

脱氧对碳钢耐点蚀性能的影响

Influence of Deoxidization on Resistance Against Pitting Corrosion of Carbon Steel

曹国良, 李国明, 常万顺, 陈 珊, 陈学群
(海军工程大学 理学院化学与材料系, 武汉 430033)

CAO Guo-liang, LI Guo-min, CHANG Wan-shun, CHEN Shan, CHEN Xue-qun
(Department of Chemistry and Material, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

摘要: 选择四种不同脱氧程度的碳钢, 在 pH= 10 的 3% (质量分数) NaCl 溶液中进行极化试验, 比较钢的点蚀诱发敏感性; 在人造海水中进行模拟闭塞腐蚀电池试验和室内挂片试验, 评价钢的点蚀扩展速度。结果表明: 沸腾钢 A、B 钢中的主要夹杂物为橄榄状硫化物和土豆状氧化锰夹杂, 镇静钢 C、D 钢的主要夹杂物为条片状硫化物夹杂和硅酸盐夹杂。在相同条件下, 沸腾钢比镇静钢表现出更弱的点蚀诱发敏感性和更小的点蚀扩展速度。同是镇静钢, 过低的磷含量可显著促进蚀孔的扩展。

关键词: 碳钢; 点蚀; 夹杂物

中图分类号: TG172. 5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009) 11-0027-04

Abstract: Four carbon steels with different deoxidization degrees had been selected. Pitting susceptibility of steel was compared by means of polarization tests in 3% NaCl with pH= 10. The ability to propagate of pits was evaluated by occluded corrosion cell and hanging plates. The results showed the main inclusions in steel A and steel B were olivelike sulphide and MnO, while the typical inclusions in steel C and steel D were the strip-like silicate and sulphide inclusions, respectively. Under the same condition, the killed steels exhibited weaker pitting susceptibility and the lower rate of pit propagation than rimmed steels do. Too low content of P in the killed steels helped to the accelerate propagation of pits.

Key words: carbon steel; pitting corrosion; inclusion

脱氧是炼钢过程中的重要工艺步骤, 依钢水的脱氧程度从低到高可分为沸腾钢、半镇静钢、镇静钢。一般认为, 钢水脱氧程度越低, 钢中的氧化物夹杂越多, 其力学性能和焊接性能就越差^[1-4]。然而, 脱氧对钢耐蚀性能, 特别是耐点蚀性能的影响的报道较少。

点蚀是碳素船体钢等低碳结构钢的一种常见局部腐蚀形式, 其诱发敏感性和扩展速度是评价钢材耐点蚀性能的重要指标^[5,6]。初步研究发现, 炼钢脱氧程度对钢的点蚀诱发有重要的影响, 如张春亚等人的研究表明, 脱氧程度较高的镇静钢的点蚀诱发敏感性明显强于脱氧程度较差的沸腾钢^[7]。实船使用也发现, 早期沸腾钢建造的船舶, 其船体钢的局部腐蚀倾向显著地低于现代的镇静钢。但脱氧对碳钢点蚀扩展的影响尚不清楚。目前的普通结构钢均已从模铸改为连铸, 而连铸不能生产沸腾钢。但是, 不同连铸钢的脱氧程度也有差异, 有的可接近于半镇静钢。研究脱氧对钢耐蚀性能的影响有利于提高现代冶金技术生产的钢材耐蚀性。为此, 本工作选择了 4 种不同脱氧程度的碳

钢, 研究了它们在 3% (质量分数) NaCl 溶液和人造海水中的点蚀行为, 试图分析脱氧对钢点蚀诱发和点蚀扩展的影响。

1 实验材料与方法

4 种实验用钢的化学成分如表 1 所示。其中 A 钢和 B 钢为早期模铸生产的沸腾钢, 两钢中的硅和酸溶铝量都很低。而 C 钢和 D 钢是连铸生产的镇静钢, 从钢中酸溶铝量可看出, D 钢的脱氧程度最高。

表 1 实验钢的化学成分(质量分数/ %)

Table 1 Chemical composition of experimental steels (mass fraction/ %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al
A	0. 17	trace	0. 39	0. 013	0. 027	< 0. 01
B	0. 155	trace	0. 46	0. 0165	0. 014	< 0. 01
C	0. 104	0. 245	0. 34	0. 007	0. 0064	< 0. 01
D	0. 13	0. 22	0. 72	0. 013	0. 021	0. 012

试样表面先用 600[#] 的砂纸打磨,再放入浓硝酸中钝化 1h,焊上铜导线后,用环氧树脂镶封。留出 1cm² 的工作面,工作面用水磨砂纸逐级打磨至 1500[#],经 W5 的金刚石研磨膏抛光后用丙酮去脂并快速吹干。所有实验溶液均为 3% NaCl,溶液的 pH 值通过 NaOH 溶液调节为 10,溶液的温度通过水浴控制在 (30±1)℃。实验前先用高纯氮气(纯度为 99.999%,体积分数)除氧 60min,再在-1000mV(SCE)阴极极化 15min 以去除表面的氧化膜,整个实验过程中保持对溶液持续通气。

动电位扫描极化试验采用 M 283 综合腐蚀测试仪,实验装置采用普通的三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。电位从-1000mV 由负向正以 1mV/s 的速率进行扫描,取极化电流密度为 100μA·cm⁻² 对应的极化电位值为点蚀电位 E_{b100} 。实验完成后,用蒸馏水清洗试样表面,快速吹干后,观察试样的腐蚀形貌。

模拟闭塞腐蚀电池实验装置与王建民等的装置相同^[8]。通过恒电位仪控制宏观阴极电位在-600mV 条件下实验,模拟氧去极化条件,通过零阻电流计测量流经闭塞阳极的阳极电流,绘制阳极电流密度-时间曲线,实验时间为 22h。

裸钢室内挂片试验分两轮进行。第一轮是 A 钢和 D 钢,在全浸静泡、全浸搅拌和间浸三种实验条件下进行,全浸搅拌挂片试验中试片表面的流速约为

0.2m/s,实验时间为 90d 左右。第二轮是 B、C 和 D 钢在间浸条件下的挂片试验,挂片的实验周期为 171d,间浸挂片示意图如图 1 所示。每轮每种钢选三个平行试样进行实验,试样尺寸为 40mm×20mm×3mm,试样用磨床磨光处理,挂片前用洗涤剂、酒精、丙酮清洗。实验溶液为 50L 的 3% 的海盐水,溶液 pH 值约为 6.0,溶液温度为 18~25℃。

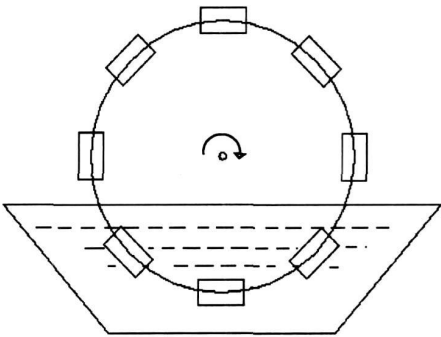


图 1 间浸挂片实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of interval immersion test equipment

2 结果与讨论

2.1 脱氧程度对夹杂物的影响

钢中夹杂物的类型、形态与钢的冶炼及轧制工艺有关。因此,钢水的脱氧程度不同,钢中夹杂物的类型和形态会有较大的差异。图 2 为 4 种钢中典型夹杂物

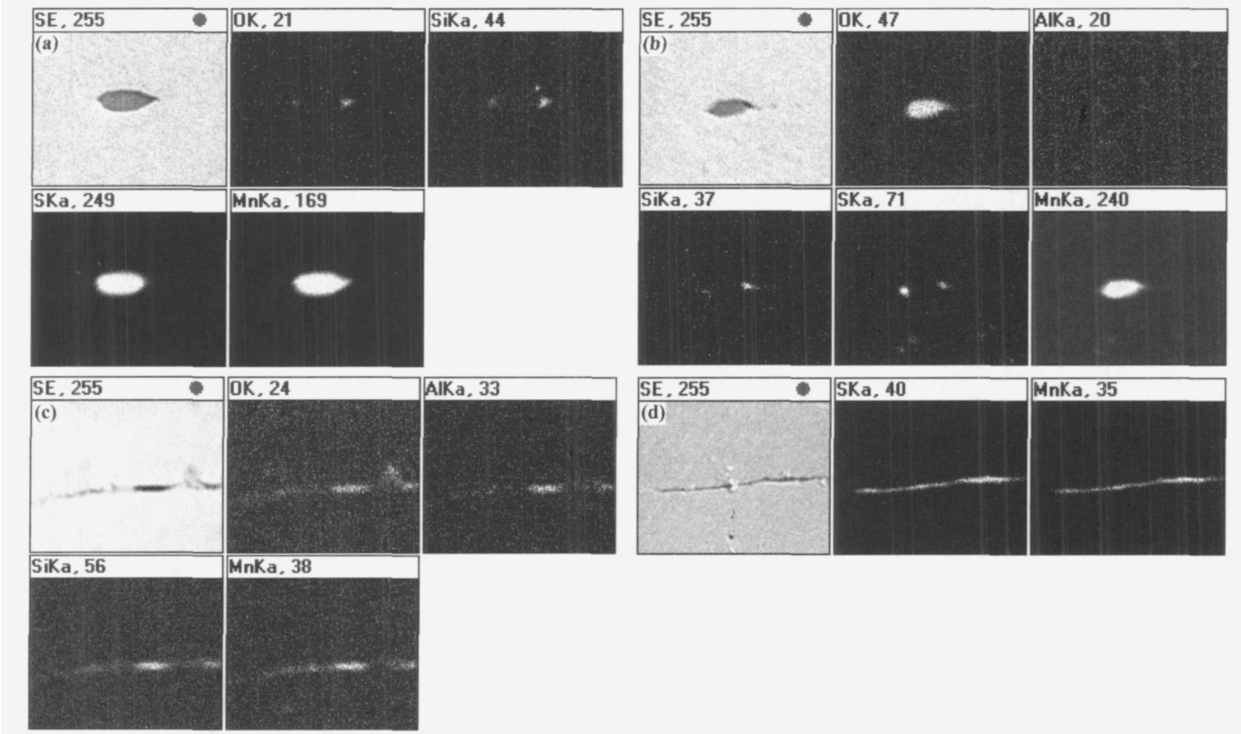


图 2 四种钢中的主要夹杂物 (a) A 钢; (b) B 钢; (c) C 钢; (d) D 钢

Fig. 2 Typical inclusions in four steels (a) steel A; (b) steel B; (c) steel C; (d) steel D

的电子探针分析结果,其中A 钢中的主要夹杂物为土豆状或橄榄状的 I 类 MnS 及少量短条状硅酸盐; B 钢主要为 MnO 夹杂,也有少量橄榄状的 I 类 MnS; C 钢主要为长条状的硅酸盐夹杂和硫化物夹杂; D 钢为大量的长条状 II 类 MnS 夹杂。

由于 MnO 在铸态下为球形,高温时塑性较差,钢板轧制后仍为球状或橄榄状;而硅酸盐在轧制温度下塑性较好,故在钢板的纵截面上多呈长条状。MnS 夹杂依钢水脱所程度不同轧制后的变形程度也不同,脱氧越差,其变形越小。A 钢中的 MnS 因钢水中含氧量高,导致硫化物夹杂的塑性变差,钢板轧制后夹杂物呈橄榄状或土豆状。

2.2 脱氧对钢点蚀诱发的影响

图 3 为 4 种钢在 pH 值= 10 的 3% NaCl 溶液中的极化曲线。从图 3 可看出,4 种钢的极化曲线有极为相似的特征,极化电位增至各自的开路电位后,逐渐进入钝化区,且钝化电流都比较小。达到一临界电位之后电流急剧增大,钝化膜开始破裂。

从极化曲线上可看出,A,B,C 和 D 钢的点蚀电位分别为- 393, - 398, - 452, - 458mV。由于点蚀电位的大小表征了钢的点蚀诱发敏感性强弱,其实质

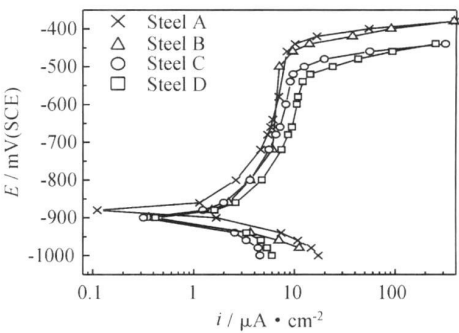


图 3 4 种钢在 pH = 10 的 3% NaCl 中的极化曲线
Fig. 3 Polarization curves of four steels in 3% NaCl solution with pH= 10

是表面形成钝化膜的破裂倾向,因此,A 钢和 B 钢的表面形成的钝化膜的稳定性更强,其点蚀诱发敏感性也更弱。另外,虽同是镇静钢,C 钢的点蚀电位正于脱氧程度最高的 D 钢,说明 D 钢的点蚀诱发能力最强。总体来看,随着钢的脱氧程度加强,钢的点蚀电位越负,点蚀诱发敏感性越强。极化试验后,用电子探针对 B 钢和 D 钢工作面进行分析,其结果如图 4 所示。两种钢都表现出明显的点蚀特征,且夹杂物是点蚀诱发生源。

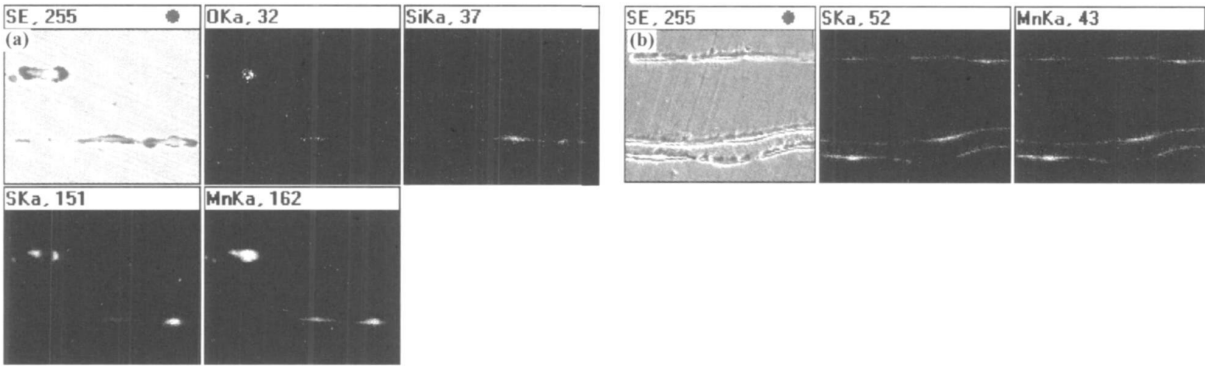


图 4 B 钢(a)和 D 钢(b)极化后的电子探针分析
Fig. 4 EPMA analysis of steel B(a) and steel D(b) after polarization tests

2.3 脱氧对点蚀扩展的影响

图 5 是钢在模拟闭塞腐蚀电池试验中阳极电流密度随时间变化曲线。从曲线上可看出,钢的阳极电流密度均是先快速增大,达到一峰值电流密度后,开始缓慢下降,最终趋于稳定。选取其稳定时的电流密度作为模拟点蚀扩展电流密度。A,B,C 和 D 钢的扩展电流密度分别为 350. 2, 429. 6, 1099. 6, 866. 2 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从模拟闭塞腐蚀电池试验的结果可看出,沸腾钢 A,B 的点蚀扩展速度明显小于镇静钢 C,D 钢,镇静钢 C 钢的点蚀扩展速度最大。

图 6 为看不出带有夹杂物特征的典型的蚀坑; C

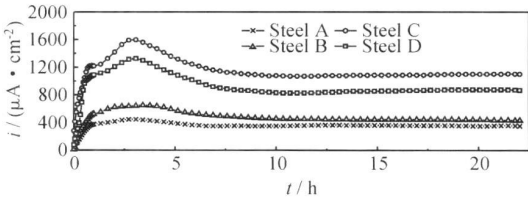


图 5 4 种钢的阳极电流密度随时间变化曲线
Fig. 5 The curves of anodic current density vs time for four steels

钢表面可看到有整齐排列的平行分布的腐蚀沟槽; D 钢表面有一些散乱分布的平行的条状蚀沟,轻微磨抛后发现蚀沟与平行的条片状硫化物夹杂对应。

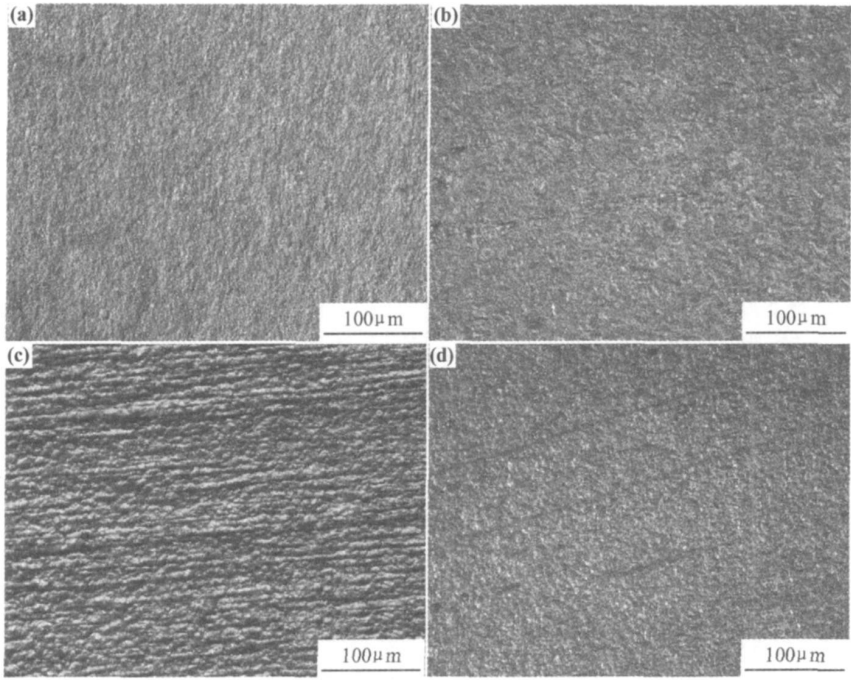


图 6 4 种钢闭塞腐蚀电池试验后的表面形貌 (a) A 钢; (b) B 钢; (c) C 钢; (d) D 钢

Fig. 6 Surface micrographs of four steels after occluded corrosion cell test (a) steel A; (b) steel B; (c) steel C; (d) steel D

表 2 第一轮挂片的局部腐蚀速率和最大腐蚀深度

Table 2 The localized corrosion rate and maximum penetration of hanging plates at the first round

Sample	Full-immersion for 90d		Stirring immersion for 96d		Interval immersion 80d	
	Localized corrosion	Maximum pit	Localized corrosion	Maximum pit	Localized corrosion	Maximum pit
	rate/ (mm • a ⁻¹)	penetration/ mm	rate/ (mm • a ⁻¹)	penetration/ mm	rate/ (mm • a ⁻¹)	penetration/ mm
A	0.26	0.09	0.39	0.111	1.07	0.274
D	0.28	0.08	0.51	0.164	1.43	0.355

第一轮挂片试验的结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, A 和 D 钢在全浸静泡条件下的局部腐蚀速率都差别很小; 在全浸搅拌条件下, D 钢的局部腐蚀率和最大点蚀深度明显大于 A 钢; 在间浸挂片试验中, A 和 D 钢都表现出较大的腐蚀速率, 且 D 钢局部腐蚀率和最大点蚀深度比 A 钢的大得多。从图 7 可以看出, 在第二轮挂片中, B 钢在间浸条件下的局部腐蚀率和最大腐蚀深度明显比 C 和 D 钢更小。同是镇静钢, C 钢的点蚀扩展程度明显比 D 钢大。

从模拟闭塞腐蚀试验和室内挂片的结果来看, 模拟闭塞腐蚀试验和间浸挂片的实验结果有很好的对应性。结果均表明, 典型沸腾钢 A 钢和 B 钢的点蚀扩展速度明显小于的镇静钢 C 和 D 钢。同是镇静钢, C 钢的点蚀扩展速率最大。

由于脱氧程度较高的镇静钢中存在大量的条形夹杂物, 其群带分布的特征, 单个夹杂的快速腐蚀速度将很快扩展到空间相连的其他夹杂部位, 并使该区域的基体较快地溶解, 腐蚀速度向纵深扩展, 形成一种隧道

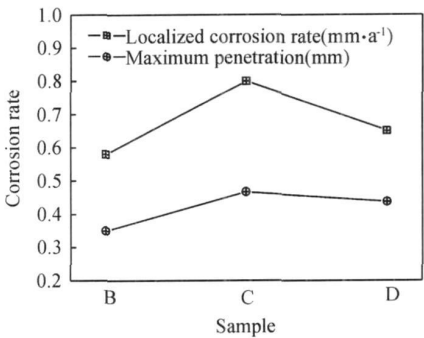


图 7 第二轮挂片的局部腐蚀速率和最大腐蚀深度

Fig. 7 The localized corrosion rate and maximum penetration of hanging plates at the second round

效应, 加速蚀孔的扩展。从模拟闭塞腐蚀试验的结果也可以看出, 具有条形夹杂物的 C 和 D 钢的峰值电流密度比 A 和 B 钢的大约 3 个数量级。因此, 和球状或橄榄状夹杂相比, 条形夹杂物会对钢的点蚀扩展有较大的促进作用。

(下转第 35 页)

(2) 环境温度对 RTM 和引入缝纫 RTM 两种工艺的试样的剪切强度影响不大, 但对胶接成型试样的剪切强度影响较大。

参考文献

- [1] JAIN L K, MAI Y W. Analysis of resin-transfer-molded single lap joints [J]. Composites Sciences and Technology, 1999, 59: 1513– 1518.
- [2] LEE J J, SHIN K C, LEE D G. Study on the lap shear strength of a Co-cured single lap Joint [J]. Adhesion Sci Technol, 2000, 14(1): 123– 139.
- [3] SHIN K C, LEE J J. Tensile Load bearing capacity of Co-cured double lap joints [J]. Adhesion Sci Technol, 2000, 14(12): 1539– 1556.
- [4] SHIN K C, LEE J J. Fatigue characteristics of a Co-cured single lap joint subjected to cyclic tensile loads [J]. Adhesion Sci Technol, 2002, 16(4): 347– 359.
- [5] 曾竟成, 尹昌平, 刘钧, 等. 软模辅助 RTM 成型舱段构件及其性能研究[J]. 材料工程, 2006, (6): 28– 32.
- [6] SAWYER J W. Effect of stitching on the strength of bonded composite single lap joints [J]. AIAA J, 1985, 23(11): 1744– 1748.
- [7] TONG L, JAIN L K, LEONG K H, et al. Failure of transversely stitched RTM lap joints [J]. Composites Sciences and Technology, 1998, 58: 221– 227.
- [8] GLAESSGEN E H, RAJU I S, POE JR C C. Analytical and experimental studies of the debonding of stitched and unstitched composite joints [J]. Journal of Composite Materials, 2002, 36

(23): 2599– 2622.

- [9] AYMERICH F. Effect of Stitching on the static and fatigue performance of Co-cured composite single-lap joints [J]. Journal of Composite Materials, 2004, 38(3): 243– 257.
- [10] AYMERICH F, ONNIS R, PRIOLO P. Analysis of the fracture behaviour of a stitched single-lap joint [J]. Composites: Part A, 2005, 36: 603– 614.
- [11] CHANG P, MOURITZ A P, COX B N. Properties and failure mechanisms of pinned composite lap joints in monotonic and cyclic tension [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66: 2163– 2176.
- [12] HART-SMITH L J. Adhesive bonded single lap joints [R]. NASA Report CR-112236, 1973.
- [13] HART-SMITH L J. Adhesive Bonded scarf and stepped lap joints [R]. NASA Report CR-112237, 1973.

基金项目: 航空基金资助项目(05A51011)

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-12-20

作者简介: 陈列(1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为复合材料搭接修补, 联系地址: 北京航空航天大学 738 信箱(100191), E-mail: chen-lie199648@126.com

通讯作者: 熊峻江(1966—), 男, 教授, 主要从事疲劳断裂可靠性及缺损结构复合材料修补设计的研究, 联系地址: 北京航空航天大学飞机系(100083), E-mail: jjxiong@buaa.edu.cn

(上接第 30 页)

除脱氧外, 钢中磷含量也会对点蚀扩展产生重大影响。张恒等人的研究发现, 当钢中磷含量小于 0.008% 左右时, 闭塞电池阳极溶解电流急剧增加^[10]。从模拟闭塞电池试验和室内间浸挂片试验结果可以看出, C 钢的点蚀扩展电流密度明显比同 D 钢大, 从化学成分来看, 该钢的磷含量仅为 0.007%。说明同是镇静钢, 过低的磷含量会导致蚀坑扩展速度增大。

3 结论

(1) 钢水的脱氧程度影响到钢中硫化物夹杂物的形态。沸腾钢 A, B 钢中的主要夹杂物分别为橄榄状硫化物和土豆状氧化锰夹杂, 镇静钢 C, D 钢的主要夹杂物为条片状硫化物夹杂和硅酸盐夹杂。

(2) 钢中的夹杂物是主要的点蚀诱发源。脱氧程度越高, 钢的点蚀电位越负, 点蚀诱发敏感性越强。

(3) 模拟闭塞腐蚀试验和室内挂片的结果表明, 典型沸腾钢的点蚀扩展速度小于典型的镇静钢。同是镇静钢, 过低的磷含量可显著促进蚀孔的扩展。

参考文献

- [1] 战东平, 张慧书, 李术川, 等. AlMnC 合金脱氧和非金属夹杂物控制技术[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(10): 1118

– 1121.

- [2] ZHAN J G, SONG B, LIU X H, et al. Morphology, chemical compositions and size distribution of rare earth oxides in pure iron [J]. J Univ Sci Technol Beijing, 2003, 10(2): 30– 33.
- [3] 薛正良, 李正邦, 张家文. 钢的脱氧与夹杂物的控制[J]. 特殊钢, 2001, 22(6): 24– 27.
- [4] 高明, 马颖澈, 赵秀娟, 等. 真空感应熔炼中的碳脱氧[J]. 材料研究学报, 2001, 15(3): 275– 278.
- [5] 杨武. 金属的局部腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [6] 陈学群, 常万顺, 孔小东, 等. 碳钢中磷的偏析对坑孔腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(4): 193– 199.
- [7] 张春亚, 陈学群, 陈德斌, 等. 不同低碳钢的点蚀诱发敏感性及诱发机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(5): 265– 272.
- [8] 王建民, 陈学群, 常万顺, 等. 两类船用低合金钢耐点蚀性能的比较[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(11): 1944– 1947.
- [9] 托马晓夫. 金属腐蚀及其保护的理论与[M]. 华保定译. 北京: 中国工业出版社, 1964.
- [10] 张恒. 磷对低碳结构钢耐点蚀性能影响的研究[D]. 武汉: 海军工程大学硕士毕业论文, 2006. 81– 89.

收稿日期: 2008-07-14; 修订日期: 2008-12-20

作者简介: 曹国良(1981—), 男, 博士生, 从事耐蚀金属材料研究, 联系地址: 湖北省武汉市解放大道 717 号海军工程大学理学院化学与材料系(430033), E-mail: mimi7689@163.com