

稀土钇对管线钢耐蚀性和物理化学行为的影响

杨吉春 杨全海 丁海峰 刘香君

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘要 试验管线钢(/% : 0.04 ~ 0.05C, 0.20 ~ 0.24Si, 1.80 ~ 1.88Mn, 0.010 ~ 0.012P, 0.004 ~ 0.005S, 0.27 ~ 0.30Cr, 0.42 ~ 0.46Ni, 0.24 ~ 0.28Mo, 0.20Cu, 0.005V, 0 ~ 0.017Y, 0.003 1 ~ 0.005 3O) 由 10 kg 感应炉熔炼, 并轧成试棒。采用扫描电镜和能谱仪、电化学技术以及热力学计算的方法研究了稀土钇对管线钢在模拟海水溶液(3.5% NaCl) 中抗腐蚀性能的影响。结果表明, 稀土可以对钢中夹杂产生变质作用, 将大尺寸、尖角状的 Al₂O₃ 夹杂变质为小尺寸、球状的稀土复合夹杂, 所以有利于形成连续致密的内锈层, 减少钢基的点蚀源, 从而提高钢的抗腐蚀性能。

关键词 稀土钇 管线钢 海水 耐蚀性 电化学技术 热力学分析 夹杂物

Effect of Rare Earth Yttrium on Corrosion Resistance and Physicochemical Behavior of Pipeline Steel

Yang Jichun, Yang Quanhai, Ding Haifeng and Liu Xiangjun

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

Abstract Test pipeline steel (/% : 0.04 ~ 0.05C, 0.20 ~ 0.24Si, 1.80 ~ 1.88Mn, 0.010 ~ 0.012P, 0.004 ~ 0.005S, 0.27 ~ 0.30Cr, 0.42 ~ 0.46Ni, 0.24 ~ 0.28Mo, 0.20Cu, 0.005V, 0 ~ 0.017Y, 0.003 1 ~ 0.005 3O) is melt by a 10 kg induction furnace and rolled to test bar. The effect of rare earth yttrium on corrosion resistance of pipeline steel in simulated seawater (3.5% NaCl) is studied by using scanning electron microscope and energy spectrum analysis, electrochemical techniques and thermodynamics calculated method. Results show that the rare earth has modification effect on inclusions in steel to modify the large scale and spinel structure Al₂O₃ inclusions to small spheroidal rare earth compound inclusions; therefore it is favorable to form the continuous and compact inner rust layer, decrease the pitting corrosion source and increase the corrosion resistance of steel.

Material Index Rare Earth Yttrium, Pipeline Steel, Seawater, Corrosion Resistance, Electrochemical Technique, Thermodynamics Analysis, Inclusions

海洋管道运输由于安全性高、连续性好和运输量大的优点而在油气运输中广泛应用。目前, 石油天然气管道多采用 X80 及 X80 钢级以上的高级管线钢运输^[1], 而海水是具有很强腐蚀性的天然电解质, 海洋腐蚀每年给人们带来巨大的经济损失^[2], 为此, 有必要研究管线钢在海洋环境中的腐蚀行为。

钢中加入稀土不仅可以净化钢液和晶界, 还可以起到变质夹杂和微合金化的作用^[3], 从而提高钢铁材料有关的力学性能和耐腐蚀性能。

1 试验方法

1.1 试验材料和腐蚀介质

试验在 10 kg 中频感应炉中冶炼, 冶炼步骤为: 装料→真空冶炼→充氩→添加稀土→出钢, 试验钢的化学成分见表 1。其中 P_{cm} 指碳当量, 可作评定钢材焊接性的参数指标, GB/T9711-2011 规定, P_{cm} 应小于 2.5, 试验钢符合要求。

将钢锭加热到 1 200 °C 2 h 后进行轧制。研究试样进行 935 °C 淬火 650 °C 回火。试验钢经热处理后在相同部位处切取 (mm) 10 × 10 × 3 的小片制备成工作电极, 工作面积为 1 cm², 然后丙酮清洗后烘干备用。试验开始后将工作电极浸泡在 3.5% NaCl 溶液中。溶液由分析纯 NaCl 和去离子水配置而成,

表 1 试验钢的化学成分
Table 1 Analysis of test steels

编号	化学成分 /%														P_{cm}
	C	Si	Mn	P	S	O	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	V	Y		
0 [#]	0.05	0.24	1.80	0.011	0.005	0.005 3	0.28	0.46	0.24	0.034	0.20	0.005	0	0.193	
1 [#]	0.04	0.20	1.88	0.012	0.005	0.004 7	0.27	0.43	0.25	0.031	0.20	0.005	0.008	0.190	
2 [#]	0.05	0.24	1.88	0.010	0.004	0.003 1	0.30	0.42	0.28	0.030	0.20	0.005	0.017	0.203	

注: $P_{cm} = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Mo/15 + Ni/60 + V/10 + 5B$

试验在室温下进行,每周更换一次溶液,定期进行电化学试验。

电化学试验采用 SI1280B 型电化学工作站,试验在三电极体系下进行。工作电极为所制钢样电极,辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和 KCl 甘汞电极(SCE),本文所测电位均相对于 SCE。

电化学测试时首先测量开路电位(OCP) 20 min,待其稳定后进行交流阻抗和极化曲线测量。极化曲线的电压扫描范围为 ±0.5 V(vs OCP),扫描速率为 0.5 mV/s;交流阻抗试验测量频率范围为 20 000 ~ 0.01 Hz,激励信号为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线测量结果

从图 1(a)可知,0#和 1#钢腐蚀性能非常接近,而 2#钢腐蚀电流最大,说明 2#试验钢的抗腐蚀性最弱。其原因可以解释为:腐蚀初期,试验钢表面来不及生成腐蚀锈层,所以其腐蚀状况为裸钢腐蚀状况,而稀土在钢中有细化晶粒的作用^[4],因此 1#、2#试验钢容易发生晶间腐蚀,其在一定程度上弱化了稀土对试验钢腐蚀性能的提高作用,因而在腐蚀初期抗腐蚀性能没有明显改善。图 1(b,c)为试验钢腐

蚀 28、53 天后的极化曲线图,从图 1(b,c)中可知,加稀土的 1#、2#试验钢比不加稀土的 0#试验钢腐蚀性能有了很大的提高,但稀土含量更高的 2#试验钢比 1#试验钢的抗腐蚀性能只有微弱提高,这也一定程度上验证了并不是稀土含量越高材料的性能就越好^[5]。

从表 2 可知,随着腐蚀时间的延长,1#、2#试验钢的腐蚀电流密度(i_{corr})逐渐减小,而 0#钢的 i_{corr} 有了很明显的增大,说明随着腐蚀的进行,含稀土的 1#、2#试验钢抗腐蚀能力越来越高,而不含稀土的 0#试验钢抗腐蚀性明显下降,说明稀土在钢中的作用随着时间的延长而越发明显。

2.2 钢中夹杂物分析

图 2(a)为在 0#钢中随机观察到的夹杂物形貌图,从图 2(a)中可知,该夹杂物呈尖角长条状,长度大约为 5 μm,从 EDS 图中可以看出,该夹杂物主要含有 Al 和 O 元素,所以为 Al₂O₃ 类夹杂;图 2(b)为在 1#、2#钢中常见的夹杂物形貌图,从图 2(b)中可以看出,该夹杂物呈球状,直径大约为 1.5 μm,从其 EDS 图中可以看出其主要元素为 Y、O 和 S,因此为稀土硫化物夹杂;图 2(c)为在 1#、2#钢中观察到的另一种夹杂物,该夹杂物直径大约 2 μm 的球状

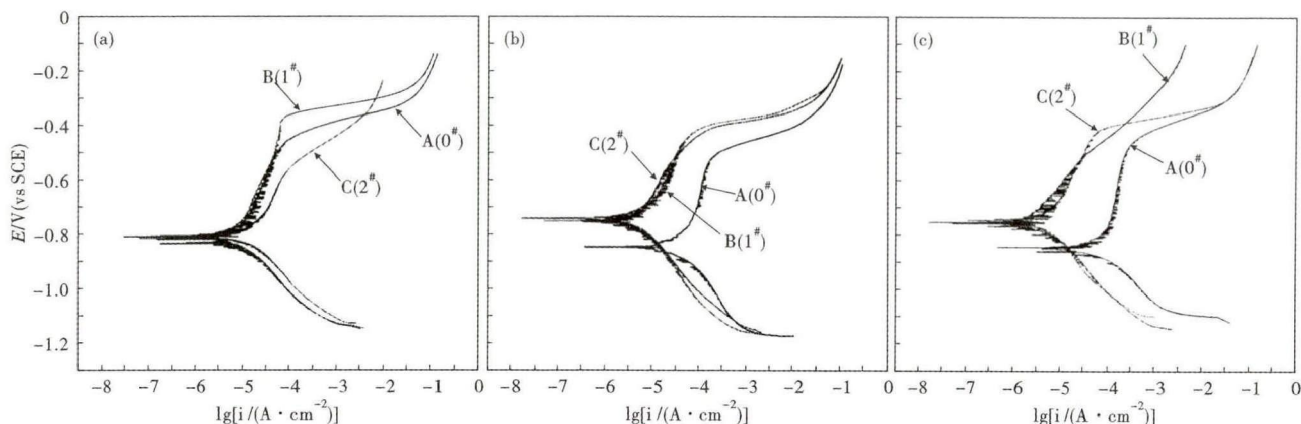


图 1 在 3.5% NaCl 溶液中 (a)1, (b)28 和 (c)53 天后试验钢的极化曲线: Y/% : A-0; B-0.008; C-0.017

Fig. 1 Polarization curves of test steels in 3.5% NaCl solution for 1 (a), 28 (b) and 53 (c) days: Y/% : A-0; B-0.008; C-0.017

表 2 试验钢腐蚀 1, 28 和 53 天后极化曲线的拟合参数
Table 2 Fitting parameters of polarization curves of test steels corroded for 1, 28 and 53 days

试样号	电压和 电流密度	腐蚀时间/天		
		1	28	53
0#	E_{corr}/mV	-809.68	-849.63	-845.67
	$i_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	7.99×10^{-6}	3.76×10^{-5}	7.1×10^{-5}
1#	E_{corr}/mV	-808.61	-755.2	-754.52
	$i_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	7.26×10^{-6}	5.92×10^{-6}	3.98×10^{-6}
2#	E_{corr}/mV	-815.36	-745.3	-756.66
	$i_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	1.12×10^{-5}	4.23×10^{-6}	2.68×10^{-6}

夹杂,从其 EDS 图中可以看出其主要元素为 Y、Si、O、Al、S 和 Mn,所以该夹杂物为稀土变质 Al₂O₃ 夹杂后生成的稀土铝酸盐和稀土硅酸盐夹杂。

钢中稀土可以将 Al₂O₃ 夹杂变质为球状的稀土化合物夹杂,而稀土化合物夹杂熔点高,尺寸小,容易从钢液中排出,从而达到净化钢液的作用。同时,稀土夹杂能以弥散的球状形式分布,从而减少应力的产生,提高材料性能。所以加稀土的 1#、2#试验钢

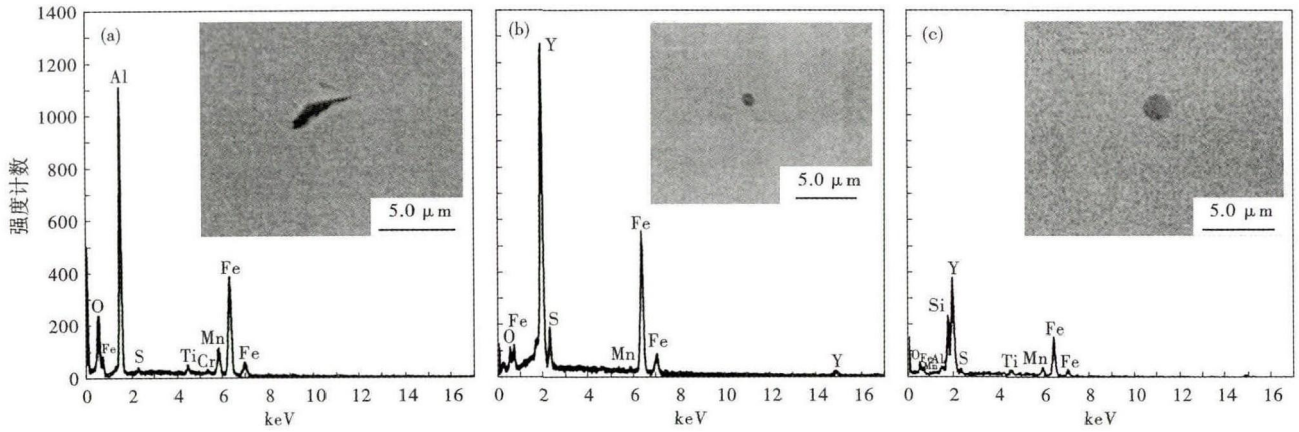


图 2 试验钢中夹杂物形貌和能谱图, Y/% : (a) 0[#]-0; (b) 1[#]-0.008; (c) 2[#]-0.017

Fig. 2 Morphology of inclusions in test steels and energy spectrum, Y/% : (a) 0[#]: 0; (b) 1[#]: 0.008; (c) 2[#]: 0.017

相对于不加稀土的 0[#] 试验钢抗腐蚀性能有了很大提高。

稀土 Y 在钢中可能以 Y₂O₃, Y₂O₂S, Y₂S₃, YS 等化合物形式存在, 它们的标准生成吉布斯自由能如表 3 所示^[6]。

对于任意反应, 根据:

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln J \quad (1)$$

$$J = \frac{\prod a_{\text{生成物}}}{\prod a_{\text{反应物}}} \quad (2)$$

$$\alpha_i = f_i \cdot [i] \quad (3)$$

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_{ij}' \times [j] \quad (4)$$

式(1)~(4)中 ΔG^θ - 标准生成吉布斯自由能; R- 气体常数, 取 8.314 J/(mol·K); T- 热力学温度/K; α_i - i 的活度; f_i - 活度系数; e_{ij}' - j 对 i 的相互作用系数; [i]、[j]- 钢液组分中 i、j 的质量百分数。1 873 K 时钢液中的有关元素相互作用系数如表 4

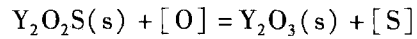
表 3 钢中稀土夹杂物生成标准自由能

Table 3 Standard formation free energy of rare earth inclusions in steel

反应方程	$\Delta G^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$2[\text{Y}] + 3[\text{O}] = \text{Y}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1\,792\,600 + 658.0 T$
$2[\text{Y}] + 2[\text{O}] + [\text{S}] = \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	$-1\,521\,000 + 536.0 T$
$2[\text{Y}] + 3[\text{S}] = \text{Y}_2\text{S}_3(\text{s})$	$-1\,171\,000 + 441.0 T$
$[\text{Y}] + [\text{S}] = \text{YS}(\text{s})$	$-321\,080 + 91.0 T$

所示^[7,9]。

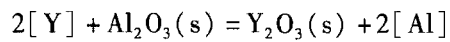
根据上述公式计算后得: Y₂O₃ 和 Y₂O₂S 的吉布斯自由能小于 0, 而 Y₂S₃ 和 YS 的吉布斯自由能大于 0, 因此钢中稀土钇应以 Y₂O₃ 和 Y₂O₂S 的形式存在。而 Y₂O₃ 和 Y₂O₂S 能够相互转化, 根据反应:



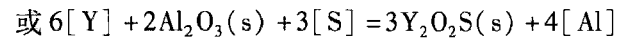
$$\Delta G_5^\theta = -271\,600 + 122.0 T \quad (5)$$

当 1 873 K 时, 1[#]、2[#] 钢 $\Delta G_5 < 0$, 所以 1[#]、2[#] 试验钢中生成的 Y₂O₂S 应转变为 Y₂O₃。

同时, 稀土 Y 对钢中的 Al₂O₃ 夹杂有变质作用, 其反应原理为:



$$\Delta G_6^\theta = -587\,482 + 270.28 T \quad (6)$$



$$\Delta G_7^\theta = -2\,152\,764 + 832.56 T \quad (7)$$

当 1 873 K 时, 1[#] 和 2[#] 试验钢 ΔG_6 和 ΔG_7 都小于 0, 说明 1[#]、2[#] 试验钢中稀土 Y 能将 Al₂O₃ 夹杂变质为 Y₂O₃ 或 Y₂O₂S 夹杂。

通过以上计算得知, 两种试验钢中稀土夹杂可能以 Y₂O₂S、Y₂O₃ 的形式存在, 试验钢中 Y₂O₃ 可以取代 Y₂O₂S, 而且稀土钇可以变质 Al₂O₃ 夹杂。因此钢中加入稀土后改变了夹杂物的存在状态, 从而提高了试验钢的抗腐蚀性能。

表 4 1 873 K 钢液中的元素相互作用系数

Table 4 Activity interacting coefficient of elements in steel liquid at 1 873K

e_{ij}'	C	Si	Mn	P	S	O	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Y
O	-0.45	-0.131	-0.021	0.070	-0.133	-0.20	-0.004	0.006	0.003 5	-0.013 0	-3.9	-16.3
S	0.112	0.063	-0.026	0.029	-0.028	-0.27	-0.011	0	0.002 7	-0.008 4	0.035	-0.55
Y	-0.22	-	-	-	-1.55	-90.7	-	-	-	-	-	-0.006
Al	0.091	0.005 6	0.035	0.033	0.03	-6.6	0.025	0.017	-	-	0.045	-

2.3 试验钢腐蚀形貌观察

试验过程可以看到腐蚀后期3种试验钢腐蚀锈层都为两层,外层为红色疏松锈层,在取样过程中容易脱落,对钢基腐蚀性能没有影响,因此在此主要探究黑色内锈层对钢基的作用。

图3为3种试验钢腐蚀53天后去除内锈层前后的表面激光共聚焦显微图,对比图3三组图中可以看出,0[#]试验钢的内锈层表面裂缝多且疏松多孔,孔隙较大,这种内锈层经过长时间浸泡后容易脱落,使得腐蚀性离子容易穿过锈层和钢基发生反应,降低试验钢的抗腐蚀性能,因此

去除内锈层后试验钢表面存在大面积黑色腐蚀坑,如图3(d)所示;1[#]钢表面锈层也有较多裂纹存在,但腐蚀孔隙少且小,因此去除内锈层后钢基表面存在一定的腐蚀坑;2[#]钢表面内锈层最为致密,孔隙最少且几乎没有裂缝存在,说明其腐蚀锈层生长良好,而连续致密的稳定锈层可对钢基起到很好的保护作用,因此去除锈层后钢基表面只有很少的腐蚀坑存在,如图3(f)所示。

分析以上试验现象的原因可能是,由于1[#]、2[#]试验钢中存在稀土Y,Y一方面可以细化晶粒,另一方面可以将易于发生腐蚀反应的MnS、Al₂O₃夹杂变质为尺寸小、分布均匀且不易发生腐蚀的稀土化合物夹杂,因此试验钢表面容易生成连续致密的腐蚀锈层,从而对钢基起到保护作用,减少点蚀源的产生,提高试验钢抗腐蚀性能。而0[#]钢中由于存在较多尺寸大的夹杂物,点蚀源多,使得锈层容易破裂,从而发生电化学反应,反应机理为^[10]:

参考文献

- [1] 王晓香. 超高强度管线钢管研发新进展[J]. 焊管, 2010, 33(2): 5-12.
- [2] 王凤平, 康万利, 敬和民, 等. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 142-149.
- [3] 余宗森. 稀土在钢铁中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [4] 林勤, 宋波, 郭兴敏, 等. 钢中稀土微合金化作用与应用前景[J]. 稀土, 2001, 22(4): 31-36.
- [5] 林勤, 叶文, 杜垣胜, 等. 稀土在钢中的作用规律与最佳控制[J]. 北京科技大学学报, 1992, 14(2): 225-231.
- [6] 周云, 宋希文, 赵文广, 等. 硫氧化钇(Y₂O₃S)的制备及其在铁基溶液中的热力学[J]. 包头钢铁学院学报, 1999, 18(3): 222-226.
- [7] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

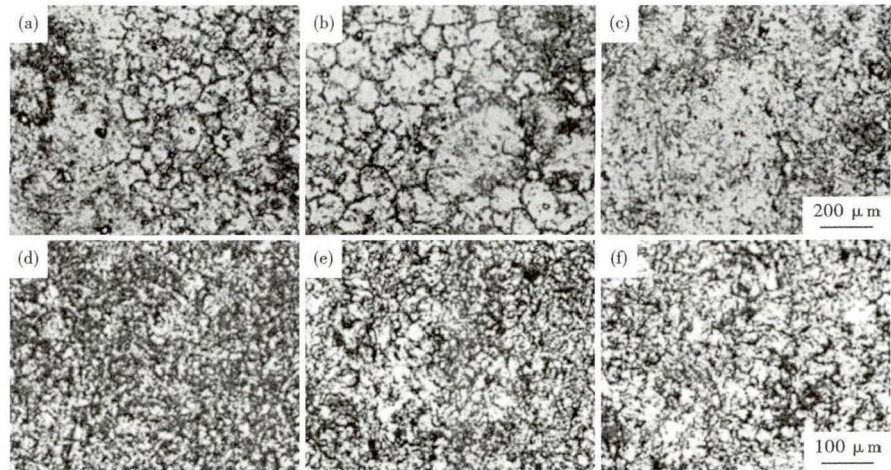
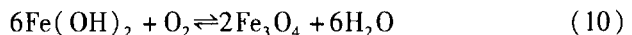
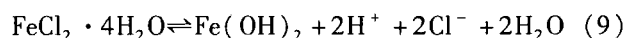
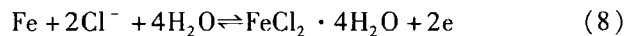


图3 试验钢去除内锈层前(a)(b)(c)后(d)(e)(f)表面形貌, Y/%: (a)(d)0[#]-0; (b)(e)1[#]-0.008; (c)(f)2[#]-0.017

Fig. 3 Morphology of surface of test steels before (a) (b) (c) and after (d) (e) (f) peeling inner rust layer; Y/%: (a) (d) 0[#]: 0; (b) (e) 1[#]: 0.008; (c) (f) 2[#]: 0.017



上述反应会产生大量的H⁺和Cl⁻,从而导致自催化反应的发生,加速试验钢的腐蚀。

根据以上分析,钢中加入稀土钇后,稀土可以发挥净化钢液、变质夹杂的作用,从而有利于形成稳定致密的内锈层,提高钢材抗腐蚀性能。

3 结论

(1) 稀土可以对钢中夹杂产生变质作用,将大尺寸、尖角状的Al₂O₃夹杂变质为小尺寸、球状的稀土化合物夹杂。

(2) 钢中稀土由于对夹杂物有变质作用,所以有利于形成连续致密的内锈层,减少钢基的点蚀源,从而提高钢的抗腐蚀性能。

国家自然科学基金(51174114)资助

[8] 刘晓, 杨吉春, 高学中. 稀土2Cr13不锈钢中夹杂物的热力学分析及试验研究[J]. 钢铁, 2010, 45(8): 65-69.

[9] 杜挺. 稀土元素在铁基溶液中的热力学[J]. 钢铁研究学报, 1994, 6(3): 6-12.

[10] 罗检, 王毅, 蒋继波, 等. 不同晶粒度螺纹钢的电化学行为及其钝化膜的 Mott-Schottky 研究[J]. 化学学报, 2012, 70(10): 1213-1220.

杨吉春(1963-), 男, 博士(2003年北京科技大学), 教授, 博士生导师, 1984年包头钢铁学院(本科)毕业, 冶金新工艺新技术研究. E-mail: yangjichun1963@163.com

收稿日期: 2015-10-21