

Cu 对低合金钢耐海水腐蚀的影响

Effects of Cu on Sea Water Corrosion Resistance of Low Alloy Steels

曹国良, 李国明, 陈 珊, 常万顺, 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-ming, CHEN Shan,

CHANG Wan-shun, CHEN Xue-qun

(Department of Chemistry and Material, College of Science,
Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

摘要: 为研究 Cu 对低合金钢耐海水腐蚀性能的影响, 选择含 Cu 低合金钢和碳钢各两种进行对比实验。利用室内间浸挂片、实海潮差区挂片和模拟闭塞腐蚀电池实验比较钢的耐全面腐蚀和点蚀能力; 利用扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDAX)、电子探针 (EPMA) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析钢中夹杂物和锈层的特征。结果表明: Cu 的添加不仅可提高钢的耐全面腐蚀性能, 而且还可提高钢的耐点蚀性能。在宏观阴极区, Cu 的添加可促进 α -FeOOH 的形成, 从而提高锈层对基体的保护能力。在酸化蚀坑内, Cu 可形成难溶盐, 对锈层中的孔洞和裂纹有修复作用, 从而增强钢的耐点蚀能力。

关键词: Cu; 碳钢; 海水腐蚀; 锈层

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)09-0062-06

Abstract: In order to understand the effect of Cu on sea water corrosion resistance of low alloy steels, two Cu-containing low alloy steels and carbon steels were selected. Their general and pitting corrosion resistance was evaluated by indoor interval hanging plate tests, marine tide hanging plate tests and simulating occluded corrosion cell tests. The composition of inclusions, corrosive feature and characteristics of rust layers were studied by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis of X-ray (EDAX), electron probe micro-analyzer (EPMA) and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that general corrosion resistance and pitting corrosion resistance are enhanced by addition of Cu. In macro cathodic region, addition of Cu facilitates formation of α -FeOOH, and then improves protective ability of rust layer for matrix. In acidified pits, the insoluble salt that Cu formed can repair and fill the slots and holes in rust layers, which are effective in improving resistance to pitting corrosion.

Key words: Cu; carbon steel; sea water corrosion; rust layer

在海洋环境中, 腐蚀是船舶与海洋工程结构钢主要的破坏形式^[1]。通常, 人们通过合金化的办法来提高该类钢的耐海水腐蚀性能, 如早期的耐海水腐蚀用钢中常添加 Ni, Cr, Cu, P, Mo 等耐蚀合金元素^[2]。大量研究发现, 合金元素对钢耐蚀性能的影响主要表现在两个方面: 一是提高钢基体自身抵御腐蚀的能力^[3-5]; 二是促进保护性锈层的形成, 从而减缓钢基体的腐蚀速率^[6-9]。目前, Cu 在促进耐候钢保护性锈层的形成方面得到广泛的认可^[7,10,11], 但它对低合金钢在海洋环境中表面锈层及耐蚀性能的影响的研究相对较少。需要指出的是, 与大气腐蚀条件不同, 在海洋环境下钢的表面可形成明显的宏观阳极和宏观阴极区, 出现典型的坑孔腐蚀特征^[2]。尽管国内外已有关于海

洋环境中低合金钢表面锈层的研究报道^[6,7], 但是, 对宏观阴极区和宏观阳极区的锈层进行综合分析的研究较少。此外, 由于点蚀的扩展速率要大于平均腐蚀速率, 因此提高低合金钢在海洋环境中的耐点蚀性能显得尤为重要。而 Cu 对低合金钢点蚀扩展的影响尚不清楚。为此, 本工作冶炼了含 Cu 低合金钢和普通碳钢, 通过室内挂片、实海挂片、模拟闭塞腐蚀电池和锈层分析实验, 研究了 Cu 对钢锈层和耐海水腐蚀性能的影响及其作用机理。

1 实验材料及方法

共选用 4 种实验用钢, 其成分如表 1 所示。4 种

实验用钢均在 20kg 的真空感应炉中冶炼。其中, A 钢和 B 钢为含 Cu 低合金钢, C 钢和 D 钢为作为对比实验的碳钢。4 种钢在冶炼过程中均采用 Al 脱氧。从脱氧程度来看, A 钢和 C 钢在冶炼过程中加入较多的 Al, 其脱氧程度较强; B 钢和 D 钢脱氧较弱, 相当于早期的半镇静钢。

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	Cu	Al	Fe
A	0.051	0.36	0.85	0.035	0.022	0.54	0.012	Bal
B	0.052	Trace	1.27	0.037	0.017	0.56	0.004	Bal
C	0.071	0.32	1.28	0.033	0.024	—	0.021	Bal
D	0.059	Trace	1.25	0.030	0.021	—	0.005	Bal

室内挂片实验方式为间浸, 转速为 2r/min, 水中时间占 1/6。实验溶液为 50L 的 3% 海盐水, 溶液的 pH 值为 8.2 左右, 溶液温度为 18~25℃。每种钢有 3 个平行试样, 试样尺寸为 100mm×50mm×(5~5.5)mm。挂片试样的表面用磨床磨光处理, 然后依次用洗涤剂、酒精、丙酮清洗。实验周期为 405d。挂片实验后, 利用 M291220 型蚀孔深度测量仪测定点蚀深度。选取 5 个较深的蚀坑, 以平均值作为平均点蚀深度, 以最大值作为最大点蚀深度。

实海挂片实验在钢铁研究总院青岛海洋腐蚀实验站进行。挂片的位置在实海潮差区, 挂片地点的年平均

均温度为 13.2℃, 平均 pH 值为 8.24, 平均溶解氧量为 7.73×10^{-6} 。每种钢有 3 个平行试样, 试样尺寸为 200mm×100mm×(5~5.5)mm。实验方法按照 GB5776—2005 执行。挂片时间为 22 个月。

分别在室内挂片试样的平坦和凸起部位截取 25mm×25mm 的带锈层的样品, 对其内、外锈层和截面锈层的形貌和组成进行分析。用 QUANTA 400 型扫描电镜(SEM)观察钢的外锈层形貌, 再轻轻剥掉外锈层, 对内锈层的形貌进行观察。将带锈层的样品用环氧树脂镶嵌, 固化后用 1500# 的水磨砂纸打磨, 再用丙酮清洁表面, 然后利用 J. X. A-8800R 型电子探针(EPMA)对内锈层截面形貌和元素分布进行分析。用刀片轻轻将钢的黑色内锈层刮下, 干燥后进行 X 射线衍射(XRD)分析。

模拟闭塞腐蚀电池实验的装置与王建民等使用的相同^[4]。通过恒电位仪控制宏观阴极的电位来模拟不同的氧去极化条件。用零阻电流计测量流经闭塞阳极的溶解电流, 实验时间为 22h。取实验结束时的电流密度值作为点蚀扩展的阳极电流密度。

2 结果与讨论

2.1 夹杂物分析结果

图 1 为 A 钢和 B 钢中典型夹杂的形态。由于 A 钢的脱氧程度较强, 钢中有较多的条状硫化物夹杂, 其

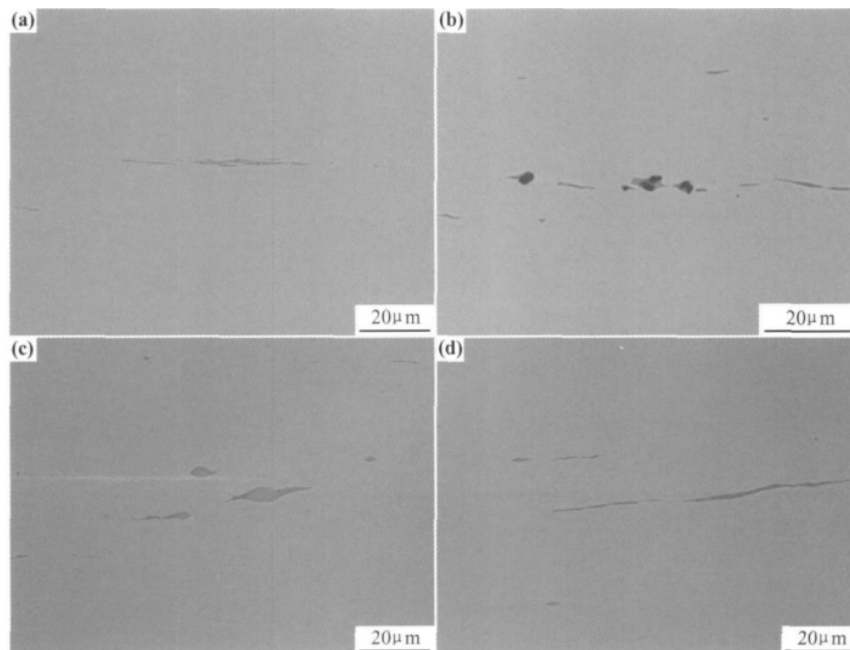


图 1 A 钢和 B 钢中典型夹杂物的 SEM 形貌

(a) A 钢中的条状硫化物夹杂; (b) A 钢中的点状 Al_2O_3 夹杂; (c) B 钢中的纺锤状硫化物夹杂; (d) B 钢中的条状硅酸盐夹杂

Fig. 1 SEM images of typical inclusions in steels A and B (a) strip-like sulfide inclusions in steel A;

(b) grain-like Al_2O_3 inclusions in steel A; (c) spindle-like sulfide inclusions in steel B; (d) strip-like silicate inclusions in steel B

塑性较好,轧制时易变形,故呈长条状。B 钢的脱氧较弱,钢中的硫化物夹杂则呈纺锤状,这种夹杂物多见于半镇静钢和沸腾钢中^[12]。此外,A 钢中还有点状 Al₂O₃ 夹杂,部分 Al₂O₃ 夹杂还有 MnS 包边;B 钢还有少量的条状硅酸盐夹杂。C 钢和 D 钢的夹杂物分析结果表明,C 钢中典型夹杂物与 A 钢相似;D 钢中的主要夹杂物与 B 钢类似。

2.2 室内挂片和实海挂片实验结果

表 2 为室内间浸挂片实验后 4 种钢的平均腐蚀速率和点蚀深度。总的来看,两种含 Cu 低合金钢的平均腐蚀速率和点蚀深度都明显比碳钢小。其中,脱氧程度较强的 C 钢的最大坑深达到了 0.78mm,比含 Cu 的 A 钢和 B 钢分别高出 52.9% 和 47.2%。这说明 Cu 的添加可显著提高钢的耐点蚀性能。同是碳钢,脱氧较弱的 D 钢的耐全面腐蚀和点蚀扩展能力均强于 C 钢,这说明较弱的脱氧对提高钢的耐蚀性能有利。

表 2 室内间浸实验后钢的平均腐蚀速率和点蚀深度
Table 2 Average corrosion rate and pit penetration of steels after interval immersion experiment

Sample	Average corrosion rate/(mm · a ⁻¹)	Average pit penetration/mm	Maximum pit penetration/mm
A	0.224	0.45	0.51
B	0.222	0.47	0.53
C	0.267	0.61	0.78
D	0.234	0.49	0.64

4 种钢在实海挂片实验后的平均腐蚀速率和点蚀深度见表 3。从点蚀深度测定的结果来看,含 Cu 低合金钢的平均点蚀深度和最大点蚀深度都明显比碳钢小。此外,两种碳钢的平均腐蚀速率也明显高于两种含 Cu 低合金钢。与室内挂片相比,同种钢实海挂片的平均腐蚀速率接近,但平均点蚀深度和最大点蚀深度都更大。总的来看,实海挂片实验的结果与室内挂片实验结果具有很好的对应性。

表 3 实海挂片实验后钢的平均腐蚀速率和点蚀深度
Table 3 Average corrosion rate and pit penetration of steels after hanging plate test in marine

Sample	Average corrosion rate/(mm · a ⁻¹)	Average pit penetration/mm	Maximum pit penetration/mm
A	0.212	0.50	0.75
B	0.215	0.57	0.81
C	0.239	0.74	0.92
D	0.234	0.71	0.88

2.3 Cu 对低合金钢表面锈层的影响

4 种钢表面的锈层分为内、外两层,其中,外锈层呈黄褐色而内锈层为黑色。钢的外锈层上还可以观察到凸起的锈包,锈包的位置对应着宏观阳极区(蚀坑);外锈层表面较平坦的部位为宏观阴极区。宏观阴极区的内、外锈层表面的 SEM 分析结果如图 2 所示。在宏观阴极区,A 钢和 C 钢的外锈层均由云雾状物质组成,且可观察到明显的孔洞和细小的缝隙,说明两种钢

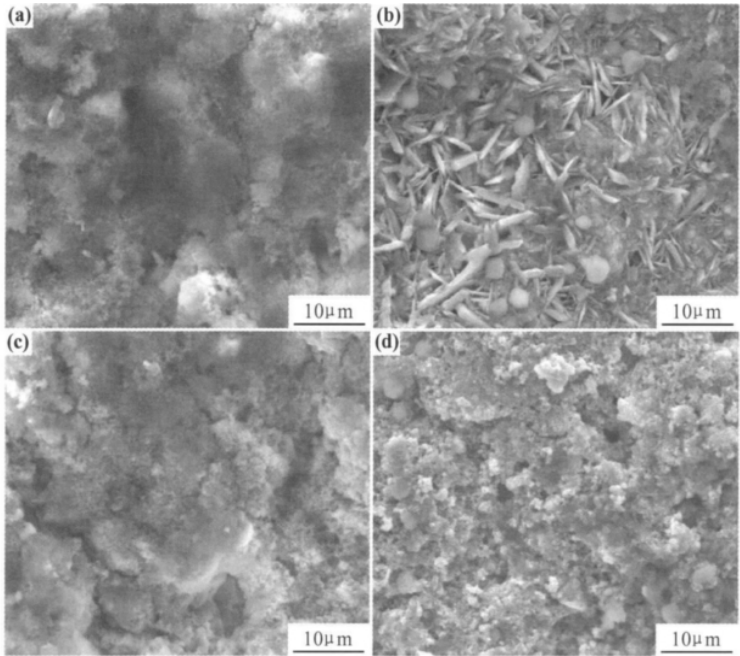


图 2 A 钢和 C 钢宏观阴极区锈层的 SEM 形貌

(a)A 钢外锈层; (b)A 钢内锈层; (c)C 钢外锈层; (d)C 钢内锈层

Fig. 2 SEM images of rust layers in macro cathodic region of steels A and C

(a)outer rust layers of steel A; (b)inner rust layers of steel A; (c)outer rust layers of steel C; (d)inner rust layers of steel C

的外锈层都较疏松。A 钢的内锈层中观察到较多散乱分布的针状物质,整体呈网状;C 钢的内锈层则由疏松的棉花球状锈层组成。由此可见,Cu 的添加可促进宏观阴极区致密的内锈层形成。

图 3 为 A 钢和 C 钢的宏观阴极区内锈层截面的 EPMA 分析结果。可以看出,除含铁的氧化物外,A

钢和 C 钢的内锈层和基体交界处都含有 Cl 元素,这说明海盐水中 Cl^- 可以穿透钢的锈层到达基体表面。从合金元素分布来看,A 钢靠近基体的内锈层中含有较多的 Cu,且呈较连续的条带;而 C 钢的内锈层中有少量 Mn 和 Si,这是夹杂物腐蚀后留下的痕迹^[2]。

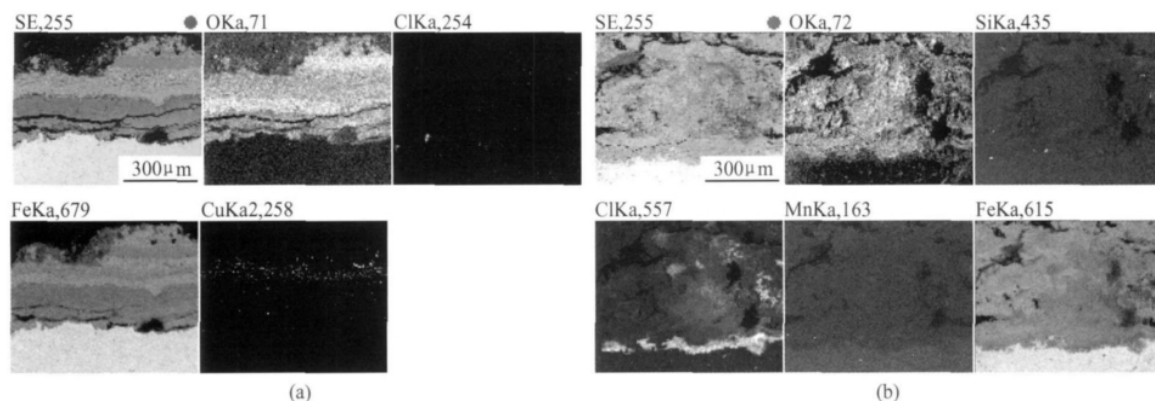


图 3 A 钢(a)和 C 钢(b)内锈层截面的 EPMA 分析

Fig. 3 EPMA analysis on section of inner rust layers of steels A (a) and C (b)

图 4 是 A 钢和 C 钢内锈层粉末的 XRD 图谱。间浸挂片后钢的宏观阴极区内锈层主要为 Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$ 和少量的非晶化合物。总的来看,含 Cu 低合金钢和碳钢的宏观阴极区内锈层主要结构相同。

为分析蚀坑内锈层的特征,利用 SEM 对 A 钢和 C 钢蚀坑内锈层的形貌进行观察,结果如图 5 所示。可以看出,A 钢蚀坑内锈层有较细小的裂纹,整体较致密;C 钢蚀坑锈层中则可观察到较大的缝隙和孔洞。这说明 Cu 可促进蚀坑内致密锈层的形成。

蚀坑内锈层截面元素 EPMA 分析结果如图 6 所

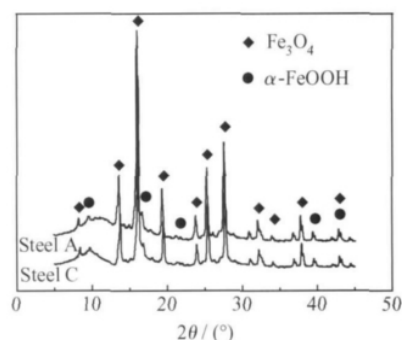


图 4 两种钢内锈层的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern of inner rust layer of two steels

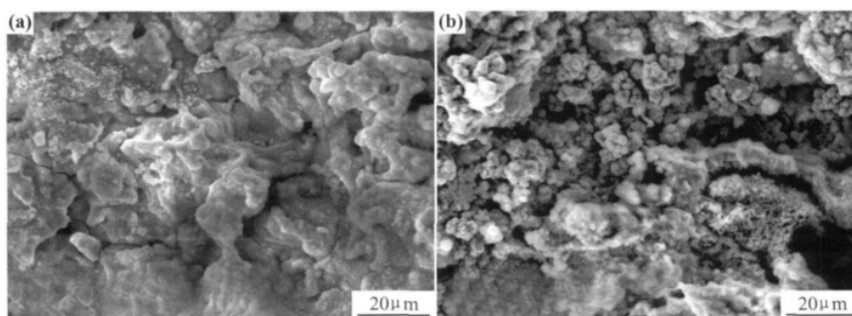


图 5 A 钢(a)和 C 钢(b)蚀坑内锈层的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of rust layers in pit of steels A (a) and C (b)

示。除含有铁的氧化物外,A 钢蚀坑内还含有 Mn,Al 等来自基体中夹杂物的元素。从 Cu 的存在形式来

看,大部分的 Cu 在蚀坑内的锈层中以化合物形式存在,仅少量的 Cu 以单质形式存在锈层中。

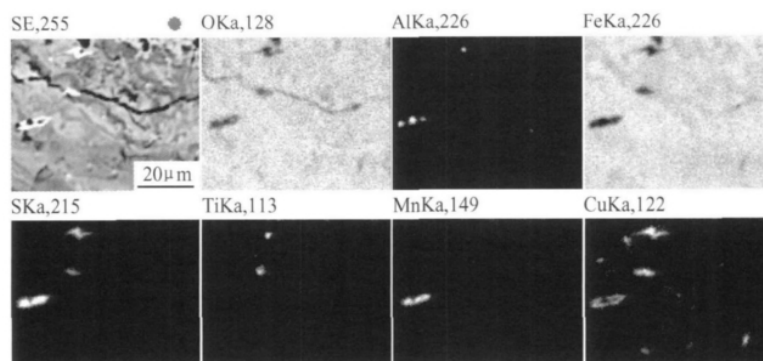


图 6 A 钢蚀坑内锈层截面的 EPMA 分析

Fig. 6 EPMA analysis on section of rust layers in pit of steel A

2.4 Cu 对低合金钢耐蚀性能的影响

从室内挂片和实海挂片实验结果来看,含 Cu 低合金钢不仅比碳钢表现出良好的耐全面腐蚀的能力,而且表现出优异的耐点蚀性能。由于在相同的脱氧条件下两类钢中夹杂物的类型、形态和数量相似,因此,两类钢耐蚀性能的差异主要是由于合金元素 Cu 的添加造成的。目前有关 Cu 提高钢的钝化能力和基体热力学稳定性的研究鲜有报道,因此,基本上可以认为,Cu 提高钢的耐海水腐蚀能力与其促进致密锈层的形成有关。

尽管含 Cu 低合金钢和碳钢的宏观阴极区的锈层主要组成相同,但其内锈层明显比碳钢致密。从宏观阴极区的合金元素组成和分布看,Cu 的含量相对较多,在条带中分布也较均匀,没有发现明显的富集。结合 SEM 和 XRD 分析结果可知,含 Cu 低合金钢内锈层中的针状物质主要为 $\alpha\text{-FeOOH}$ ^[2],且 Cu 可成为氧化物结晶的核心^[13],从而促进 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的形成。由于 $\alpha\text{-FeOOH}$ 在锈层中是一种相对稳定的相,它有利于致密锈层的形成,因此,Cu 的添加可提高锈层对宏观阴极区基体的保护能力。尽管目前还没有实验证明宏观阴极区的致密锈层对点蚀扩展起到促进还是抑制作用,但至少可以减缓宏观阴极区自身的腐蚀速率,从而有助于降低钢的全面腐蚀速率。

在宏观阳极区,蚀坑内部为闭塞区,蚀坑在酸化自催化作用下不断扩展,因此,蚀坑内致密锈层的形成主要对蚀坑扩展起到抑制作用。从该区域的 SEM 和 EPMA 分析看,含 Cu 低合金钢的锈层仍比碳钢致密,在蚀坑内还观察到 Cu 的富集,且 Cu 多以化合物的形式存在。同泽深等人认为蚀坑内锈层中的夹杂物与钢基体的夹杂物有很好的对应性^[14],因此,锈层的连续性和均匀性会被夹杂物破坏,从而容易形成裂缝甚至孔洞。海水中的 H_2O , O_2 , SO_4^{2-} 和 Cl^- 等很容易穿透这些缺陷部位到达基体的表面,从而加速点蚀扩展。根据 Cu- H_2O 系的理论电位-pH 图^[15],Cu 在闭塞区

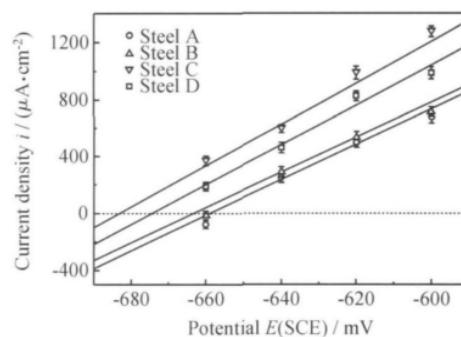


图 7 4 种样品的阳极电流密度随阴极电位变化曲线

Fig. 7 The curves of anodic current density vs cathodic potential for four steels

酸性且一定的电位条件下可形成 Cu^{2+} , 它可与某些阴离子结合形成难溶盐, 从而对裂纹和孔洞具有修复和填补作用^[16], 因而 Cu 的添加促进蚀坑致密锈层的形成。此外, 由于点蚀扩展的驱动力主要为蚀坑内、外的电位差, 因此, 蚀坑内电位的高低可直接影响到点蚀扩展能力。在蚀坑内部, 当锈层的裂纹和孔洞被填补后, 蚀坑可由活性转变成钝性^[16], 蚀坑内的电位会相应地变正, 这有助于降低点蚀扩展驱动力。为进一步通过实验证实 Cu 对蚀坑内电位的影响, 根据模拟闭塞腐蚀电池实验的结果绘制了阳极电流密度随外部阴极极化电位的变化曲线, 结果如图 7 所示。可以看出, 在相同的外部阴极极化电位下含 Cu 低合金钢的阳极电流密度明显小于碳钢。由于该阳极电流是蚀坑外部宏观阴极区电位和蚀坑内电位的电偶作用产生的, 因此, 模拟闭塞腐蚀电池实验的结果也表明 Cu 可提高蚀坑内的电位。由此可认为, Cu 的添加可有效提高钢的耐点蚀性能。

3 结论

(1) 室内挂片和实海挂片实验的结果表明, Cu 的

添加不仅可提高钢的耐全面腐蚀性能,而且还可提高钢的耐点蚀性能。

(2)在宏观阴极区,含 Cu 低合金钢和普通碳钢的主要组成相同,但 Cu 的添加促进 α -FeOOH 的形成,从而提高宏观阴极区的锈层对基体的保护能力。

(3)Cu 在蚀坑内可形成难溶盐,对锈层中的孔洞和裂纹有修复作用,并提高蚀坑内的电位,从而提高钢的耐点蚀性能。

参考文献

- [1] 黄建中,左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 93—104.
- [2] 松岛岩. 低合金钢耐蚀钢—开发、发展及研究[M]. 靳裕康,译. 北京:冶金工业出版社,2004. 100—132.
- [3] 张恒,陈学群,常万顺. 冶金因素对钢点蚀扩展的影响[J]. 北京科技大学学报,2008,30(10):1133—1135.
- [4] 王建民,陈学群,常万顺,等. 冶金因素对低合金钢点蚀扩展的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2006,38(11):1143—1149.
- [5] 黄桂桥. Cr 对钢耐海水腐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,12(2):86—89.
- [6] 崔秀岭,王相润,马巾华,等. 飞溅区 15MnMoVN 锈层的研究[J]. 钢铁研究学报,2006,4(7):43—49.
- [7] MELCHERS, ROBERT E. Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels [J]. Corrosion Science, 2004,46(7):1669—1691.
- [8] CHOI YOON-SEOK, SHIM JAE-JOO, KIM JUNG-GU. Corrosion behavior of low alloy steels containing Cr, Co and W in synthetic potable water[J]. Materials Science & Engineer, 2004, A385(1):148—156.
- [9] REFFASS M, SABOT R, SAVALL C, et al. Localised corrosion of carbon steel in $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds[J]. Corrosion Science, 2006, 48(3): 709—726.
- [10] FITZGERALD K P, NAIRN J, SKENNERTON G, et al. Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper[J]. Corrosion Science, 2006,48(9):2480—2509.
- [11] OCAMPO C L M, MATTOS O R, MARGARIT-MATTOS I C P, et al. Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment [J]. Hyperfine Interact, 2006,167(1): 739—746.
- [12] 曹国良,常万顺,李国明,等. 脱氧对碳钢耐点蚀性能的影响[J]. 材料工程,2009,(11):27—30.
- [13] DILLMANN P, BALASUBRAMANIAM R, BERANGER G. Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses [J]. Corrosion Science, 2002, 44(10): 2231—2242.
- [14] 同泽深,史万学,林春荣. 1979 年腐蚀与防护学术会议论文集[C]. 北京:科学出版社,1982.
- [15] 杨熙珍,杨武. 金属腐蚀电化学热力学电位-pH 图及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1991. 105—106.
- [16] 马巾华,崔秀岭. 低合金钢在海水中小局部腐蚀锈层结构的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1981,1(1):19—24.
- [3] RAO T S, KNAIR K V. Microbiologically influenced stress corrosion cracking failure of admiralty brass condenser tube in a nuclear power plant cooled by freshwater[J]. Corrosion Science, 1998, 40(11): 1821—1836.
- [4] WAGNER P, LITTLE B. Impact of alloying on microbiologically influenced corrosion—a review[J]. Materials Performance, 1993, 32(9): 65—68.
- [5] 朱绒霞,李亚会. 航空发动机滑油系统镁合金微生物腐蚀与防护[J]. 轻金属,2004,(12): 35—36.
- [6] MIRANDA E, BETHENCOURT M, BOTANA F J, et al. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator[J]. Corrosion Science, 2005, 48(9): 2417—2431.
- [7] BOOTH G H, EFORD L, WAKERLY D S. Microbiological battery induced by sulfate-reducing bacteria[J]. British Corrosion Journal, 1988, 23(3):242—245.
- [8] ANGELL P, URBANIC K. Sulphate-reducing bacterial activity as a parameter to predict localized corrosion of stainless alloys[J]. Corrosion Science, 2000, 42(5): 897—912.
- [9] IVERSON W P. Research on the mechanisms of anaerobic corrosion[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2001, 47(2): 63—70.
- [10] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京:科学出版社,1978.
- [11] MITROVIC-SCEPANOVIC V, BRIGHAM R J. Localized corrosion initiation on magnesium alloy [J]. Corrosion, 1992, 48(9): 780—784.
- [12] GARNER A, NEWMAN R C. Thiosulfate pitting of stainless steels[A]. Corrosion 91[R]. Houston, TX: NACE International, 1991. 186.
- [13] GIBSON G R. Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria[J]. Journal of Applied Bacteriology, 1990, 69(6): 769—797.
- [14] SALVAREZZA R C, VIDELLA H A. Passivity breakdown of mild steel in sea water in the presence of sulfate reducing bacteria [J]. Corrosion, 1980, 36(10): 550—554.

收稿日期:2010-06-03;修订日期:2011-07-25

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: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:xjm6094@sina.com

基金项目:吉林省科技发展重点项目(20040315);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010B430019)

收稿日期:2010-01-20;修订日期:2011-07-08

作者简介:方世杰(1973—),男,工学博士,副教授,主要从事金属的腐蚀与防护研究,联系地址:河南省洛阳市洛阳理工学院王城校区机电工程系(471023),E-mail:fangshijie8827@163.com

(上接第 61 页)