

碳化物及合金元素对酸液膜中晶粒腐蚀形态的影响

张贺佳¹, 陈礼清¹, 李建杰², 李东亮³

(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. 长城汽车股份有限公司, 河北 保定 071000; 3. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 选用 10# 钢、65# 钢和 W6Mo5Cr4V2Al 钢为实验材料, 利用光学显微镜、扫描电镜和电子探针对其在酸性环境中腐蚀后的晶粒微观形貌和合金元素的分布进行观察分析, 考察合金元素和碳化物的存在形式对晶粒腐蚀形态的影响。结果表明, 晶粒的腐蚀形貌与碳化物分布有关, 钢中碳元素以固溶形式存在或钢中添加 Cr、Al 元素, 可显著提高钢的耐酸性; 在以电化学腐蚀为主的酸性环境中, 组织中各相电极电位的高低才是晶粒是否易被腐蚀的本质; 晶界是否易被腐蚀也主要与晶界处物相的电极电位高低有关。

关键词: 碳化物; 合金元素; 腐蚀形貌; 晶界; 酸性液膜

中图分类号: TG 171

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)02-0189-05

Effect of Carbides and Alloy Elements on Grain Corrosion Morphology in Acid Liquid Film

ZHANG He-jia¹, CHEN Li-qing¹, LI Jian-jie², LI Dong-liang³

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Great Wall Motor Company Limited, Baoding 071000, China; 3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: CHEN Li-qing, E-mail: lqchen@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Taking the steels #10, #65 and W6Mo5Cr4V2Al as experimental materials, the grain microstructure and alloying element distribution after corrosion treatment in acid environment were observed and analyzed by optical microscope, scanning electron microscope and electron probe. The effects of existing forms of carbides and alloying elements on the grain corrosion morphology in these steels were also studied. The results show that the corrosion morphology of grains is related to distribution of carbides in steel and that C in the form of solid solution and Cr, Al added in steel can significantly improve the corrosion resistance of the steel. In acid environment with electrochemical corrosion, the electrode potential level of each phase in microstructure is the essence that determines whether or not the grains are liable to be corroded, while grain boundary is apt to be corroded or not is also mainly related to the electrode potential level of phases at grain boundary.

Key words: carbide; alloying element; corrosion morphology; grain boundary; acid liquid film

钢铁材料在酸性环境中的腐蚀主要是电化学腐蚀^[1-4]。目前关于钢材的腐蚀研究主要集中在锈层方面。有研究表明^[5], 微观组织形态对钢铁材料在酸性环境中的腐蚀行为有重要的影响, 而碳元素及碳化物的存在形式对晶粒腐蚀形态的影响则少有报道, 对于晶粒腐蚀后形态的形成机理还有待进一步深入研究。现有观点认为, 晶界易被腐蚀的主要原因是晶界处原子排列紊乱, 自由能

较高;但也有研究者开展过不锈钢的晶间腐蚀试验^[6-7], 结果表明, 晶界易被腐蚀是因晶界处有细小碳化物存在。

本文对比研究了低碳、高碳及高碳高合金钢三种钢中碳化物及合金元素的存在形式对晶粒腐蚀形态的影响, 以进一步揭示在酸性液膜环境中晶粒腐蚀形态的形成机理, 为工业生产及金相组织观察提供理论指导。

收稿日期: 2014-12-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA03A508)。

作者简介: 张贺佳(1982-), 男, 河北廊坊人, 东北大学博士研究生; 陈礼清(1965-), 男, 安徽安庆人, 东北大学教授, 博士生导师。

1 实验过程

实验采用 65[#] 钢和 10[#] 钢两种碳素钢及 W6Mo5Cr4V2Al 高合金钢,其 C 的质量分数分别为 0.65%,0.1% 和 1.1%,编号分别为 1[#],2[#],3[#].

首先将 1[#] 和 2[#] 钢加热至 1 050 ℃ 保温 2 min 后空冷;将 3[#] 钢分为 3[#]-1 和 3[#]-2 两组,分别进行球化退火处理和球化后淬火处理,3[#]-2 钢的淬火工艺为 1 200 ℃ 保温 3 min 后油淬.对 4 种试样磨制抛光,用 3% 硝酸蒸馏水溶液擦拭试样表面,然后进行腐蚀.腐蚀时间是以在光学显微镜下能够观察到明显的金相组织来确定.根据腐蚀时间不同,将 1[#] 钢分为 1[#]-1 和 1[#]-2 两组,各组试样的腐蚀时间分别为:1[#]-1,5 s;1[#]-2,12 s;2[#],300 s;3[#]-1,350 s;3[#]-2,3 000 s.

利用 LEICA Q550 IW 型光学显微镜(OM)观察腐蚀后的金相组织,在 ZEISS ULTRA-55 场发射扫描电镜(SEM)和 JEOL JXA-8530F 电子探针(EP)上观察微观形貌并进行合金元素面扫分析.

2 结果及分析

图 1 为 1[#] 钢分别腐蚀 5 s 和 12 s 后的 OM 像和 SEM 像.可以看出,腐蚀 5 s 后的形貌颜色较浅(图 1a),可以隐约见到黑白相间的珠光体片层和白亮的晶界,如图中箭头所示.腐蚀 12 s 后的 OM 像晶粒内部一片漆黑,珠光体片层几乎无法分辨,而白亮的晶界依然清晰可见,如图 1b 所示.图 1c 和图 1d 分别对应腐蚀 5 s 和 12 s 后的 SEM 像.由图 1c 可见,腐蚀 5 s 后珠光体片层呈 V 形态,片层中间凹陷处为铁素体,凸起的棱为渗碳体片层,如图中箭头所示.对比图 1a 可知,金相显微镜下黑色的片层为渗碳体,黑色片层间的白色物质为未完全腐蚀掉的铁素体.腐蚀 12 s 后经 SEM 观察显示,片层间的铁素体已被完全腐蚀掉而呈深深的沟壑(图 1d).对比图 1b,在光学显微镜下黑白相间的珠光体片层难以被观察到的原因是,片层间的铁素体几乎完全被腐蚀掉,从而没有铁素体反射可见光.图 1e 为腐蚀 12 s 后在较低倍数下观察的 SEM 形貌.对比图 1b 可知,晶粒间的白亮晶

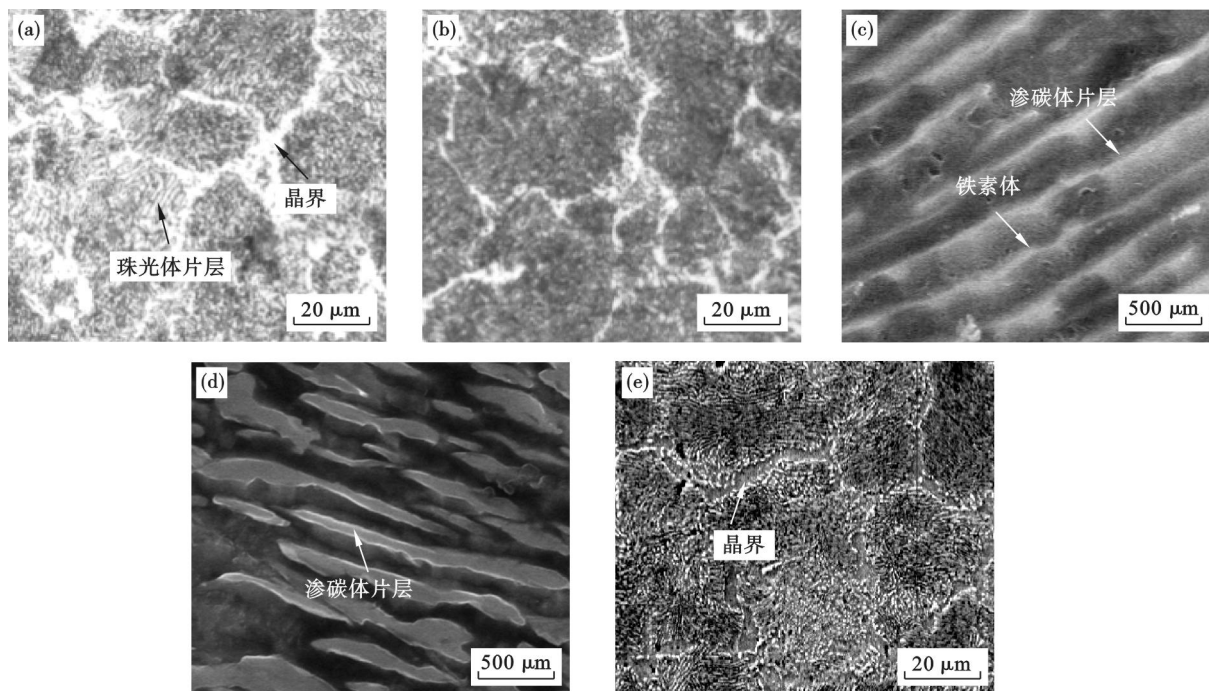


图 1 1[#] 钢腐蚀后的金相照片和 SEM 形貌

Fig. 1 OM and SEM images of 1[#] steel corroded for different time

(a)—腐蚀 5 s 金相形貌;(b)—腐蚀 12 s 金相形貌;(c)—腐蚀 5 s 后 SEM 形貌;(d),(e)—腐蚀 12 s 后 SEM 形貌.

界实际为铁素体.虽然晶界处铁素体亦被腐蚀较多,但晶界宽度比珠光体片层间距更大,晶界处铁素体依然可反射大量可见光而被观察到.

现有观点认为,珠光体之所以呈黑白相间的

片层状,原因是铁素体和渗碳体相界面处的铁素体被腐蚀掉,在紧邻渗碳体两侧形成沟状^[8],如图 2a 所示.但在上述腐蚀实验中可见,两片渗碳体片层间靠近中部的铁素体腐蚀最深,如图 2b

所示.

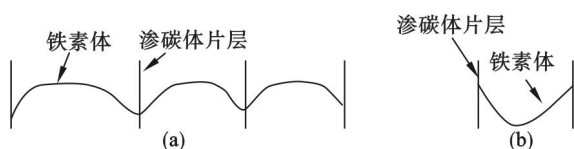


图2 腐蚀形貌示意图

Fig. 2 Illustration of corrosion morphology

(a)—理论结果; (b)—实际结果.

形成上述现象的原因是渗碳体片层与铁素体构成的原电池中, 渗碳体因电极电位高成为原电池的阴极, 铁素体成为原电池的阳极, 导致铁素体被腐蚀^[9]. 在这个原电池中, 铁素体类似电路中的导体, 与充当正极的渗碳体相接触的两端电位高, 片层中部的铁素体电位最低, 导致铁素体被腐蚀成 V 形.

图3是2[#]钢腐蚀300 s后的OM像(图3a)、SEM像(图3b)和EP对腐蚀后C元素的面扫分析(图3c). 由图3a可见, 在光学显微镜下晶界呈黑线状, 且组织中有少量黑块状珠光体存在. 对比

图3a, 在SEM下观察可见, 晶粒呈陨石坑状, 晶界凸起, 晶内被腐蚀成凹坑, 如图3b箭头所示. 虽然腐蚀时间是1[#]钢的几十倍, 但腐蚀程度却明显低于1[#]钢, 其主要原因可能是钢中C元素及渗碳体的减少^[10]. 通过EP对C元素面扫分析得知, C元素主要分布在晶界处(图3c), 但主要以固溶的形式存在. 与图1对比可见, 在电化学腐蚀中, 晶界是否易被腐蚀与晶界处碳元素是否存在及存在状态有关. 2[#]试样晶粒内部被腐蚀成坑, 是由于碳元素固溶于晶界, 使得晶界电极电位高, 晶粒内部电极电位低所致. 当两种元素固溶或掺和在一起时, 基体的耐蚀性和电极电位比会趋于两者之间^[11]. 非金属元素与核外电子有较强的结合力, 一般不易失去电子. 当非金属元素固溶到Fe基体中, 与Fe原子的核外电子相互作用, 使得此部位铁原子的核外电子不易被外界阳离子所夺取, 从而提高耐蚀性^[12]. 如钢铁材料淬火后, 残余奥氏体中固溶C原子较多, 不易被酸性液中H⁺腐蚀, 在光学显微镜下呈白亮色.

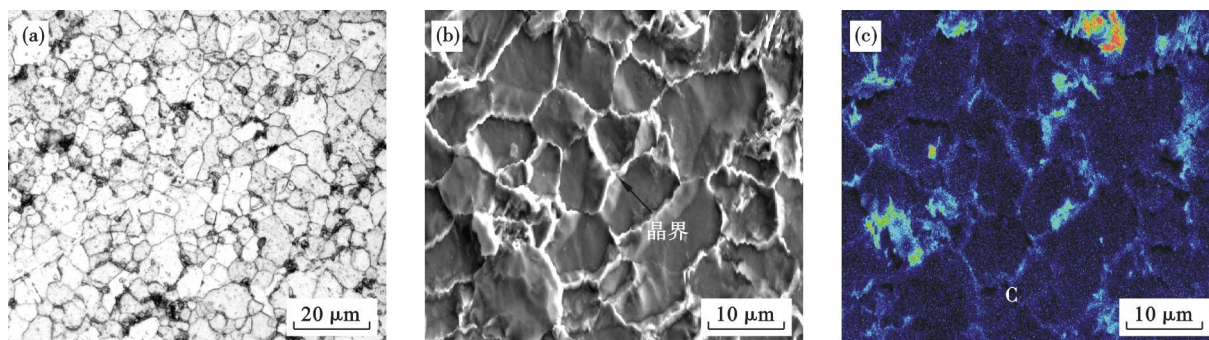


图3 2[#]钢腐蚀后晶粒形貌和合金元素分布

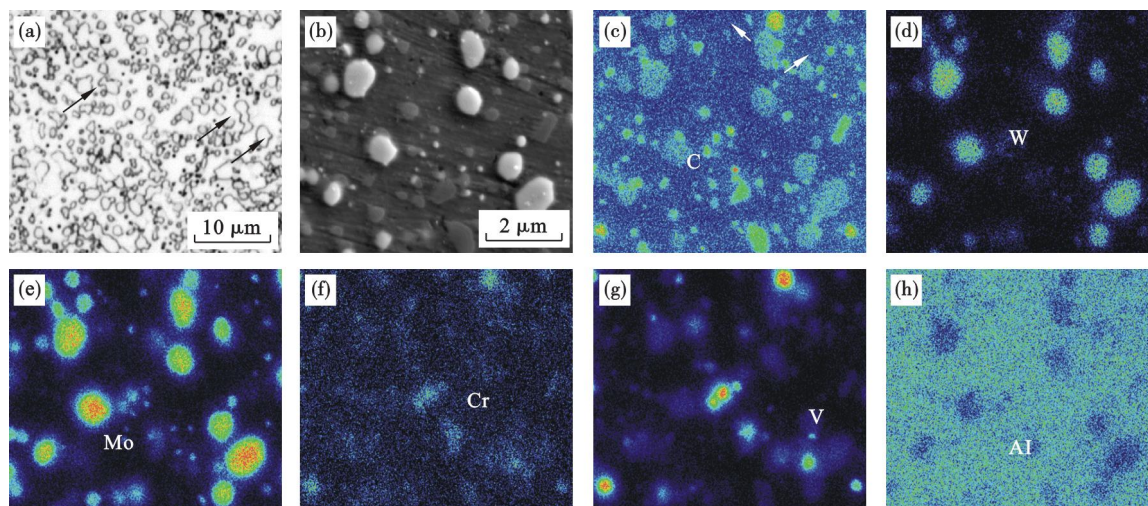
Fig. 3 Grain morphology and alloy elements distribution of 2[#] steel after corrosion

(a)—OM像; (b)—SEM像; (c)—C元素分布.

图4为3[#]-1钢经球化退火后腐蚀350 s的OM像(图4a)和EP对腐蚀后基体C, W, Mo, Cr, V, Al元素的面扫分析(图4c~h). 在光学显微镜下观察可见, 基体中存在大量小黑圈, 看似晶界, 如图4a箭头所示. 通过SEM观察(图4b)可知, 基体中存在大量颗粒状碳化物如图4b箭头所示, 此黑圈为碳化物颗粒的边缘, 基体中无明显的晶界存在, 腐蚀后的基体呈平坦状. 颗粒状碳化物明显高于基体, 似石子散落于平地上. 利用EP对基体元素面扫分析可见, 钢中的W, Mo, C, V元素主要存在于球状碳化物中(图4c~f), 但Cr在Fe基体中仍有较多固溶, Al元素不形成碳化物, 固溶在Fe基体中(图4h). 可见球化退火后, Fe基体中的碳几乎全部形成碳化物, 晶界基本不存在碳元素, 因此没出现类似2[#]钢凸起的晶界. 碳化

物在基体中是均匀分布的, 使得基体被均匀腐蚀. 3[#]-1钢中虽然碳和碳化物较多, 但其耐酸腐蚀性仍然好于1[#]和2[#]钢, 这可能也与钢中所添合金元素有关. 由于W, Mo, V都聚集在碳化物中, 起不到对基体的耐腐蚀保护作用, 由此推测起保护作用的应为Cr和Al元素. 诸多研究表明^[13-15], Cr可以明显增强钢的耐腐蚀性. Cr和Al主要是形成钝化膜, 从而起到保护作用.

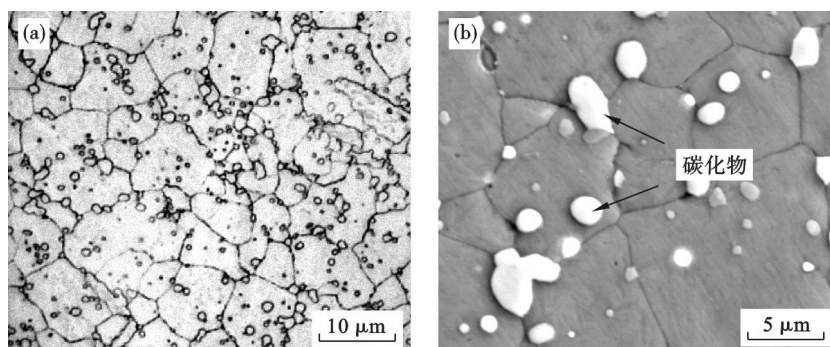
图5为3[#]-2钢腐蚀3000 s后的OM像(图5a)和SEM像(图5b). 研究中观察到, 3[#]-2钢腐蚀时间较短时其晶界在光学显微镜下无法被观察到, 必须经过长时间腐蚀晶界才能显示. 在SEM下观察可见, 碳化物颗粒散落在Fe基体上(如图5b中箭头所示). 虽然晶界也被腐蚀成凹坑, 但显然没有1[#]-2钢明显. 3[#]-2钢的腐蚀

图 4 3[#]-1 钢腐蚀后晶粒形貌和合金元素分布Fig. 4 Grain morphology and alloy elements distribution of 3[#]-1 steel after corrosion

(a)—OM 像; (b)—SEM 像; (c) ~ (h)—元素分布.

时间是 1[#] 钢的几百倍, 是 2[#] 钢的 10 倍左右, 是 3[#]-1 钢的 8 倍多. 3[#]-2 钢之所以耐腐蚀, 可能是碳元素的大量固溶提高了基体的电极电位; 而合金元素的大量固溶又使碳化物数量减少, 相应地也减少了充当原电池阴极材料的数量. 晶界处被腐蚀成凹坑可能与晶界处有微小碳化物颗粒析

出有关. 由于微小碳化物的析出, 消耗了晶界两侧近距离的碳元素和其他合金元素, 导致其电极电位降低; 而远离晶界的晶粒内部, 由于淬火急冷固溶大量碳和合金元素, 电极电位仍然较高. 所以, 在晶界处形成的微小原电池只将晶界处铁基体腐蚀, 以致在晶界处形成凹沟.

图 5 3[#]-2 钢腐蚀后晶粒形貌Fig. 5 Grain morphology after corrosion of 3[#]-2 steel

(a)—OM 像; (b)—SEM 像.

3 结 论

1) 碳素钢和高合金钢中碳化物的分布和存在状态决定了钢在酸性环境中晶粒的腐蚀形貌. 当碳化物以珠光体片层形式存在时, 两片渗碳体片层间的铁素体被腐蚀成 V 型; 当晶界固溶碳元素较多时, 晶粒被腐蚀成陨石坑形; 当碳化物经球化退火后成颗粒状均匀分布在基体上时, 基体被均匀腐蚀, 几乎难以观察到晶界的存在.

2) 钢中 C 含量越少, 钢的耐腐蚀性越好. 钢中碳元素以固溶形式存在或向钢中添加 Cr, Al 合金元素时可以提高钢在酸性环境中的耐腐蚀性.

参考文献:

- [1] Ma Y, Li Y, Wang F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5): 997-1006.
- [2] Fu A Q, Tang X, Cheng Y F. Characterization of corrosion of X70 pipeline steel in thin electrolyte layer under disbonded coating by scanning Kelvin probe [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 186-190.
- [3] Thee C, Hao L, Dong J, et al. Atmospheric corrosion monitoring of a weathering steel under an electrolyte film in cyclic wet-dry condition [J]. *Corrosion Science*, 2014, 78(1): 130-137.

(下转第 197 页)