

Q235 碳钢在滨海盐土中的腐蚀形貌、产物及机理分析

Morphology, Products and Corrosion Mechanism Analysis of Q235 Carbon Steel in Sea-shore Salty Soil

聂向晖^{1,2}, 李云龙¹, 李记科¹, 张鸿博¹

(1 中国石油集团 石油工程技术研究院, 西安 710065;

2 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

NIE Xiang-hui^{1,2}, LI Yun-long¹, LI Ji-ke¹, ZHANG Hong-bo¹

(1 China National Petroleum Corporation Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710065, China;

2 School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

摘要: 对 Q235 碳钢在 10%、20% 和 34% (水饱和) 含水滨海盐土中一个月的腐蚀形貌进行宏观和微观形貌观察, 计算不同含水条件下的腐蚀失重, 并对腐蚀产物进行 Raman 光谱分析。结果表明: 由于受扩散控制的影响, Q235 碳钢在 10% 含水滨海盐土中的腐蚀失重最大, 其形貌以局部腐蚀为主; 含水量增加, 腐蚀失重迅速下降, 腐蚀形貌由局部腐蚀转变为均匀腐蚀。Q235 碳钢在 20% 和 34% 含水滨海盐土中的腐蚀产物主要是 α -FeOOH; 受腐蚀产物表面脱水的影响, 在 10% 含水条件下的腐蚀产物出现分层结构, 内层主要成分是 α -FeOOH, 腐蚀产物中的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 等多分布在 α -FeOOH 外。

关键词: 滨海盐土; 扩散控制; 腐蚀产物; 腐蚀形貌

中图分类号: TG172.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)08-0024-05

Abstract: Macroscopic and microscopic morphologies of Q235 carbon steel corrosion in sea shore salty soil with different water contents were observed, corrosion mass losses were calculated, and the corrosion products were analyzed by Raman spectra. The duration of corrosion was a month, and the water content of the soil was 10%, 20% and 34% respectively. Being controlled by diffusion process, the mass loss of Q235 carbon steel in 10% water content soil was biggest, and the morphology was mainly local corrosion. The mass loss decreased with the increasing of the water content, and the morphology turned to general corrosion. The corrosion products of 20% and 34% water contents were mainly α -FeOOH. Under the effect of dehydration, there were two layers of corrosion products for 10% water content, the inner was α -FeOOH, and the outer was mainly Fe_2O_3 and Fe_3O_4 .

Key words: sea shore salty soil; diffusion control; corrosion product; corrosion morphology

和腐蚀失重、电位测量等手段一样, 腐蚀形貌与产物分析也是进行腐蚀科学研究的一个重要手段。腐蚀形貌直观记录了腐蚀发生的区域、严重程度、蚀孔的形状、分布等重要信息。腐蚀产物的性质及其对腐蚀过程的影响也是腐蚀研究的一项重要内容, 腐蚀产物的重要性在于它在金属材料 and 外界环境之间形成屏障, 从而控制了腐蚀反应速率。金属或合金在实际使用环境中的腐蚀行为主要决定于腐蚀产物的结构、组成、厚度、溶解性和附着性等指标, 因此对腐蚀产物进行分析, 探讨腐蚀产物的物相组成及其对腐蚀速率的影响是十分重要的。随着大型设备的问世, 腐蚀产物的分

析方法、手段越来越完备, 许多研究者也进行了大量的分析工作, 试图通过腐蚀产物分析来探讨腐蚀过程和机理。目前常用的腐蚀产物分析方法有: X 射线衍射、金相显微镜、电子探针、扫描电镜、红外光谱、拉曼 (Raman) 光谱^[1,2]、穆斯堡尔谱、化学分析、热磁分析等。本工作主要通过实验室埋样实验, 利用腐蚀失重测量、光学显微镜和显微激光拉曼光谱等手段研究了 Q235 碳钢在不同含水量滨海盐土中的腐蚀速率、形貌及腐蚀产物的结构特点, 并对含水量对 Q235 碳钢腐蚀行为的影响、腐蚀产物的保护性及其形成机理进行了分析和讨论。

1 实验

1.1 实验土壤

实验土壤取自大港材料土壤腐蚀试验站, 取样深度约为 1m, 原状土含水量为 19% ~ 23%。主要阴离子含量(质量分数/ %, 下同) 如表 1 所示, pH 值为 8.8。土样经自然干燥、粉碎后过 20 目筛, 105℃烘干 6h 备用。通过加入不同比例的去离子水混合均匀, 配制成含水量为 10%、20% 和 34% (水饱和) 的土壤介质。

表 1 大港滨海盐土主要阴离子含量(质量分数/ %)

Table 1 Primary anion contents of Dagang sea shore salty soil(mass fraction/ %)

NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
0.01	1.41	0.16	0	0.02

1.2 实验材料

实验材料为 Q 235 碳钢, 主要成分(质量分数/ %) 为 C 0.14, Si 0.13, Mn 0.44, P 0.015, S 0.031, 余量为 Fe。其金相组织如图 1 所示。将碳钢切割成 30mm × 40mm × 6mm 的试样, 试样表面经 600[#] 水砂纸打磨后用丙酮和去离子水除油、清洗、干燥后用精度为 0.1mg 的天平称重备用。

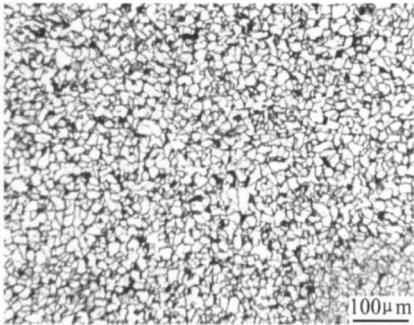


图 1 Q 235 碳钢金相组织

Fig. 1 Micrograph of the Q235 carbon steel

1.3 实验方法

将 Q 235 碳钢试样分别埋入含水量为 10%、20% 和 34% 的土壤中, 实验容器是容积 500mL 的烧杯, 利用水浴控制实验温度为 20℃。实验中定期测量烧杯质量并不断补充水分, 以保证实验过程中含水量的恒定。实验一个月后取出试样, 经除锈(除锈液为 500mL 盐酸+ 3.5g 六次甲基四胺, 加去离子水至 1000mL, 其中缓蚀剂六次甲基四胺的加入, 抑制了盐酸对试样基体的腐蚀)、清洗、干燥、称重, 计算试样单位面积腐蚀失重, 并对试样表面进行宏观和微观形貌观察。另取未经去除腐蚀产物的试样, 对其表面进行 Raman 光谱分析, 分析仪器为 JY-HR800 型显微拉曼光谱仪, 镜头为 100 倍长焦, 激光器激发波长为 532nm, 功率 0.03mW, 光束直径 1μm, 波数范围为 100~ 1000cm⁻¹。

2 实验结果

2.1 腐蚀失重测量

Q 235 碳钢在三种含水量滨海盐土中一个月的腐蚀失重分别为 0.835, 0.263, 0.245g/dm²。在 10% 含水滨海盐土中 Q 235 碳钢的腐蚀失重最大, 当含水量增加到 20% 后, 腐蚀失重迅速下降, 34% 含水时的腐蚀失重与 20% 含水条件下基本一致。

2.2 腐蚀形貌

腐蚀后的微观形貌检验面垂直于试样表面, 试样经 4% (体积分数) 硝酸酒精浸蚀后进行观察。在 10% 含水滨海盐土中, Q 235 碳钢主要以局部腐蚀为主, 试样表面有许多大小不一的蚀坑, 部分表面还保持原有的金属光泽; 而在 20% 和 34% 含水时, 试样表面比较平坦, 主要表现为均匀腐蚀, 在局部区域有尺寸较小的蚀坑存在(见图 2)。

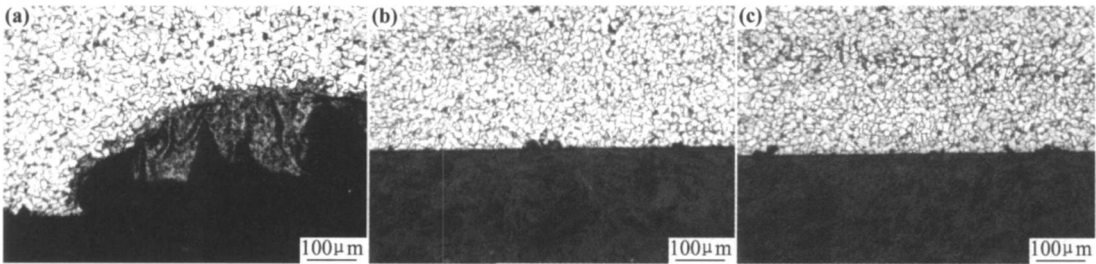


图 2 Q 235 碳钢在不同含水条件下腐蚀的微观形貌

(a) 10% 含水; (b) 20% 含水; (c) 34% 含水

Fig. 2 Micromorphologies of Q235 carbon steel corrosion in different water contents soil

(a) 10% water content ; (b) 20% water content ; (c) 34% water content

2.3 Raman 光谱检验结果

Q 235 碳钢在 10% 含水滨海盐土中一个月的腐蚀

产物形貌及 Raman 光谱检测结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 在 10% 含水条件下 Q 235 碳钢

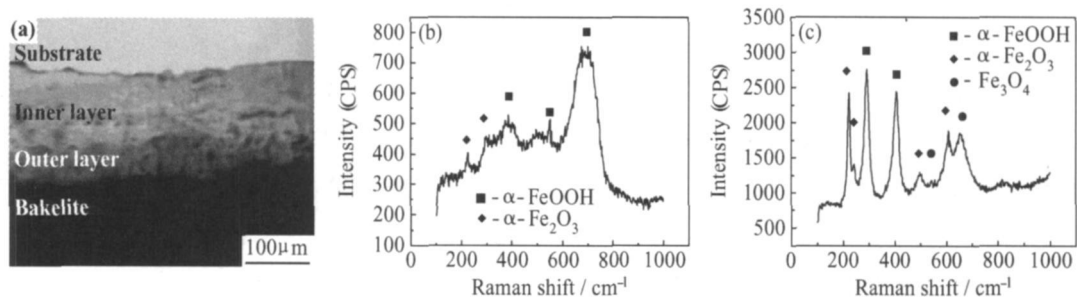


图 3 10% 含水条件下腐蚀产物 Raman 光谱检验结果
(a) 腐蚀产物及形貌; (b) 内层产物 Raman 谱; (c) 外层产物 Raman 谱
Fig. 3 Ramam spectra of corrosion products for 10% water content

(a) morphology of corrosion products; (b) Raman spectra of inner layer; (c) Raman spectra of outer layer

的腐蚀产物有明显的分层现象, 内层产物较致密, 而外层产物较疏松。比较内外层产物的拉曼谱特征峰可发现: 内层灰色产物的 Raman 谱中 $392, 550, 685\text{cm}^{-1}$ 处存在明显的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 特征峰, 此外在 $225, 295\text{cm}^{-1}$ 处存在着较弱的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征峰; 外层棕灰色产物中除了 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征峰外, 在 540cm^{-1} 和

665cm^{-1} 处还有 Fe_3O_4 特征峰存在。Q235 碳钢在 20% 和 34% 含水时的腐蚀产物则没有这种明显的分层特征(见图 4, 5), 20% 含水时, 腐蚀产物 Raman 谱主要为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 特征峰, 而在 34% 含水条件下, 除 $\alpha\text{-FeOOH}$ 特征峰外, 还有相对较弱的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征峰存在。

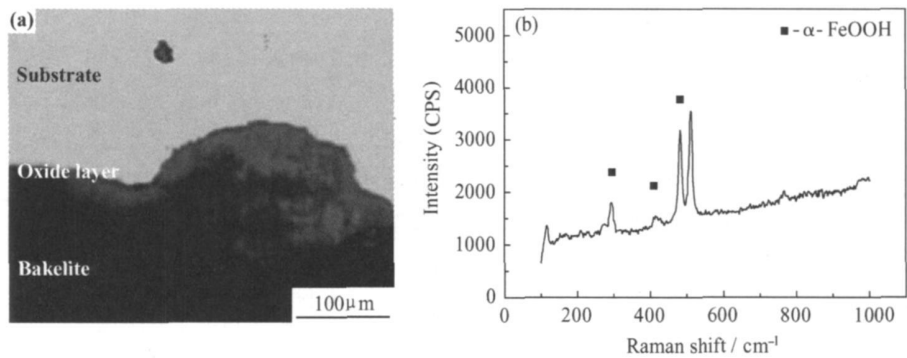


图 4 20% 含水条件下腐蚀产物 Raman 光谱检验结果
(a) 腐蚀产物及形貌; (b) 腐蚀产物 Raman 谱
Fig. 4 Ramam spectra of corrosion products for 20% water content
(a) morphology of corrosion products; (b) Raman spectra of corrosion products

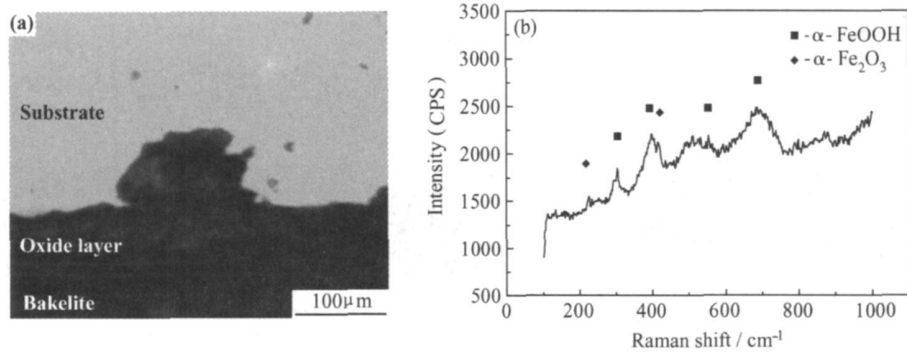


图 5 34% 含水条件下腐蚀产物 Raman 光谱检验结果
(a) 腐蚀产物及形貌; (b) 腐蚀产物 Raman 谱
Fig. 5 Ramam spectra of corrosion products for 34% water content
(a) morphology of corrosion products; (b) Raman spectra of corrosion products

3 分析与讨论

3.1 含水量对 Q235 碳钢 腐蚀行为的影响

金属材料的土壤腐蚀是一个电化学过程,水是影响其腐蚀行为的重要因素之一^[3]。首先,由于土壤中电解质溶液的存在,使得金属土壤腐蚀的电化学过程得以进行;此外,含水量变化显著影响土壤的理化性质,进而影响材料在土壤中的腐蚀行为。Q235 碳钢在中碱性土壤中腐蚀的阳极、阴极反应可以表示为:



从式(2)可以看出:水直接参与了阴极反应。含水量变化对土壤腐蚀性的影响十分复杂,不同作者针对土壤含水量与腐蚀速率间关系的研究所得到的结论也不尽相同, Gardiner C P 和 Melchers R E^[4] 研究表明:土壤含水量决定了腐蚀过程中的电导率和氧扩散速度,低含水量时,电导率是决定腐蚀速率的主要因素,而在高含水量时,中碱性土壤中的腐蚀速率主要受氧的扩散控制。

一般情况下,土壤腐蚀速率在低含水量时随含水量增加而增大,腐蚀速率在中等含水量(20%左右)时达到最大值,此后腐蚀速率随含水量增加而降低^[5]。但是实验中的测量结果是:Q235 碳钢在 10% 含水时腐蚀失重最大,含水量增加到 20% 后,腐蚀失重迅速下降,34% 和 20% 含水时的腐蚀失重基本一致。其主要原因在于:大港滨海盐土的土壤颗粒细小,含盐量高,在相对较低的含水量(34%)时就达到了水饱和,由于含盐量较高,土壤溶液中含氧量低,因而腐蚀过程中氧扩散控制作用非常明显。在含水量较低时,由于土壤孔隙中空气的存在,土壤溶液中氧含量相对较高,土壤腐蚀的阴极过程易于进行,而中、高含水量条件下,土壤孔隙大部分被土壤溶液所填充,氧含量较低,其阴极过程受到了阻碍,抑制了腐蚀的发展。

从腐蚀形貌可知:Q235 碳钢在 10% 含水滨海盐土中主要以局部腐蚀为主,试样表面有大量点蚀坑存在,这主要是由于此时土壤含水量较低,在试样表面上还未形成连续的液膜,有液膜存在的部位发生腐蚀,而在干燥表面则不发生腐蚀,试样表面上蚀坑出现后,蚀坑内的自催化过程促进了点蚀的进一步发展。在 20% 和 34% 两种含水滨海盐土条件下,试样表面已形成连续的液膜,腐蚀以微电池腐蚀为主,没有明显可辨的阳极区和阴极区,腐蚀在整个表面上进行,主要表现为均匀腐蚀。

3.2 Q235 碳钢在滨海盐土中的 腐蚀产物及其保护性

从实验结果可以看出:Q235 碳钢在不同含水量滨

海盐土中的腐蚀产物主要包括针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和磁铁矿(Fe_3O_4)。

针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)是 Fe 腐蚀过程中的一个主要产物,其在 25℃ 的自由生成能是 $-495.748\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,相对于纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)的 $-470.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 要低,在热力学上针铁矿要比纤铁矿更稳定一些^[6]。 FeOOH 的结构通常可用 FeO_6 八面体结构单元来描述,各单元间是通过分子顶点(角)、边缘(线)及分子面间成键连接,或者点、线、面间交错成键连接结构单元,最终表现出不同的结构,其中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是以 FeO_6 八面体结构单元的顶点相连,表现为环结构^[7]。

在氧化性环境中 Fe 表面主要生成针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$),针铁矿层具有很好的连续性和致密性,并且不导电,当赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和磁铁矿(Fe_3O_4)等腐蚀产物不直接与金属核心相接触时,腐蚀过程中的阴极反应和阳极反应发生在金属/腐蚀产物层界面上,因此,可以认为针铁矿是一个不反应相,具有很好的保护作用,它可以有效地阻止材料遭受氧、水分和污染物等外部环境因素的侵袭^[8]。

一般认为钢铁材料表面最初形成的腐蚀产物是 $\gamma\text{-FeOOH}$,随后转化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的混合物,腐蚀产物的保护能力也随之增加。众多学者将腐蚀产物层的保护能力归因于其中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的存在, Kamimure T 等^[9]指出耐候钢表面含有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的腐蚀产物膜的保护能力高于含有 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的腐蚀产物膜。Yamashita M 等^[8], Hara T 等^[8,10]发现腐蚀产物膜中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 与 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的比值与腐蚀速率大小密切相关,比值越大腐蚀速率越小,当其超过某一定值时,即可得到较低的腐蚀速率(0.01mm/a)。

在干燥的大气和土壤环境中,Fe 表面生成的腐蚀产物主要是铁的氧化物,作为腐蚀产物,铁的氧化物要比其羟基氧化物稳定得多, Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的自由生成能分别为 $-822.16\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1117.13\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其数值远小于 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$,它们具有很高的晶格束缚能, Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 是无害的腐蚀产物,它们可以阻止铁的进一步腐蚀。

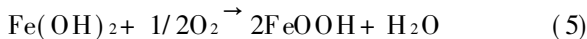
3.3 Q235 碳钢在滨海盐土中的 腐蚀产物形成机理

从 Raman 光谱检验结果可以看出:Q235 碳钢在 20% 和 34% 含水滨海盐土中的腐蚀产物主要是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。而在 10% 含水时的腐蚀产物出现分层结构,内层主要成分是 $\alpha\text{-FeOOH}$,腐蚀产物中的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 等多分布在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 外。GERWIN W 等^[11]在考古发掘铁钉的腐蚀产物分析中也发现了分层现象的存在,但是和这里所不同的是:腐蚀产物最外层是 $\alpha\text{-FeOOH}$,其下面的主要成分为 Fe_3O_4 的磁铁

矿。由于腐蚀产物扩散作用的影响,距金属表面不同距离处腐蚀产物的组成和浓度也不同,NEFF D 等^[12,13]等对考古铁器腐蚀产物的研究表明:金属核心被密集腐蚀产物层(Dense Product Layer, DPL)所覆盖,它是由铁的氧化物和羟基氧化物所组成,磁铁矿(Fe_3O_4)和磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)呈条带状分布在针铁矿基体上,其外是传输介质层(Transformed Medium, TM),其主要包括腐蚀产物和石英等来自于周围环境的混合物。

在 Fe 的腐蚀产物中,FeO 的吉布斯自由能最高,属于热力学不稳定相,一般情况下优先生成,以后顺次为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。即 Fe 基体首先被氧化成 Fe^{2+} , 生成 FeO 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 然后继续被氧化成 Fe^{3+} , 生成 $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$, 最终形成稳定的腐蚀产物 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。

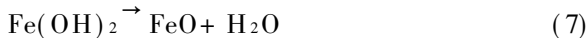
在中碱性土壤中,Fe 阳极反应生成的 Fe^{2+} 与阴极反应生成物 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 在氧化条件下生成 FeOOH:



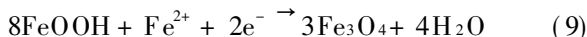
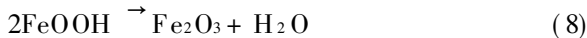
总反应为:



其中 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不稳定,除一部分氧化生成 FeOOH 外,它还会分解成 FeO:

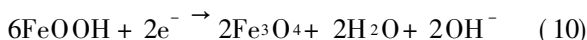


在干燥的条件下,部分 FeOOH 逐渐脱去水分形成 Fe_2O_3 ; 或与阳极溶解而来的 Fe^{2+} 反应生成 Fe_3O_4 :



前述 GERWIN W 等^[11]所发现的铁钉腐蚀产物内层中的 Fe_3O_4 也是式(9)反应的结果。

在湿润条件下,腐蚀产物层也有可能成为阴极去极化剂,此时在金属/腐蚀产物界面上发生阳极氧化反应(见式 1),而在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ 界面上发生阴极还原反应:



在中、高含水量时,Fe 的腐蚀过程可以用式(1)~(6)来表示,其主要产物为 FeOOH; 34% 含水时腐蚀产物中少量的 Fe_2O_3 主要是在试样干燥过程中形成的。在 10% 含水时,腐蚀产物分层结构的出现主要是由于土壤含水量低,腐蚀产物表层 FeOOH 脱水的结果,试样表面经过式(1)~(6)的反应生成 FeOOH; 由于试样腐蚀速率快,腐蚀产物较厚,腐蚀产物外层的 FeOOH 首先脱水形成 Fe_2O_3 (见式(8)),其中少量的

Fe_3O_4 是由于腐蚀产物层参与阴极还原反应而生成(见式(10)); 而腐蚀产物内层的脱水速度要缓慢得多,因而其主要成分还是以 FeOOH 为主。

4 结论

(1) 在一个月的埋样实验中,由于受扩散控制影响,Q235 碳钢在 10% 含水滨海盐土中的腐蚀失重最大,当含水量增加到 20% 后,腐蚀失重迅速下降,34% 含水时的腐蚀失重与 20% 含水条件下的基本一致。

(2) 10% 含水条件下,Q235 的腐蚀以局部腐蚀为主,20% 和 34% 含水时 Q235 的腐蚀表现为均匀腐蚀。

(3) Q235 在 20% 和 34% 含水滨海盐土中的腐蚀产物主要是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。而 10% 含水时的腐蚀产物出现分层结构,内层主要成分是 $\alpha\text{-FeOOH}$, 腐蚀产物中的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 等多分布在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 外。

(4) Q235 在滨海盐土中腐蚀产物的形成机理是: Fe 基体首先被腐蚀成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与阴极反应生成物 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 并氧化生成 FeOOH; 在干燥的条件下,部分 FeOOH 会逐渐脱去水分形成 Fe_2O_3 , 或参与阴极还原反应生成 Fe_3O_4 。

参考文献

- [1] NEFF D, REGUER S, BELLOT-GURLET L, et al. Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2004, 35(8-9): 739-745.
- [2] NEFF D, BELLOT-GURLET L, DILLMANN P, et al. Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(10): 1228-1237.
- [3] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 196-199.
- [4] GARDINER C P, MELCHERS R E. Corrosion of mild steel in porous media[J]. Corrosion Science, 2002, 44(11): 2459-2478.
- [5] 张宝宏, 丛文博, 杨萍. 金属电化学腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 110-115.
- [6] MAJZLAN J, MAZEINA L, NAVROTSKY A. Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71(3): 615-623.
- [7] KWON S K, SHINODA K, SUZUKI S, et al. Influence of silicon on local structure and morphology of $\gamma\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-FeOOH}$ particles[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1513-1526.
- [8] YAMASHITA M, MIYUKI H, MATSUDA Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century[J]. Corrosion Science, 1994, 36(2): 283-299.

(下转第 33 页)

3 结论

(1) 采用热膨胀法和金相法测定了实验钢的连续冷却转变曲线, 以 $0.06\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 冷速测的相变临界点 $A_{c3}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{c1}=685\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{c3}=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{c1}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 对实验钢 CCT 曲线测定过程的各个冷速分别予以讨论, 当冷速为 $0.03\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 时, 相变组织为 PF+P; 冷速为 $0.06\sim 0.28\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 时, 出现退化珠光体 P_D , 其相变组织为 PF+P+ P_D ; 冷速为 $0.29\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 时, 出现针状铁素体, 其相变组织为 PF+P+ P_D +AF; 冷速为 $1.7\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 时, 组织为 GB+LB; 冷速为 $4.2\sim 17\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 时, 组织为 LB+GB; 冷速为 $42\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 时, 组织为 LB+M。

(3) 低冷速下低碳钢中出现退化珠光体是由于多元低合金元素的耦合交互作用, 引起碳活度的变化所致。针状铁素体在晶内形核并长大, 对后续相变组织起到分割作用, 利于细化组织。低碳钢中的局部孪生马氏体的形成归因于淬透性元素对钢局域相变切应力过大所致。

(4) 在对实验钢连续转变曲线 CCT 测定过程中, 钢出现组织多元化, 形成机制复杂化, 但仍可将相变简单归类为铁素体和珠光体转变、贝氏体转变、马氏体转变。其中 PF 和 P 为近似平衡态相变组织, P_D 可归类为非平衡组织范畴。

参考文献

- [1] YAKUBTSOV I A, PORUKS P, BOYD J D. Microstructure and mechanical properties of bainitic low carbon high strength plate steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 480: 109–116.
- [2] SHANMUGGAM S, RAMISSETTI N K, MISRA R D K, et al. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of Nb microalloyed steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 460–461: 335–343.
- [3] JUN H J, KANG J S, SEO D H, et al. Effects of deformation and boron on microstructure and continuous cooling transformation in

low carbon HSLA steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 422: 157–162.

- [4] 王连伟, 毛征东. 过冷奥氏体转变温度对 16Mn 钢珠光体退化的影响[J]. 钢铁, 2002, 37(2): 47–51.
- [5] 李文卿. 控冷低碳钢珠光体形貌与退化机制[J]. 钢铁, 1991, 26(10): 30–34.
- [6] 赵明纯. 新一代针状铁素体管线钢的组织与性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2003: 43.
- [7] 肖福仁. 针状铁素体管线钢的组织控制与细化工艺研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2003: 11–15.
- [8] 方鸿生, 王家军, 杨志刚, 等. 贝氏体相变[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 23–38.
- [9] PANIAGUA-MERCADO ANA MA, LOPEZ-HIRATA VICTOR M, DORANTES-ROSALES HECTOR J, et al. Effect of TiO_2 -containing fluxes on the mechanical properties and microstructure in submerged arc weld steels[J]. Materials Characterization, 2009, 60: 36–39.
- [10] GREGG J M, BHADDESHI H K D H. Solid state nucleation of acicular ferrite on minerals added to molten steel[J]. Acta Materialia, 1997, 45: 739–748.
- [11] YOUNG MIN KIM, HAKCHEOL LEE, NACK J KIM. Transformation behavior and microstructural characteristics of acicular ferrite in linepipe steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 478: 361–370.
- [12] TANG ZHENG HUA, STUMPF WALDO. The role of molybdenum additions and prior deformation on acicular ferrite formation in microalloyed Nb-Ti low carbon line pipe steels[J]. Materials Characterization, 2008, 59: 717–728.
- [13] BAI D Q, YUE S, MACCAGNO T M, et al. Effect of deformation and cooling rate on the microstructures of low carbon Nb-B steel[J]. ISIJ International, 1998, 38: 371–379.

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAE03A06)

收稿日期: 2009-07-19; 修订日期: 2010-04-23

作者简介: 王立军(1981—), 男, 博士生, 从事钢铁材料品种开发与工艺研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学高效轧制国家工程研究中心(100083), E-mail: wangljtb@126.com

(上接第 28 页)

- [9] KAMIMURA T, HARA S, MIYUKI H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments[J]. Corrosion Science, 2006, 48(9): 2799–2812.
- [10] HARA S, KAMIMURA T, MIYUKI H, et al. Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1131–1142.
- [11] GERWIN W, BAUMHAUER R. Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds[J]. Geoderma, 2000, 96(1–2): 63–80.
- [12] NEFF D, DILLMANN P, BELLOT GURLET L, et al. Corrosion of

iron archaeological artefacts in soil: characterization of the corrosion system[J]. Corrosion Science, 2005, 47(2): 515–535.

- [13] NEFF D, DILLMANN P, DESCOSTES M, et al. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations[J]. Corrosion Science, 2006, 48(10): 2947–2970.

收稿日期: 2009-09-07; 修订日期: 2010-05-18

作者简介: 聂向晖(1972—), 男, 博士, 从事金属材料腐蚀和无损检测等领域的研究工作, 联系地址: 陕西省西安市电子二路 32 号中国石油集团石油管工程技术研究院(710065), E-mail: niexh3597@sina.com