

氧化皮对 SS400 热轧带钢耐蚀性的影响

周贤良^{1,2} 朱敏² 华小珍² 吴宁³ 叶志国²

1. 南昌航空大学 教育部无损检测重点实验室 南昌 330063; 2. 南昌航空大学材料科学与工程学院 南昌 330063;
3. 江西洪都航空工业集团有限责任公司 南昌 330024

摘要: 通过热处理在 SS400 热轧带钢表面生成氧化皮, 采用 SEM、XRD 和 EDS 等手段观察分析了氧化皮的组成及结构。结合极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 及扫描 Kelvin 探针 (SKP) 测试, 探讨了 SS400 热轧带钢表面氧化皮状态与其耐蚀性能之间的关系。结果表明, 连续、致密和完整的氧化皮能减缓腐蚀的进行, 起到保护钢基体的作用; 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀电池的阴极区和阳极区的电位差增大, 腐蚀加速进行, 阴极区和阳极区趋于明显, 且呈现局部腐蚀的特征, 氧化皮对金属基体的保护作用减弱。

关键词: SS400 热轧带钢 氧化皮 耐蚀性 电化学阻抗谱 扫描 Kelvin 探针

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2012) 02-0109-06

1 前言

热轧带钢具有强度高、韧性好和良好的工艺性等优良性能, 因此广泛应用于船舶、汽车、桥梁、建筑和压力容器等行业。热轧带钢表面如果不采取涂油或严密包装等防锈措施, 在产品运输和贮存过程中其表面容易锈蚀。这种锈蚀现象除了增加用户的除锈工序和成本以外, 还会进一步影响用户的生产工艺流程。因此, 如何提高热轧带钢的表面质量和耐蚀性已成为热轧产品的焦点问题之一^[1]。

热轧带钢在热轧生产过程中持续处于高温并暴露在空气中, 表面易生成氧化皮。氧化皮的防护性能对热轧带钢的耐大气腐蚀性能具有重要影响^[2,3]。而热轧带钢表面最终保留下来的室温氧化皮的结构关系到氧化皮的耐腐蚀性能。研究表明^[4,5] 热轧带钢经过一系列轧制工序后, 其表面氧化皮含有大量的缺陷, 这些缺陷加速了腐蚀的发生。

热轧带钢在高温轧制过程中的各种因素, 如加热温度、冷却方式^[6]、环境中的氧含量及加热时间都会影响氧化皮的组成结构, 其中氧化温度 (570 °C 分界) 直接决定热轧带钢氧化层的基本结构。温度高于

570 °C 时, 随温度的增加^[7], 氧化速率明显加快, 而这可能造成氧化皮中的生长应力和热应力加大, 进而使氧化皮呈现出大量的缺陷, 如孔隙、裂纹和脱落等。

本文通过热处理在 SS400 钢基体表面制备出连续、致密和完整的氧化皮, 应用电化学极化、EIS 和 SKP 等手段研究带有表面氧化皮热轧带钢的电化学腐蚀行为, 探讨氧化皮对热轧带钢耐蚀性的影响, 为提高热轧带钢的耐大气腐蚀性能提供了参考依据。

2 实验方法

实验材料为国内某钢厂生成的厚度为 3 mm 的 SS400 热轧带钢, 其化学成分为 (mass%): C 0.12~0.20, Mn 0.60~0.90, Si ≤ 0.30, S ≤ 0.030, P ≤ 0.030。将钢板切割成 10 mm × 10 mm × 3 mm 的正方形试样, 依次对试样表面进行除油、除锈、打磨、乙醇清洗和吹干。实验室制备氧化皮的温度为 560 °C, 恒温氧化 3 h, 随炉冷却, 根据前期研究工作得出此工艺下制备的氧化皮较连续、致密。

采用 PARSTAT 2273 电化学测试系统对带氧化皮和无氧化皮试样进行极化曲线和 EIS 测试。试验采用三电极体系, 以 Pt 电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 试样为研究电极, 电极面积为 1 cm²。电化学测试的溶液为 0.01 mol/L NaHSO₃ 溶液, 温度为 25 °C。

动电位极化曲线测定的扫描速度为 0.333 mV/s。阻抗测量使用频率响应分析程序 (FRA), 阻抗谱测试的频率范围为 100 kHz~10 mHz, 阻抗测量信号幅

定稿日期: 2011-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50871051)、教育部无损检测重点实验室基金项目 (ZD200729003)、江西省教育厅重点实验室基金项目 (DB200901399) 和江西省自然科学基金项目 (2009GZC5009) 资助

作者简介: 周贤良, 男, 1957 年生, 教授, 研究方向为钢铁高温氧化、大气腐蚀及金属基复合材料

通讯作者: 周贤良, E-mail: zmii2009@163.com

值为 10 mV。采用电路元件代号描述数据, 并使用 ZsimpWin 软件对试验测得的阻抗谱进行等效电路拟合和分析。EIS 试分两部分: 一部分测试带氧化皮和无氧化皮试样浸泡 0.5 h 后的阻抗谱; 另一部分测试带氧化皮试样阻抗谱随浸泡时间增加的变化。

SKP 测试主要针对不同时间干湿交替周期浸润腐蚀的试样。

干湿周期浸润腐蚀实验按照 GB/T19746-2005 进行。实验溶液为 0.01 mol/L NaHSO₃, pH 值为 4.4~4.8, 实验溶液温度为 (25±2) °C, 腐蚀箱内温度设定为 (27±2) °C。循环周期为 (60±3) min, 其中浸润时间为 (10±1.5) min, 实验周期分别为 0、6、12 和 24 个周期。对带氧化皮试样进行不同实验周期后, 采用 SKP 在无液膜状态下测量其表面电位的分布, 用高斯拟合得出表面集中程度较高的电位。SKP 在室温空气中进行, RH 为 60%, 采用面扫描 Step Scan 模式, 扫描步长 100 μm, 扫描面积为 3 mm×3 mm, 探针振动振幅 50 μm, 探针距试样表面距离小于 100 μm。测试前采用 Au/Al 电极对扫描 Kelvin 探针测试系统进行校正。

采用借助 QUANTA200 型 SEM 及体式显微镜观察氧化皮的截面结构、腐蚀前后的表面形貌, 用 ADVANCE-D8 型 XRD 及 EDS 分析氧化皮相组成。

3 结果与讨论

3.1 氧化皮形貌、结构与组成

图 1 为氧化皮的截面与表面形貌。由图可知, 氧化皮致密、连续, 极少有孔隙等缺陷, 氧化皮与基体结合紧密。氧化皮的表面分布有较多的白色颗粒物, 对白色颗粒的 EDS 分析结果见表 1, 可推断其为 Fe₂O₃ 相。图 2 为氧化皮的 XRD 图谱, 可知, 氧化皮由大量的 Fe₃O₄ 相和少量的 Fe₂O₃ 相组成。

3.2 极化曲线测试分析

图 3 为有氧化皮和无氧化皮的试样的极化曲线。可见, 带氧化皮试样的极化曲线左移, 腐蚀电位 E_{corr} 正移。由图计算可得不同试样的腐蚀电位分别为 -0.899 V 和 -1.280 V, 腐蚀电流分别为 $2.170 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $8.554 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表明带氧化皮试样的腐蚀电位正, 腐蚀电流小, 说明氧化皮的存在能有效减缓基体的腐蚀。

根据公式 [8]:

$$P = I_{\text{corr,oxides}} / I_{\text{corr,steel}} \quad (1)$$

式中, $I_{\text{corr,oxides}}$ 和 $I_{\text{corr,steel}}$ 分别为有无氧化皮试样的电流密度, P 为孔隙率。经计算可知氧化皮的孔隙率为 2.536%, 孔隙率的多少将直接影响腐蚀进行的快慢程度。孔隙率很少时, 氧化皮相对较致密, 能有效地抵挡溶液离子渗入到基体中发生电化学反应, 从

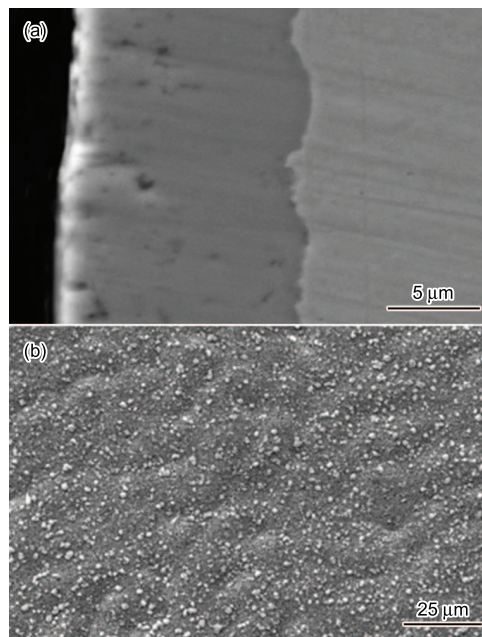


Fig.1 Cross-sectional (a) and surface (b) morphologies of the oxide scale

Table 1 Analysis of phase composition of the white particles on the oxide scale

Element	Mass%	Atomic %
O K	32.42	62.62
Fe K	67.58	37.38

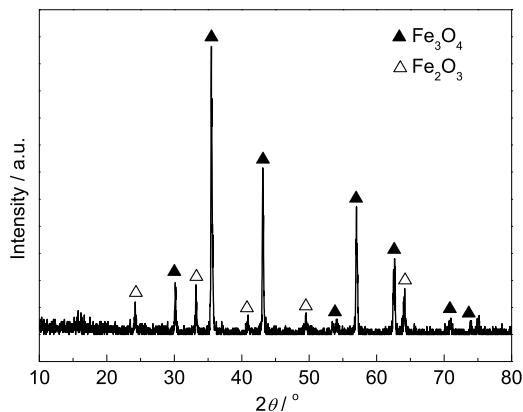


Fig.2 XRD pattern of the pre-formed oxide scale

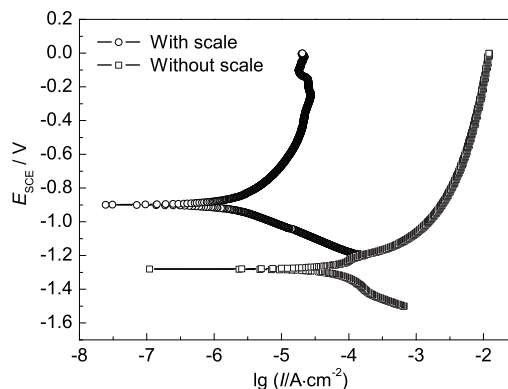


Fig.3 Polarization curves of the specimens with and without the oxide scale

而减缓腐蚀的进行。

3.3 EIS 测试分析

图 4 为有无氧化皮试样在 0.01 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡 0.5 h 后测得的 EIS 谱。由图可知，带氧化皮试样阻抗谱的低频容抗弧的半径很大，而无氧化皮试样容抗弧的半径很小。由 Bode 图可知，带氧化皮试样的曲线有两个峰，表明其有两个时间常数，即两个容抗弧，而无氧化皮试样的曲线上只有一个峰，说明其只有一个时间常数，即只存在一个容抗弧。

对所得的阻抗谱拟合，带氧化皮试样采用等效电路 $R_s(Q_1R_t)(Q_2R_1)$ 进行拟合，而无氧化皮试样采用 $R_s(Q_1R_t)$ 拟合，其中 Q_1 是电极表面与溶液的双电层电容， Q_2 是溶液离子通过氧化皮的孔隙渗入到其中形成的膜电容， R_t 为电荷转移电阻，其拟合值分别为 17290 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 515.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 R_t 值越大，对金属基体进行电化学反应的阻力越大^[9~11]，表明氧化皮的存在能有效阻止腐蚀的发生。

3.4 带氧化皮试样的电化学反应行为

3.4.1 EIS 测试分析 图 5 为带氧化皮试样在 0.01 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡不同时间所测得的 Nyquist 和 Bode 图。可见，浸泡时间从 0.5 h 到 106 h 内，阻抗谱由高频和低频两个容抗弧组成，表明其具有两个电容，Bode 图显示存在两个峰，可知有两个时间常数。随浸泡时间的增加，氧化皮的低频容抗

弧半径减小，阻抗膜值呈下降趋势。

对不同浸泡时间测得的阻抗谱进行拟合，拟合采用的等效电路为 $R_s(Q_1R_t)(Q_2R_1)$ ，其中 Q_1 、 Q_2 为电容， Q_1 是电极表面与溶液的双电层电容， Q_2 是溶液离子通过氧化皮的孔隙渗入到其中形成的膜电容， R_t 为电荷转移电阻。将拟合的 R_t 绘成图 6，由图可知，随浸泡时间的增加，电荷转移电阻逐渐减小。电荷转移电阻的大小反应了氧化皮对阻碍金属基体发生电化学反应作用的大小，这表明随浸泡时间的增加，氧化皮对金属基体的保护作用减弱。由于溶液呈弱酸性，随浸泡时间的增加，氧化皮发生溶解反应导致孔隙率有所增加，使得溶液离子通过氧化

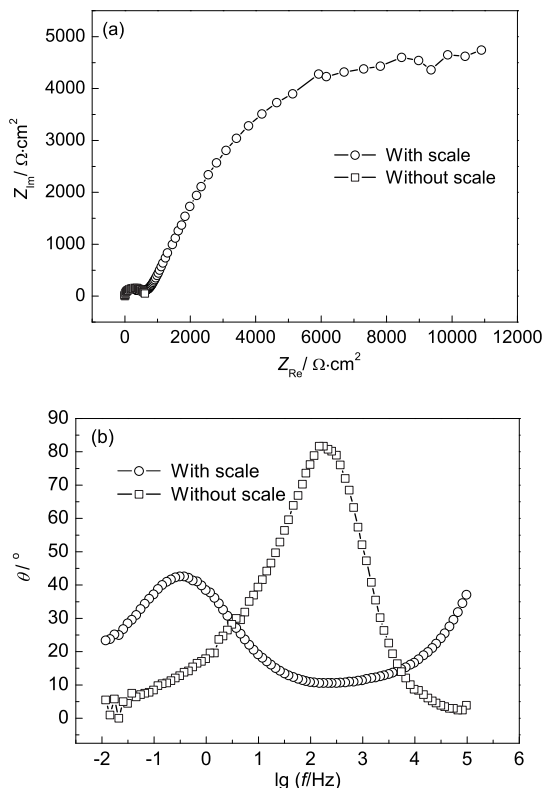


Fig.4 Impedance diagrams of specimens with and without the oxide scale: (a) Nyquist plots and (b) Bode plots

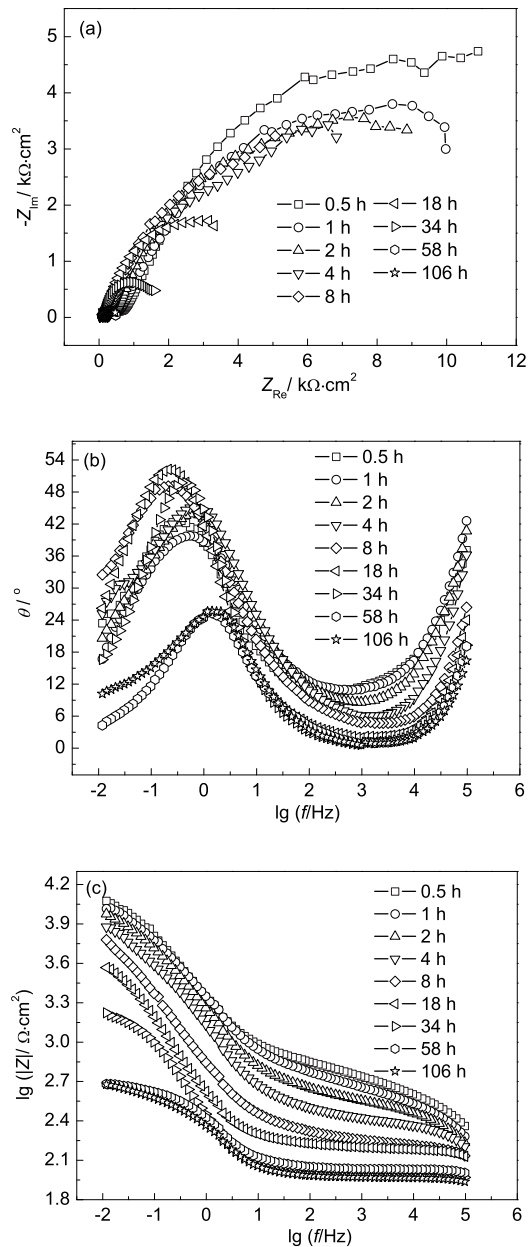


Fig.5 Impedance diagrams of the specimen with the oxide scale after various immersion time: (a) Nyquist plots, (b) Bode plots of phase angle and (c) Bode plots of $\lg|Z|$

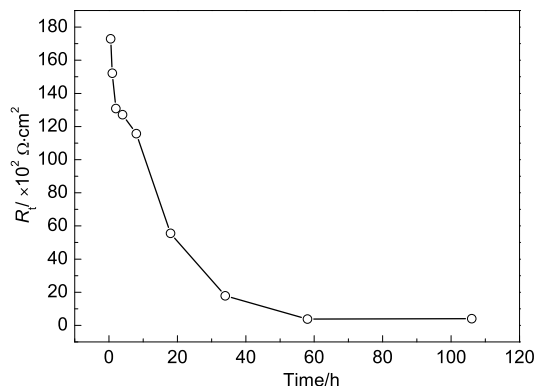


Fig.6 Charge reaction resistance R_t as a function of immersion time

皮而渗透到金属基体表面的几率增大,金属基体发生电化学反应而溶解,导致表面氧化皮的溶解脱落,基体裸露的面积增加,腐蚀进一步加速进行。

从图中还可看到,不同浸泡时间的阻抗谱均由两个容抗弧组成。这表明即使浸泡了 106 h,氧化皮仍未溶解脱落完全,氧化皮对钢基体的保护作用较强。

3.4.2 SKP 测试分析 图 7 和图 8 为有氧化皮试样经不同时间周浸实验后表面电位分布图。由图可知,原始试样表面电位分布较均匀,表面活性点

随机分布,电位范围为 $-175 \text{ mV} \sim 350 \text{ mV}$,阴极区和阳极区的电位差为 525 mV ,并且阴极区和阳极区的分布不规则。腐蚀 6 h 后表面电位呈下降趋势,电位范围为 $-650 \text{ mV} \sim 300 \text{ mV}$,阴极区和阳极区的电位差达到 950 mV ,由于阴极区和阳极区的电位差是微电偶腐蚀的驱动力,电位差的增大加速了腐蚀的进行。此外,表面电位分布不平坦,阴极区和阳极区的分布开始表现出明显的趋势。腐蚀进行到 12 h 和 24 h 后,阴极区和阳极区的电位差进一步增大,分别为 1100 mV 和 1400 mV ,进一步加速了腐蚀,此时试样的表面已表现出了明显的阴极区和阳极区,且呈现为局部腐蚀的特征^[12]。图 9 为带氧化皮试样经过 24 h 周浸实验后的表面宏观形貌图。试样表面有少量的腐蚀产物附着,腐蚀相对较轻微,呈现出局部腐蚀的特征。

对表面电位进行 Gauss 拟合,拟合后得到的结果 ($\mu=179.84 \text{ mV}$ 、 -76.68 mV 、 -249.91 mV 、 -67.57 mV) 表明表面的集中电位随时间的增加先变负后变正。由此,腐蚀加速进行造成了电位的下降,而腐蚀 24 h 后电位的变正有可能是腐蚀产物的生成而引起的(见图 9)。

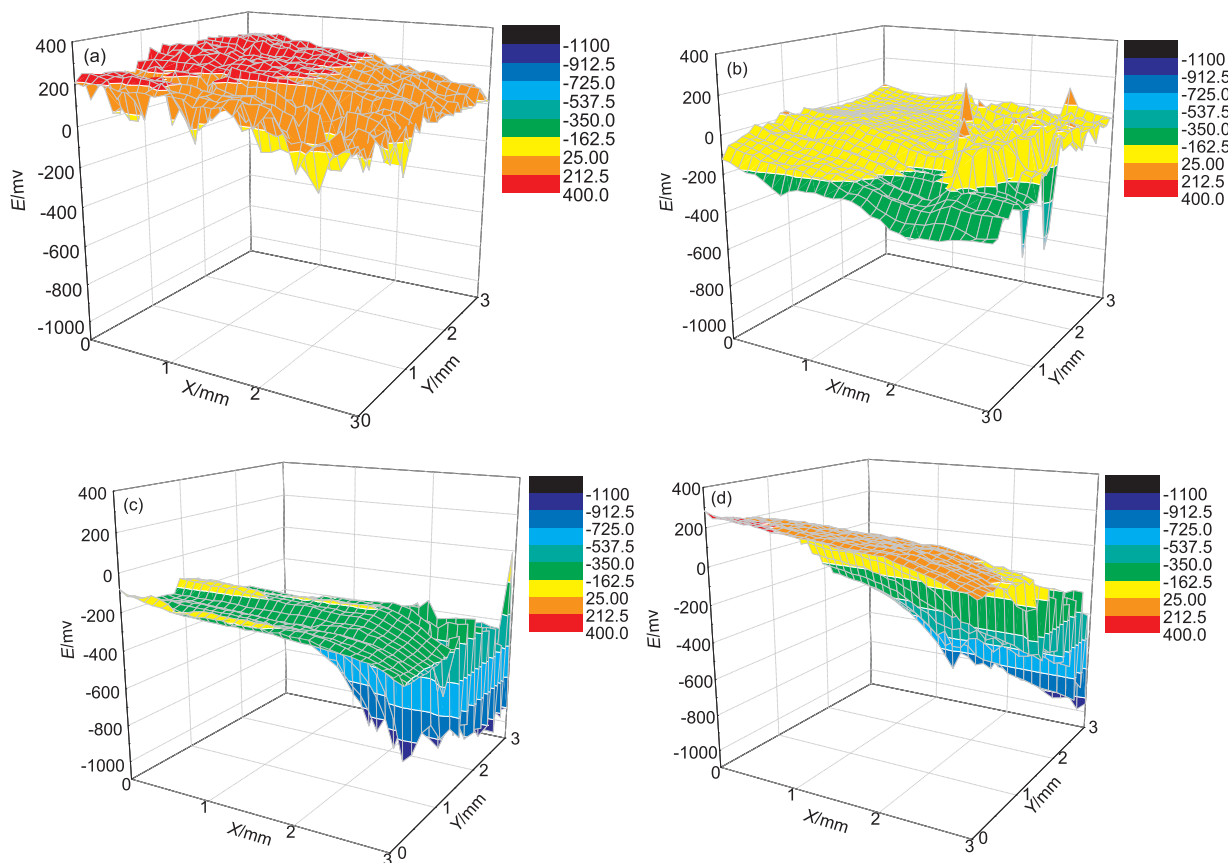


Fig.7 Three dimensional SKP potential images of steel with the oxide scale after different dry-wet periodic immersion testing periods: (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 12 h and (d) 24 h

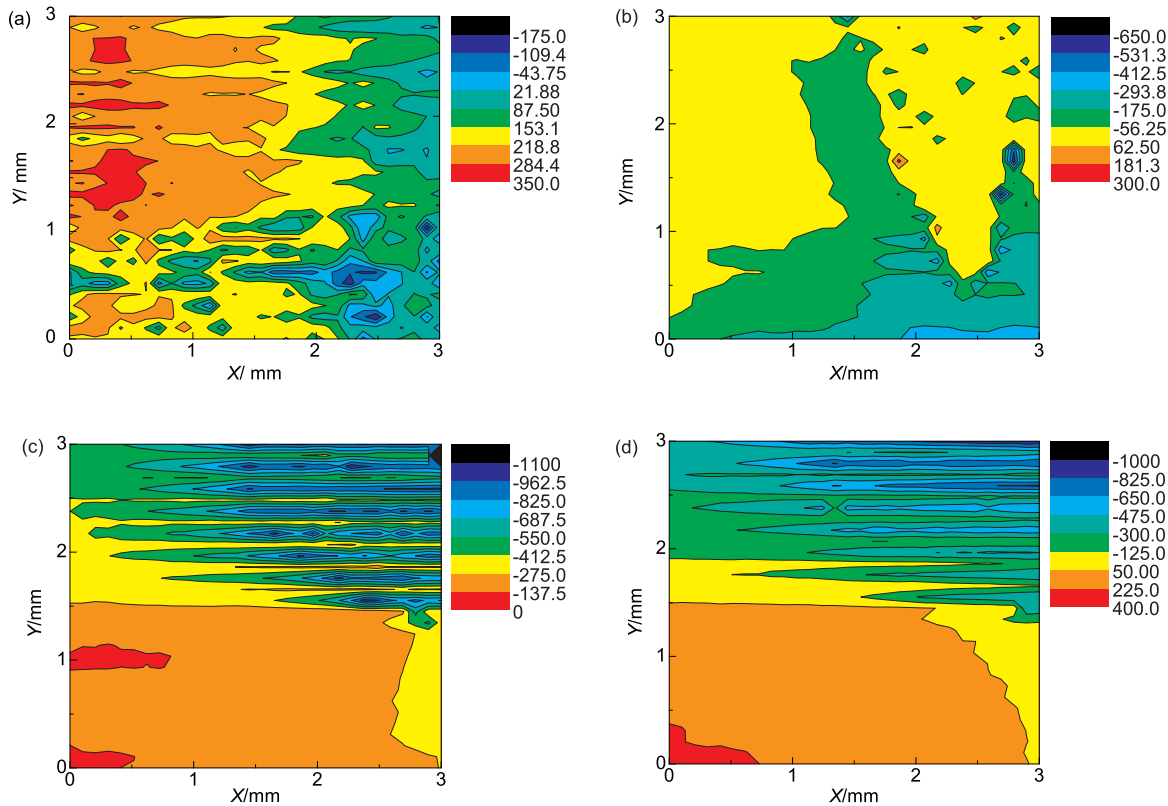


Fig.8 Planar SKP potential images of steel with the oxide scale after different dry-wet periodic immersion testing periods: (a) 0 h; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 24 h

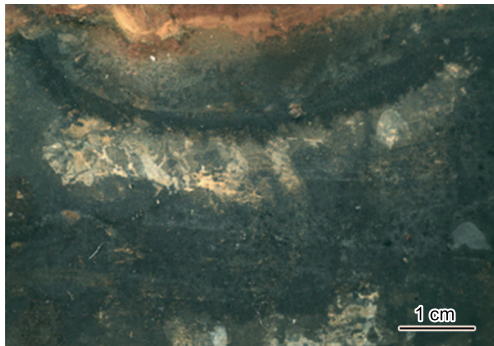


Fig.9 Macro-morphology of steel with the oxide scale after the 24 h dry-wet periodic immersion test

4 结论

(1) SS400 热轧带钢基体表面在 560 °C 恒温氧化 3 h 后形成的氧化皮连续、致密，有极少的孔隙等缺陷，孔隙率为 2.536%，氧化皮由大量的 Fe_3O_4 相和少量的 Fe_2O_3 相组成。

(2) 连续、致密、完整的氧化皮能有效地减缓钢基体的腐蚀，起到保护金属基体的作用。

(3) 随浸泡时间的增加，氧化皮对金属基体的保护作用减弱；SKP 测试表明随腐蚀时间的增加，阴极区和阳极区的电位差增大，腐蚀加速进行，阴极区和阳极区趋于明显，且呈现局部腐蚀的特征。

参考文献

- [1] Qi H B, Ying B H. Corrosion and protection of steel products [J]. World Iron Steel, 2006, 6(4): 29-37
(齐慧滨, 应白桦. 钢铁产品的腐蚀与防护 [J]. 世界钢铁, 2006, 6(4): 29-37)
- [2] Zhao D, Jiang Y N. Elementary study of hot rolled strip scale and countermeasures[J]. Bengang Technol., 2008, (1): 20-22
(赵迪, 姜育男. 浅析热轧带钢氧化铁皮表面缺陷的产生及对策 [J]. 本钢技术, 2008, (1): 20-22)
- [3] Dong C F, Xue H B, Li X G, et al. Electrochemical corrosion behavior of hot rolled steel under oxide scale in chloride solution[J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(17): 4223-4228
- [4] Perez F J, Martinez L, Hierro M P. Corrosion behaviour of different hot rolled steels [J]. Corros. Sci., 2006, 48(2): 472-480
- [5] Chattopadhyay A, Bandyopadhyay N, Das A K, et al. Oxide scale characterization of hot rolled coils by Raman spectroscopy technique[J]. Scr. Mater., 2005, 52(3): 211-215
- [6] Zhou X L, Zhu M, Hua X Z, et al. Influence of different cooling methods on corrosion resistance of oxide scale structure of hot rolled strip[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2010, 30(4): 323-328
(周贤良, 朱敏, 华小珍等. 不同冷却方式对热轧带钢氧化皮结构及其耐蚀性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(4): 323-328)

- [7] Li M S. High Temperature Corrosion of Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001
(李美栓. 金属的高温腐蚀 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001)
- [8] He A H. The effect of oxide film on the electrochemical corrosion behaviors of hot rolled steel[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007
(何爱花. 热轧钢板氧化膜对基体碳钢腐蚀电化学行为的影响 [D]. 青岛: 中国海洋大学硕士论文, 2007)
- [9] Wang Y H, Wang J, Zhang J B. Influences of current density on the properties of micro-arc oxidation coatings on AZ91D Mg alloy[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25(6): 332-335
(王燕华, 王佳, 张际标. 电流密度对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 332-335)
- [10] Liang P, Li X G, Du C W, et al. Effect of dissolved oxygen on corrosion resistance of X80 pipeline steel in NS4 solution[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2009, 21(1): 20-23
(梁平, 李晓刚, 杜翠薇等. 溶解氧对 X80 管线钢在 NS4 溶液中腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 20-23)
- [11] Li J B, Zuo J E. Influence of temperature and sulfur ion on carbon dioxide corrosion behavior of N80 steel [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2009, 21(1): 44-47
(李金波, 左剑恶. 温度和硫离子对 N80 钢 CO₂ 腐蚀电化学行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 44-47)
- [12] Dong C F, Sheng H, An Y H, et al. Local electrochemical behavior of 2A12 aluminum alloy in the initial stage of atmospheric corrosion under Cl⁻ conditions[J]. J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 2009, 31(7): 878-883
(董超芳, 生海, 安英辉等. Cl⁻ 作用下 2A12 铝合金在大气环境中腐蚀初期的微区电化学行为 [J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(7): 878-883)

EFFECTS OF OXIDE SCALE ON CORROSION PERFORMANCE OF SS400 HOT ROLLED STRIP

ZHOU Xianliang^{1,2}, ZHU Min², HUA Xiaozhen², WU Ning³, YE Zhiguo²

1. Key Laboratory of Nondestructive Test, Ministry of Education, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063;
2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063;
3. JiangXi Hongdu Aviation Industry (Group) Corporation Limited, Nanchang 330024

Abstract: SEM, XRD and EDS were used to observe and analyze the structure and phase composition of the oxide scale on the SS400 hot rolled strip steel prepared by heat treatment in the laboratory. Electrochemical polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning Kelvin probing (SKP) were also used to reveal the relationship between the state of the oxide scale of hot rolled strip and its corrosion behavior. The results showed that the continuous, compact and integrated oxide scale could retard the general corrosion rate and protect steel substrate. With corrosion time increasing, the potential difference between the cathodic and anodic areas in corrosion cell increased, so the strip corroded more quickly, accompanied with the appearance of the distinct characters of localized corrosion and the cathodic and anodic areas separated from each other evidently. Therefore, the protective effect of the oxide scale to the base metal was weakened.

Key words: SS400 hot rolled strip, oxide scale, corrosion resistance, EIS, SKP