

新型低合金钢 Q415NH 腐蚀行为研究

程学群¹, 田玉琬¹, 尹雨群², 王军², 周成¹, 李晓刚¹

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

2. 南京钢铁股份有限公司研究院, 南京 210035

摘要 研究了新型低合金钢 Q415NH 在模拟南海大气环境下的腐蚀行为及耐蚀机理, 为新型耐候钢的研制与开发提供思路, 为合金元素 Ni 对金属耐蚀性的影响提供依据。实验通过 0.1% NaHSO₃ 和 1% NaCl 混合溶液中的周浸腐蚀实验模拟南海大气环境, 并检测不同腐蚀周期后的腐蚀速率、腐蚀形貌及腐蚀产物。研究表明, Q415NH 在模拟南海大气环境下的耐蚀性优异, 其耐蚀机理主要表现为: 合金元素的添加改变了低合金钢的微观组织, 形成大量细小弥散的贝氏体, 影响金属的耐蚀性; 由于合金元素的影响, Q415NH 具有更高的腐蚀电位与锈层电阻, 促进金属阳极氧化, 提高金属耐蚀性; Q415NH 的锈层更致密、细小、连续, 并且具有阳离子选择性, 从而阻挡腐蚀性阴离子的侵入, 提高锈层的保护性和金属的耐蚀性。

关键词 低合金钢; 耐蚀性; 高氯大气环境

中图分类号 TQ174.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.24.002

Corrosion Behavior of a New Low Alloy Steel Q415NH

CHENG Xuequn¹, TIAN Yuwan¹, YIN Yuqun², WANG Jun², ZHOU Cheng¹, LI Xiaogang¹

1. Corrosion and Protection Centre, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Research Institute of Nanjing Iron and Steel Company, Nanjing 210035, China

Abstract The corrosion behavior of a new low alloy steel Q415NH is investigated by its exposure to alternate conditions of 12min immersion in a mixed NaCl and NaHSO₃ solution and 48min drying at 45°C to provide a basis for developing new weathering steels and studying the effects of alloy elements on the corrosion resistance under high Cl⁻ atmospheric conditions. The results suggest that the corrosion resistance of Q415NH is much better than Q420, and the anticorrosion mechanism can be summarized into the following three aspects. Due to the addition of 3%Ni, Q415NH have a microstructure of large number of fine bainites dispersed on ferrite. The addition of Ni can increase the potential of the steel and the resistance of rusts to improve the anodic passivation. The rusts of Q415NH are much more protective by the formation of a compact and fine structure with the anodic ion-selection.

Keywords low alloy steel; corrosion resistance; high Cl⁻ atmospheric condition

0 引言

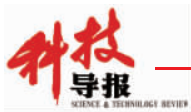
耐候钢是一种在普碳钢中加入少量合金元素, 具有优良耐大气腐蚀性能的钢, 它的应用不仅延长了设备的使用寿命, 减少了修缮费用, 还具有美观等附加价值, 因此被广泛应用于建筑、桥梁、车辆中。耐候钢最早起源于美国钢铁公司研发的耐候钢 Corten 钢, 包括 Cu-Cr-P 系和 Cu-Cr-Ni-P 系, 随后合金元素 Cr、Ni、Ti、RE 等对低合金钢耐大气腐蚀性的影响逐渐被了解。中国也开发了一系列的耐候钢, 如 Cu 系、P-V 系、P-RE 系、P-Nb-RE 系等, 已经实现了大规模生产与使用^[1]。

耐候钢之所以具有优良的耐大气腐蚀性, 主要源于有效合金元素可以促进形成保护性锈层, 保护金属基体免遭腐蚀介质的进一步腐蚀, 使其后期腐蚀速率大大降低。然而, 当大气环境中含有过量的氯离子或亚硫酸离子时, 即便是耐候钢也不容易通过形成稳定锈层来提高金属耐蚀性, 此时锈层需要经过稳定化处理或涂漆才能表现出优异的耐蚀性, 但锈层稳定化技术或涂漆改变了研发耐候钢的初衷^[1]。日本 NKK 公司开发了一种新耐候钢 CUPTEN-CL, 可以免涂装使用于高盐分地区。CUPTEN-CL 中含有较多的 Ni 和 Mo; Ni 元素使锈层

收稿日期: 2013-04-11; 修回日期: 2013-05-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51271023)

作者简介: 程学群, 副教授, 研究方向为耐蚀钢腐蚀机制, 电子邮箱: chengxuequn@ustb.edu.cn



致密化,能抑制腐蚀性离子达到金属基体加速腐蚀;Mo元素可以显著提高金属耐蚀性,使金属在高盐分地区也可以形成保护性锈层。

近年关于高氯环境下耐候钢耐蚀性的研究主要集中在锈层的形成过程、锈层的离子选择性及腐蚀初期的锈层。早年 Dünwald 等^[3]发现大气腐蚀的基本产物是 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_2$ 失水和结晶得到非晶质 $FeOOH$,进而相变为 $\alpha/\gamma-FeOOH$ 。随后大气腐蚀初期的锈蚀产物对后期锈层保护性的影响引起人们的关注。2002年, Kimura 等^[4]研究表明大气腐蚀初期形成的纳米网状 $Fe(O\cdot OH)_6$ 可促进形成更致密细小、保护性更好的锈层。2005年, Kimura 等^[5]又研究指出在大气腐蚀初期 Cu、Ni 等合金元素可形成 Fe_2NiO_4 、 CuO_x 沉淀,为 $Fe(O\cdot OH)_6$ 提供大量形核的地方,从而促进锈层纳米网状化。在高氯环境中, Na^+ 通常存在于传统耐候钢内外锈层界面处,而 Cl^- 可穿过内锈层到达锈层/基体界面处沉积下来,通过活化氧化机理、降低 pH 值不断腐蚀金属基体。Itagaki 等^[6]采用人工离子选择膜,证实了离子选择性对低合金钢锈层的保护性影响很大,对碳钢影响不大。而当合金元素 Ni 元素达到一定含量时,锈层具有阳离子选择性,把基体/界面处的 Cl^- 吐出来,提高金属耐蚀性^[7-9]。国内一些研究组也研发各种具有特殊性能的新型耐候钢,如广州珠江钢铁有限责任公司的 SPA-H^[10]、宝钢集团有限公司的 A971^[11] 等,但这些耐候钢主要适用于海盐沉积量非常小的普通大气环境,在沿海大气环境中腐蚀产物易于层状剥离,不具备优异的耐蚀性。

中国海岸线长,沿海大气环境中大量 Cl^- 对钢的腐蚀严重,但适用于高氯大气环境的耐候钢开发甚少,未实现大规模生产应用,本文研发了一种适用于南海等高盐分大气环境的新型耐候钢 Q415NH,研究了金属基体及锈层的耐蚀机理。

1 实验方法

1.1 新型耐候钢的成分设计

为提高低合金钢在南海等高盐分大气环境中的耐蚀性,通过合金化在普碳钢中加入 3%(质量分数)的 Ni 及少量 Cu、S、P 等合金元素,得到一种可免涂装使用于南海等高盐分大气环境的新型低合金结构钢 Q415NH,其强度为 415MPa。选用同一强度级别的低合金高强度钢 Q420 作为对照。

1.2 周浸腐蚀实验

周浸腐蚀实验采用北京科技大学腐蚀与防护中心自主研发的周期浸润加速腐蚀实验箱,实验参照铁道部标准 TB/T 2375-93《铁路用免涂装钢周期浸润腐蚀实验方法》,试样尺寸为 30mm×25mm×3mm,实验溶液和干燥室温度均为 45℃,每一循环周期为 60min,其中浸润时间为 12min;腐蚀周期(T)为 72、144、240、360、600h,但因南海大气环境的特殊性,腐蚀溶液采用 0.1% $NaHSO_3$ 和 1% $NaCl$ 等体积混合的混合溶液。

1.3 耐蚀性检测

用扫描电镜观察 Q420 和 Q415NH 的微观组织,用 Par2273 电化学工作站检测试样的电化学性能。通过 Quanta250

扫描电镜和能谱仪检测不同腐蚀周期后试样的截面形貌特征及锈层成分。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 为热轧态 Q420 和 Q415NH 试样的显微组织照片。由图 1(a)可见, Q420 的显微组织由约 35% 的层片状珠光体与 65% 的块状铁素体组成,珠光体与铁素体的分布不均匀有损力学性能。珠光体是由铁素体和渗碳体构成的层片状组织,所以珠光体本身就可以形成大量的腐蚀微电池,降低金属耐蚀性,层片间距小耐蚀性差。Q415NH 的显微组织需放大到 1000 倍,才可见大量细小粒状贝氏体均匀分散于块状铁素体上,如图 1(b)所示。因此,少量合金元素的加入可以显著改变低合金钢的显微组织,进而影响金属基体的耐蚀性和力学性能。

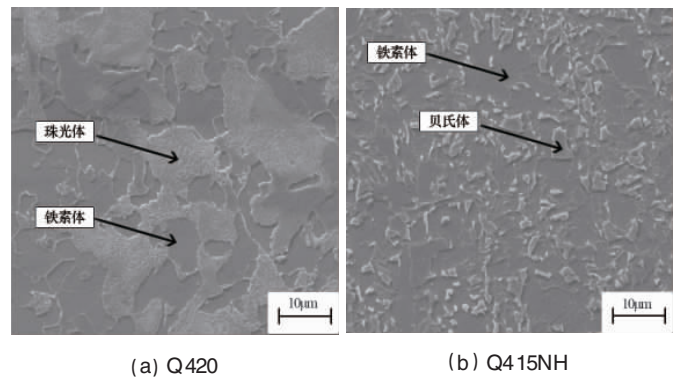


图 1 显微组织照片

Fig. 1 Microstructures of Q420 and Q415NH

2.2 腐蚀宏观形貌分析

周期浸润腐蚀实验后的试样表面被锈层覆盖,不同试样在不同腐蚀周期后的锈层形貌有所差别,图 2 和图 3 分别为 Q420 和 Q415NH 经过不同腐蚀周期后的宏观形貌。

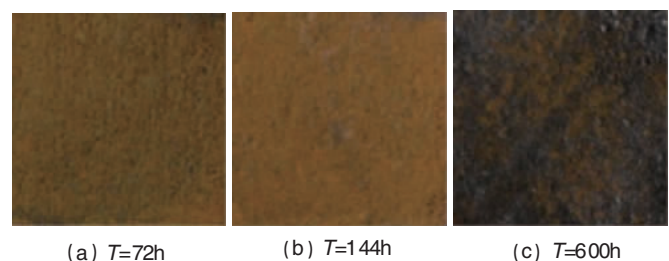
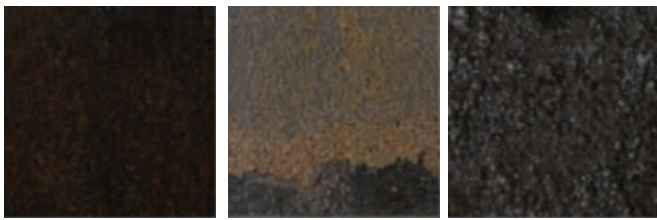


图 2 不同腐蚀周期后 Q420 的宏观形貌

Fig. 2 Corrosion macromorphology of Q420 after different corrosion testing times

由图 2 可以看出, Q420 的腐蚀产物逐渐由黄色转变为黑褐色,锈层始终没有出现分层。图 3 所示的 Q415NH 的腐蚀产物由黄褐色转变为深黑色,240h 后肉眼可见 Q415NH 锈层明显分为黄色外锈层和黑色内锈层,外锈层逐渐层片状脱落或转化成内锈层,600h 后锈层为致密的颗粒状,与基体结合紧密,极难从基体剥落。



(a) T=72h (b) T=144h (c) T=600h

图 3 不同腐蚀周期后 Q415NH 的宏观形貌

Fig. 3 Corrosion macromorphology of Q415NH after different corrosion testing times

2.3 腐蚀动力学曲线

Q420 和 Q415NH 在模拟南海大气环境下,经过不同腐蚀周期后的腐蚀动力学曲线如图 4 所示。根据大量金属材料的腐蚀实验结果,Legault 等^[12]建立了腐蚀失厚 D 和暴露时间 t 之间的关系模型 $D=A t^n$, 其中 A 为试样在腐蚀初期单位时间内的腐蚀量, n 则反映低合金钢表面锈层的保护性。Q420 与 Q415NH 腐蚀实验结果的拟合结果如表 1 所示。

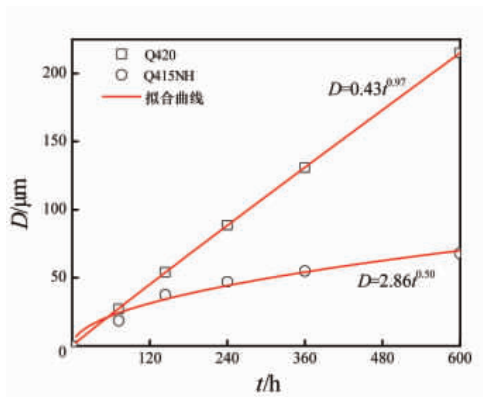


图 4 Q420 和 Q415NH 的腐蚀动力学曲线

Fig. 4 Results of periodical immersion cyclic corrosion

表 1 腐蚀动力学曲线的拟合结果

Table 1 Fitted results of the corrosion kinetics

试样	$A/(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	n	R^2
Q420	0.43	0.97	0.99
Q415NH	2.86	0.5	0.95

两种低合金钢的腐蚀动力学结果显示, Q420 的腐蚀失厚随时间近乎线性增大, 而 Q415NH 的腐蚀失厚先快速增加, 在 144h 后开始缓慢增加。因此 Q415NH 表面在 144h 后形成致密的保护性锈层, 从而改变腐蚀机理, 提高试样耐蚀性。在所有实验时间内, Q420 的腐蚀失厚均大于 Q415NH, 其差别呈现越来越大的趋势, 到 600h, Q420 的腐蚀失厚是 Q415NH 的 3 倍。因此, 新型低合金钢 Q415NH 裸露使用于南海大气环境时的耐蚀性优良, 实验 600h 后是 Q420 的 3 倍, 且随着时间的延长这种优势越来越显著。

Q420 和 Q415NH 在模拟南海大气环境中的腐蚀失厚均

符合 $D=A t^n$, 当 $n>1$ 时锈层促进腐蚀, 当 $n<0.5$ 时锈层具有优异的保护性。如表 1 所示, Q420 的 n 值略小于 1, 这是由于低合金钢表面的腐蚀产物不断增厚, 在一定程度上阻止了腐蚀性介质对金属基体的进一步腐蚀。Q415NH 的 n 值为 0.5, 且远小于 Q420, 说明 Q415NH 表面形成了保护性锈层, 从而显著降低腐蚀后期的腐蚀速率。

Q415NH 在南海大气环境中优异的耐蚀性归因于其中添加的少量合金元素, 但至今合金元素 Ni、Cu 等对低合金钢耐蚀性的影响机理并没有形成统一的认识。

2.4 电化学性能

图 5 为 Q420 和 Q415NH 的极化曲线图, 塔菲尔拟合后的腐蚀电位值与腐蚀电流值如表 2 所示。

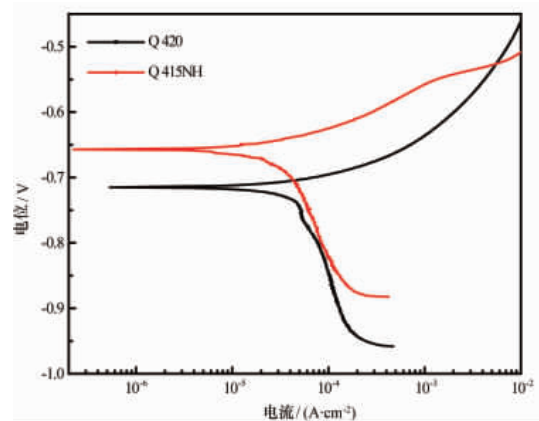


图 5 Q420 和 Q415NH 在 0.1% NaHSO₃ 和 1% NaCl 的混合溶液中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of Q420 and Q415NH in mixed 0.1% NaHSO₃ and 1% NaCl solution

表 2 Q420 和 Q415NH 极化曲线的拟合结果

Table 2 Fitted results of the polarization curves of Q420 and Q415NH

试样	腐蚀电位/V	腐蚀电流/(A·cm ⁻²)
Q420	-0.72	97×10 ⁻⁴
Q415NH	-0.66	33×10 ⁻⁴

由表 2 可见, Q420 的腐蚀电位负于 Q415NH, 腐蚀电流值大于 Q415NH。腐蚀电位是金属未通电流时的电位, 腐蚀电位正代表 Q415NH 表面难以发生腐蚀的电化学过程, 有利于提高耐蚀性。腐蚀电流是电极反应平衡时, 阴极反应或者阳极反应的速度, 腐蚀电流小表示 Q415NH 腐蚀速率小。因 Q415NH 具有优异的电化学性能, 故金属耐蚀性较好。

2.5 锈层的微观形貌分析

Q420 和 Q415NH 在腐蚀 72、144、600h 后的锈层截面形貌分别如图 6 和图 7 所示。

由图 6(a) 和图 7(a) 可见, 腐蚀初期 Q420 和 Q415NH 的锈层都不致密不连续, 存在大量裂纹孔洞。由图 6(c) 和图 7(c) 可见, 腐蚀后期 Q420 的锈层不断增厚与脱落, 锈层与基

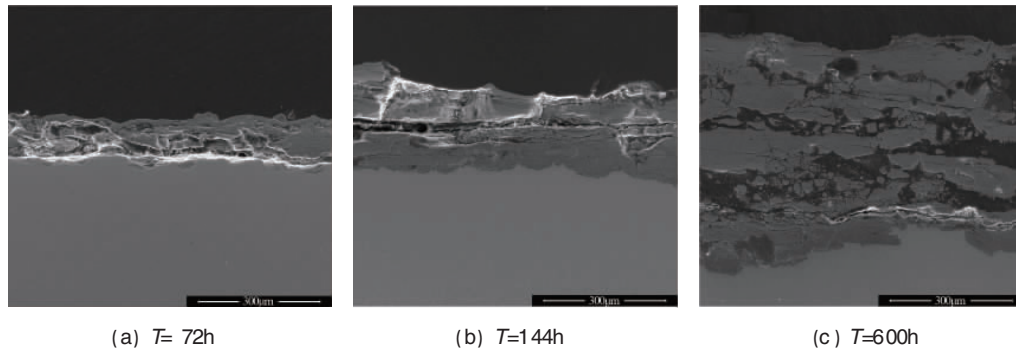
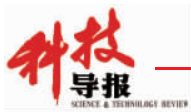


图 6 不同腐蚀周期后 Q420 的微观形貌

Fig. 6 Corrosion micromorphology of Q420 after different corrosion testing time

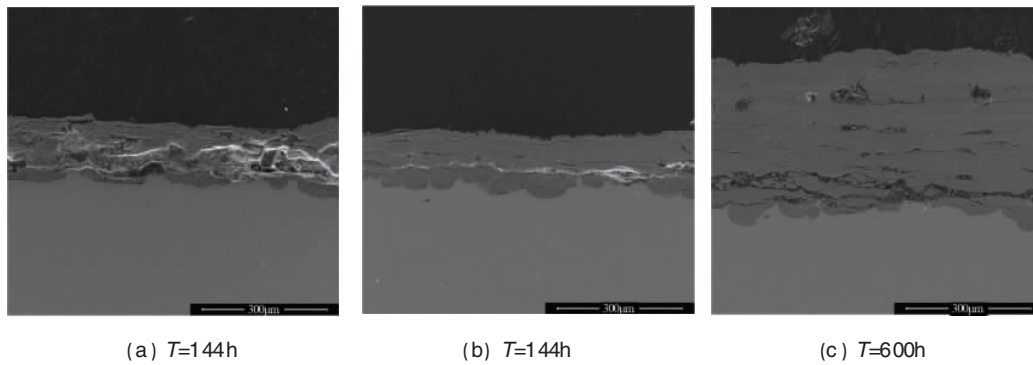


图 7 不同腐蚀周期后 Q415NH 的微观形貌

Fig. 7 Corrosion micromorphology of Q415NH after different corrosion testing time

体附着性差,有大裂纹及孔洞贯穿整个锈层,Cl⁻、O 等腐蚀介质以这些孔洞裂纹为通路到达低合金钢基体/锈层界面,从而进一步腐蚀基体。而 Q415NH 的锈层连续致密,其中存在少量细小颗粒,与基体紧密结合。

由此可见,在南海大气环境下,普通低合金钢 Q420 的锈层长大比形核快很多,导致其锈层疏松多孔附着性差,而新型低合金结构钢 Q415NH 由于合金元素的作用,锈层的形核更快,从而减小锈层颗粒的尺寸,得到致密的保护性锈层。

2.6 Q415NH 锈层中合金元素分布分析

采用 X 射线能谱 (EDS) 方法分析 Cl⁻、Na⁺、Ni 元素在 Q415NH 锈层中的分布及含量,结果如图 8 和表 3 所示。

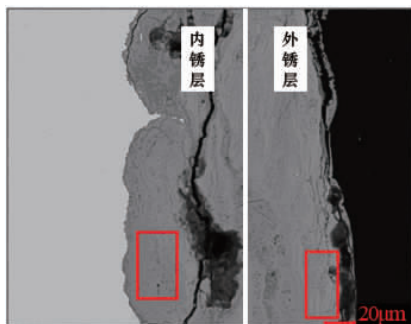


图 8 Q415NH 锈层(144h)中各元素的分布
Fig. 8 Distribution of each element in the rusts of Q415NH after 144h

表 3 Q415NH 腐蚀 144h 锈层中各元素的质量分数

Table 3 Contents of each element in both inner and outer rust layer of Q415NH after 144h corrosion test

元素	w(内锈层)/%	w(外锈层)/%
Na ⁺	1.38	0.25
Cl ⁻	0.72	1.03
Ni	3.44	2.18

由表 3 可知,在新型低合金结构钢 Q415NH 的锈层中,腐蚀介质阴离子 Cl⁻ 在内锈层的含量比外锈层少,而阳离子 Na⁺ 在内锈层分布更多,由此可推断 Q415NH 的锈层具有阳离子选择性,可将有害腐蚀性离子吐出,从而保护金属基体免遭进一步的腐蚀。

内锈层中合金元素 Ni 含量比基体更高,说明合金元素在内锈层富集,形成的尖晶石结构 Fe₂NiO₄ 在内锈层沉淀,为初期锈层的形成提供形核的地点,从而细化晶粒,促使腐蚀产物膜致密,金属的耐蚀性更好。

3 结论

研发了一种可免涂装服役于南海大气环境中的新型低合金钢 Q415NH,通过腐蚀动力学曲线、电化学方法等,探讨了 Q415NH 的耐蚀性及耐蚀机理,得出如下结论:

(1) Q415NH 的显微组织是弥散的粒状贝氏体,具有优

良的综合性能;

(2) Q415NH 在模拟南海大气环境中的耐蚀性优异, 实验 600h 时是 Q420 的 3 倍, Q415NH 在短时间内形成致密的、具有阳离子选择性的保护性锈层;

(3) 合金元素 Ni、Cu 等在内锈层富集, 填补缺陷, 促进锈层致密细小连续, 从而阻止腐蚀介质 O_2 、 Cl^- 穿透锈层到达基体/锈层界面继续腐蚀基体。

参考文献 (References)

- [1] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 90-103.
Cao Chunan. Corrosion of China material in natural environment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 90-103.
- [2] 松岛岩. 低合金耐蚀钢——开发、发展及研究[M]. 靳裕康, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 203-217.
Matsushima I. Low alloy corrosion resistant steels -A history of development application and research [M]. Jin Yukang, trans. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 203-217.
- [3] Dünwald J, Otto A. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy[J]. Corrosion Science, 1989, 29 (9): 1167-1176.
- [4] Kimura M, Suzuki T, Shigesato G, et al. Characterization of nanostructure of rusts formed on the weathering steel [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2002, 42(12): 1534-1540.
- [5] Kimura M, Kihira H, Ohta N, et al. Control of $Fe(OH)_6$ nano-network structures of rust for high atmospheric-corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2005, 47(10): 2499-2509.
- [6] Itagaki M, Nozue R, Watanabe K, et al. Electrochemical impedance of thin rust film of low-alloy steels[J]. Corrosion Science, 2004, 46 (5): 1301-1310.
- [7] Chen X H, Dong J H, Han E H, et al. Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel[J]. Materials Letters, 2007, 61 (19-20): 4050-4053.
- [8] 宇佐美彰, 纪平宽, 楠隆. 在高盐度环境裸装桥梁用 3%Ni 耐候钢的开发[J]. 世界钢铁, 2005(4): 33-35.
Usami Akira, Kihira Hiroshi, Kusunoki Takashi. World Iron and Steel, 2005(4): 33-35.
- [9] 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.
Zhang Quancheng, Wang Jianjun, Wu Jiansheng, et al. Acta Metall Sinica, 2001, 37(2): 193-196.
- [10] 李春燕, 庄汉洲, 毛新平, 等. 耐候钢 APA-H 的耐腐蚀性能研究[J]. 冶金丛刊, 2011, 192(2): 6-8.
Li Chunyan, Zhuang Hanzhou, Mao Xinping, et al. Metallurgical Collections, 2011, 192(2): 6-8.
- [11] 温东辉, 宋凤鸣, 胡晓萍, 等. 高韧性耐候钢厚板的开发[J]. 世界钢铁, 2009(5): 7-10.
Wen Donghui, Song Fengming, Hu Xiaoping, et al. World Iron and Steel, 2009(5): 7-10.
- [12] Legault R A, Preban A G. Kinetics of the atmospheric corrosion of low-alloy steels in an industrial environment[J]. Corrosion, 1975, 31 (4): 117-122.

(责任编辑 王媛媛)

·学术动态·



中国科协 2012 年度事业发展统计公报: 科技服务

2012 年, 各级科协及两级学会全年提供决策咨询报告 1.26 万篇。其中获领导批示 3694 篇; 举办决策咨询活动 5986 次, 参加活动专家 51848 人次; 开展科技评价 6798 项; 科技人才评价 12238 人。其中, 专业技术职称评定 14395 人。

2012 年, 中央财政和地方财政投入科普惠农农村奖补资金 4.83 亿元。其中, 中央财政投入 3 亿元, 地方财政投入 1.83 亿元; 各级科协表彰奖励作出突出贡献的农村基层科普组织和个人共 12176 个(人)。其中, 中国科协表彰奖励 1797 个(人), 地方科协表彰奖励 10379 个(人)。

各级科协全年组织 29210 个企业开展讲理想比贡献活动, 有 187 万科技工作者参与; 地方科协指导建设专家工作站 2502 个, 进站专家 27081 人次, 组建专家服务团队 2300 个, 参加服务团队专家 36585 人次。

详情见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35096/n10225918/14908615.html>。