

耐海水腐蚀用铁素体基低碳高钛钢的研究

翁 镭¹, 吴红艳¹, 兰亮云², 杜林秀¹

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 新开发了两种不同钛含量耐海水腐蚀钢. 采用控制轧制及控制冷却工艺获得单相铁素体组织, 随后进行了模拟海水周期浸润腐蚀实验得到试验钢腐蚀速率. 通过 SEM, XRD 和电子探针(EPMA)方法研究了两种钢的腐蚀形貌、腐蚀产物组成及断面腐蚀产物中元素分布. 结果表明, 新开发的两种耐海水腐蚀性用钢在模拟海水腐蚀加速腐蚀后, 无缺陷腐蚀产物均匀地覆盖在试验钢表面, 在内锈层中形成连续富 Ti 元素区域, 阻碍了海水对钢的进一步腐蚀, 提升了耐腐蚀性能, 特别是钢中 Ti 与 P 元素协同作用, 耐海水腐蚀用钢的耐蚀性能更好.

关 键 词: 低碳高钛钢; 干湿交替; 微观形貌; 腐蚀速率; 耐海水腐蚀

中图分类号: TG 172.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)11-1568-06

Study on Seawater Corrosion Resistant Ferrite Matrix High-Ti Steel

WENG Lei¹, WU Hong-yan¹, LAN Liang-yun², DU Lin-xiu¹

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Mechanical Engineering & automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Corresponding author: DU Lin-xiu, E-mail: dulx@ral.neu.edu.cn)

Abstract: Two new types of seawater corrosion resistant steels have been developed, which contain different Ti contents. The ferrite matrix was obtained by rolling- and cooling-controlled processing. The corrosion rate of the tested steel was measured from the experiment of simulated seawater drying-wetting cycles corrosion. The corrosion morphology, composition of corrosion products and element distribution in the cross section were studied by SEM, XRD and electron probe microanalysis (EPMA). The results show that both seawater corrosion resistant steels are covered with uniform and defect-free corrosion products after the test of simulated accelerated seawater corrosion. There are a large number of the continuous Ti-rich areas formed in the inner rust layer, which can hinder the further corrosion and improve the corrosion resistance. Furthermore, the synergistic effect of Ti and P elements in the steels can also increase the ability of corrosion resistance to seawater.

Key words: low carbon high-Ti steel; drying-wetting cycles; micro-morphology; corrosion rate; seawater corrosion resistance

2016年,《中国制造2025》由文件编制进入全面实施新阶段,海洋工程装备及高技术船舶作为十大重点领域之一,引起广泛的关注.海洋是一个特殊的环境,因其环境复杂,除了考虑其自然环境腐蚀外,根据工程装备的使用特点,还常常伴有CO₂/H₂S腐蚀、微生物腐蚀、应力腐蚀和电偶腐蚀^[1-7]等.随着海洋资源的不断开发,要求海洋工

程用钢要具有更高的强度和更好的耐腐蚀性能.

传统的低合金耐蚀钢添加Cr, Ni等提高合金的耐海水腐蚀性能.我国合金元素Cr, Ni储量稀缺,而钛铁矿资源丰富,赵丽爽等^[8]发现提高钢中的钛含量对耐蚀性有所提高.鉴于此,选用合金元素Ti替代Cr, Ni是一种经济有效的方式.对于添加Cu, P, Cr, Ni, Mo, Al等耐蚀元素的微合金

耐蚀钢的腐蚀行为已有广泛研究^[9-10],但是对于低碳高钛钢的耐海水腐蚀行为研究较少^[11],特别是高含量的 Ti 在海水腐蚀过程中的作用研究较少.因此本文设计了两种不同 Ti 含量的低碳高钛钢,采用控制轧制和控制冷却工艺,获得单相铁素体组织,对其进行了室内加速模拟海水腐蚀的周期浸润实验,探讨了不同钛含量对耐蚀性能的影响,并分析其耐蚀机理.

1 试验材料与方法

试验钢在真空感应炉中熔炼成 50 kg 的铸锭,随后锻制成 80 mm × 80 mm 的方坯.其主要化学成分如表 1 所示.将方坯放在加热炉中随炉加热至 1 200 ℃,保温 2 h,然后经过 7 道次热轧成 6 mm 厚钢板,终轧温度 900 ℃,热轧后水冷至 650 ℃,随后放入 650 ℃ 加热炉,随炉冷却至室温.采用实验室周期浸润腐蚀实验来模拟加速海洋环境腐蚀.参考美国材料试验协会标准 G44—99《在 3.5% 氯化钠中性溶液中用交替浸渍法的金属及合金暴露的标准实施规程》,腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液,pH 值为 6.5 ~ 7.2.由于氯离子和高湿热等因素对腐蚀起到加速作用^[12],所以选择更高的腐蚀介质温度 45 ℃,烘烤温度 70 ℃ 和更为苛刻的相对湿度 70% 用于加速腐蚀.

表 1 试验钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical compositions of experimental steels(mass fraction) %

样品	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ti	Ni
No. 1	0.036	0.26	0.98	0.096	0.001	0.05	0.34	0.38	
No. 2	0.03	0.198	0.92	0.005	0.003	0.025	0.36	0.27	0.35

2 试验结果与讨论

2.1 试验钢的显微组织

图 1 为试验钢的微观组织形貌,两种高钛钢的组织均为准多边形铁素体.铁素体基体组织单一,无明显碳化物,在腐蚀初期均匀的基体组织有利于形成均匀无缺陷的腐蚀产物^[13],减少腐蚀微电池的形成,提高组织耐蚀性.在控制轧制时 Ti 元素的添加抑制了奥氏体晶粒长大,提高了铁素体形核率,促进晶粒尺寸细化.文献[14]指出细化晶粒尺寸除了能有效提高耐候钢的力学性能,并且在腐蚀初期促进钢基体表面生成锈层.用截线法测量两种高钛钢的晶粒度,平均晶粒尺寸为 3 ~ 4 μm.

采用循环周期浸润实验,每小时为一个周期,一个周期内在溶液中浸泡 10 min,在空气中暴露 50 min,加速腐蚀取样时间分别为 24,72,144,216,288,360 和 480 h.实验试样的制备、清洗和评价参照美国材料试验协会标准 G1—03.腐蚀动力学采用失重法,每组平行试样三个,试样大小为 60 mm × 40 mm × 5 mm,另每组设置一个腐蚀形貌观察和腐蚀产物分析试样,大小为 20 mm × 20 mm × 5 mm.在每个试样一端的中间加工一个直径为 3 mm 的圆孔,用以悬挂试样.用磨床对试样各个表面进行加工,使其表面粗糙度达到 0.8.腐蚀实验前对试样进行清洗,清洗后冷风吹干并进行干燥处理,然后进行称量并记录结果(精确到 0.1 mg);腐蚀后采用化学法清洗去除腐蚀产物,清洗液为 500 mL 盐酸,3.5 g 六次甲基四胺,加去离子水配制成 1 000 mL 溶液,清洗后经过 24 h 干燥后称重测量并记录结果(精确到 0.1 mg).

试验钢的金相组织和腐蚀产物微观形貌观察使用 FEI Quanta 600 扫描电子显微镜(SEM);腐蚀后挂片的宏观形貌采用数码相机;腐蚀产物物相使用 XRD 检测,检测后用 MDI Jade 软件使用 PDF-2(2004)进行峰位标定;使用 JEOL-8530F 电子探针(EPMA)对腐蚀后的试验钢锈层截面进行元素分析.

2.2 腐蚀动力学(失重曲线)

实验后每组试样的腐蚀速率采用失重法计算求得,腐蚀速率的计算公式为

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{87\,600\Delta m}{\rho S t} \quad (1)$$

式中:Corrosion Rate 为平均年腐蚀速率(mm/a);Δm 为实验前后试样质量变化(g);S 为试样的总表面积(cm²);ρ 为材料的密度(7.9 g/cm³);t 为腐蚀时间(h).经计算,试验钢平均年腐蚀速率随时间变化曲线如图 2 所示.在海水中,腐蚀速率是由水中的溶解氧到金属表面的扩散速度控制,腐蚀速率随时间变化曲线在模拟海水中变化分为两个阶段:第一阶段是加速腐蚀阶段(0 ~ 144 h),这一阶段试验钢表面与模拟海水溶液直接接触,模拟海水中溶解氧含量高,基体没有形成锈层,可

以直接参与腐蚀过程,这一时期符合 Evans^[15]提出的腐蚀机理:阳极反应 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; 阴极反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. 研究表明^[16], 钢在腐蚀初期具有较高的腐蚀速率. 图 2 中, No. 1 钢在 72 h 腐蚀速率有一个变化, 这表明腐蚀产物虽然基本覆盖试样表面, 但由于产物厚度很薄, 无法阻挡溶解氧参与上述反应, 仍处于一个比较高的腐蚀阶段, 72 h 后腐蚀速率开始趋于平缓; No. 2 钢在 72 h 腐蚀速率基本到达了最高点, 然后趋于平稳. 两种试验钢均在 144 h 达到最高点, 随

后腐蚀速率开始降低. 第二阶段腐蚀速率降低阶段(144 ~ 480 h), 这一阶段腐蚀速率从最高点逐步下降并趋于稳定. 这是因为在两种试验钢表面均已经形成了一层对基体具有保护作用的腐蚀产物, 隔绝了海水和溶解氧对钢基体的进一步腐蚀, 这一时期外层腐蚀产物 Fe_3O_4 和 FeOOH 发生氧化还原反应达到动态平衡^[15], 通常认为是“电化学循环”, 其腐蚀机理如下: $\text{Fe}^{2+} + 8\text{FeOOH} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/4\text{O}_2 + 9/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{FeOOH}$.

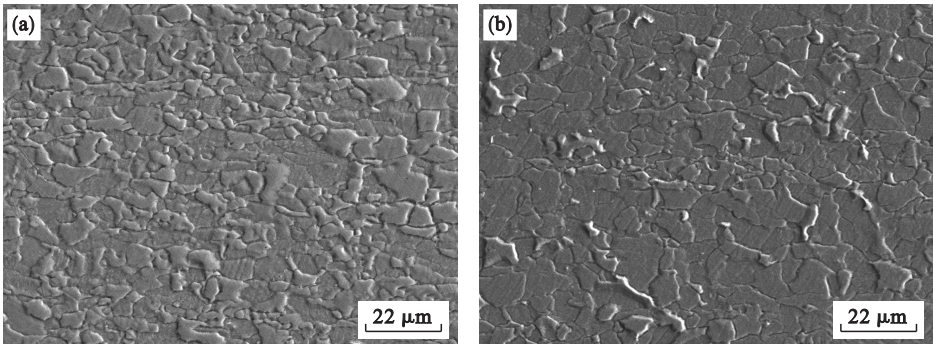


图 1 高钛钢的显微组织
Fig. 1 Microstructures of high-Ti alloy steels
(a)—No. 1 钢; (b)—No. 2 钢.

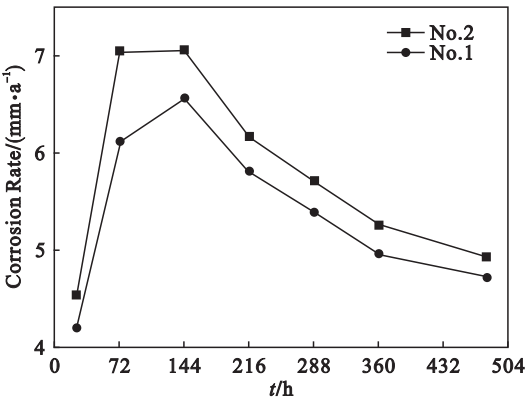


图 2 试验钢平均年腐蚀速率随时间变化曲线
Fig. 2 Corrosion rate versus corrosion time of tested steels

2.3 腐蚀产物物相分析

图 3 为两种试验钢锈层物相分析 X 射线衍射. 如图所示, 在海洋环境中, 两种试验钢锈层的主要成分为 $\alpha - \text{FeOOH}$, $\gamma - \text{FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 以及少量的非晶态化合物, 这与前人的检测结果相同^[17]. 两种试验钢的 $\alpha - \text{FeOOH}$ 和 $\gamma - \text{FeOOH}$ 峰明显高于 Fe_3O_4 物相峰. 相对于 Fe 来说, Fe 的各种氧化物和氢氧化物中, 吉布斯自由能从高到低的顺序^[18] 依次为 FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\gamma - \text{FeOOH}$ 和 $\alpha - \text{FeOOH}$, 即最稳定的腐

蚀产物为 $\gamma - \text{FeOOH}$ 和 $\alpha - \text{FeOOH}$. 一般来说, 在含有大量 Cl^- 的海洋环境中, 会生成 $\beta - \text{FeOOH}$ ^[19~21], 而在 XRD 检测中没有发现, 说明 Ti 的添加可以有效抑制 $\beta - \text{FeOOH}$ 生成^[22], 促进保护性锈层 $\gamma - \text{FeOOH}$ 和 $\alpha - \text{FeOOH}$ 的生成.

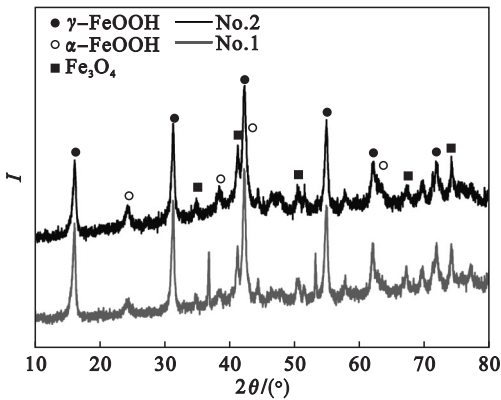


图 3 腐蚀 480 h 后锈层物相 X 射线衍射分析
Fig. 3 XRD patterns of the rust layer after corrosion for 480 hours

2.4 腐蚀产物表面形貌分析

试验钢不同周期宏观腐蚀形貌变化由数码相机观察记录. 在腐蚀的初始周期, 如图 4a 和图 4e 所示, 试样表面被大量黑色区域覆盖. 加速腐蚀 72 h 后, 如图 4b 和图 4f 所示, 腐蚀试样表面颜色变为浅黄色为主并有极少量黑色区域, No. 1 钢表

面锈层均匀,有扁平状锈胞出现;No. 2 钢表面有少量斑点状锈胞出现. 在加速腐蚀 144 h 后,如图 4c 和图 4g 所示,No. 1 钢表面锈层扁平状锈胞增加;No. 2 钢表面斑点状锈胞长大,数量增多. 在周期浸润腐蚀 480 h 之后,试验钢表面均匀覆盖锈

层,呈现为棕黄色并带有少量红褐色斑点. 试样取出时,表面锈层结合完好无脱落, No. 2 钢表面斑点状锈胞增多并长大, No. 1 钢表面扁平状锈胞连为一体,表面显得更为均匀平坦. 结合上述腐蚀动力学曲线可知,两种试验钢均产生了保护性腐蚀产物.

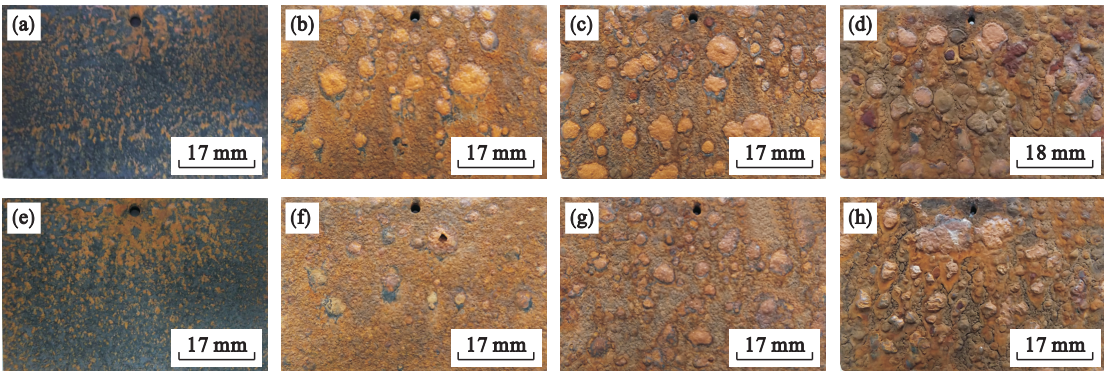


图 4 试验钢不同腐蚀时间表面宏观形貌
Fig. 4 Surface macromorphologies of tested steels after different corrosion time
(a)—No. 1, 24 h; (b)—No. 1, 72 h; (c)—No. 1, 144 h; (d)—No. 1, 480 h;
(e)—No. 2, 24 h; (f)—No. 2, 72 h; (g)—No. 2, 144 h; (h)—No. 2, 480 h.

图 5 为试验钢腐蚀表面微观形貌. 从图 5a 和图 5c 可以看到两种试验钢经过 144 h 腐蚀后的微观形貌,表面均形成了致密的腐蚀产物,图 5a 中的腐蚀产物羟基氧化物 (FeOOH) 生长得更为完整. 从图 5b 和图 5d 可以看出,经过加速腐蚀 480 h,钢的表面均生成了完整致密的腐蚀产物,可以有效抵

挡海水中的溶解氧和氯离子侵入基体表面,提高高钛钢的耐蚀性. No. 1 试验钢比 No. 2 试验钢腐蚀产物更为细化,羟基氧化物 (FeOOH) 生长得更为致密,结合图 3 中腐蚀物相 $\gamma\text{-FeOOH}$ 检测的结果,均显示出 $\alpha\text{-FeOOH}$ 呈毛球状和片状形貌特征^[23-24]. 在外锈层没有明显的 $\beta\text{-FeOOH}$ 形貌出现^[20].

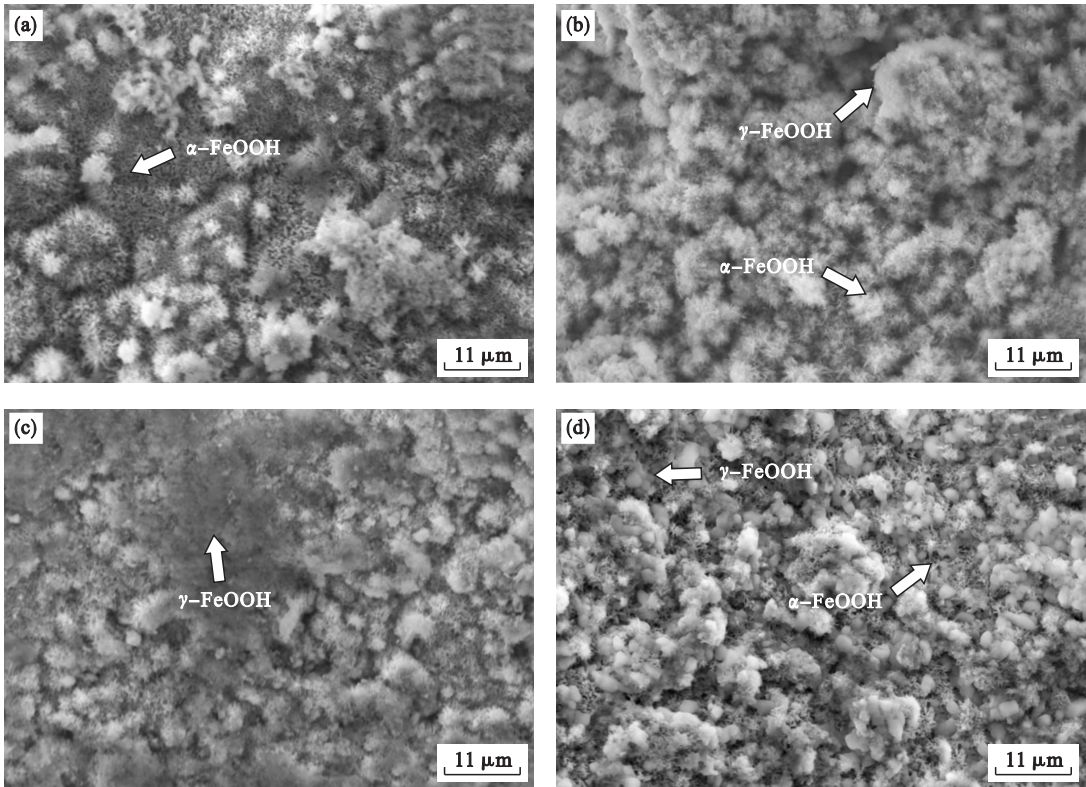


图 5 试验钢腐蚀表面微观形貌
Fig. 5 Corrosion surface micromorphologies of the tested steels
(a)—No. 1 钢, 144 h; (b)—No. 1 钢, 480 h; (c)—No. 2 钢, 144 h; (d)—No. 2 钢, 480 h.

2.5 试验钢腐蚀产物截面分析

腐蚀 480 h 后的锈层截面形貌如图 6a 和图 6b 所示,从图中可以看到锈层的截面形貌:①锈层截面明显分为内外两层结构,沿着基体表面不平整,存在点蚀;②形成连续且致密的锈层.为了确定 Cu、P 和 Ti 合金元素对腐蚀行为的影响,对两种不同钛含量试验钢进行电子探针(EPMA)元素面扫描分析,锈层元素分布如图 6 所示.从合金元素来说,Cu^[25]是提高钢耐蚀性的最有效合金元素之一,腐蚀过程中作为阴极去极化剂,与钢中阳极去极化剂 P 共同作用.腐蚀过程中 Cu 形成了 Cu²⁺,和 P 转化为具有缓释作用的 PO₄³⁻,在基体附近与基体的 Fe²⁺ 发生作用,促

进 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 转化,沉积在钢的基体表面,对锈层的稳定化有利,阻碍锈层增长,从而降低基体的腐蚀速率.图 6 中可以看到合金元素 Cu 主要富集在锈层内表面(即基体和内锈层之间),合金元素 P 和 Ti 主要富集在内锈层中,特别是图 6a 中合金元素 P 和 Ti 复合添加的试验钢 No. 1,两者的协同作用使得 Ti 元素在内锈层富集更加明显,这是由于 P 元素对锈层中羟基氧化物(FeOOH)的生成具有有益作用.Nakayama^[26] 提出含 Ti 的 α-FeOOH 具有特殊的双层结构,结晶的 α-FeOOH 核和外层附聚物,这种结构使锈层致密,提高耐蚀性.由此可见,内锈层中生成连续致密的元素富集区可以有效对抗海洋环境的腐蚀.

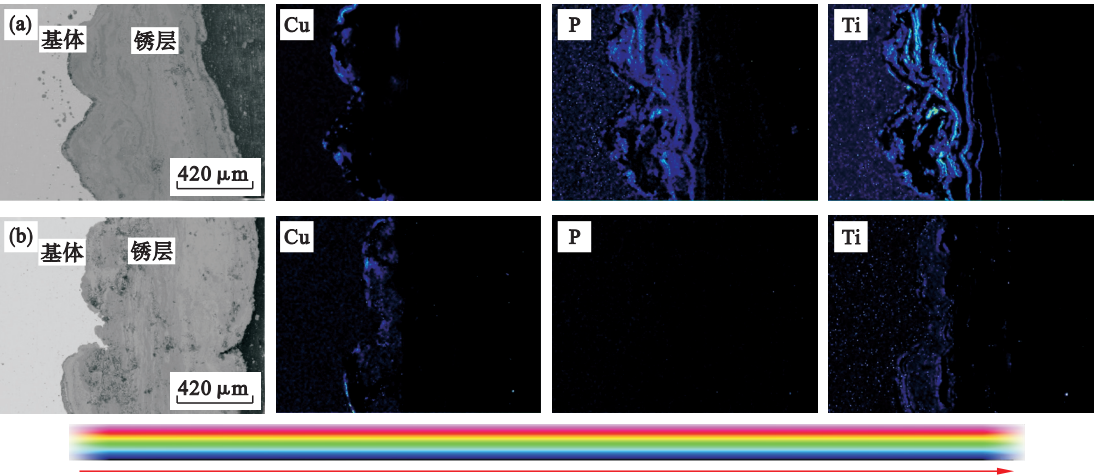


图 6 试验钢 480 h 腐蚀锈层截面微观形貌和面扫描分析
Fig. 6 Cross-sectional morphologies and EPMA mapping of tested steels after corrosion for 480 hours
(a)—No. 1 钢; (b)—No. 2 钢.

3 结 论

- 1) 两种试验钢基体组织是铁素体,无明显碳化物存在,组织的均一化有利于提高钢的耐海水腐蚀性能.
- 2) 经过周期浸润试验模拟加速海洋环境腐蚀,可以得出,试验钢中添加合金元素 Ti,其耐蚀性能显著提高.钛含量越高,耐蚀效果越好.
- 3) Cu、P、Ti 等元素的复合作用,使得新开发设计的试验钢具有优异的耐海水腐蚀性能.合金元素 Cu、Ti 和 P 在钢基体和锈层中显著富集,促进致密的无缺陷内锈层形成,从而提升试验钢的耐蚀性.

参考文献:

[1] Liu Z G, Gao X H, Du L X, et al. Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂

saturated brine and vapour-saturated H₂S/CO₂ environments [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 528 – 541.
[2] Liu Z G, Gao X H, Du L X, et al. Corrosion behavior of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated saline solution [J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2017, 26 (3): 1010 – 1017.
[3] Liu H W, Cheng Y F. Mechanistic aspects of microbially influenced corrosion of X52 pipeline steel in a thin layer of soil solution containing sulphate-reducing bacteria under various gassing conditions [J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 178 – 189.
[4] Liu H W, Cheng Y F. Mechanism of microbiologically influenced corrosion of X52 pipeline steel in a wet soil containing sulfate-reduced bacteria [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253: 368 – 378.
[5] Hao W K, Liu Z Y, Wu W, et al. Electrochemical characterization and stress corrosion cracking of E690 high strength steel in wet-dry cyclic marine environments [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 710: 318 – 328.
[6] Ma H C, Liu Z Y, Du C W, et al. Effect of cathodic potentials on the SCC behavior of E690 steel in simulated seawater [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 642: 22 – 31.
[7] Wei J, Dong J H, Zhou Y T, et al. Influence of the secondary phase on micro galvanic corrosion of low carbon bainitic steel

in NaCl solution[J]. *Materials Characterization*,2018,139: 401–410.

[8] 赵丽爽,赵明,曹海娃. 成分的微弱变化对海洋用钢耐腐蚀性的影响[J]. *舰船科学技术*,2016,38(7):184–186.
(Zhao Li-shuang, Zhao Ming, Cao Hai-wa. Effect of weak variation components of the marine steel corrosion resistance [J]. *Ship Science and Technology*, 2016, 38 (7): 184–186.)

[9] Cano H, Díaz I, Fuente D D L, et al. Effect of Cu, Cr and Ni alloying elements on mechanical properties and atmospheric corrosion resistance of weathering steels in marine atmospheres of different aggressivities [J]. *Materials & Corrosion*,2017,69(1):8–19.

[10] 晁月林,周玉丽,邸全康,等. Cu, P, Cr 和 Ni 对低碳钢耐蚀性的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*,2014,34(1):70–74.
(Chao Yue-lin, Zhou Yu-li, Di Quan-kang, et al. Effect of micro-alloying elements on corrosion resistance of low carbon steels [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*,2014,34(1):70–74.)

[11] 张明,杨善武,迟丽丽,等. 高钛钢在盐雾环境中的腐蚀行为[J]. *机械工程材料*,2010,34(11):18–22.
(Zhang Ming, Yang Shan-wu, Chi Li-li, et al. Corrosion behavior of high titanium steel exposed in salt fog environment [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2010,34(11):18–22.)

[12] Evans U R, Taylor C A J. Critical humidity for rusting in the presence of sea salt[J]. *British Corrosion Journal*,1974,9(1):26–28.

[13] 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]. *Corrosion Science*,2009,51(2):242–251.

[14] 陈小平,王向东,江杜明,等. 晶粒尺寸对耐候钢抗大气腐蚀性性能的影响[J]. *材料保护*,2005,38(7):14–17.
(Chen Xiao-ping, Wang Xiang-dong, Jiang Du-ming, et al. Effect of crystal grain size on corrosion resistance of weathering steels in atmosphere [J]. *Journal of Materials Protection*,2005,38(7):14–17.)

[15] Evans U R, Taylor C A J. Mechanism of atmospheric rusting [J]. *Corrosion Science*,1972,12(3):227–246.

[16] Li Y, Cheng Y F. Effect of surface finishing on early-stage corrosion of a carbon steel studied by electrochemical and atomic force microscope characterizations [J]. *Applied Surface Science*,2016,366:95–103.

[17] Kamimura T, Stratmann M. The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel [J]. *Corrosion Science*, 2001,43(3):429–447.

[18] 肖葵,董超芳,李晓刚,等. 大气腐蚀下耐候钢的初期行为规律[J]. *钢铁研究学报*,2008,20(10):53–58.
(Xiao Kui, Dong Chao-fang, Li Xiao-gang, et al. Atmospheric corrosion behavior of weathering steels in initial stage[J]. *Journal of Iron and Steel Research*,2008,20(10): 53–58.)

[19] Ma Y T, Li Y, Wang F H. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content[J]. *Corrosion Science*,2009,51(5):997–1006.

[20] Ma Y T, Li Y, Wang F H. The effect of β -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2008,112(3):844–852.

[21] Nishimura T, Katayama H, Noda K, et al. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions[J]. *Corrosion*,2000,56(9):935–941.

[22] Ishikawa T, Katoh R, Yasukawa A, et al. Influences of metal ions on the formation of β -FeOOH particles [J]. *Corrosion Science*,2001,43(9):1727–1738.

[23] Castaño J G, Botero C A, Restrepo A H, et al. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia [J]. *Corrosion Science*,2010,52(1):216–223.

[24] Fuente D D L, Alcántara J, Chico B, et al. Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques [J]. *Corrosion Science*,2016,110:253–264.

[25] Misawa T, Kyuno T, Suetaka W, et al. Mechanism of atmospheric rusting and effect of Cu and P on rust formation of low alloy steels[J]. *Corrosion Science*,1971,11(1):35–48.

[26] Nakayama T, Ishikawa T, Konno T J. Structure of titanium-doped goethite rust [J]. *Corrosion Science*,2005,47(10): 2521–2530.