

TRIP 钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为

李 壮¹ 夏 鸣² 关蓬莱² 郭向民¹

(1. 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院 沈阳 110136; 2. 沈阳航空航天大学理学院 沈阳 110136)

摘要: 用盐雾加速和极化曲线试验方法研究了 TRIP 钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为。结果表明: 两种试样盐雾加速试验后表面均有大面积腐蚀产物出现, 且极化曲线均活化。未添加合金元素 (A 钢) 的腐蚀率远高于添加合金元素的 (B 钢); B 钢较 A 钢的自腐蚀电位明显升高, 其腐蚀电流密度下降; B 钢表面锈层较为致密, 而 A 钢锈层则相对较为疏松。B 钢获得了相对较好的耐蚀效果, 主要原因是由于 Al、Cu、Cr、Mo、Ni 等合金元素在锈层以及锈层与基体的界面中富集, 改变了 TRIP 钢电化学性质所致。

关键词: TRIP 钢 盐雾试验 极化曲线 腐蚀 电化学

中图分类号: TG172.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 03-0203-05

1 前言

相变诱发塑性 (transformation induced plasticity) - TRIP 钢是具有高强度和高韧性的新型廉价钢种, 在工业界有广泛的用途, 被一致认为是新一代最佳高强钢, 受到国内外广泛的关注^[1,2]。众所周知, 碳钢和低合金钢在海洋环境中的腐蚀所造成的损失是巨大的^[3,4], 如果高强高韧 (TRIP) 钢中的合金元素能够使其在海洋环境中的腐蚀电化学特性发生变化, 就有可能提高 TRIP 钢的耐腐蚀效果。因此, 有必要深入研究 TRIP 钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为。

低合金钢中化学成分的微小改变对于其海水腐蚀性能产生很大的影响^[5]。文献 [6] 指出: 海洋结构钢含有一定量的 Cu、Ni、Cr、Al 等元素, 而 Si、Mn、Al 和 Cr、Ni、Cu、Mo 等恰恰是这种新型 TRIP 钢的主加元素。腐蚀是金属失去电子, 并溶解在腐蚀溶液中的电化学反应过程^[7]。TRIP 钢在海水中的腐蚀是典型的电化学腐蚀, 所以添加不同的合金元素对 TRIP 钢在海水中的腐蚀行为影响很大。极化曲线测量是研究钢在海洋腐蚀中的最常用的一种电化学测量技术^[8]。采用这一手段可快速测定金属的腐蚀速度, 并研究其表面的腐蚀电化学行为^[9,10]。研究含不同合金元素的 TRIP 钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为, 搞清合金元素对腐蚀过程的

影响, 对研发海洋结构材料, 具有重要的理论和实际意义。

本文针对两种不同成分 TRIP 钢试样, 分别进行盐雾试验与极化曲线测量实验, 研究其在 NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为。

2 实验方法

实验材料为 A、B 两种 TRIP 钢, 其中 A 钢为普通的 Si-Mn 系 TRIP 钢, B 钢在该成分基础上添加了 Al、Cu、Cr、Mo、Ni 等合金元素。其化学成分如表 1 所示。

对两组 TRIP 钢机加工后表面磨光, 分别加工成粗糙度 $R_a=1.6$ 的 100 mm×50 mm×4 mm 的 4 个平行样。实验执行 GB/T/10125-1997 人造气氛腐蚀试验标准。采用江苏无锡苏威试验设备有限公司生产的 YWX/Q-250 型盐雾箱进行盐雾试验。实验前, 用无水乙醇进行去油污、称重和量尺寸。试样支撑与垂直方向成 20° 角。用分析纯氯化钠及去离子水配制成浓度为 50 g/L±5 g/L 的试验溶液, 溶液 pH 值在 6.5~7.2 之间。实验温度为 35±2 °C, 实验时间为 2 h、4 h、6 h、8 h、24 h、48 h、72 h、96 h 和 120 h, 连续喷雾。实验结束后按 GB/T16545-1996 清除腐蚀产物, 称重并计算腐蚀率。

分别选用尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm 的 A、B TRIP 钢试样各 3 个, 在试样上方钻出 $\phi 1.5$ mm 的通孔。实验前试样一侧用 400[#] 砂纸打磨, 该面用树脂封好, 另一侧用 1500[#] 砂纸打磨作为工作面, 该面露出 10 mm×10 mm 的面积。

将试样浸泡在试验温度为 30 °C 的 3.5%NaCl 溶液中, 采用 M273 恒电位仪和 M352 电化学测试系统

定稿日期: 2010-04-02

基金项目: 辽宁省教育厅项目 (2008535) 和沈阳市应用基础研究项目 (1071198-1-00) 资助

作者简介: 李壮, 男, 1964 生, 博士后, 副教授, 研究方向为钢铁材料的组织与性能

通讯作者: 李壮, E-mail: Lizhuang20047@163.com

Table 1 Chemical compositions of both TRIP steels (mass%)

Steel	C	Si	Mn	S	P
A	0.203	1.536	1.540	0.038	-
B	0.197	0.433	1.528	0.004	0.304
Steel	Al	Cu	Cr	Mo	Ni
A	0.007	0.080	-	-	-
B	0.008	1.123	0.308	0.511	0.452

及标准的三电极体系进行腐蚀性能测量。辅助电极为 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为所测试样。对 TRIP 钢试样进行极化曲线测量。其中动电位极化曲线相对于自腐蚀电位阴极 -150 mV 开始扫描, 速度为 10 mV/min 。

用 QUANTA600 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样表面形貌以及横断面锈层结构及相应的能谱分析。

3 结果与讨论

3.1 加速试验结果

A, B 种 TRIP 钢试样在盐雾试验 2 h 后, 均有大面积腐蚀产物, 4 h 后腐蚀产物覆盖整个试验面。两种材料实验 120 h 的平均腐蚀率分别为: 0.2499 mm/a 和 0.1614 mm/a , B 钢的腐蚀率几乎仅为 A 钢的 1/2, 表明在氯化钠溶液制成的雾状环境的加速试验条件下, B 钢的耐蚀性要好于 A 钢。

3.2 极化曲线测量

在 3.5%NaCl 溶液中测得的两种 TRIP 钢试样的极化曲线见图 1。从极化曲线上看, A, B 钢在 NaCl 溶液中的腐蚀均为阴极控制的耗氧腐蚀, 在扫描范围内未发现钝化现象。尽管如此, 由图 1 可知, 在相同电位下, A 钢的阳极电流密度较大, 导致其阳极溶解速度较大; B 钢的极化电流密度低于 A 钢, 也就是说, B 钢的耐腐蚀性能相对较好。

从极化曲线拟合出的电化学参数列于表 2。可以看出, B 钢较 A 钢的自腐蚀电位明显升高, 且 B 钢

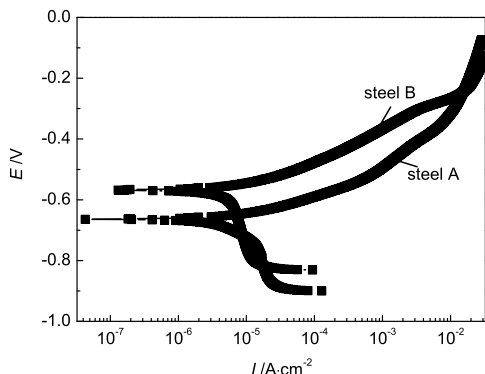


Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of both TRIP steels in 3.5%NaCl solution

的腐蚀电流密度 (即腐蚀速度) 亦较 A 钢明显下降, 这表明, B 钢较 A 钢具有更高的耐蚀性。

3.3 表面形貌与锈层结构

A, B 钢试样盐雾试验 120 h 后表面形貌的 SEM 照片如图 2a, 2b 所示, 可以看出 B 钢表面锈层较为致密, A 钢锈层则相对较为疏松。

由 A, B 钢相应试样锈层结构线扫描 (图 3) 可以看出, 钢中各种合金元素 (Cr, Ni, Cu, Mo) 在其腐蚀锈层中的分布大致的规律, 合金元素在锈层中富集明显。B 钢的锈层中元素的含量明显的要高于 A 钢。

图 4 为 B 钢该试样的锈层 XRD 衍射图。可以看出, B 钢锈层中除了基体 Fe 以外, 还存在着羟基氧化铁等。腐蚀产物由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 等构成。

3.4 TRIP 钢电化学特征

TRIP 钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀属于电化学

Table 2 Corrosion potential and current density of both TRIP steels

TRIP steel	A	B
E_{corr}/V	-0.6686	-0.5745
$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	9.2999×10^{-6}	5.1067×10^{-6}

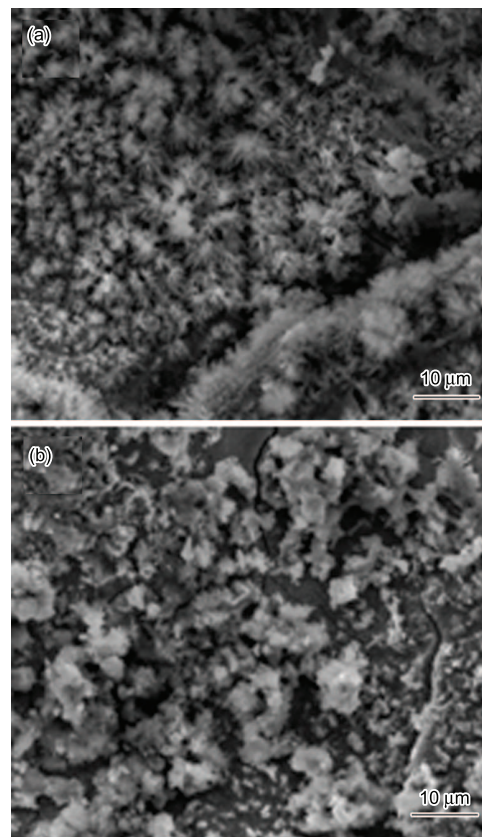


Fig.2 Surface micrographs of (a) steel A and (b) steel B after salt spray test under the scanning electron microscope

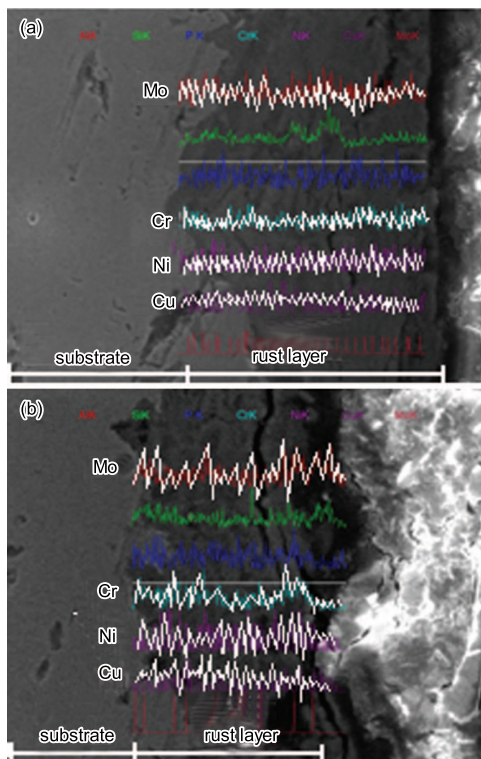


Fig.3 Element distribution maps on the rust layer for (a) steel A and (b) steel B after salt spray test

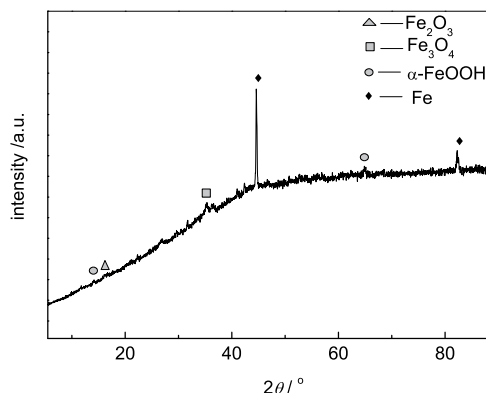
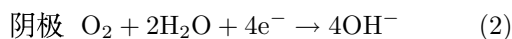
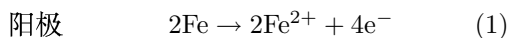


Fig.4 XRD spectra of the rust layer of steel B

腐蚀, 钢基体为阳极而受腐蚀, 覆盖着的腐蚀产物区为阴极发生吸氧反应



这里虽然 Cl^{-} 不直接参与腐蚀电化学反应, 但对于大多数金属, 其阳极阻滞程度是很小的。 Cl^{-} 的导电作用强化了离子通路, 降低了阴、阳极之间的电阻, 加速了腐蚀过程。此外, Cl^{-} 离子是一种活性非常强的阴离子, 有很强的可被金属吸附的能力, 氯离子的存在对金属的钝态起到直接的破坏作用。张全成等^[11]指出, Cl^{-} 的作用不仅使钢表面的保护性稳

定锈层难以形成, 在一定的条件下, 锈层反而会起加速作用。TRIP 钢在 3.5%NaCl 溶液中, 由于高的 Cl^{-} 浓度, 所以建立起钝态极为困难, 因此极化曲线活化(图 1)。

A、B 两种 TRIP 钢, B 钢中添加合金元素 Cu、Ni、Mo 等, 这些合金元素在不通电情况下测得的标准电极电势^[12]分别为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} -0.447 \text{ V}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} 0.3419 \text{ V}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} -0.257 \text{ V}$, $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo} -0.200 \text{ V}$ 。这些合金元素的标准电极电势表明, 标准电极电势高的 Cu、Ni、Mo 等在理论上比较不易被氧化, 即不易被腐蚀。B 钢中合金元素 Cu、Ni、Mo 等标准电极电势远高于 Fe, 这些平衡电位较高的合金元素加入到平衡电位较低的金属基体中, 造成 B 钢热力学稳定性极大的增加。B 钢较 A 钢的自腐蚀电位升高, 应该与 B 钢中添加了标准电极电势较高的 Cu、Ni、Mo 等合金元素有关。B 钢的腐蚀电流密度(即腐蚀速度)较 A 钢明显下降, 说明 TRIP 钢加入这些合金元素后, 耐蚀性大大增强。

B 钢中添加合金元素 Mo, 在腐蚀过程中 Mo 以 MoO_4^{2-} 的形式溶解, 吸附于金属表面, 抑制 Cl^{-} 的破坏作用^[13]。

能谱分析表明, 腐蚀性能差异与合金元素在锈层中富集程度有关。Cr、Ni、Cu、Mo 等合金元素加入到 TRIP 钢中, 这些合金元素在锈层中富集(图 3), 随着腐蚀时间的延长, TRIP 钢中含有的合金元素(如 Cu、P、Cr、Ni、Si、Mn、Al 等)在钢表面的扩散将会改变锈层的组成, 使试样的腐蚀电化学状况发生改变。这些合金元素沉淀并覆盖在 B 钢表面, 降低锈层的导电性能, 阻碍腐蚀产物的快速生长。合金元素在锈层中的沉淀析出, 阻塞了腐蚀介质直接接触基体的通道, 锈层致密化, 使腐蚀过程由扩散控制, 腐蚀速率降低^[14]。

合金元素在锈层与 TRIP 钢基界面和界面附近富集, 使局部区域的物相组成晶体发育受到限制, 因此锈层中难以生成结晶性物质, 在锈层上也就不容易产生微小裂纹或间隙, 以致抑制了向下层的还原锈 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 供给氧, 使氧化还原周期不容易进行。Cr 等合金元素在内锈层和近界面基体中的富集, 在内锈层的形成过程中起到了重要的作用, 这些元素在 Fe 元素腐蚀生成羟基氧化铁的过程中, 取代了部分的 Fe, 最终生成 $\alpha\text{-Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ ^[11]。这样的内锈层具有较好的阳离子选择性能, 阻碍了 Cl^{-} 的进入^[11]。文献^[14]指出, Cu、Cr 等合金元素富集在锈层以及锈层/基体的界面中, 对于增强锈层的紧实性、致密性以及锈层的粘附性起着重要的作用。而 Cu 在海水中具有很好的耐腐蚀效果^[15]。钢中 Cr、Mo 等元素的存在, 有助于提高其在海水中的抗点蚀和抗

缝隙腐蚀性能^[16]。

Si-Mn 系 TRIP 钢添加的合金元素能够使钢表面形成致密的电阻大的腐蚀产物膜, 即在其表面上形成稳定致密的保护性锈层, 可以有效地阻滞腐蚀过程的进行。由于这些合金元素的促进作用, 将会有有效的保护基体, B 钢的这种锈层必然附着性好, 不易脱落, 其耐蚀性增强。因此, 本研究中加入合金元素的 TRIP 钢即获得了相对较好的耐蚀效果。

4 结论

(1) 两种 TRIP 钢试样的盐雾加速试验表明, 两试样表面均有大面积腐蚀产物形成, 且极化曲线均活化。然而, 添加不同合金元素的两种 TRIP 钢的耐蚀性能不同。

(2) 未添加合金元素的 TRIP 钢试样的腐蚀率几乎达添加合金元素的 TRIP 钢试样的 2 倍; B 钢较 A 钢的自腐蚀电位明显升高, 其腐蚀电流密度(即腐蚀速度)亦较 A 钢明显下降; 扫描电镜下观测, B 钢表面锈层较为致密, 而 A 钢锈层则相对较为疏松。

(3) 添加了 Al、Cu、Cr、Mo、Ni 等合金元素的 B 钢, 获得了相对较好的耐蚀效果, 这可以认为主要是由于这些合金元素在锈层以及锈层与基体的界面中富集, 改变了 TRIP 钢电化学性质所造成的。

参考文献

- [1] Li Z, Wu D. Effects of hot deformation and subsequent austempering on mechanical properties of high silicon and low silicon TRIP steel [J]. Mater. Sci. Technol., 2008, 24(2): 168-176
- [2] Li Z, Wu D. Effects of hot deformation and subsequent austempering on the mechanical properties of Si-Mn TRIP steels [J]. ISIJ, 2006, (46)1: 121-128
- [3] Robert J, Robert E M. Corrosion of vertical mild steel strips in seawater [J]. Corros. Sci., 2009, 51(10): 2291-2297
- [4] He T, Wang Y C, Zhang Y J, et al. Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater [J]. Corros. Sci., 2009, 51(8): 1757-1761
- [5] Robert E M. Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels [J]. Corros. Sci., 2004, 46(7): 1669-1691
- [6] Pan Y C. The testing of marine structure steel ZCE36-Z35 [J]. Mater. Prot., 1989, 8: 16-18
(潘永才. ZCE36-Z35 钢耐海洋腐蚀性能的研究 [J]. 材料保护, 1989, 8: 16-18)
- [7] Yin, S. Li D Y, Bouchard R. Effects of strain rate of prior deformation on corrosion and corrosive wear of AISI 1045 steel in a 3.5 pct NaCl solution [J]. Metall. Mater. Trans., 2007, 38(5): A1032-1040
- [8] Huang Y L, Hou B R. Polarization curve measurement of steel in sea-bottom sediment [J]. Oceanol. Limnol. Sin., 1999, 30(1): 25-27
(黄彦良, 侯保荣. 钢在海洋沉积物中的腐蚀电化学测量技术 [J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(1): 25-27)
- [9] Liu T, Chang X T, Teng S L, et al. Electrochemical corrosion behaviour of Fe₃Al/ZrO₂ composites [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(5): 263-268
(刘涛, 常雪婷, 滕少磊等. Fe₃Al/ZrO₂ 复合材料海水腐蚀电化学行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(5): 263-268)
- [10] Jiang L L, Li M C, Zhang W Q, et al. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5%NaCl solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(5): 263-268
(姜莉莉, 李谋成, 张文麒等. 纳米晶镀锌层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(5): 263-268)
- [11] Zhang Q C, Wang J J, Wu J S, et al. Effect of ion selective property on protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed in the marine atmosphere [J]. Acta Metall. Sin., 2001, 37(2): 193-196
(张全成, 王建军, 吴建生等. 锈层离子选择性对耐候钢抗海洋性大气腐蚀性能的影响 [J]. 金属学报, 2001, 37(2): 193-196)
- [12] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st ed. [M]. CRC Press, Inc., 1990-1991, 8-39
- [13] He Y D, Qi H B. Corrosion and Protection of Material [M]. Beijing: China Machine Press, 2005
(何业东, 齐惠滨. 材料腐蚀与防护概念 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005)
- [14] Wang Z F, Li P H, Guan Y, et al. The corrosion resistance of ultra-low carbon bainitic steel [J]. Corros. Sci., 2009, 51(5): 954-961
- [15] Husnu G, Kazimierz D, Gozen B, et al. Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS [J]. Corros. Sci., 2009, 51(11): 2573-2579
- [16] Malik A U, Siddiqi N A, Ahmad S, et al. Effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater [J]. Corros. Sci., 1995, 37(10): 1521-1535

(下转第 212 页)