

## 超低碳贝氏体钢 (ULCB) 和耐候钢 09CuPCrNi 的耐蚀性

王志奋 李平和 关云 陈庆丰  
(武汉钢铁(集团)公司研究院,武汉 430080)

**摘要** 通过周期性浸润腐蚀试验测定了 ULCB 钢(0.05C、1.61Mn、0.51Cu、0.17Cr、0.26Ni)和耐候钢 09CuPCrNi(0.09C、0.35Mn、0.09P、0.31Cu、0.45Cr、0.31Ni)14 mm 板的耐腐蚀性能,并用偏光显微镜、X-射线衍射仪和能谱仪等研究了耐蚀机理。结果表明,ULCB 钢的耐腐蚀性能优于 09CuPCrNi 钢;发现两种钢均存在由  $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH 和  $Fe_3O_4$  组成致密的内锈层、由  $\alpha$ -、 $\gamma$ -FeOOH 和  $Fe_3O_4$  组成的疏松外锈层;Cu 和 Cr 合金元素在锈层和锈层-钢基体界面均存在富集现象。

**关键词** 超低碳贝氏体钢 耐候钢 09CuPCrNi 耐蚀性 锈层

## Corrosion Resistance of Weather-Resisting Steel 09CuPCrNi and Ultra Low Carbon Bainitic Steel (ULCB)

Wang Zhifen, Li Pinghe, Guan Yun and Chen Qingfeng  
(Research and Development Center, Wuhan Iron and Steel (Group) Corp, Wuhan 430080)

**Abstract** The corrosion resistance of 14 mm plate of steel 09CuPCrNi (0.09C, 0.35Mn, 0.09P, 0.31Cu, 0.45Cr, 0.31Ni) and ULCB steel (0.05C, 1.61Mn, 0.51Cu, 0.17Cr, 0.26Ni) was measured by periodic dip corrosion test and the corrosion resistance mechanism was studied by polarizing microscope, X-ray diffractometer and energy dispersive spectrum analyser. Results showed that the corrosion resistance of ULCB steel was better than that of steel 09CuPCrNi and it was found that there were dense inner rust layer consisting of  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH and  $Fe_3O_4$  and loose outer rust layer consisting of  $\alpha$ -、 $\gamma$ -FeOOH and  $Fe_3O_4$ , and the copper and chromium alloy elements enriched at rust layer - steel substrate interface and in rust layer.

**Material Index** Ultra Low Carbon Bainitic Steel, Weather-Resisting Steel 09CuPCrNi, Corrosion Resistance, Rust Layer

作为一种高效钢材,耐候钢的耐大气腐蚀性能为普通碳钢的 2~8 倍,并且使用时间愈长,其耐候作用愈突出<sup>[1,2]</sup>。耐候钢相对于碳钢来说具有良好的耐大气腐蚀性能,主要原因是经过长期大气暴晒,在其表面上形成了稳定致密的保护性锈层,阻碍了腐蚀介质的进入。弛豫析出控制相变(relaxation precipitation controlled phase transformation, RPC)技术能有效地细化超低碳贝氏体钢(ULCB)的有效晶粒尺寸,大幅度提高其综合力学性能<sup>[3,4]</sup>。本试验对超低碳贝氏体钢(ULCB)和耐候钢 09CuPCrNi 进行了周期性浸润腐蚀,并进行了腐蚀性能的测定。

### 1 试验材料和方法

试验用钢(表 1)由 50 kg 真空炉冶炼后浇铸成钢锭,经 1 200 °C 加热后,两阶段控轧成 14 mm 板,

终轧温度 830 °C。终轧后经弛豫(空冷)再水冷,最后 650 °C 回火 1 h。

试验采用弛豫析出控制相变(RPC)工艺的 ULCB 钢和 09CuPCrNi 钢对比。FL-65 型腐蚀试验机上进行加速腐蚀试验,周浸试验介质:0.5 mol/L NaCl 溶液,溶液温度为(42 ± 2) °C。试验 6 个周期,每一周期 117.5 h。每一周期中,每 80 min 为一次循环,一周期内循环 88 次。每一次循环为试样浸在盐水中 18 min,提起试样在气氛中保持 62 min,再次浸入盐水 18 min,再次提起,重复循环。

### 2 试验结果和讨论

ULCB 钢组织主要是板条贝氏体,而 09CuPCrNi 钢组织是铁素体 + 珠光体组织(图 1)。图 1(c)是电子背散射衍射法(EBSD)测量的 ULCB 和 09CuPCrNi 的等效晶粒尺寸,随着有效起始值(Tolerance angle)的增加,等效晶粒尺寸也随着增加。由于贝氏体板条之间存在着大量的亚晶(小角度晶界),如何设置正确的有效起始值将是正确测量贝氏体等效晶粒尺寸的关键。当裂纹遇到高能量大角

表 1 试验钢的化学成分/%  
Table 1 Chemical compositions of test steels /%

| 试验钢       | C    | Si   | Mn   | S     | P     | Cu   | Cr   | Ni   |
|-----------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| ULCB      | 0.05 | 0.29 | 1.61 | 0.005 | 0.005 | 0.51 | 0.17 | 0.26 |
| 09CuPCrNi | 0.09 | 0.36 | 0.35 | 0.006 | 0.094 | 0.31 | 0.45 | 0.31 |

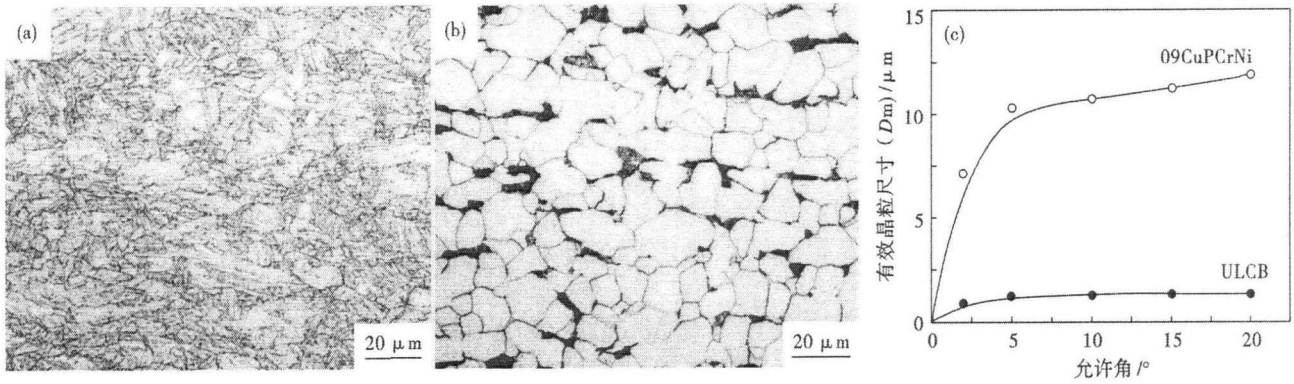


图 1 ULCB 钢(a)和 09CuPCrNi 钢(b)的组织,电子背散射衍射法(EBSD)测量的有效晶粒尺寸分布(c)

Fig. 1 Structure of ULCB steel (a) and steel 09CuPCrNi (b); and effective grain size distribution measured by electro backscattering diffraction (EBSD) (c)

度晶界时将迅速扩展,导致材料沿晶脆性断裂;而当裂纹遇到低能量的小角度晶界时,扩展将被抑制或改为穿晶断裂,从而提高材料的断裂强度和韧性。因此将晶界取向差  $\geq 15^\circ$  作为有效起始值,即取向差  $2 \sim 15^\circ$  的小角晶界或亚晶界忽略不计,只计算贝氏体板条束的等效晶粒尺寸。由图 1(c)可知,ULCB 的等效晶粒尺寸  $D_m$  大约  $1.5 \mu\text{m}$ ,而 09CuPCrNi 的等效晶粒尺寸  $D_m$  则明显增大。采用 RPC 技术后,试验钢的贝氏体晶粒尺寸显著细化,晶粒度比 09CuPCrNi 钢高近 5 个 ASTM 级别。

已有关于超细晶粒钢的耐腐蚀性的相关研究<sup>[5,6]</sup>。本试验通过 RPC 工艺进行组织细化控制后,ULCB 钢的耐腐蚀性能好于 09CuPCrNi 钢(图 2)。经过 6 个周期的加速腐蚀后,ULCB 钢的失重量要小于后者。由图 2 可知,随着腐蚀周期的增加,ULCB 钢的腐蚀速率逐渐减小,而对比钢的腐蚀速率的变化却没有一定的规律性。

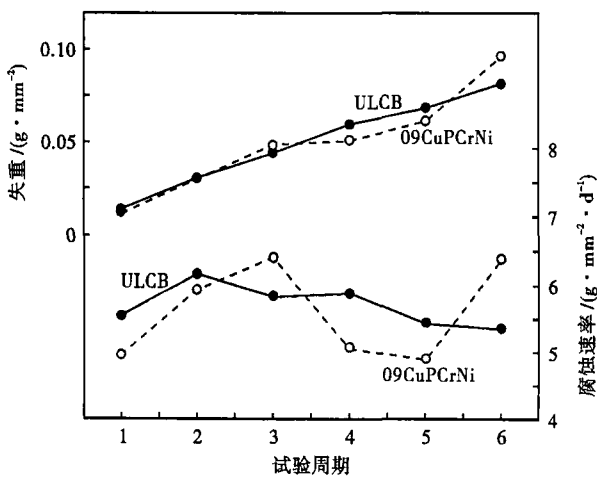


图 2 ULCB 钢和 09CuPCrNi 钢各腐蚀周期的失重和腐蚀速率

Fig. 2 Weight loss and corrosion rate of ULCB steel and steel 09CuPCrNi in each corrosion test period

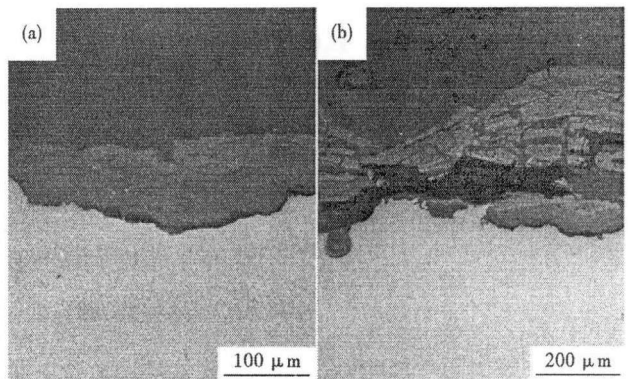


图 3 ULCB 钢(a)和 09CuPCrNi 钢(b)锈层的偏光显微形貌:上-镶嵌料;中-锈层;下-钢基

Fig. 3 Polarized light microstructure morphology of rust layer of ULCB steel (a) and steel 09CuPCrNi (b): upper- mounting material; medium- rust layer; lower- steel substrate

图 3 是采用偏光显微镜观察的 ULCB 和 09CuPCrNi 钢锈层的横截面,而试验钢情况大致相同。试验钢的锈层都较疏松,外锈层极易剥落,锈层中存在明显的裂纹和空洞。这可能与严重的周浸试验有关,在干燥的环境中持续的时间不够长,没有足够的时间形成致密的锈层。

由 ULCB 钢和 09CuPCrNi 钢的 X-ray 衍射相结构的试验结果可知,试验钢的内锈层主要由  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  组成,而外锈层则主要由  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  组成。腐蚀产物膜的主要晶体成分是  $\alpha\text{-FeOOH}$ (针铁矿)、 $\beta\text{-FeOOH}$ (单斜四方纤铁矿)、 $\gamma\text{-FeOOH}$ (纤铁矿)和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (磁铁矿)。这些晶体组成物由  $\text{Fe}^{2+}$  转变而来,其中,  $\gamma\text{-FeOOH}$  是最先形成的亚稳定产物,它会转变成  $\alpha\text{-FeOOH}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,在海洋大气环境中通过氯化物离子的作用还会生成  $\beta\text{-FeOOH}$ 。锈层相按照吉布斯能由高到低的顺序排列为:  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,根据能量最低的原则,大气

腐蚀的最终结果是形成稳定的 $\alpha$ -FeOOH相。因此,锈层具有向 $\alpha$ -FeOOH转变的热力学趋势。由于周期性浸润腐蚀试验存在大量的氯离子,因此在内锈层中发现有 $\beta$ -FeOOH,而外锈层则存在腐蚀初期的产物 $\gamma$ -FeOOH。而内外锈层主要的成分还是稳定存在的 $\alpha$ -FeOOH和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

由ULCB钢和09CuPCrNi钢锈层截面微区分析表明,两种试验钢锈层中的Cr在邻近钢基的附近含量高于基体,而远离钢基的则逐渐下降(图4)。由于Cr原子由钢基提供,随腐蚀时间的延长在靠近基体位置Cr的富集会更明显。对比分析合金元素的

尺寸以及电子分布条件,发现Cr元素与Fe比较接近,可以认为在锈层的形成过程中,Cr部分取代了 $\alpha$ -FeOOH中Fe的位置,形成二元合金元素的羟基氧化物,因此Cr具有抑制 $\alpha$ -FeOOH晶粒长大的作用,Cr元素的富集将促进形成致密的纳米级锈层,对钢基提供保护作用,降低了腐蚀速率。

Cu元素分别富集在ULCB钢和09CuPCrNi钢锈层与钢基界面和界面附近。Cu元素在锈层中的分布与Cr元素类似,外锈层Cu少,内锈层Cu多且有富集(图4),使局部区域的物相组成、晶体发育受到抑制,使锈层中难以生成 $\alpha$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH之

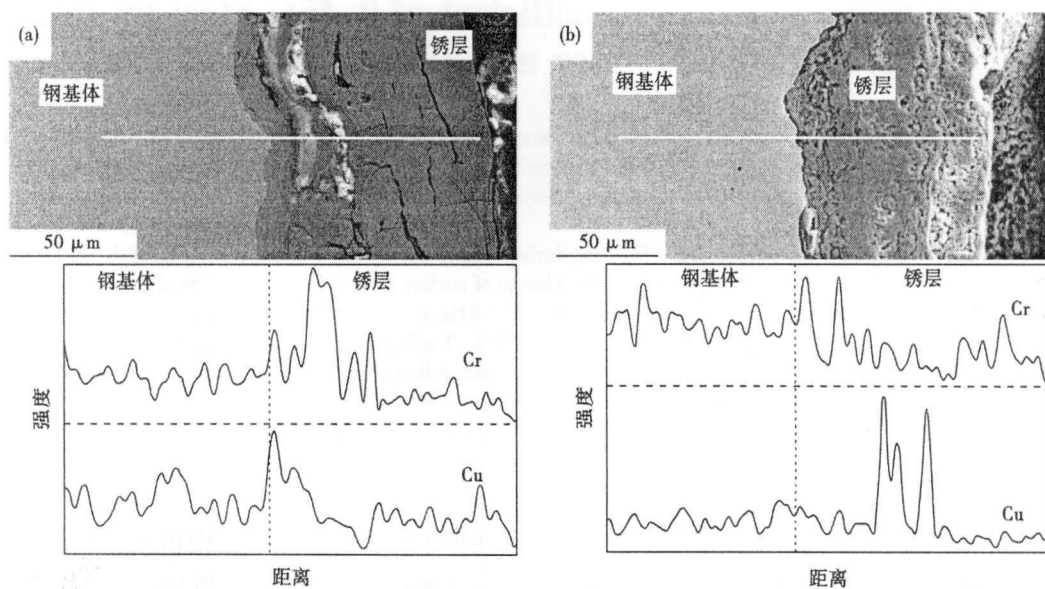


图4 ULCB钢(a)和09CuPCrNi钢(b)钢基-锈层截面的Cr、Cu分布图

Fig. 4 Distribution of Cr and Cu in section of steel substrate - rust layer of ULCB steel (a) and steel 09CuPCrNi (b)

类的结晶性物质,在锈层上也就不容易生成微小裂纹或间隙,因此抑制了向下层的还原锈 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 供给氧,使氧化还原周期不容易进行。

### 3 结论

(1)由RPC工艺生产的贝氏体钢实现了组织的超细化,由EBSD测量的ULCB的等效晶粒尺寸 $D_m$ 大约 $1.5\ \mu\text{m}$ ,晶粒度比09CuPCrNi钢高近5个ASTM级别。

(2)RPC工艺实现贝氏体组织细化后没有降低ULCB钢的腐蚀性能,周浸加速腐蚀试验结果显示ULCB钢的耐腐蚀性能好于09CuPCrNi钢。

(3)试验钢均存在致密的内锈层和疏松外锈层,内锈层成分是 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 组成,而在外锈层中则还存在 $\gamma$ -FeOOH成分。Cu和Cr在锈层以及锈层和基体的界面均存在富集现象。

### 参考文献

- 1 刘国超,董俊华,韩恩厚,等. 耐候钢锈层研究进展. 腐蚀科学与防护技术,2006,18(4):268
- 2 Zhang Chunling, Cai Dayong, Liao Bo, et al. A Study on the Dual-phase Treatment of Weathering Steel 09CuPCrNi. Materials Letters, 2004,58:1524
- 3 Shang C, Wang X, Yang S, et al. Refinement of Packet Size in Low Carbon Bainitic Steel by Special Thermo-mechanical Control Process. Journal of University of Science and Technology Beijing,2004,11:221
- 4 Wang X, Shang C, Yang S, et al. The Refinement Technology for Bainite and its Application. Materials Science and Engineering A,2006,438-440:162
- 5 许家彦,刘清友. Cu-P-Cr-Ni-Nb系超细组织高强度耐大气腐蚀钢带开发. 钢铁,2005,40(3):66
- 6 陈小平. 组织细化对耐候钢抗大气腐蚀性影响研究. 北京:钢铁研究总院,2004

王志奋(1976-),男,博士,工程师,2005年武汉大学毕业,新材料研发和分析测试。

收稿日期:2007-10-20