study of rust layer of rare earth weathering steel and weathering steel without rare earth, it is obtained the protective rust layer on 10CuPRE is divided into two layers including of outer rust layer and uniform compact inner rust layer. The 80% constituent phase of inner rust layer is steady α -FeOOH. The results indicate rare earth can promote alloying element Cu to enrich in the inner rust layer of 10PCuRE, the protective inner rust layer is easy to creating. So corrosion resistance of steel is improved.

Key words: rare earth; weathering steel; rust layer; corrosion resistance

大气腐蚀是发生在材料与腐蚀介质之间的界面反应, 腐蚀产物——锈层的性质对钢的耐腐蚀能力的影响非常大。国内外许多研究者对耐候钢表面大气腐蚀产物进行了研究^[1-5], 发现受不同的腐蚀环境如相对湿度、温度、腐蚀介质以及钢中合金元素的影响, 钢表面会生成不同的锈蚀相, 随着腐蚀的进行它们之间还会发生转变。关于致密锈层的种类、形成过程、保护机理以及耐候钢保护锈层的形成条件有很多提法^[1,6,7], 至今尚无定论。因此更为详细的表征耐候钢的锈层特性是很重要的。本研究主要通过对 10PCuRE 耐候钢和 10PCu 耐候钢实验室模拟工业大气条件下获得的锈层性能进行研究, 研究 10PCuRE 耐候钢的锈层保护机理以及稀土元素所起的作用。

1 实验

实验耐候钢为实验室真空感应炉冶炼, 成份见表 1。

利用北京科技大学腐蚀中心周浸实验箱进行周期性浸润腐蚀实验, 实验溶液为 0.01mol/L 的 NaHSO₃, 实验温度控制在 (45±2)℃, 湿度 70%±5% RH, 每个循环周期 60min, 其中浸润时间 15min, 烘烤后试样表面最高温度 (70±10)℃。试样尺寸为 50mm×25mm×3mm, 表面磨光。周浸时间分别为 108, 168, 240h。将周浸后的试样经横向切割, 采用牙脱粉和牙脱水在室温下镶嵌横截面试样。试样经打磨抛光后用 JSM-6400 扫描电镜及能谱仪进行断面锈层分析。通

表 1 实验材料的化学成分(质量分数/ %)

Table 1 Composition of test steels (mass fraction/ %)

| Number | C | Mn | Si | S | O | P | Cu | RE |
|----------------|-------|------|------|--------|--------|-------|------|-------|
| 1 [#] | 0.08 | 0.45 | 0.21 | 0.0045 | 0.0019 | 0.100 | 0.31 | — |
| 2 [#] | 0.095 | 0.44 | 0.21 | 0.0045 | 0.0024 | 0.102 | 0.31 | 0.012 |

过 JXA-8800R 电子探针分析断面锈层的合金元素分布。用刀片刮下试样表面锈层粉末通过 X 射线衍射分析测定其相组成, 仪器为 APD-10 型 X 射线衍射仪, 采用 Co 靶, 管压为 35kV, 管流为 30mA, 步进扫描速度为 6(°)/s, 扫描角度从 20°到 115°。

2 结果及讨论

2.1 试样的锈蚀相组成

采用 X 射线衍射分析方法对 2[#] 试样及未加稀土的 1[#] 试样作了锈层相组成分析。图 1- 2 是 2[#] 实验稀土耐候钢周浸 240h, 168h 后的 X 射线衍射结果。图 3 是 1[#] 钢周浸 168h 的锈层 XRD 图。从试样的

XRD 谱图中看出周浸 168h 的 2[#], 1[#] 钢锈层的主要物相成分基本相同, 都含有 α -FeOOH, γ -FeOOH, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄。周浸 240h 后 2[#] 试样的内锈层物相组成发生了变化, γ -FeOOH 消失。根据锈层粉末的 XRD 谱得到各物相特征峰的相对强度值, 由此可估算出锈层中各物相的相对含量, 有关数据见表 2。在铁的羟基氧化物中, α -FeOOH 的稳定性最高, 属于稳定的保护性锈层。由表中数据可见未加稀土的 1[#] 钢锈层中的稳定产物少于稀土耐候钢中的, 从而锈层保护性能差。分析 2[#] 的数据可以看到, 随着腐蚀的进行, 锈层中的 γ -FeOOH 不断减少, α -FeOOH 不断增多, 说明在腐蚀过程中, γ -FeOOH 不断溶解向稳定的 α -FeOOH 转变。从外锈层到内锈层也有 γ -FeOOH 向

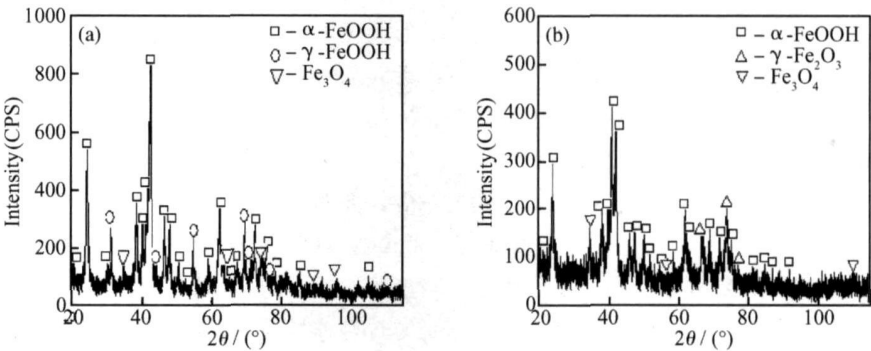


图 1 2[#] 钢周浸 240h 后的试样锈层组分的 XRD 图 (a)外锈层;(b)内锈层
Fig. 1 XRD spectra of outer rust layer(a)and inner rust layer(b)
of 2[#] steel after dry-wet immersion test for 240 hours

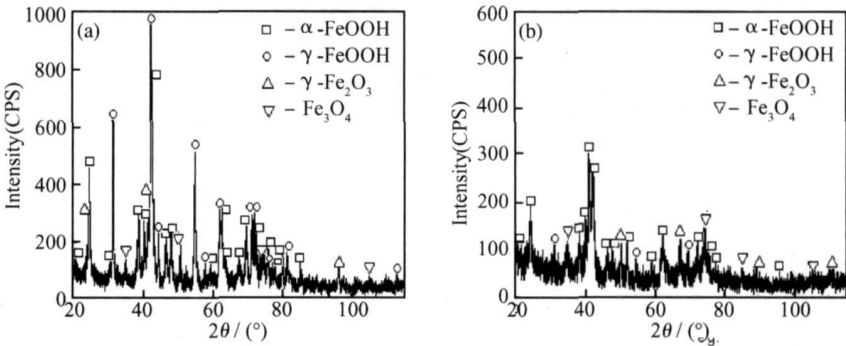


图 2 2[#] 钢周浸 168h 后的试样锈层组分的 XRD 图 (a)外锈层;(b)内锈层
Fig. 2 XRD spectra of outer rust layer(a)and inner rust layer(b)
of 2[#] steel after dry-wet immersion test for 168 hours

α -FeOOH 的不同程度的转化。腐蚀到了 240h 后, 2[#] 内锈层中的 α -FeOOH 已达到 80% 以上, γ -FeOOH 基本消失。形成了稳定的腐蚀产物即致密稳定的腐蚀锈层, 降低了钢的腐蚀率。在锈层所有的物相中, 只有 Fe₃O₄ 是导电相, 作为腐蚀过程中电子的导体通路, Fe₃O₄ 数量少或者以非晶态存在都可以使得腐蚀反应阻力增大, 耐蚀性提高。

1[#] 钢锈层中的 Fe₃O₄ 数量最多, 电化学反应过程中电子传递更容易进行, 反应更容易发生。因而其锈层的保护能力差, 腐蚀速率大。2[#] 实验稀土耐候钢在腐蚀的过程中锈层中的 Fe₃O₄ 含量有所变化, 随着

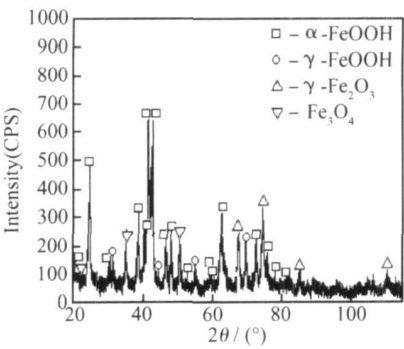


图 3 1[#] 钢周浸 168h 后的试样锈层组分的 XRD 图
Fig. 3 XRD spectra of rust layer of 1[#] steel after dry-wet immersion test for 168 hours

表 2 各试样的锈层相组分的相对含量

Table 2 Relative content of each rust phase of rust layer

| Number | Rust layer location | α -FeOOH | γ -FeOOH | γ -Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ |
|-----------------------|---------------------|-----------------|-----------------|--|--------------------------------|
| 1 [#] (168h) | Rust layer | 34% | 31% | 18.5% | 16.5% |
| 2 [#] (168h) | Inner rust layer | 60.4% | 17% | 15.7% | 6.9% |
| | Outer rust layer | 44.2% | 42.7% | 5.1% | 8% |
| 2 [#] (240h) | Inner rust layer | 81.4% | — | 13.3% | 5.3% |
| | Outer rust layer | 65.8% | 23.4% | 5.7% | 5% |

腐蚀时间的延长, Fe₃O₄ 含量逐渐减少, 说明其发生了相转变。根据 K Asami, M Kikuchi^[8] 的观点, 锈层中 α 与 γ^* 的含量的比值可以作为锈层保护性能的一个指标, 该比值越大, 锈层越稳定对基体的保护作用越强。这里面 α 指 α -FeOOH, γ^* 指的是其余各锈蚀相 γ -FeOOH + δ -FeOOH + β -FeOOH + Fe₃O₄。由表 2 中数据可计算出周浸 168h 的 1[#] 钢的 $\alpha/\gamma^* = 0.515$, 周浸 168h 后的 2[#] 稀土耐候钢的 $\alpha/\gamma^* = 1.525$, 周浸 240h 后的 2[#] 钢的 $\alpha/\gamma^* = 4.376$, 根据以上数据更加明显地看出了各个试样不同周期的锈层保护能力的差别。

2.2 试样的锈层形貌

周浸了 108h 后的 1[#] 钢和 2[#] 钢的锈层断面 SEM

形貌见图 4。从图中可见, 未加稀土的 1[#] 耐候钢 108h 后表面锈层只由一层疏松的外锈层和少量的分布不均匀的内锈层组成, 疏松的外锈层中有许多纵横交错的裂纹孔洞, 腐蚀介质仍可通过锈层使基体发生腐蚀反应。此时锈层对基体的保护能力不强。而稀土含量为 0.012% (质量分数) 的 2[#] 耐候钢周浸 108h 后, 可以看出锈层明显分层, 除了外锈层外试样还形成了一层均匀致密连续分布的内锈层。两层锈层能有效的保护钢基体免受腐蚀。在其它化学成分和实验条件一致的情况下, 2[#] 稀土耐候钢的锈层比未加稀土的 1[#] 耐候钢要均匀致密的多, 保护能力更强。稀土的存在促进了保护性锈层更快生成, 提高了钢的耐腐蚀性。

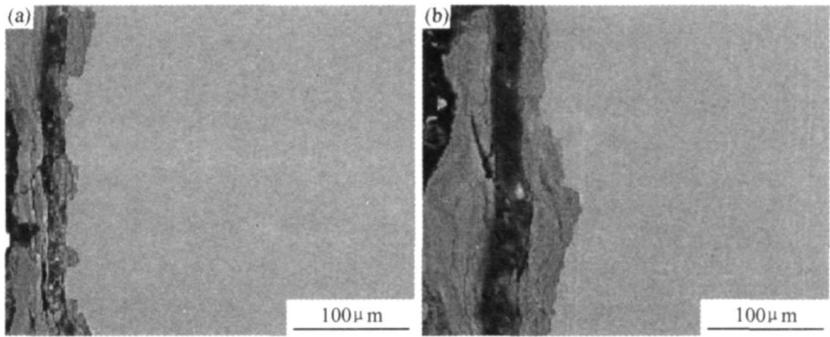


图 4 1[#] 钢(a)和 2[#] 钢(b)周浸 108h 后带锈样的锈层断面形貌
Fig. 4 The section of 1[#] steel(a) and 2[#] steel(b) after dry-wet immersion test for 108 hours

2.3 试样锈层中合金元素的分布

应用 EPMA 对周浸 240h 后实验钢中的 2[#] 和未加稀土的 1[#] 试样的锈层断面进行了线扫描和合金元素分布的分析, 结果见图 5- 6。从图 5 看出, 2[#] 试样的表面锈层分为内外两层, 2[#] 试样的内锈层厚度大于外锈层厚度。细致分析发现, 2[#] 样的内外锈层中出现多个 Cu 的富集峰, 含量超过了基体中 Cu 的含量, 在内锈层中要富集的更多。在外锈层中还存在着少量硫的富集, 这是由外界腐蚀环境介质引起的。在外锈层和内锈层界面处观察到了一明显的 Si 富集峰。由于该峰单一且强度与基体的 Si 强度相差很大, 很可能是在制样过程中由外界带来的。由图 6 看到, 1[#] 试样只有一层锈层, 锈层中未出现 Cu 的富集峰。与图 5 相比较发现 2[#] 试样与 1[#] 试样锈层合金元素分布最大的区别就是 Cu 元素的分布, 可见加入耐候钢中的稀土可促进合金元素 Cu 在锈层中的富集。合金元素在锈层中逐渐富集, 在裂纹孔洞缺陷处析出, 加速了缺陷的愈合, 阻塞了腐蚀介质与基体之间的通道, 使基体溶解速度降低。另一方面随着锈层的逐渐致密化, 电解

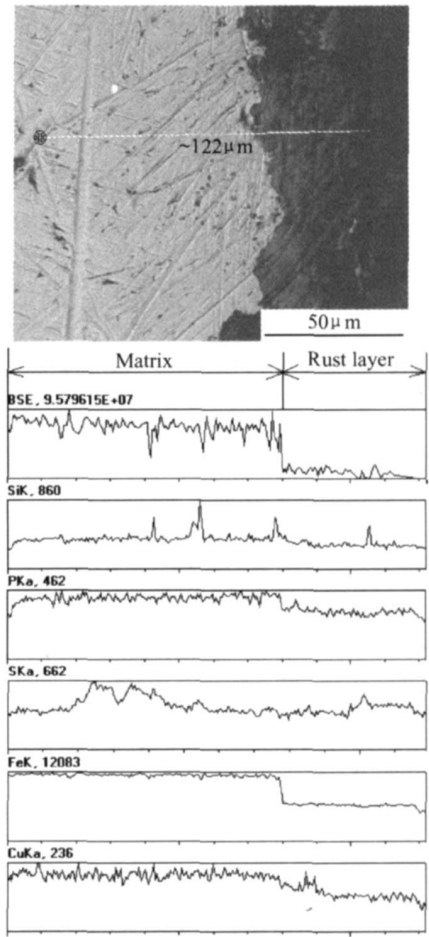


图 6 1[#] 试样的锈层断面电子探针线扫描结果

Fig.6 EPMA of the rust layer section of 1[#] steel

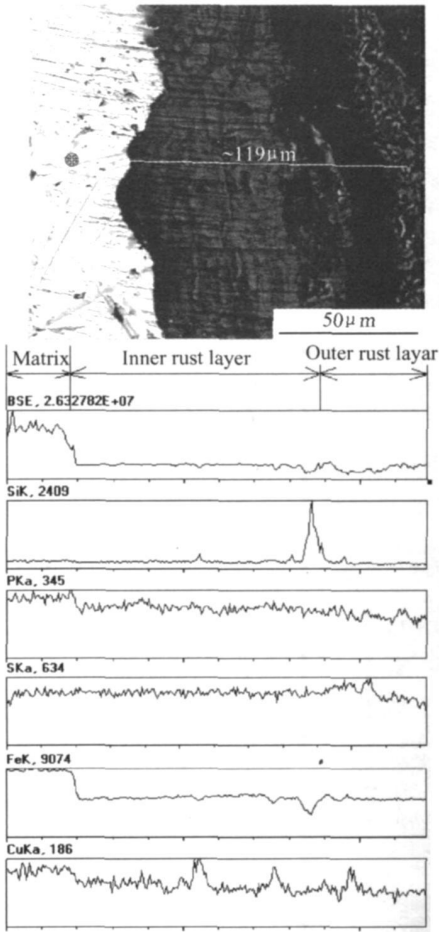


图 5 2[#] 试样的锈层断面电子探针线扫描结果

Fig.5 EPMA of the rust layer section of 2[#] steel

液碱度增强, 氧气扩散变得困难, 这样改变了基体金属与锈层之间界面的电化学反应条件, 界面条件改变, 腐蚀电化学反应也随之改变。随着水膜或电解质溶液碱度的增强, 在腐蚀“湿”的阶段, γ -FeOOH 开始溶解, 重新结晶, 时效形成稳定的羟基氧化物 α -FeOOH。由于氧气扩散变得困难, 溶解的 Fe^{2+} 不能与氧气直接接触生成 Fe_3O_4 , 少量的氧气使 Fe_3O_4 氧化向 α -FeOOH 转化, 故 γ -FeOOH, Fe_3O_4 开始减少, α -FeOOH 增多。即锈层产生分层, 外锈层向内锈层转化。稀土促进了这些合金元素在锈层中的富集, 因而有利于保护性内锈层的生成, 提高了钢的耐蚀性。

3 结论

(1) 10PCuRE 钢锈层分为内外两层, 内锈层连续致密, 以稳定的锈蚀相 α -FeOOH 为主还有少量 γ -FeOOH, γ - Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 在内锈层有合金元素 Cu 的富集。未加稀土的耐候钢表面只有一层疏松的外锈

(下转第 81 页)

posites in several types of dispersion systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 1665– 1669.

[6] YAGARI A, UEDA A, NAGAI S. Thermal conductivity of polyethylene filled with disoriented short cut carbon fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43: 1117– 1124.

[7] 闫刚, 魏伯荣, 杨海涛, 等. 聚合物基复合材料导热模型及其研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006, (3): 50– 52.

[8] 叶昌明, 陈永林. 热传导高分子复合材料的导热机理、类型及应用[J]. 中国塑料, 2002, 16(12): 14– 17.

[9] 马传国, 容敏智, 章明秋. 聚合物基复合材料导热模型及其应用[J]. 宇航材料工艺, 2003, (3): 1– 4.

[10] 殷勇. 聚四氟乙烯复合材料及其接头的设计和理论研究[D]. 南京工业大学, 2002.

[11] KLETT J W, ERVIN V J, EDIE D D. Finite element modeling of heat transfer in carbon/carbon composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, (59): 593– 607.

[12] 梁基照, 李锋华. 中空微球填充 PP 复合材料传热的有限元分析[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(5): 1– 4.

[13] 刘敏珊, 孙爱芳, 董其伍. 石墨增强 PTFE 复合材料导热性能的数值模拟[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(3): 1– 4.

[14] 汪雷. 材料与结构的传热性能优化设计[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.

[15] 梁基照, 刘冠生. 无机粒子填充聚合物复合材料传热模型及有限元模拟[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(5): 35– 38.

[16] 李明伟, 朱景川, 尹钟大. 颗粒弥散复合材料等效导热系数的估算[J]. 功能材料, 2001, 32(4): 397– 398.

[17] 曾群锋, 李纪云, 彭旭东. 聚合物基复合材料导热性能的预测模型[J]. 润滑与密封, 2006, (4): 70– 72.

[18] NING Q G, CHOU T W. A general analytical model for predicting the transverse effective thermal conductivities of woven fab-

ric composites[J]. Composites Part A, 1998, (29): 315– 322.

[19] 邹明清. 复合材料横向热导率研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2003.

[20] 张海峰, 葛新石, 叶宏. 预测复合材料导热系数的热阻网络法[J]. 功能材料, 2005, 36(5): 757– 759.

[21] PRIVALKO V P, NOVIKOV V V. Model treatment of the heat conductivity of heterogeneous polymers[J]. Advances in Polymer Science, 1995, 119: 31– 77.

[22] 王亮亮. 聚合物基复合材料导热模型及导热系数方程的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(12): 12– 14.

[23] 王亮亮. 高导热聚合物基复合材料的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.

[24] GAO L, ZHOU X F, DING Y L. Effective thermal and electrical conductivity of carbon nanotube composites[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 434: 297– 300.

[25] HASSANI B, HINTON E. A review of homogenization and topology optimization I-homogenization theory for media with periodic structure[J]. Computers and Structures, 1998, 69: 707– 717.

[26] 程耿东, 刘书田. 单向纤维复合材料导热性预测[J]. 复合材料学报, 1996, 13(1): 78– 85.

基金项目: 河南省 06 年杰出人才创新基金资助项目; 高导热复合材料换热设备的研究资助项目(0621001600)

收稿日期: 2007-06-05; 修订日期: 2008-01-06

作者简介: 董其伍(1941—), 男, 教授, 主要从事过程装备强度分析、复合材料换热设备及强化传热方面的研究, 联系地址: 郑州大学工学院热能工程中心(450002), E-mail: qw.dong@zzu.edu.cn

(上接第 77 页)

层和少量的分布不均匀的内锈层, 相组成与稀土耐候钢的外锈层一致。

(2) 稀土促进了合金元素 Cu 在内锈层的富集, 促进了稳定的锈蚀相 α -FeOOH 的生成, 从而有利于保护性内锈层的生成, 使锈层的保护能力更强, 提高了钢的耐蚀性。

参考文献

[1] ZHANG Q C, WU J S, WANG J J, et al. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 603– 608.

[2] ZHAO Y T, YANG S W, SHANG C J. The mechanical properties and corrosion behaviors of ultra low carbon microalloying steel Materials[J]. Science and Engineering, 2007, A 454– 455: 695– 700.

[3] 陈亮, 刘正生, 吴立新. 耐大气腐蚀锈层的 X 射线衍射与 SEM 分析[J]. 钢铁研究. 1994, (1): 32– 36.

[4] RAMAN A, KUBAN B, RAZVAN A. The application of infra-

red spectroscopy to the study of atmospheric rust systems[J]. Corrosion Sci, 1991, 32(12): 1295.

[5] 杨晓梅. 大气腐蚀研究中锈层的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 347– 349.

[6] 白玉光. 09CuPTiRE 钢耐候性能及腐蚀过程研究[J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(1): 63– 67.

[7] TATSUO ISHIKAWA, MINORI KUMAGAI, AKEMI YASUKAWA. Influences of metal ions on the formation of γ -FeOOH and magnetite rusts[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 1073– 1086.

[8] ASAMI K, KIKUCHI M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal industrial atmosphere for 17 years[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 2671– 2688.

收稿日期: 2007-12-19; 修订日期: 2008-05-21

作者简介: 岳丽杰(1979—), 女, 博士, 研究方向为稀土在钢中的应用以及耐蚀材料的研究, 联系地址: 山东科技大学材料科学与工程学院(266510), E-mail: yuelijie26@126.com