

显微组织对低碳钢耐蚀性的影响

米丰毅^{1,2} 王向东² 汪兵² 陈小平² 彭云²

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院 昆明 650093; 2. 钢铁研究总院结构材料研究所 北京 100081)

摘要: 用不同热处理工艺得到铁素体 + 珠光体与马氏体两种不同组织的低碳钢, 通过周浸试验和扫描电镜 (SEM)、电化学和 X 射线衍射 (XRD) 等手段分析两者的耐蚀性能差异表明, 在周浸试验条件下, 组织均匀的马氏体钢的耐蚀性明显优于由铁素体和珠光体组成的复相钢; 马氏体组织的自腐蚀电位较高, 阳极腐蚀电流密度较小, 形成的锈层更加致密, 且主要由性质稳定的 α -FeOOH 构成。

关键词: 低碳钢 显微组织 马氏体 锈层

中图分类号: TG174; TG142.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 05-0391-05

1 前言

目前, 对于碳钢耐大气腐蚀性的研究普遍集中于低成本合金元素的作用和晶粒尺寸的影响上^[1,2], 而显微组织的影响研究则很少。Guo 等^[3] 通过盐雾试验模拟海洋大气含 Cl^- 环境研究不同组织低合金钢的耐蚀性, 结果表明低碳贝氏体钢的耐蚀性优于传统的铁素体 + 珠光体钢 09CuPCrNi。Sarkar 等^[4] 对 0.2% C-Mn 钢进行热处理得到不同的组织, 指出具有细的纤维状结构、晶粒比晶界面积大的钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀速率较高。董杰等^[5] 对不同组织的 Cu-P-Cr 系耐海水腐蚀钢进行海水全浸腐蚀试验, 结果显示贝氏体组织的耐蚀能力明显优于铁素体和珠光体组织, 并发现贝氏体组织钢能够在更短时间内形成比较致密的锈层。付广艳等^[6] 用扫描电镜 (SEM), 能谱仪 (EDX) 和透射电镜 (TEM) 等分析手段研究不同组织的 Ni-Cr 合金的热腐蚀行为, 发现细晶的机械合金化 Ni-20Cr 呈现出较普通晶粒尺寸的熔炼 Ni-20Cr 合金具有更好的抗热腐蚀性能。

本文通过周浸试验研究碳钢在模拟工业大气环境中的腐蚀行为, 探讨马氏体组织与铁素体 + 珠光体组织碳钢的耐蚀性差异, 并分析显微组织影响碳钢耐蚀性的机理。

2 实验方法

实验材料为低碳钢 Q235, 其化学成分 (mass%)

定稿日期: 2009-09-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2004cb619101)

作者简介: 米丰毅, 男, 1984 生, 博士生, 研究方向为钢铁腐蚀

通讯作者: 王向东, E-mail: wangxiangdong@nercast.com

为 C 0.160, Si 0.180, Mn 0.42, P 0.023, S 0.020。将试样在 1200 °C 保温 0.5 h, 淬水至室温, 得到马氏体组织碳钢。

周浸试验用 Fl-65 型干湿周期浸润腐蚀试验机。浸润溶液为 pH4.4~4.8 的 0.01 mol/L NaHSO_3 。试验机中水槽温度为 45 °C \pm 2 °C, 箱内相对湿度为 60%~80%。每个循环周期为 60 min, 其中浸润时间为 12 min \pm 1.5 min。加速腐蚀时间分别选取 24 h、48 h、72 h 及 120 h。用失重法评定试样的腐蚀速率。用 HITACHI - S-4300 型扫描电镜 (SEM) 观察周浸试验 72 h 带锈试样的锈层截面。

用 PARM273A 电化学设备测量裸钢的动电位极化曲线及带锈试样的电化学阻抗谱 (EIS)。电极体系为三电极室温开放体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。动电位极化曲线测量时, 扫描速度为 0.5 mV/s, 扫描区间 \pm 250 mV (相对于自腐蚀电位); EIS 谱测试扫描速度为 10 mV/min, 正弦波扰动电压幅值为 10 mV, 正弦波扰动频率范围为 10^5 Hz~ 10^{-2} Hz。所有电位均相对于饱和甘汞电极电位。

用 PHILIPS 公司 APD-10 型全自动 X 射线衍射仪 (CoK α 靶) 对周浸 72 h 的试样锈层进行物相分析。

3 实验结果

3.1 试验钢的组织

将试验钢淬火前、后的金相组织 (图 1) 对比, 发现前者完全是铁素体 + 珠光体组织, 而后者为典型的板条马氏体组织, 在原始奥氏体晶界上有少量先共析铁素体析出。

3.2 周期浸润加速腐蚀试验

试验钢的周浸腐蚀速率随时间的变化关系曲线(图2)表明,两种组织的试验钢的平均腐蚀速率均随腐蚀时间的延长而降低,淬火钢的腐蚀速率始终小于未淬火钢,说明马氏体组织在模拟工业环境下具有比铁素体+珠光体组织更好的耐蚀性。对比两种钢腐蚀速率降低的趋势,淬火钢的腐蚀速率在24 h~48 h 腐蚀期间迅速降低,在48 h 之后腐蚀速率缓慢下降,且维持在较低的水平;而未淬火钢在整个腐蚀期间的腐蚀速率基本呈匀速降低趋势。这说明在腐蚀过程中马氏体钢可以较快地形成致密而稳定的锈层来保护基体,而铁素体+珠光体组织钢则难以迅速地形成保护性锈层。

周浸72 h 后试验钢淬火前、后锈层横截面SEM照片(图3)显示,前者锈层厚度明显大于后者,锈层与基体粘结力不强,有一定的脱落,锈层中裂纹和孔

洞的数量也多于后者,并且发现有裂纹贯穿整个锈层(图中箭头所示)。这种裂纹作为钢基体与腐蚀介质直接接触的通道,使锈层的保护能力降低。相比之下,后者形成的锈层致密,与基体结合良好,锈层中裂纹较细且延伸方向多平行于基体,贯穿性裂纹较少,这种锈层可以阻止腐蚀介质与基体接触,减缓基体溶解。

3.3 电化学测试

3.3.1 裸钢的极化曲线 图4是两种实验材料的裸钢在0.01 mol/L NaHSO₃ 周浸液中的动电位极化曲线,拟合后获得未淬火钢和淬火钢的自腐蚀电位分别为-710 mV 和-699 mV, 腐蚀电流密度分别为 8.70×10^{-4} A/cm² 和 6.08×10^{-4} A/cm²。可见,淬火钢的自腐蚀电位高于未淬火钢,腐蚀电流密度也相对较小,说明碳钢马氏体组织的腐蚀趋势较铁素体+

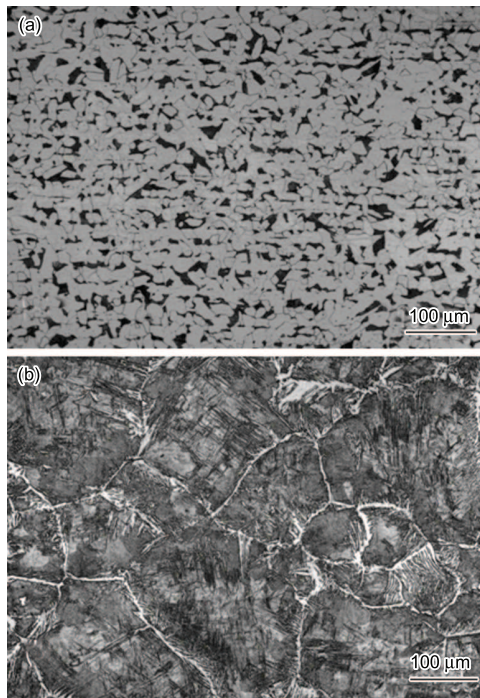


Fig.1 Microstructure of experimental steels (a) untreated steel (b) quenched steel

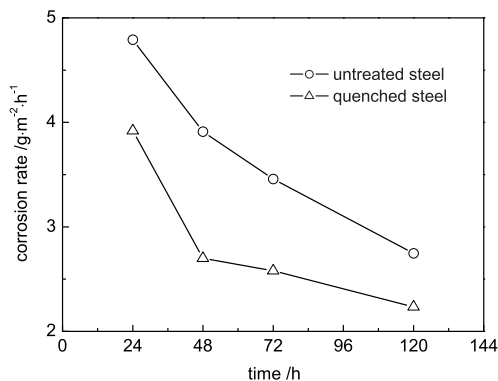


Fig.2 Corrosion rate of experimental steels in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution in cyclic immersion test

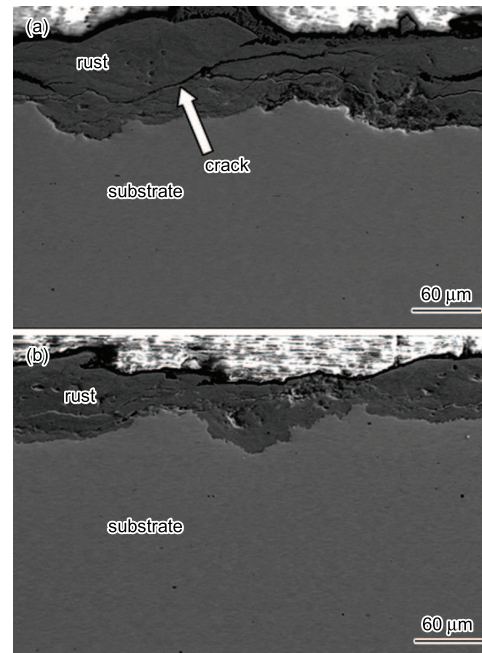


Fig.3 Cross section images showing corrosion rust of experimental steels after cyclic immersion in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution for 72 h (a) untreated steel (b) quenched steel

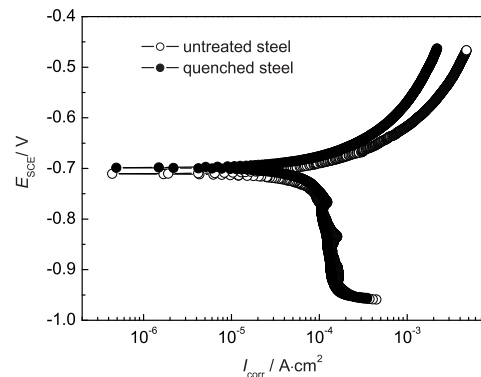


Fig.4 Polarization curves of carbon steels of different microstructure in 0.01 mol/L NaHSO₃ solution

珠光体组织偏弱。另外,在极化曲线的阳极区,淬火钢的腐蚀电流密度小于未淬火钢。表明将碳钢淬火变为马氏体组织,能提高其自腐蚀电位,并可以减缓基体阳极溶解。

3.3.2 带锈试样的 EIS 谱 图 5 为周浸加速腐蚀试验 72 h 后锈层的 Nyquist 谱图及其等效电路。其中, R_s 表示鲁金管到锈层的溶液电阻; R_r 表示锈层的等效电阻,其数值与溶解速度成反比; C 表示锈层等效电容; CPE 表示具有弥散效应的界面双电层电容; R_t 为电荷传输电阻; W 为 Warburg 阻抗,表示低频区反应受浓差极化等所产生的扩散效应。Nyquist 谱拟合后,得到未淬火钢和淬火钢的 R_r 值分别为 $118.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $198.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, R_t 分别为 $311.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $397.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。可知,淬火钢锈层的 R_r 及 R_t 值均大于未淬火钢,说明马氏体组织有利于提高锈层保护基体的能力。

3.4 锈层物相分析

周浸 72 h 后两种不同组织钢的锈层的 XRD 谱(图 6)及锈层中各物相比例分析结果(表 1)表明,两种钢所形成的锈层均由 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 构成,但两种锈层的组成存在一定差异,主要物相分别为 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 两种锈层物相对 Fe 基体的保护能力有所不同。 Fe_3O_4 中存在的 Fe^{2+} , 具有一定的反应活性;而 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是形成铁锈的各物相中热力学最稳定的 [7], 耐候钢的稳定锈层主要也是由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 构成的 [8]。另外, Fe_3O_4 是良导体可以形成电子通路,而 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是绝缘的非活性物质 [9], 能有效地阻碍腐蚀电化学反应。因此,致密而稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 对基体的保护作用更为有效。锈层物相的差异是淬火钢耐蚀性好于未淬火钢的原因之一。

从锈层各物相的形成过程分析, $\alpha\text{-FeOOH}$ 是

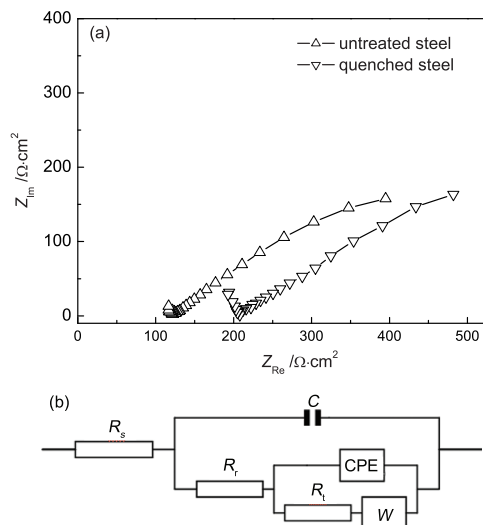


Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy test of rust. (a) Nyquist spectroscopy, (b) equivalent circuit

$\gamma\text{-FeOOH}$ 和非晶态锈等其他物相经过溶解 - 还原 - 氧化 - 晶化等过程形成的 [10]。淬火钢锈层中存在大量的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 也可以说明马氏体钢组织可以加速锈层中的物相转变,有利于保护性良好的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 在较短的时间内形成。

4 讨论

周期浸润实验加速腐蚀表明,碳钢在工业大气环境下的耐蚀性受其显微组织影响较大。在钢成分相同的情况下,马氏体组织的耐蚀性优于铁素体 + 珠光体组织。

钢铁大气腐蚀的本质是薄液膜下进行的电化学腐蚀过程。对于碳钢或低合金钢的大气腐蚀过程,通常被人为地分为腐蚀初期和腐蚀后期两个阶段 [11]。腐蚀初期,腐蚀介质直接与裸钢接触,其腐蚀过程主要表现为 Fe 的氧化 ($4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH}$); 腐蚀后期,由于锈层的形成,腐蚀介质只能通过锈层中的缝隙或孔洞与钢基体接触,腐蚀过程中不但有基体的阳极溶解,还伴随锈层中某些反应活性成分(如 $\gamma\text{-FeOOH}$ 或 Fe_3O_4 等)的氧化 - 还原过程。

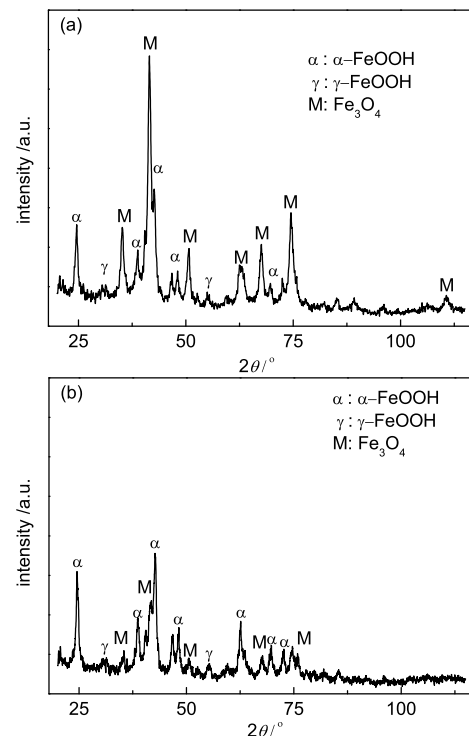


Fig.6 XRD patterns of rust layer of experimental steels after cyclic immersion for 72 h (a) untreated steel, (b) quenched steel

Table 1 Phase proportion of rust layer of experiment steels (at.%)

material	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4
untreated steel	35.4	4.6	59.9
quenched steel	73.8	6.0	20.1

显微组织对低碳钢耐蚀性的影响应从腐蚀的两个阶段分别讨论。腐蚀初期,晶粒种类的差异决定了其腐蚀速率。常规生产的 Q235 钢为铁素体 + 珠光体组织,主要含有铁素体(贫碳相)和珠光体(富碳相)两类晶粒,由于它们的电位差较大,不同类型的晶粒易形成腐蚀微电池,使阳极溶解趋势加大。而碳钢在淬火过程中,钢中碳原子扩散受到抑制,富碳相在基体中均匀弥散分布,马氏体各晶粒间的电位差较小,削弱了电化学腐蚀的驱动力。因此马氏体组织在腐蚀初期的腐蚀率低于铁素体珠光体复相组织,这与极化曲线(图 4)中淬火钢的阳极电流密度小于未淬火钢的结论一致。

马氏体组织提高碳钢腐蚀后期耐蚀性的主要原因是改善了锈层的致密性。从锈层截面 SEM 照片(图 3)看到,不同组织碳钢形成锈层的致密程度存在明显差异。究其原因,是铁素体 + 珠光体组织中各晶粒的腐蚀率相差较大,铁锈在各部位的生长速度不一,造成锈层在生长过程中产生较大的内应力。由于钢的大气腐蚀产物(铁的氧化物和羟基氧化物)均属于离子化合物,其原子之间依靠离子键结合,锈层在应力作用下发生变形的过程中,不能像金属晶体那样依靠位错的滑移来产生较大的变形以松弛应力集中,故应力积累到一定的程度就会在锈层中产生微裂纹以释放能量,最后微裂纹扩展延伸直至基体和锈层表面,形成贯穿性裂纹导致锈层破坏。未淬火钢的铁锈生长时积累的内应力,导致其锈层中出现大量裂纹和孔洞(图 3a),减弱了锈层对基体的保护能力。而马氏体钢各晶粒间的腐蚀速度相差不大,使锈层生长均匀,使其中的内应力大为降低,故马氏体钢形成的锈层致密而连续,从而提高了锈层对基体的保护作用。两种锈层的 EIS 谱中 R_r 及 R_t 值的差异也证明了以上结论。

5 结论

(1) 在模拟工业大气环境下碳钢的耐蚀性受其显微组织影响较大,相同成分碳钢的马氏体组织的腐蚀速率明显小于其铁素体 + 珠光体组织。

(2) 碳钢马氏体组织自腐蚀电位较高,腐蚀电流和阳极溶解速率均小于铁素体 + 珠光体组织。

(3) 经过 72 h 周浸试验后,淬火钢形成的锈层主要由性能稳定的 α -FeOOH 构成,锈层电阻较大;且与基体的附着力和致密性均优于未淬火钢的锈层。

参考文献

- [1] Li C Y, Wang X D, Jiang S M, et al. Study of the effect of rare earths on corrosion resistance of mild steels [J]. Rare Earth, 2005, 12(6): 23-28
(李春艳, 王向东, 江社明等. 稀土对低碳钢耐大气腐蚀性性能影响的研究 [J]. 稀土, 2005, 12(6): 23-28)
- [2] Wang B, Liu Q Y, Jia S J, et al. Effect of grain size on the atmospheric corrosion resistance of carbon steel in industrial environment [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(4): 193-196
(汪兵, 刘清友, 贾书君等. 晶粒尺寸对普碳钢耐工业环境下大气腐蚀性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4): 193-196)
- [3] Guo J, Yang S W, Shang C J, et al. Influence of carbon content and microstructure on corrosion behaviour of low alloy steels in a Cl^- containing environment [J]. Corros. Sci., 2008, 51(2): 242-251
- [4] Sarkar P P, Kumar P, Manna M K, et al. Microstructural influence on the electrochemical corrosion behavior of dual-phase steel in 3.5% NaCl solution [J]. Mater. Lett., 2005, 59(19-20): 2488-2491
- [5] Dong J, Cui W F, Zhang S X, et al. Effects of different microstructures of CuPCr alloy steel on its marine immersion corrosion behavior [J]. J. Northeastern Univ. (Nat. Sci.), 2007, 12(9): 1294-1296
(董杰, 崔文芳, 张思勋等. CuPCr 钢显微组织对全浸海水腐蚀行为的影响 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 12(9): 1294-1296)
- [6] Fu G Y, Liu Q, Men B J, et al. Effect of microstructure on hot corrosion of Ni-Cr alloys [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2007, 36(4): 695-699
(付广艳, 刘群, 门冰洁等. 显微组织对 Ni-Cr 合金热腐蚀行为的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(4): 695-699)
- [7] Yang X Z, Yang W. Thermodynamics of Metal Corrosion Electrochemistry-Electric Potential-pH Chart and Its Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991
(杨熙珍, 杨武. 金属腐蚀电化学热力学 - 电位 - pH 图及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991)
- [8] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century [J]. Corros. Sci., 1994, 36(2): 283-299
- [9] Mizoguchi T, Ishii Y, Okada T, et al. Magnetic property based characterization of rust on weathering steels [J]. Corros. Sci., 2005, 47(10): 2477-2497
- [10] Stratmann M, Bohnenkamp K, Engell H J. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers [J]. Corros. Sci., 1983, 23(9): 969-985
- [11] Hoerl S, Mazaudier F, Dillmann P, et al. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. (II). Mechanistic modelling of wet-dry cycles [J]. Corros. Sci., 2004, 46(6): 1431-1465

INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON THE CORROSION RESISTANCE FOR LOW CARBON STEEL

MI Fengyi^{1,2}, WANG Xiangdong², WANG Bing², CHEN Xiaoping², PENG Yun²

(1. *Institute of Material and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093;*

2. *Division of Structural Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081*)

Abstract: Two kinds of carbon steels of different microstructures (ferrite-pearlite and martensite) with the same chemical composition were obtained by different heat treatment processes. The difference in corrosion resistance of the steels with these two kinds of microstructures was investigated by cyclic immersion corrosion test as well as scanning electron microscopy (SEM) observation, electrochemical measurement, and X-ray diffraction (XRD) analysis. The results showed that the martensitic steel exhibited a higher corrosion resistance than the steel with the microstructure consisting of ferrite and pearlite. Martensitic steel had a higher self-corrosion potential and a lower anodic corrosion current. The rust layer of martensitic steel was more compact and mainly composed of α -FeOOH.

Key words: low carbon steel, microstructure, martensite, rust layer

欢迎订阅 2011 年《材料研究学报》

《材料研究学报》(www.cjmr.org) 创刊于 1987 年, 是国家自然科学基金委员会和中国材料研究学会主办, 基金委工程与材料科学部和中国科学院金属所承办的中文综合类学术期刊. 《材料研究学报》报道金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料、复合材料以及材料科学的边缘学科、交叉学科的最新研究成果, 刊登国内外具有创新性和较高学术水平的关于材料, 特别是高新材料的组成、结构、制备和性能的评述和研究论文. 对于从事材料研究、规划和决策、生产和应用等各类人员有重要的参考价值.

《材料研究学报》被国内外权威机构 EI、CA 等收录, 是中国论文统计用刊, 中文核心期刊.

《材料研究学报》为双月刊, 国内定价: 48.00 元/本, 全年 288.00 元. 国内邮发代号: 8-185. 请您在邮局《全国报刊目录》的辽宁部分查找, 在邮局未订到者, 可与编辑部联系补订, 订单函索即寄. 电汇或网银汇款给编辑部即可.