

· 组织和性能 ·

稀土元素 Ce 对 A36 船板钢耐腐蚀行为的影响

杨吉春 余海存 石磊

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘 要 试验用 A36 和含 Ce 的 A36Ce 船板钢(/% : 0.12 ~ 0.13C, 0.21Si, 0.77 ~ 0.79Mn, 0.013 ~ 0.015P, 0.003 ~ 0.004S, 0.32 ~ 0.33Cr, 0.023 ~ 0.025Al, 0 ~ 0.009Ce) 由真空感应炉熔炼, 铸成 7 kg 锭, 锻成 25 mm × 25 mm 方坯, 并经 865 °C 0.5 h 空冷的正火处理。通过对普通不含 Ce 的 A36 船板钢和含 0.009% Ce 的 A36Ce 船板钢在模拟海水(3.5% NaCl) 环境中的全浸试验, 用失重、电化学方法、扫描电镜和 X-射线衍射法分析了两钢种腐蚀速率, 腐蚀形貌和锈层特征。结果表明, 在海水中浸蚀 30 天后, A36 船板钢的腐蚀速率为 1.8 g/(mm² · 天), A36Ce 船板钢的腐蚀速率为 1.2 g/(mm² · 天); A36Ce 船板钢易形成黑色较致密的内锈层, 且不易脱落; 普通 A36 船板钢点蚀倾向较严重, 而 A36Ce 船板钢以均匀腐蚀为主; 两种钢腐蚀产物主要为铁的氧化物和羟基铁。

关键词 A36 船板钢 Ce 腐蚀速率 电化学腐蚀

Effect of RE Element Ce on Behavior of Corrosion Resistance of A36 Steel Plate for Shipbuilding

Yang Jichun, Yu Haicun and Shi Lei

(School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

Abstract Test normal A36 steel and containing Ce A36Ce steel for shipbuilding (/% : 0.12 ~ 0.13C, 0.21Si, 0.77 ~ 0.79Mn, 0.013 ~ 0.015P, 0.003 ~ 0.004S, 0.32 ~ 0.33Cr, 0.023 ~ 0.025Al, 0 ~ 0.009Ce) are melted by vacuum induction furnace, cast to 7 kg ingot, forged to 25 mm × 25 mm billet and normalized at 865 °C for 0.5 h. The corrosion rate, corrosion surface morphology and features of rust layer of both normal non-containing Ce A36 steel plate for shipbuilding and containing 0.009% Ce A36Ce plate for shipbuilding are analyzed by full immersion examination in simulated seawater (3.5% NaCl) environment with using weight loss, electrochemical method, scanning electron microscope and X-ray diffractometry. Results show that in seawater for 30 day, the corrosion rate of A36 steel plate for shipbuilding is 1.8 g/(mm² · day), while that of A36Ce steel plate for shipbuilding is 1.2 g/(mm² · day); the A36Ce steel plate is easily to form denser black inner rust layer which is not easily to peel off; the pitting corrosion tendency of normal A36 steel plate is more severe, but the uniform corrosion of A36Ce steel plate is primary; the corrosion products of both steels are iron oxide and carbonyl.

Material Index A36 Steel Plate for Shipbuilding, Ce, Corrosion Rate, Electrochemical Corrosion

腐蚀研究是海洋船舶业发展、海洋资源开发和环境保护的基础科学问题^[1]。低合金钢由于价格低、强度高和加工性能好等优点, 目前仍是船舶和海洋工程用的主要金属材料, 且占海洋用金属材料的 80% 以上。但低合金钢在海水中易遭受严重的腐蚀破坏, 造成巨大损失。因此开展这些材料在海水中腐蚀性能的研究仍非常必要^[2]。利用 A36 船板钢添加稀土元素 Ce, 通过模拟海水溶液的浸泡实验, 采用对比的方法来研究 Ce 对 A36 船板钢的海水腐蚀规律, 以提高材料的使用寿命。

1 实验材料和方法

选择包钢生产的 A36 船板钢和添加 Ce 的 A36 船板钢为实验材料, 添加的 Ce 合金中, Ce 含量达 99%。实验材料 A36 和 A36Ce 船板钢成分见表 1。

实验用 A36Ce 船板钢在 ZG-0.05 型真空感应

表 1 实验 A36 和 A36Ce 船板钢化学成分 /%
Table 1 Analysis of test A36 steel and A36Ce steel for shipbuilding /%

牌号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ce
A36	0.13	0.21	0.79	0.015	0.004	0.32	0.025	0
A36Ce	0.12	0.21	0.77	0.013	0.003	0.33	0.023	0.009

熔炼炉中冶炼, 然后抽真空到 5 Pa, 充氩气保护, 在钢液熔化后加入 Ce, 每个铸锭重为 7 kg, 冷却后经过锻造, 开锻温度 830 ~ 950 °C, 终锻温度 800 ~ 900 °C。采用对比的方法来研究添加 Ce 对 A36 船板钢的耐腐蚀行为的影响。实验方法为 Φ70 mm 圆柱锻成 25 mm × 25 mm 方坯经空冷后, 在加热炉中进行热处理, 将方坯在 1 h 内加热至 865 °C, 保温 0.5 h 后空冷, 经正火态热处理后根据实验要求进行制样^[3]。

失重试样用钼丝切割成 (mm) 20 × 20 × 5 的长

方形试样,平行样取 3 个,在靠近试样一边的中心部位,钻出直径为 3 mm 的孔,试样表面用 120[#]~800[#]的砂纸逐级打磨,用无水乙醇清洗,吹风机冷风吹干后进行实验,实验在全浸试验槽中腐蚀分 5 个周期进行,试样腐蚀时间为 2、9、16、23、30 天。腐蚀试样取出后在阴凉处晾干后用数码相机对其表面拍照,利用 QUAN-TA400 型扫描电子显微镜观察腐蚀产物微观形貌,然后用刮片取试样表面的锈层进行 XRD 分析,除锈后的试样用精度为 10⁻⁴ g 的电子天平称重并记录数据。

电化学实验样品切成 (mm)

10 × 10 × 3 的方样用环氧树脂密

封,在 SI1280B 综合电化学分析仪上进行电化学实验,浸泡腐蚀液选 3.5% 氯化钠溶液参比电极为饱和的甘汞电极 (SCE),辅助电极为 Pt 电极。交流阻抗测量参数为:电位扫描速度为 0.5 mV/s,扫描频率范围 1 × 10⁻² ~ 1 × 10⁵ Hz,自腐蚀电位测量时间 20 min,扫描的电压范围 -0.25 ~ 0.5 V。

2 实验结果

2.1 表层腐蚀形貌

由图 1 可以看出,实验钢的表面均生成薄锈层,锈层未全部覆盖基体的表面,部分区域裸露着基体; A36 比 A36Ce 钢易形成黄色锈层, A36Ce 钢基体上有少量黄色锈层分布。腐蚀 16 天, A36 和 A36Ce 钢锈层都逐渐变厚, A36 钢部分锈层已经脱落,露出里层黑色的锈层, A36Ce 钢锈层较致密。当腐蚀时间进入到 23 天后, A36 钢的锈层在吹干的过程就有从基体剥离的现象,而 A36Ce 比较牢固。因此得出, A36 钢在模拟海水浸泡实验中,初期生成的红色锈层厚且容易与基体脱落,而 A36Ce 钢易生成黑色的内锈层,且与基体结合牢固,不易脱落^[4]。随着腐蚀时间的延长,可以看出 A36 钢的外部锈层明显比 A36Ce 钢疏松,整个腐蚀期间, A36Ce 钢的锈层不易脱落且与基体粘接比较牢固。

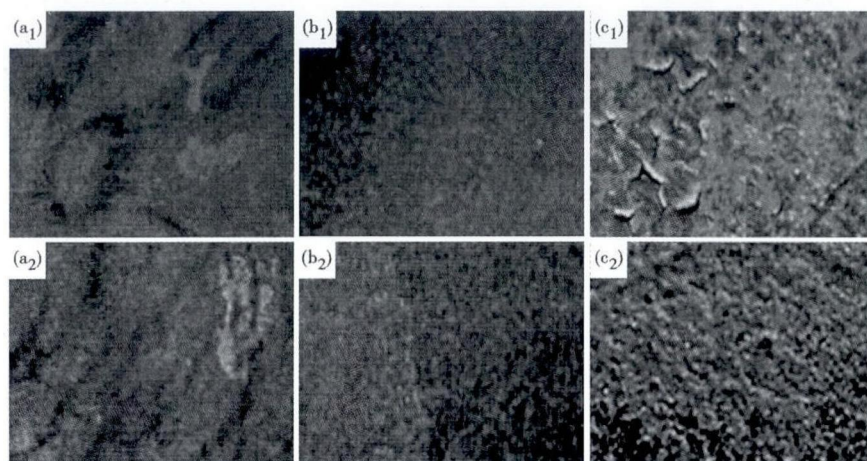


图 1 A36 钢 (a₁, b₁, c₁) 和 A36Ce 钢 (a₂, b₂, c₂) 海水腐蚀锈层表面形貌 (a₁) (a₂) 9 天; (b₁) (b₂) 16 天; (c₁) (c₂) 23 天

Fig. 1 Surface macro-morphology of rust layer of A36 steel (a₁, b₁, c₁) and A36Ce (a₂, b₂, c₂), in seawater for 9 day (a₁) (a₂), 16 day (b₁) (b₂) and 23 day (c₁) (c₂)

两钢种微观腐蚀形貌大体一致,在浸泡实验开始阶段,生成的锈层都是团絮状的疏松结构,随着实验时间延长,腐蚀产物颗粒逐渐团聚,长大,相比较前期变得较为紧实^[5]。从浸泡 23 天的腐蚀产物形貌看出,腐蚀产物呈针状,对锈层进行 EDS 能谱分析,发现腐蚀 16 天的锈层主要成分是 Fe 和 O 元素,可以判断腐蚀产物主要是铁的氧化物。腐蚀 23 天的锈层主要成分是 Fe、O、S 元素,可以判断腐蚀产物中有硫氧化物参加。

图 2 为实验钢清除腐蚀产物后试样表面微观腐蚀形貌,从图 2 可以看出, A36 钢的表面出现比较大的点蚀,蚀孔的数目多,多以深的小口径形式存在; A36Ce 钢表面整体比较平坦,局部区域分布着数目较少的浅而宽的蚀坑。这表明实验钢在加入稀土后,在模拟海水的溶液中,实验钢的抗点蚀能力

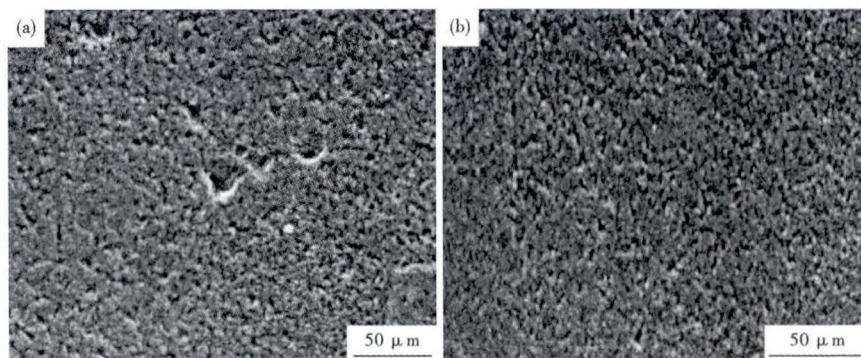


图 2 A36 钢 (a) 和 A36Ce 钢 (b) 海水腐蚀 23 天后表面腐蚀层微观形貌

Fig. 2 Surface micro-morphology of rust layer of A36 steel (a) and A36Ce (b) in seawater for 23 day

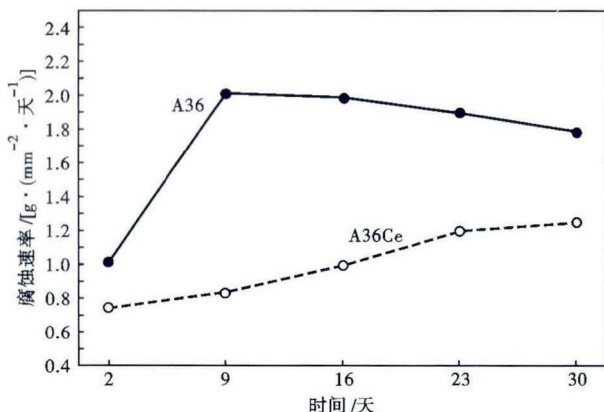


图3 A36 钢和 A36Ce 钢海水腐蚀失重率的比较
Fig.3 Comparison between weight loss of A36 steel and A36Ce steel in seawater corrosion test

提高。

2.2 腐蚀速率

由图3可以看出,随腐蚀时间增加 A36 和 A36Ce 钢的腐蚀速率有相似的变化规律,呈逐渐降低的规律,其中2天时的腐蚀速率相差最小,9天时的腐蚀速率相差最大,但要注意钢在腐蚀液中的腐蚀速率和时间不是成线性增加或减少的关系,而是在腐蚀初期腐蚀速率较大,随着腐蚀的进一步发生,腐蚀速率有所下降,是一种曲线关系。腐蚀速率逐渐降低的原因是金属表面的腐蚀产物对基体形成保护作用,腐蚀性离子无法诱发进一步的腐蚀,造成其腐蚀速率降低^[6-7]。A36 钢腐蚀速率较大,其次是 A36Ce 钢的腐蚀速率较小,耐腐蚀性最好。

2.3 交流阻抗谱随时间变化

图4为 A36 和 A36Ce 钢在不同阶段的交流阻抗曲线。在整个实验时间内两种钢都以一个容抗弧

形式出现,反映出腐蚀反应基本以活化控制为主,它们在低频区的大容抗弧主要反映界面腐蚀反应。从图4可以看出,随着腐蚀时间的增加,容抗弧的大小也在变化,且两种钢的阻抗曲线保持着类似的规律,图4中 Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部。

从图4(a)可以看出, A36 钢腐蚀30天的容抗弧最大,其阻抗模值最大,腐蚀9天的容抗弧最小,另外4条弧从大到小的顺序依次为23、16、2天,由此可知, A36 钢在腐蚀30天腐蚀速率最慢,第9天的腐蚀速率最快。从图4(b)看出, A36Ce 钢30天的容抗弧最大,阻抗模值也最大,9天的容抗弧最小,另外3条弧从大到小的顺序依次为23、16、2天,由此可知,从第9天开始随着腐蚀时间增加,容抗弧在逐渐变大,电极反应阻力加大,腐蚀速率减小。这是因为随着腐蚀时间的增加,内锈层在逐渐的增加,腐蚀产物覆盖在试样表面,阻碍了腐蚀的进一步进行,起到了保护基体不被腐蚀。

对比图4为 A36(a) 和 A36Ce(b) 钢在9天和30天的交流阻抗曲线可以看出, A36Ce 钢(b)的容抗弧都大于 A36 钢(a)的容抗弧,由此得出,添加稀土可以提高船板钢的抗腐蚀性。

2.4 极化曲线分析

A36 和 A36Ce 钢在海水模拟溶液中所测得的极化曲线如图5所示,拟合后结果如表2所示。从图5可以看出, A36 和 A36Ce 钢在海水模拟溶液中的阳极极化曲线都比较平滑,只表现为金属的活化溶解,没有出现活化-钝化转变区。阴极极化曲线表现为随着电位的负移,腐蚀电流密度没有大的改变,但 A36Ce 钢的自腐蚀电位高于 A36 钢,足以说明

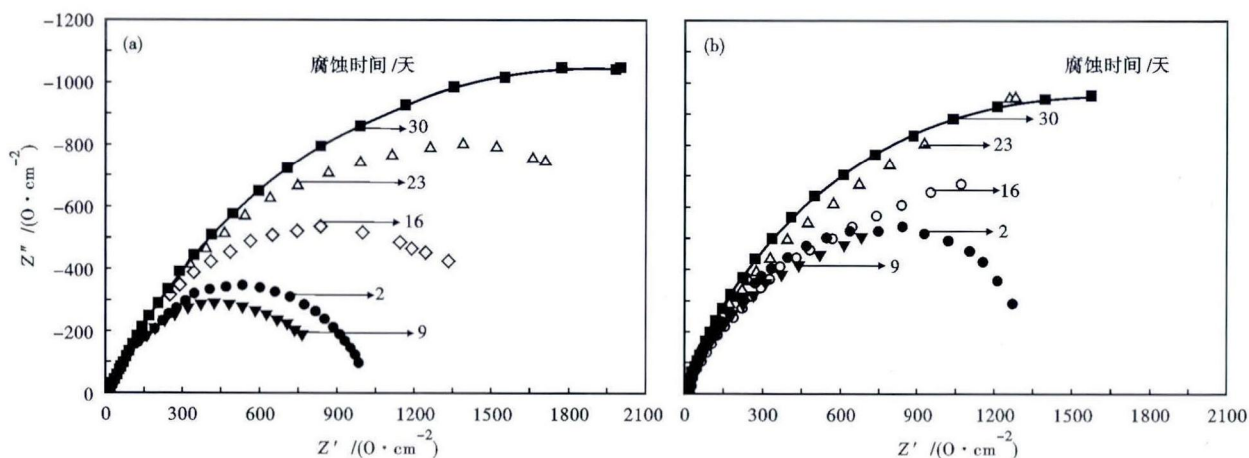


图4 A36(a) 和 A36Ce(b) 钢的交流阻抗曲线(尼奎斯特和伯特图)
Fig.4 Alternative current resistance curves of A36 steel (a) and A36Ce steel (b) (Nyquist and Bode diagrams)

A36Ce 钢的耐腐蚀性高于 A36 钢。

使用分析软件 CorrView2 进行分析,分析拟合所得与塔菲尔有关的数据中腐蚀阻力 R_p ^[8],由表 2 拟合结果可以看出,A36Ce 钢的极化电阻最大,腐蚀最轻,而 A36 钢的极化电阻最小,腐蚀最严重,这与前面的失重实验测量结果相吻合。

2.5 产物分析

将浸泡实验进行 23 天后的试样,用塑料片(或

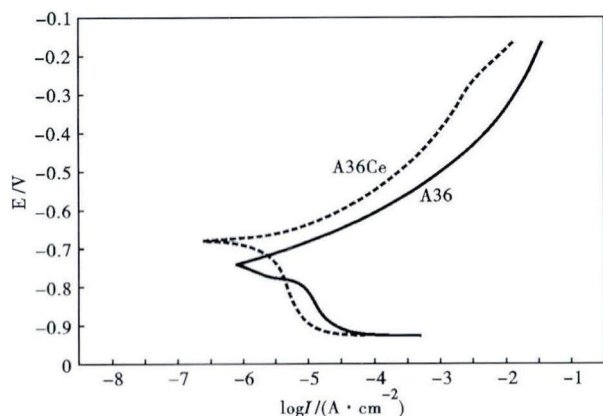


图 5 A36 钢和 A36Ce 钢在海水中的动态极化曲线

Fig.5 Dynamic polarization curves of A36 steel and A36Ce steel in seawater test

表 2 A36 钢和 A36Ce 钢极化曲线拟合 R_p 值

Table 2 Polarization curves fitting corrosion-resistance R_p value of test A36 steel and A36Ce steel

腐蚀时间/天	A36 钢	A36Ce 钢
2	996.45	1 041.2
9	1 059.7	1 788.4
16	1 729.6	1 864.2
23	1 086.8	3 483.9
30	192.12	567.02

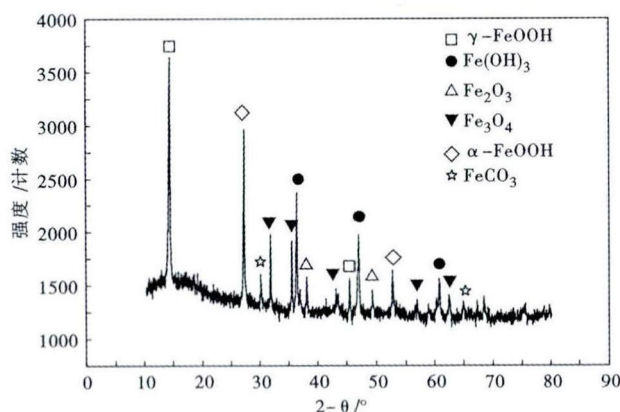


图 6 A36 钢和 A36Ce 钢的 XRD 腐蚀产物分析

Fig.6 XRD analysis of corrosion products of A36 steel and A36Ce steel

玻璃片)清除腐蚀产物后,对 A36 钢和 A36Ce 钢表面腐蚀产物刮取后做 XRD 分析结果如图 6 所示,腐蚀产物均为 $Fe(OH)_3$ 、 α -FeOOH、 Fe_2O_3 、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 $FeCO_3$ 。在浸泡实验初期,试样表面直接与腐蚀介质接触,此时生成大量的 γ -FeOOH、 $Fe(OH)_3$,呈团絮状,这两种腐蚀产物结构都不稳定,随着时间的延长,腐蚀产物逐渐转化为稳定的 α -FeOOH 和 Fe_3O_4 腐蚀产物。

3 结论

(1) A36 船板钢的腐蚀速率随腐蚀时间的延长而增加,而 A36Ce 船板钢的腐蚀速率随腐蚀时间延长也是逐渐增加,在相同的时间下,A36 船板钢的腐蚀程度要大于 A36Ce 船板钢。

(2) 在相同时间条件下,A36Ce 船板钢的容抗弧大于 A36 船板钢的容抗弧,说明稀土 Ce 增加了 A36 船板钢的耐蚀性。

(3) 在相同时间和相同电位下,A36Ce 船板钢的腐蚀阻力 R_p 大于 A36 船板钢的腐蚀阻力 R_p 。

(4) A36 船板钢的腐蚀存在较严重的不均匀腐蚀现象,而 A36Ce 船板钢呈现出较均匀的腐蚀形态。且两种钢的腐蚀产物皆主要为 $Fe(OH)_3$ 、 α -FeOOH、 Fe_2O_3 、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 $FeCO_3$ 。

国家自然科学基金资助(51174114)

参考文献

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京:化学工业出版社,1994:44.
- [2] 李晓刚,杜翠薇,刘智勇. X70 钢的腐蚀行为与试验研究[M]. 北京:科学出版社,2006:49.
- [3] GB712-2000 船体用结构钢[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [4] 宋义全,何小琴,李晓刚. 针对 X70 钢在内蒙古伊盟土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2011,23(2): 159-162.
- [5] Masude H. Effect of Magnesium Chloride Liquid Thickness on Atmospheric Corrosion of Pure Iron[J]. Corrosion,2001,57(2):99-109.
- [6] 郭峰,林勤,张志平,等. 稀土对碳锰钢耐蚀性能的影响[J]. 稀土,2003,24(5):29-32.
- [7] 郭兆成,苗如林,孙国新. 海底输油管道用 HYA36 船板 B 级钢无缝钢管试制[J]. 包钢科技,2001,27(8):120-124.
- [8] 夏兰廷,黄桂桥,张三平. 金属材料海洋腐蚀与防护[M]. 北京:冶金工业出版社,2003:75-80.

杨吉春(1963-),男,博士,教授,稀土在钢中应用研究。

E-mail:Yangjichun1963@163.com

收稿日期:2013-09-11