

稀土元素 Ce 对 204Cu 奥氏体不锈钢耐腐蚀性能的影响

董方 吴建光 霍普

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘要 204 Cu 奥氏体不锈钢(/% : 0. 125 ~ 0. 131C, 0. 32 ~ 0. 34Si, 8. 51 ~ 8. 73Mn, 0. 002 ~ 0. 006S, 0. 035 ~ 0. 047P, 16. 40 ~ 16. 64Cr, 2. 53 ~ 2. 72Ni, 2. 33 ~ 2. 38Cu, 0. 257 ~ 0. 271N, 0 ~ 0. 064Ce) 由 10 kg 真空感应炉熔炼, 锻成 25 mm × 25 mm 方坯, 并进行 1 150 °C 2 h 水冷的固溶处理。利用重量法和电化学法的交流阻抗和极化曲线技术研究了 0 ~ 0. 064% Ce 对 204Cu 不锈钢在 25 °C 3. 5% NaCl 溶液中耐腐蚀性能的影响。结果表明, 204Cu 不锈钢中加入一定量的稀土元素 Ce, 204Cu 不锈钢的阳极极化电位值正移, 降低腐蚀电流密度, 增加极化电阻, 可以显著提高其耐腐蚀性能, 当向钢中加入 0. 029% Ce 时, 204Cu 不锈钢可以获得最佳的耐腐蚀性能。

关键词 稀土元素 Ce 204Cu 不锈钢 交流阻抗 极化曲线 耐腐蚀性

Effect of Rare Earth Element Ce on Corrosion-Resisting Properties of Austenite Stainless Steel 204Cu

Dong Fang, Wu Jianguang and Huo Pu

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

Abstract The austenite stainless steel 204Cu (/% : 0. 125 ~ 0. 131C, 0. 32 ~ 0. 34Si, 8. 51 ~ 8. 73Mn, 0. 002 ~ 0. 006S, 0. 035 ~ 0. 047P, 16. 40 ~ 16. 64Cr, 2. 53 ~ 2. 72Ni, 2. 33 ~ 2. 38Cu, 0. 257 ~ 0. 271N, 0 ~ 0. 064Ce) is melted by a 10 kg vacuum induction furnace, forged to 25 mm × 25 mm square billet, and solid-solution-treated at 1 150 °C for 2 h, water cooling. The effect of 0 ~ 0. 064% Ce on corrosion-resisting properties of stainless steel 204Cu in 3. 5% NaCl solution at 25 °C has been studied by using weight method, electrochemical polarization curves and AC impedance techniques. Results show that adding definite earth element Ce in stainless steel 204Cu, the anod polarization voltage value shifts positively, the corrosion current density decreases and the polarization resistance increases, that can obviously increase its corrosion-resisting properties, as adding 0. 029% Ce the stainless steel 204Cu has optimizing corrosion-resisting properties.

Material Index Rare Earth Element Ce, Stainless Steel 204Cu, AC Impedance, Polarization Curves, Corrosion-Resisting Properties

在镍严重紧缺以及镍价格年年攀升的情况下, 发展镍含量较低的节镍不锈钢是不锈钢发展的一个途径^[1]。我国将发展低镍、铬含量的不锈钢作为 2011 ~ 2020 年国内钢铁产品总体目标中的一个重要发展方向^[2]。204Cu 不锈钢是近年来新兴的一种节镍不锈钢, 204Cu 不锈钢是一种含铜、低镍和以氮强化的奥氏体不锈钢, 其冷加工性能与 304 不锈钢相近, 材料成本与 304 相比却显著降低^[3], 未来在某些领域可能部分取代 304。

向钢中加入稀土可以提高其在大气或其它腐蚀介质中的耐腐蚀性能^[4]。在研究金属腐蚀体系的过程中, 极化曲线和交流阻抗是被经常用到, 也是非常有效的工具。在本实验中, 研究稀土不同含量的稀土 Ce 对 204Cu 不锈钢在 3. 5% NaCl 溶液中耐腐蚀性能的影响主要用到了失重法、扫描电镜 (SEM)、电化学法中的极化曲线和交流阻抗技术。

1 实验材料和方法

实验采用纯铁、低碳铬铁、低碳锰铁、高氮铬铁、高氮锰铁、镍、铜为原料, 加入的稀土是质量分数 ≥ 99. 9% 的纯 Ce。试验钢化学成分见表 1。

使用型号为 ZGSN-0. 03 的 10 kg 真空感应速凝炉冶炼 Ce 含量不同的实验钢, 装料时加入纯铁、低碳铬铁、低碳锰铁、镍、铜, 然后抽真空到 6 Pa, 充氩气保护, 在 1 600 °C 炉料完全熔化后加入高氮铬铁、高氮锰铁和铈, 将钢液浇铸成每个为 6 kg 重的钢锭。

将钢锭加热到 1 150 °C, 保温 2 h 开始锻造, 终

表 1 实验钢 204Cu 的化学成分 / %
Table Analysis of test steel 204Cu / %

试样号	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	N	Ce
1	0. 125	0. 34	8. 51	0. 006	0. 041	16. 40	2. 70	2. 33	0. 271	0
2	0. 129	0. 32	8. 73	0. 005	0. 035	16. 51	2. 53	2. 38	0. 259	0. 009
3	0. 126	0. 33	8. 55	0. 004	0. 039	16. 64	2. 72	2. 37	0. 264	0. 029
4	0. 131	0. 34	8. 60	0. 002	0. 047	16. 48	2. 67	2. 34	0. 257	0. 064

锻温度控制在 880 ~ 950 °C, 将试样由 $\Phi 80$ mm 锻成 25 mm × 25 mm 的方坯, 在空气中冷却。随后进行的固溶处理是将试样加热到 1 150 °C, 在此温度下保温 2 h 后快速水冷至室温。使用钨丝切割机在锻造方坯横向上分别切取 (mm) 15 × 15 × 3 和 10 × 10 × 3 两种试样。电化学试样的尺寸 (mm) 为 10 × 10 × 3, 将铜导线焊接在 10 mm × 10 mm 的端面上, 用环氧树脂和乙二胺按质量比 19: 1 的比例混合后将试样封装在 PVC 管中, 使试样暴露在空气中的工作面积为 100 mm²。固化 24 h 后用砂纸从 120[#] 一直打磨至 800[#], 抛光后用丙酮、无水乙醇清洗, 烘干待用。

本实验采用的腐蚀介质是室温条件下 (25 °C) 的 3.5% NaCl 溶液。将失重试样在砂纸上从 120[#] 打磨到 800[#], 用无水乙醇清洗, 将试样放入腐蚀介质中, 平行试样为 2 个。每隔 15 天将各组试样取出 2 个, 用除锈液除去试样表面锈层, 无水乙醇清洗、吹干后用高精度电子天平称重后计算腐蚀速率。使用 QUANTA400 型扫描电镜 (SEM) 观察不同稀土含量的 204Cu 不锈钢在 3.5% NaCl 中腐蚀 45 天后的腐蚀形貌。

电化学实验采用三电极体系的电化学工作站, 待测试样为工作电极, 铂电极为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极。极化曲线的测量采用动电位扫描法, 在开路电位下稳定 10 min, 开始扫描电位是 -0.25 V, 终止扫描电位为 0.5 V, 扫描速率 0.5 mV/s。交流阻抗的测量是以电位幅值为 5 mV 的激励信号从 1×10^5 Hz 扫描到 1×10^{-2} Hz。

2 实验结果

2.1 腐蚀速率

图 1 为在失重实验测定的不同稀土元素

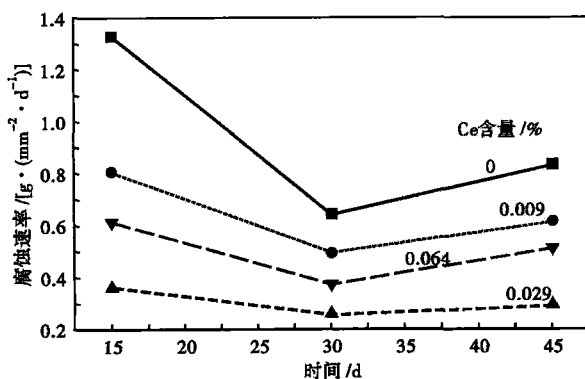


图 1 Ce 含量对 204Cu 不锈钢在 3.5% NaCl 中腐蚀速率的影响

Fig. 1 Effect of Ce content on corrosion-resisting rate of stainless steel 204Cu in 3.5% NaCl

204Cu 不锈钢的腐蚀速率随时间变化的曲线。从图 1 中可以看出, 添加稀土与未添加稀土的 204Cu 不锈钢在室温条件下 3.5% NaCl 溶液中腐蚀速率的变化趋势基本相同。腐蚀初期由于在试样表面还未形成可以延缓腐蚀的锈层, 所以腐蚀速率逐渐增大, 在第 15 天达到最大值。随着试样在腐蚀介质中腐蚀时间的延长, 锈层会完全覆盖在试样表面上且厚度不断增加。因此会使得腐蚀的阻力增大, 所以在 15 ~ 30 天内各试样的腐蚀速率与腐蚀初期相比有所降低。在浸泡 30 天以后, 由于基体与接触的锈层之间的结合力降低, 外层的锈层会部分脱落, 使锈层的厚度减小。因此一些腐蚀性离子, 例如 OH⁻ 和 Cl⁻ 更容易扩散到基体表面与基体发生电化学反应, 使腐蚀速率增加^[5]。

从图 1 中还可以发现, 4[#] 试样的腐蚀速率与 3[#] 试样相比有了明显的增加, 这说明稀土的加入可以改善 204Cu 不锈钢的耐蚀性, 但是钢中加入过量的稀土会导致其耐蚀性下降。

2.2 腐蚀形貌

图 2 为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 试样在腐蚀介质中腐蚀 45 天后扫描电镜像。可以看出, 与添加了稀土的 2[#]、3[#]、4[#] 试样相比, 未添加稀土的 1[#] 腐蚀最为严重。将试样表面的锈层清除后可以发现在试样表面存在数目较多、深度较大的点蚀坑。这说明未加 Ce 的 1[#] 试样产生的腐蚀产物不能与基体紧密的结合在一起, 导致 OH⁻ 和 Cl⁻ 等腐蚀离子能够轻易的到达基体表面而发生腐蚀。含 0.009% Ce 的 2[#] 试样也发生了一定程度的腐蚀, 但是与 1[#] 试样相比, 其点蚀坑的数量和深度都明显减小。含 0.029% Ce 的 3[#] 试样表面上基本没有点蚀坑。说明 204Cu 不锈钢的耐腐蚀性随着钢中稀土含量的增大而提高。

但是加入稀土含量较多的 4[#] 试样 (0.064% Ce) 表面又出现了少量的腐蚀坑, 这是因为钢中的稀土含量过多会产生大量稀土第二相^[6], 而这些第二相的耐蚀性较差, 所以导致钢的耐蚀性下降。

钢中加入稀土可以提高钢的耐腐蚀性能主要有以下几方面原因:

(1) 在所有的钢中夹杂物中, MnS 的自腐蚀电位最低, 加入稀土可以将 MnS 变质为稀土夹杂物, 而稀土夹杂物的自腐蚀电位高于 MnS^[7], 所以提高了钢的耐腐蚀性能;

(2) 稀土加入后钢的组织更加均匀, 减轻了碳化物聚集的程度, 净化晶界^[6], 这些可以减少钢基体表面发生腐蚀电化学反应的可能;

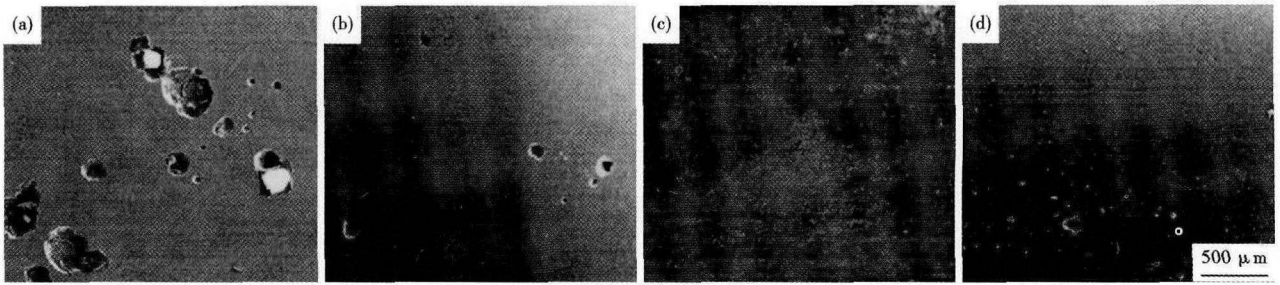


图 2 204Cu 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀 45 天后的表面形貌, SEM: Ce%- (a)0, (b)0.009, (c)0.029, (d)0.064

Fig. 2 Morphology of surface of stainless steel 204Cu corroded in 3.5% NaCl for 45 day, SEM, Ce% : (a) 0; (b) 0.009; (c) 0.029; (d) 0.064

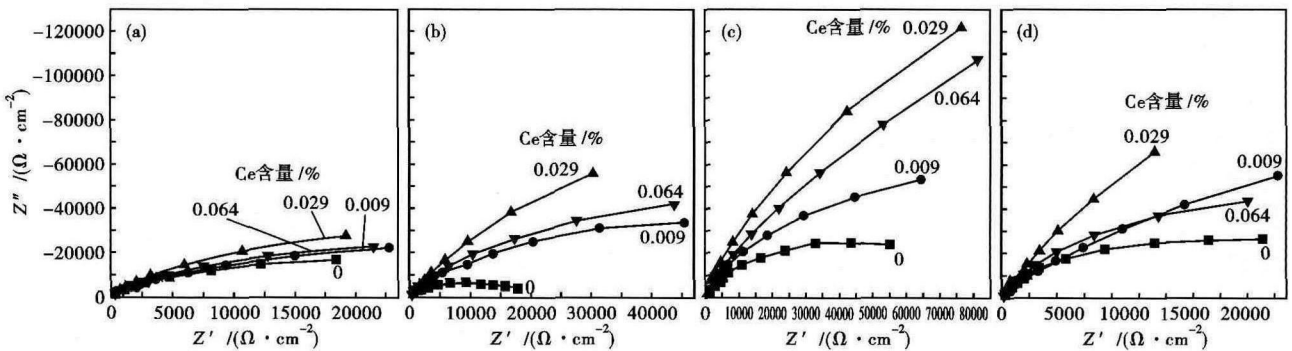


图 3 Ce 含量对 204Cu 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸蚀 1 天 (a), 5 天 (b), 30 天 (c), 45 天 (d) 后尼奎斯特线图 (交流阻抗谱) 的影响

Fig. 3 Effect of Ce content on Nyquist diagram of stainless steel 204Cu immersed in 3.5% NaCl for 1 day (a), 5 days (b), 30 days (c) and 45 days (d)

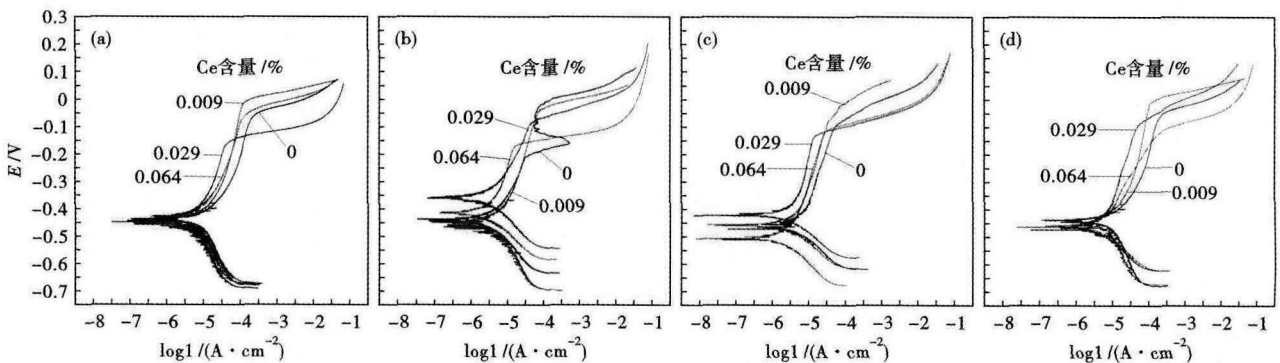


图 4 Ce 含量对 204Cu 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 (a) 1 天, (b) 5 天, (c) 30 天, (d) 45 天的极化曲线的影响

Fig. 4 Effect of Ce content on polarization curves of stainless steel 204Cu immersed in 3.5% NaCl for 1 day (a), 5 days (b), 30 days (c) and 45 days (d)

(3) 不锈钢的部分夹杂物中含 Cr, 稀土可以将这部分的 Cr 置换出来, 增大夹杂物周围的 Cr 含量, 减少贫 Cr 区^[8], 这样稀土又可以提高钢的耐腐蚀性能。

2.3 交流阻抗谱

图 3 为不同稀土含量的 204Cu 不锈钢在腐蚀不同天数后测量得到的交流阻抗谱, Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部。从图 3 中可以看出, 与 1[#] 试样相比, 加入稀土的 2[#]、3[#]、4[#] 试样的容抗弧半径较大。

由于容抗弧半径与极化电阻 R_p 成正比, 容抗弧半径越大, 腐蚀阻力越大^[9], 所以 2[#]、3[#] 试样的耐蚀性均优于 1[#] 试样, 并且试样的耐腐蚀性能随着稀土含量的增高逐渐增大。但是 4[#] 试样的容抗弧半径与 3[#] 相比却突然减小, 这说明在一定范围内 Ce 可以提高 204Cu 不锈钢的耐腐蚀性能, 当钢中稀土含量超出该范围时可能会导致其耐蚀性的下降。

在 1 ~ 30 天内随着腐蚀时间的延长, 各试样的

容抗弧半径与腐蚀初期相比都有了明显的增加。这是因为在浸泡的初期阶段,试样表面还未形成完整的钝化膜,所以腐蚀的阻力较小,随着腐蚀时间的增加,试样表面的钝化膜逐渐形成并且厚度不断增加,这会使 OH⁻ 和 Cl⁻ 等腐蚀离子扩散到基体表面的阻力增加,腐蚀速率降低。浸泡 45 天后各试样的容抗弧半径较 30 天的都有所下降,这是试样表面的钝化膜受到破坏,使钝化膜的保护能力降低,腐蚀速率又有一定程度的增加。

2.4 极化曲线

图 4 为 Ce 含量对 204Cu 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1~45 天的极化曲线的影响。在相同电位的条件下,加入稀土的 2[#]、3[#]试样的电流密度均比未加入稀土的 1[#]试样小,并且电流密度与钢中稀土含量成反比,因此 2[#]、3[#]试样的耐腐蚀性能比 1[#]试样好。这是因为与其他元素相比 Ce 的活性强、电化学电极电位高^[10],使得 204Cu 不锈钢阳极极化电位正移,腐蚀电流密度减小。同时加入到钢中的铈

可以与钢表面层中的杂质元素发生反应,净化钢的表面^[11],使其表面容易发生腐蚀的活性点减少,从而提高其耐腐蚀性能。但是在相同的电位下,4[#]试样比 3[#]试样的电流密度小,说明当稀土加入量过大时会导致其耐蚀性有一定程度的下降。

4 结论

(1)在 204Cu 不锈钢中加入稀土 Ce 可以显著提高其耐腐蚀性能,并且在一定范围内随着钢中稀土含量的增加,其耐腐蚀性能提高。但是钢中稀土含量过多可能会在一定程度上降低 204Cu 不锈钢的耐腐蚀性能。

(2)稀土 Ce 提高 204Cu 不锈钢的耐腐蚀性能的主要原因是 Ce 能使 204Cu 不锈钢的阳极极化电位值正移,降低腐蚀电流密度,增大极化电阻,从而改善了耐腐蚀性能。在本实验中,铈加入量为 0.029% 时可以使 204Cu 不锈钢获得最佳的耐腐蚀性能。

参考文献

[1] 余存焯. 节镍不锈钢的开发与展望[J]. 化工设备与管道, 2008, 45(2):4-8.

[2] 翁宇庆, 罗冰生, 李文秀, 等. 2006 年~2020 年中国钢铁工业科学与技术发展指南[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006:47.

[3] 霍 飞, 赵玉萍. 204Cu 铬锰系奥氏体不锈钢的生产实践[J]. 热处理, 2010, 25(5):52-54.

[4] 王龙妹, 杜 挺, 卢先利, 等. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土, 2001, 22(4):37-40.

[5] 杨吉春, 曹晓恩, 肖茂元, 等. 稀土 Ce 对 X80 管线钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(4):271-274.

[6] Lin Q, Guo F, Zhu X Y. Behaviors of Lanthanum and Cerium on Grain Boundaries in Carbon Manganese Clean Steel[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(4):485-489.

[7] 林 勤, 李 军, 张路明. 高强度耐大气腐蚀钢中稀土提高耐蚀机理研究[J]. 稀土, 2008, 29(1):63-66.

[8] Yang Jun, Zou Dening, Li Xiaoming, et al. Effect of Rare Earth on Microstructures and Properties of High Speed Steel With High Carbon Content[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007, 14(1):47-59.

[9] 黄桂桥. 不锈钢在海洋环境中的腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(9):392-394.

[10] 崔 炜, 田沂川. 稀土元素在冶金工业中的应用[J]. 河南冶金, 1994(9):31-32.

[11] Arenas M A, de Damborenea J J, Medrano A, et al. Corrosion Behaviour of Rare Earth Ion-Implanted Hot-Dip Galvanised Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 158-159:615-619.

董 方(1964-),男,硕士(北京科技大学),教授,1987 年北京科技大学(本科)毕业,钢铁冶金和金属材料。
E-mail:Dongfang9407@163.com

收稿日期:2014-10-12

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2015 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社