

低碳钢点蚀诱发部位的实验研究

张春亚¹, 胡裕龙², 王国荣¹, 陈学群²

1. 湖北出入境检验检疫局, 武汉 430022; 2. 海军工程大学, 武汉 430033

摘要:选择3种冶金因素有代表性的低碳钢,通过极化试验比较了它们之间的点蚀诱发敏感性,利用电子探针分析了不同夹杂物在诱发点蚀过程中的特征;并在利用琼脂涂封的条件下,研究了点蚀诱发时夹杂物溶解析出行为.结果表明,沸腾钢的点蚀诱发敏感性显著低于镇静钢,稀土处理镇静钢则介于前两类钢之间;夹杂物是钢中主要点蚀诱发源,钢基体与夹杂物交界处的钝化膜保护作用最弱,点蚀均从该处诱发;夹杂物的成分及形态的不同都会影响到产物的溢出位置和方式.

关键词:碳钢;夹杂物;琼脂涂封

中图分类号:TG172.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)03-0174-04

A STUDY ON PITTING INITIATION SITE OF CARBON STEELS

ZHANG Chun-ya¹, HU Yu-long², WANG Guo-rong¹, CHEN Xue-qun²

1. The Service of Hubei Entry and Exit Inspection and Quarantine, Wuhan 430022;

2. Naval University of Engineering, Wuhan 430033

Abstract: Three low carbon steels made by different metallurgical means have been selected. Their susceptibilities to pitting have been compared by means of polarization test, and the pitting characteristic of different inclusions during pitting initiation has been studied with EPMA, and the solution process of inclusions have been investigated with help of agar sealing technique. The results showed that the susceptibility of a boiling steel to pitting initiation was markedly lower than those of killed steels, the pitting susceptibility of a killed steel treated by rare earth was between the boiling steel and another killed steel. The inclusions were the sites most susceptible to pitting initiation. Passivity film at boundary between steel matrix and inclusions was the weakest site, where early pitting corrosion was caused. The composition and morphology of the inclusion will affect the spillage position of the corrosion products.

Keywords: carbon steels; inclusion; the agar enveloping technique

点蚀是碳钢及低合金钢最主要的一种局部腐蚀形式,有诱发及扩展两个重要阶段.点蚀诱发敏感性、点蚀孔的扩展倾向及扩展速度是表征钢材耐蚀性的重要标志,对点蚀诱发敏感性的研究有助于提高钢材的耐蚀性.国内外有关研究表明:钢中非金属夹杂物是点蚀的主要诱发源^[1-4],脱氧制度对钢材的点蚀诱发敏感性有很大影响,沸腾钢的点蚀电位明显高于镇静钢,而当镇静钢通过稀土处理,条片状硫化物变性为球状夹杂物时,点蚀电位又有明显提高;研究还发现,钢中除硫化物夹杂物外,硅酸盐、氧化锰等夹杂物也能诱发点蚀^[5].目前,各种夹杂物诱发点蚀的产物、具体位置及产物形

态没有较详细的报道,本文利用琼脂涂封技术固定了产物的位置,并分析了各种夹杂物诱发点蚀时产物的成分.

1 实验方法

本试验过程选用了3种试验材料,1号钢是脱氧不充分的沸腾钢;2号钢是脱氧充分的镇静钢;3号钢是经稀土变性处理的锰铌钢(镇静钢).试验用钢的化学成分如表1所示.

通过极化试验比较3种钢的点蚀诱发敏感性.取钢板的纵截面为试验面,将试验面磨制后抛光,再用品丙酮去脂.

Table 1 Chemical composition of test steels(mass %)

No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Nb	Ce
1	0.155	<0.01	0.46	0.01650	0.014	0.01			
2	0.13	0.22	0.72	0.013	0.021	0.01			
3	0.08	0.27	1.19	0.025	0.023		0.075	0.033	0.053

收稿日期:2005-10-12 初稿;2006-09-20 修改稿

基金项目:海军工程大学基金资助项目(HGDJJE318)

作者简介:张春亚(1969-)男,硕士,讲师,从事舰船材料腐蚀与防护研究

Tel:027-85797437 E-mail:zhangchunya690608@163.com

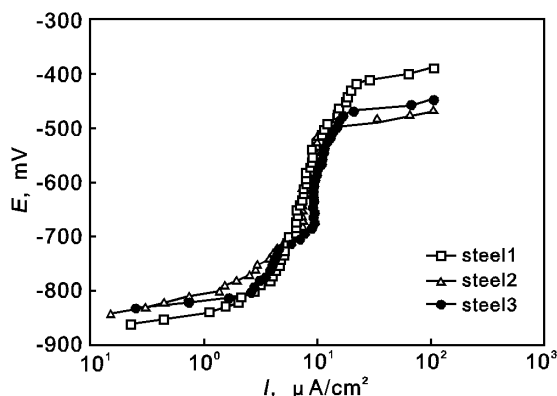


Fig. 1 Anodic polarization curves of steels in 3% NaCl solution

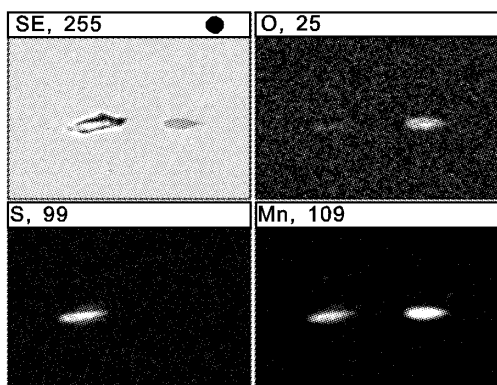


Fig. 2 Corrosion appearance in initial pitting stages of steel 1 and its EPMA result

极化试验在 25℃、pH = 8.5 且去气的 3% NaCl 溶液中进行, 从 -930 mV 开始阳极极化, 极化采用准稳态方式, 电位变化速率为 10 mV/10 s. 根据极化曲线测定点蚀电位 E_{b100} 及拐点电位(参比电极为饱和甘汞电极).

当极化电位刚达到拐点电位或略高于点蚀电位时立即停止极化试验, 用金相显微镜和电子探针考察钢样刚刚诱发点蚀或完全诱发点蚀时的表面微观腐蚀形态.

将钢样表面涂封透明琼脂, 重复上述试验, 考察点蚀诱发状态时的夹杂物溶解析出情况及产物溢出位置.

2 结果与分析

2.1 试验用钢的点蚀诱发敏感性比较

图 1 为 3 种钢裸试样的典型阳极极化曲线. 由曲线确定点蚀电位 E_{b100} , 3 次测定的平均值分别为: 1 号钢为 -403 mV、2 号钢为 -476 mV、3 号钢为 -445 mV. 在透明琼脂涂封条件下点蚀电位 E_{b100} 分别为: 1 号钢为 -380 mV、2 号钢为 -467 mV、3 号钢为 -440 mV. 两种试验条件都说明了 3 种钢之间的点蚀诱发敏感性存在较大的差异, 其高低顺序为: 2 号钢 > 3 号钢 > 1 号钢. 琼脂涂封对点蚀的电位都有所提升但不影响 3 种钢之间点蚀诱发敏感性差异的顺序. 琼脂涂封有效地阻止了氯离子直接对钢样表面钝化膜的作用, 从而增加了钢样的抗点蚀能力, 表现为琼脂涂封条件下点蚀电位

有所提高.

2.2 点蚀刚刚诱发时的样品表面探针分析

试验发现, 当阳极极化到曲线拐点处时, 样品少量点蚀已开始诱发. 为此, 将各钢显微观察试样分别阳极极化到图 1 中各曲线中的拐点处电位时, 立即停止试验, 进行金相及探针分析. 观察表明, 夹杂物是最主要的点蚀诱发源, 1 号及 2 号钢中不同类型夹杂物诱发点蚀的程度有较明显的差异, 1 号钢主要点蚀诱发源是硫化锰, 氧化锰夹杂物未诱发点蚀, 如图 2 所示. 2 号钢条状硫化锰优先诱发周围基体发生点蚀, 条状铝硅酸盐周围基体没有观察到腐蚀现象(图 3). 3 号钢只有一种主要夹杂物, 即稀土硫化物, 当极化到图 1 中曲线拐点所对应电位时均诱发了点蚀(图 9).

2.3 点蚀较充分诱发时样品表面的探针分析

当试样极化到图 1 中曲线的 E_{b100} (即试样的阳极极化电流密度为 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 电位处立即停止试验, 取下试样清除表面浮锈, 立即观察. 电子探针分析结果如图 4、5、6 所示, 结果表明: 同种钢中的所有夹杂物周围基体均发生腐蚀, 条状硫化锰诱发周围基体腐蚀较严重, 但对复合夹杂物, 点蚀优先发生在尖端硫化物或硅酸盐处.

2.4 点蚀诱发过程中夹杂物溶解析出分析

对 3 种钢表面涂封透明琼脂后进行极化试验, 其目的是使部分夹杂物的溶解产物能保留在样品表面, 以对不同夹杂物在点蚀诱发过程中的溶解情况进行考察比较. 图 7、8、9 分别是 1 号钢、2 号钢、3 号钢极化到刚刚诱发点蚀时的表面探

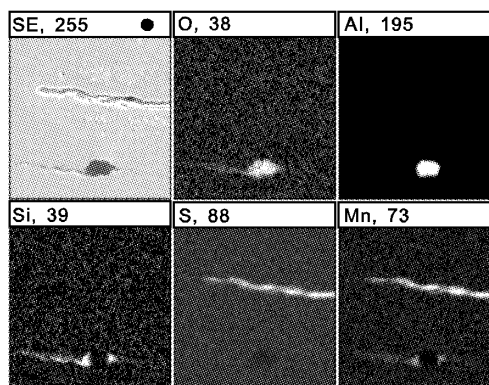


Fig. 3 Corrosion appearance in initial pitting stages of steel 1 and its EPMA result

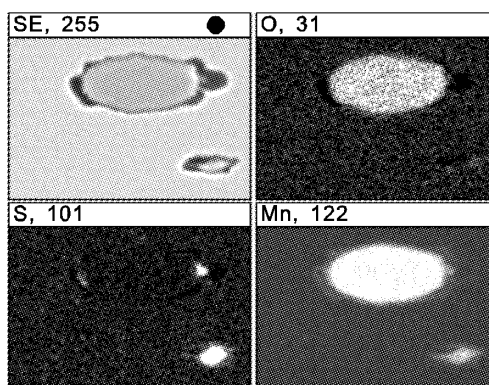


Fig. 4 Pitting micrograph and EPMA analysis of peanut-shape MnO and MnS in steel 1

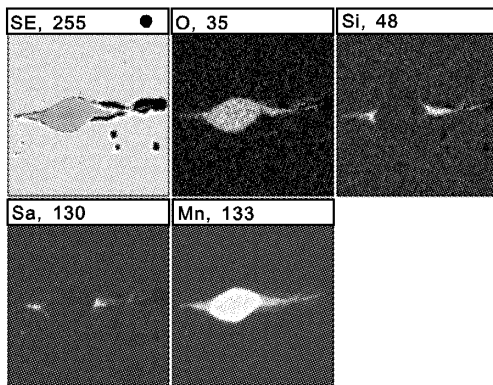


Fig. 5 Pitting micrograph and EPMA analysis of a potato shape inclusion of MnO with silicate in steel 1

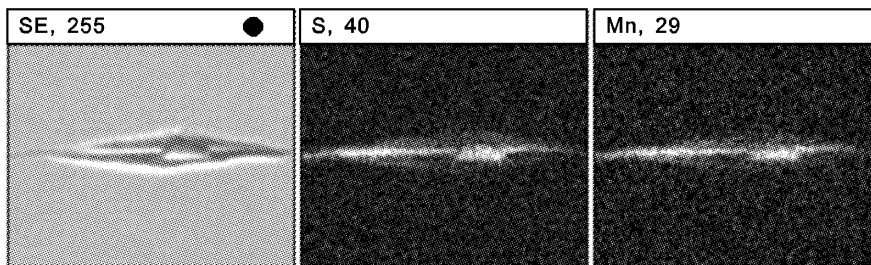


Fig. 6 Micrograph and EPMA analysis of a pit along a long strip-shape inclusion of MnS in steel 2

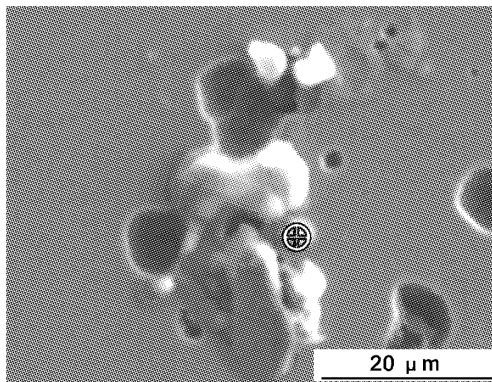


Fig. 7 Morphology of corrosion products around MnO in steel 1

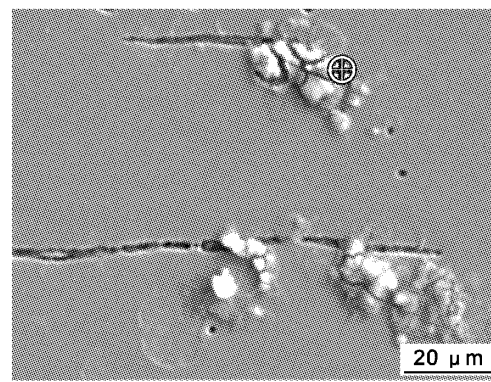


Fig. 8 Morphology of corrosion products around MnS in steel 2

后其点蚀诱发能力低于未经稀土变性处理的镇静钢。

2. 同类型夹杂物在不同钢中的点蚀诱发敏感性的差异取决于钢的类型。如同是硫化物,沸腾钢中的 I 类硫化物比镇静钢中的 II 类硫化物的点蚀诱发敏感性要差得多,稀土硫化物的点蚀诱发能力介于二者之间;沸腾钢中的硅酸盐与镇静钢中的硅酸盐相比,镇静钢中的硅酸盐在较低的电位下就诱发了点蚀,而夹杂物之间也有不同表现。如不同夹杂及其周围基体表面的溶解情况有所不同。不同钢之间夹杂物比较,沸腾钢的夹杂物无论是硫化物或是氧化锰,其表面溶解都很轻微。除紧靠边缘的基体有所溶解外,深沟以外的钢基体表面也几乎没有腐蚀;但两种镇静钢的硫化物表面发生了溶解(图 6 条片状 II 类硫化物太细,表面溶解不易看出,但从元素面分布可看出,硫化物向两侧溶解扩散量很大),且周围

针分析结果。图 7 中下部的长椭球形夹杂为氧化锰,探针分析了其附近的腐蚀产物,产物中的锰量显著高于该钢的锰含量,说明氧化锰夹杂物在点蚀诱发过程中有轻微的溶解。从成分面分布图 8 的结果可以看出,在点蚀诱发过程中,条状硫化锰发生了溶解,其硫和锰向周围腐蚀微沟的扩散清晰可见。图 9 可见球状稀土硫化物在点蚀诱发过程中溶解析出硫离子及稀土铈。

3 讨论

从本试验的结果表明:

1. 3 种钢之间由于脱氧制度的差别,而使点蚀诱发敏感性存在明显差异。脱氧不充分的沸腾钢的点蚀诱发敏感性明显低于脱氧充分的镇静钢,而钢中硫化物经稀土变性处理之

较大范围的基体表面均发生了较严重的腐蚀溶解,形成一定范围的洼坑。

3. 同种钢中的不同类型的夹杂物的点蚀诱发能力也有差异,它们诱发点蚀有前有后,程度有轻重,但差别不大。如硫化物及硅酸盐的点蚀诱发能力较氧化锰夹杂物强。

4. 不同类型的夹杂物的溶解情况比较。试验用钢中的 II 类硫化物、氧化锰、稀土硫化物、三氧化二铝等在点蚀诱发期间自身均有程度不同的溶解现象,长条状硫化锰的溶解程度较其它夹杂物强,氧化锰、稀土硫化物、三氧化二铝等溶解较轻微。对 II 类硫化物而言,其溶解析出硫离子对周围基体的污染作用加速了夹杂物周围基体的腐蚀,该过程验证了 Smialowska 提出的硫化物的诱发机理模型^[2],但该模型不适合其它夹杂物的诱发机理。

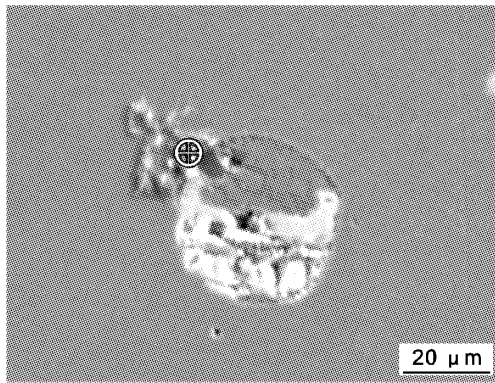


Fig.9 Morphology of corrosion products around rare earth sulfide in steel 3

纵观夹杂物的诱发点蚀过程可以看出夹杂物诱发点蚀有其共性:几种钢中的主要夹杂物,包括Ⅱ类硫化物、Ⅰ类硫化物、氧化锰、稀土硫化物、硅酸盐、三氧化二铝等在点蚀诱发过程中其点蚀发生在紧靠夹杂物的铁基体界面处;也有其个性:不同夹杂物的点蚀诱发机理有其自身特点,如对同种钢中的复合夹杂物而言,点蚀优先诱发位置主要在复合夹杂物尖端的硅酸盐及硫化锰处,同是硫化物夹杂物,Ⅰ类硫化物比Ⅱ类硫化物的点蚀诱发敏感性要差,且其溶解析出能力也较差等。

4 结论

1. 脱氧制度对钢材的点蚀诱发敏感性有重要影响,沸腾钢的点蚀诱发敏感性明显低于镇静钢,经稀土变性处理的镇静钢的点蚀诱发敏感性介于前两类钢之间。

2. 同一钢中不同类型夹杂物之间的点蚀诱发敏感性差别很小,其中硫化物夹杂一般较其它夹杂物的点蚀敏感性稍强。

3. 夹杂物是低碳钢主要的点蚀诱发源,钢基体与夹杂物的交界处抗蚀能力最弱,点蚀均从该处诱发。

参考文献:

- [1] Wranglen G. Active sulphide and pitting corrosion of carbon steels[J]. International Congress on Localized Corrosion, 1971 (12):6.
- [2] Szklarska-Smialowaka Z. The effect of inclusions on the susceptibility of steels to pitting, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement[J]. Werkstoffe und Korrosion. 1981(32):478.
- [3] Eklund G. On the initiation of corrosion on carbon steels[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1976(1):331.
- [4] Gainer L J, Wallwork G R. The effect of non-metallic inclusions on the pitting of mild steel corrosion[J]. NACE, 1979, 35(10): 435.
- [5] 陈学群, 陈德斌, 孔小东. 低碳钢中硫化物夹杂诱发点蚀的机理[J]. 海军工程学院学报, 1997(1):1.