

# 冶金因素对钢点蚀诱发敏感性的影响

张恒<sup>1</sup> 陈学群<sup>2</sup> 常万顺<sup>2</sup>

(1. 海军 92601 部队 湛江 524009; 2. 海军工程大学理学院化学与材料系 武汉 430033)

**摘要:** 选取有代表性冶金元素的几种低碳钢和低合金钢, 通过在 3%NaCl (pH=10) 溶液中的极化实验比较它们之间的点蚀诱发敏感性, 用电子探针 (EPMA) 分析钢中夹杂物诱发点蚀的腐蚀特征。结果表明, 脱氧程度较差的沸腾钢的抗点蚀诱发能力明显优于脱氧程度完全的镇静钢, 经过稀土处理的镇静钢的抗点蚀诱发能力有所改善, 介于两者之间。镍铬系低合金钢的抗点蚀诱发能力优于锰系低合金钢, 说明钢中合金元素对点蚀诱发敏感性有重要影响。钢中夹杂物是最主要的点蚀诱发言, 夹杂物边界钢基体表面的氧化膜最薄弱, 夹杂物诱发点蚀的最初腐蚀均始于该基体处。

**关键词:** 沸腾钢 镇静钢 低合金钢 点蚀 夹杂物

**中图分类号:** TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2009)02-0127-05

## 1 前言

碳钢、低合金钢价格低廉、强度高、易于加工制造, 是海洋环境中应用最广泛的金属材料, 常用于制造船舶、码头、管线等。在海洋环境中, 点蚀是碳钢、低合金钢常见的一种腐蚀形式, 也是其它腐蚀形式发展的最初过程。影响钢耐点蚀性能既有外部环境因素, 也有钢内在的冶金因素。由于点蚀是一种腐蚀集中于金属表面的很小范围内, 由小阳极大阴极腐蚀电池引起的阳极区高度集中的局部腐蚀形式, 并深入到金属内部。点蚀的外观隐蔽而破坏性大, 因点蚀而损失的金属质量很少, 但若连续发展, 能导致腐蚀穿孔直至整个失效, 造成巨大的经济损失。因此, 了解碳钢、低合金钢耐点蚀性能的影响因素, 对钢材的正确选用和防护, 提高经济效益是非常必要的。不同的碳钢、低合金钢由于冶金特点的不同, 耐点蚀性能会出现很大的差异。点蚀诱发敏感性是表征钢抗点蚀诱发能力的重要标志, 是通过动电位扫描极化实验测定点蚀电位来衡量的<sup>[1]</sup>。本文旨在通过测定点蚀电位研究冶金因素 (脱氧程度、夹杂物、稀土处理及合金元素等) 对碳钢、低合金钢点蚀诱发敏感性的综合影响。

## 2 实验方法

选用有代表性冶金因素的 4 种碳钢及 2 种低合

金钢, 其化学成分如表 1 所示。

采用动电位扫描极化实验测定点蚀电位。试样的纵截面为实验面, 工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, 非工作面用环氧树脂涂封, 为防止缝隙腐蚀, 在涂封前用浓 HNO<sub>3</sub> 钝化试样。工作面依次用水磨砂纸逐级打磨至 1500#、擦干、机械抛光、丙酮除油去脂和吹干待用。实验溶液为 3%NaCl (pH=10) 溶液, 用 NaCl 分析纯和蒸馏水配置, 溶液用水浴控温至 30 °C ± 1 °C。采用三电极体系, 工作电极为试样, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。极化实验测量仪器为美国普林斯顿公司生产的 M283 型恒电位仪。实验前溶液通入高纯氮气除氧 30 min, 试样放入电解池后, 在 -1000 mV 左右阴极极化 30 min, 以去除氧化膜。待电流稳定后, 控制电位由 -1000 mV 向正方向扫描, 扫描速率为 1 mV/s。极化过程中, 溶液持续通气。把极化电流密度达到 100 μA/cm<sup>2</sup> 的电位值作为点蚀诱发的临界电位, 即点蚀电位  $E_{b100}$ 。当极化电流密度达到 100 μA/cm<sup>2</sup> 时, 立即停止极化实验迅速取出试样, 用丙酮轻轻擦拭表面, 并快速吹干用电子探针 (EPMA) 对试样表面的点蚀源及腐蚀产物进行鉴定分析, 研究不同钢不同类型的夹杂物诱发点蚀的特征。

## 3 实验结果

### 3.1 冶金因素分析

从表 1 可以看出: 1# ~ 4# 钢都属于低碳钢, 其化学成分较接近, 但酸溶 Al 和 Si 含量有较大差别, 这与钢冶炼时的脱氧有关。当钢水中加入 Al 脱氧时, Al 是强脱氧剂, 与 O 形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 使钢水中

定稿日期: 2007-11-7

作者简介: 张恒, 男, 1982 年生, 硕士, 助理工程师, 研究方向为舰船材料的腐蚀与防护

通讯作者: 张恒, E-mail: jzy426@sina.com

Table 1 Chemical compositions of test steels(mass %)

code	C	Si	Mn	P	S	Cu	Als	Cr	Ni	V	Mo	Ti	RE
1 <sup>#</sup>	0.155	0.01	0.46	0.0165	0.014	0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-
2 <sup>#</sup>	0.104	0.245	0.34	0.007	0.0064	0.0044	<0.01	-	-	-	-	-	-
3 <sup>#</sup>	0.13	0.22	0.72	0.013	0.021	0.01	0.012	-	-	-	-	-	-
4 <sup>#</sup>	0.18	0.33	0.92	0.025	0.012	-	0.074	-	-	-	-	-	0.025
5 <sup>#</sup>	0.10	0.23	0.42	0.009	0.002	-	-	1.05	2.75	0.08	0.24	-	-
6 <sup>#</sup>	0.14	0.35	1.34	0.014	0.016	0.03	-	-	-	0.04	-	0.11	-

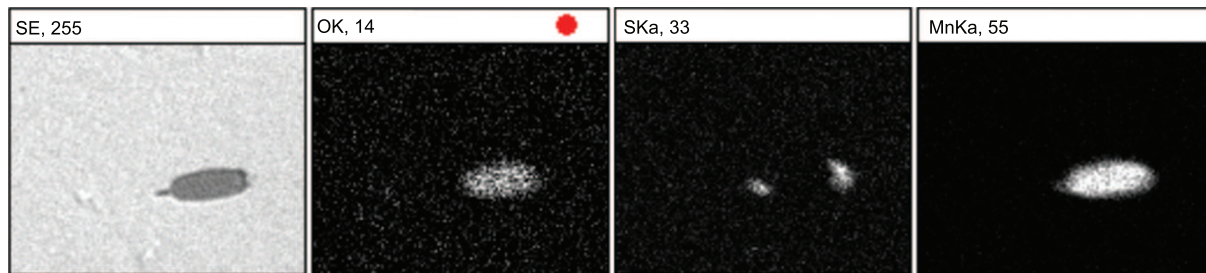
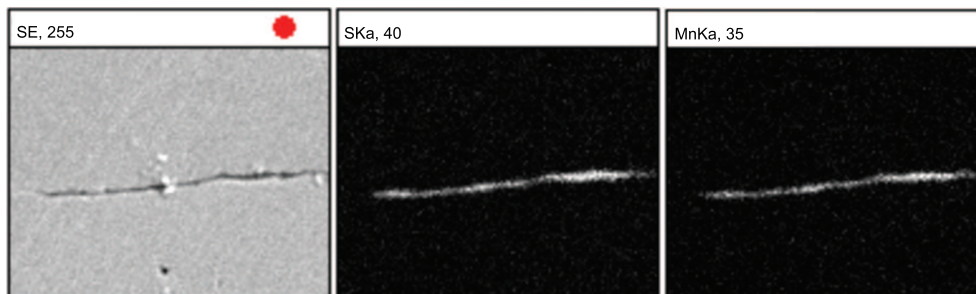
的 O 含量显著降低, 剩余的 Al 溶解于钢水中与 O 保持平衡, 无 CO 产生, 钢水凝固时很平静, 此时炼成的碳钢为镇静钢; 当钢水中加入较多 Si 脱氧时, 也会形成镇静钢, 此时钢中 Si 含量较高; 当用 Mn 及少量 Si 脱氧时, 脱氧能力较弱, 钢水中仍含有较多的 O。凝固时, O 与 C 生成大量 CO, 在钢水中造成沸腾现象, 此时炼成的碳钢为沸腾钢。因此, 从脱氧程度来看, 1<sup>#</sup> 是脱氧很差的沸腾钢; 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 是脱氧相对较完全的镇静钢, 且 4<sup>#</sup> 是经过稀土处理的镇静钢; 2<sup>#</sup> 是脱氧较 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 差的半镇静钢。

由于脱氧方法及脱氧程度不同, 沸腾钢与镇静钢的夹杂物种类、形态及分布都有较大区别<sup>[2]</sup>。如沸腾钢脱氧差, 钢液中 O 量较高, 钢中常见一些氧化物夹杂如 MnO、硅酸盐等。硫化物在钢中呈无规则分布, 一般单个体积较大, 呈球形, 间距较远。在钢板轧制过程中, 由于此类硫化物塑性差和变形小, 在钢板中呈现土豆状或雪茄状, 仍是分散分布。镇静钢中的氧化物夹杂则多见 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 也有硅酸盐夹杂, 或尖晶石类夹杂, 硫化物夹杂在钢板轧制后多呈长条状,

群状分布于钢中。此外, 镇静钢经稀土变性处理后, 可使钢中的长条状硫化物变为孤立分布的球状, 从而改变钢的性能。钢中主要夹杂物的 EPMA 鉴定结果表明: 沸腾钢 1<sup>#</sup> 的主要夹杂物类型是球状 MnO 和少量土豆状硫化物(图 1); 铝脱氧较充分的半镇静钢 2<sup>#</sup> 和镇静钢 3<sup>#</sup> 的主要夹杂物类型分别是长条状硅酸盐和长条状硫化物(图 2); 由于镇静钢 4<sup>#</sup> 经过稀土处理, 其主要夹杂物为球状硫化物; 镍铬系低合金钢 5<sup>#</sup> 的夹杂物呈粒状, 主要是不连续的铝酸钙、硫化钙, 仅有少量硫化物复相夹杂(图 3); 锰系低合金钢 6<sup>#</sup> 的夹杂物较多, 多为长条状的硫化物和块状的 TiN 夹杂。

### 3.2 极化实验

表 2 是动电位扫描极化实验测得的各钢的点蚀电位。可知, 各钢的点蚀电位有较明显的差别。1<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 钢的点蚀电位明显高于其它钢, 镍铬系低合金钢 5<sup>#</sup> 的点蚀电位比锰系低合金钢 6<sup>#</sup> 的高 100 mV 左右, 沸腾钢 1<sup>#</sup> 的点蚀电位比镇静钢 3<sup>#</sup> 也高 60 mV 左右, 半镇静钢 2<sup>#</sup> 和经过稀土处理的镇静钢

Fig.1 EPMA analysis of potato-shape MnO and MnS inclusions in 1<sup>#</sup> steelFig.2 EPMA analysis of large stripped MnS inclusion in 3<sup>#</sup> steel

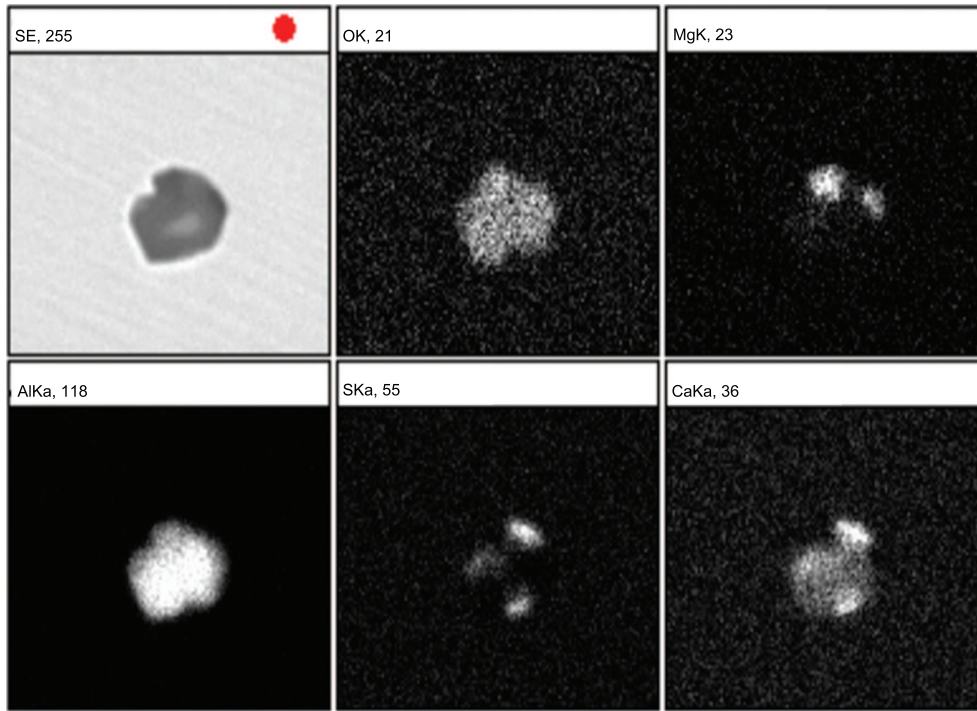


Fig.3 EPMA analysis of grain-shape inclusions composed of aluminate with Ca, Mg and MnS in 5# steel

Table 2 Pitting potential of test steels

code	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$E_{b100}/mV$	-387	-438	-450	-430	-375	-477

4# 的点蚀电位介于沸腾钢 1# 与镇静钢 3# 之间。

### 3.3 点蚀形貌

比较不同钢不同类型的夹杂物诱发点蚀的特征(图 4)表明,夹杂物是主要的点蚀诱发源,腐蚀溶解首先在钢基体毗邻夹杂物的界面处发生。点蚀形貌带有夹杂物的形态特征,沸腾钢的夹杂物多呈球状,蚀点为点状(图 4a);而镇静钢的夹杂物呈长条状,蚀点也为条状(图 4b);镍铬系低合金钢 5# 的夹杂物呈粒状,其蚀点也是点状(图 4c)。

## 4 讨论

### 4.1 冶金因素对钢基体热力学稳定性的影响

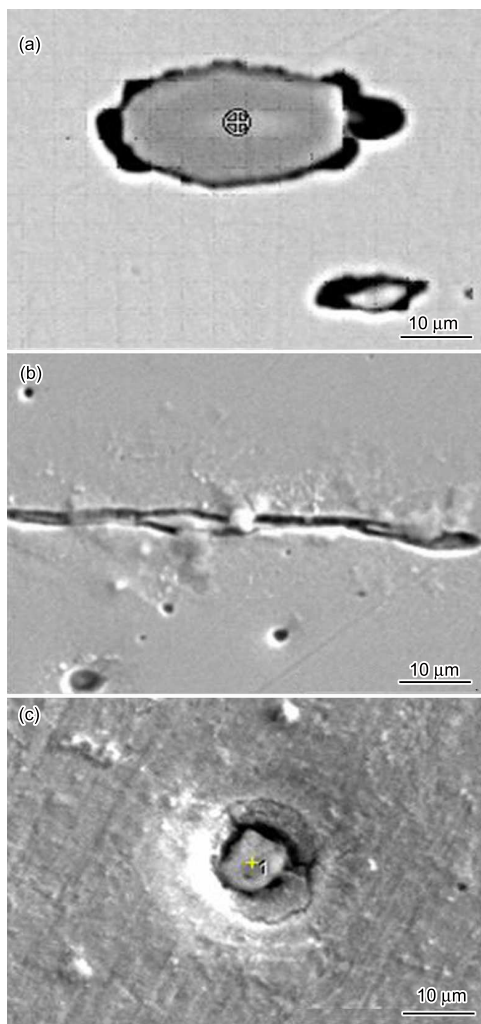
在腐蚀性电解质溶液中,钢基体的热力学稳定性越高,其离子化趋势越弱。纯金属的热力学稳定性是一定的。但是向其中加入其它元素可以改变热力学稳定性。文献 [3] 认为钢中固溶氧对提高钢的热力学稳定性有重要影响, O 在  $\alpha$ -Fe 中的固溶体具有比 Fe 更正的电化学电位。这种固溶体的电位可以从  $-0.43$  V 变到近  $0$  V<sup>[2]</sup> (该文献中给出的电位为氢标电位,本研究中所用的参比电极为饱和甘汞电极,氢标的  $0$  V 相当于饱和甘汞电极测量的  $-240$  mV 左右。一般碳锰结构钢的腐蚀电位用甘汞电极测量时为  $-700$  mV 左右,点蚀电位为  $-400$  mV $\sim$  $-500$  mV)。

也就是说,随钢中固溶氧量的提高,其热力学稳定性将显著提高,Fe 原子的离子化趋势减弱,这无疑会减弱 Fe 原子穿透钝化膜的能力,提高钢的点蚀电位。

陈学群等<sup>[4]</sup>曾研究普通碳钢不同酸溶 Al 量与其点蚀电位的关系,认为早期所炼钢,其钢中酸溶 Al 量可间接地表明钢中脱氧程度。随钢中酸溶 Al 量的增加,钢的点蚀电位降低。这种规律是否与钢中的固溶氧量有关,还无法找到直接的证据。这是由于目前钢中固溶氧的测定非常困难,一般只能测出钢中全部氧含量,而且钢中 O 主要存在于氧化物夹杂中。但是,可以从活化腐蚀状态时的电位大小在一定程度上间接地推测其热力学稳定性高低。如在蚀坑酸化条件下,试样表面尚没有腐蚀产物沉积时,沸腾钢的活化腐蚀电位要比镇静钢高  $30$  mV 左右<sup>[4]</sup>。Ni 的热力学稳定性比 Fe 高,钢中添加 Ni 元素,也可以提高钢基体的热力学稳定性。如含 Ni 较高的镍铬船体钢,其活化腐蚀电位要比碳锰钢高  $20$  mV $\sim$  $60$  mV<sup>[5]</sup>,其点蚀电位也高得多,可达到沸腾钢的水平。

### 4.2 冶金因素对钢表面钝化膜稳定性的影响

研究表明钝化膜的稳定性对金属点蚀电位的影响更大,易钝化金属的钝化能力越强,钝化膜越稳定,其耐点蚀性能越好。Ti 本身的热力学稳定性并不高,但是其钝化膜十分稳定,其点蚀电位可高达  $12$  V。当钢中有较多的 Cr 时,钢的点蚀电位也显著升高,不锈钢的点蚀电位比碳钢高得多。即使是 Cr、Ni 含量少的低合金钢,其点蚀电位也比碳锰钢高,如镍



**Fig.4** Pitting initiated at the interface between inclusion and matrix  
(a) 1# steel, (b) 3# steel, (c) 5# steel

铬系低合金钢 5# 的点蚀电位就比锰系低合金钢 6# 的高 100 mV 左右 (表 2)。

王健民等<sup>[6]</sup>测试对比了镍铬钢与锰钢(镇静钢)的点蚀电位值表明,锰钢的点蚀电位与镇静钢相近,而镍铬钢的点蚀电位则与沸腾碳钢相近。针对这两类钢点蚀电位差异较大,王健民等还采用交流阻抗技术对比测量了钝化电位条件下的电化学阻抗。结果表明,根据反映钝化膜特性的阻抗值,镍铬钢比锰钢高得多,在一定程度上反映了镍铬钢钝化膜的稳定性比锰钢高。张春亚等<sup>[7]</sup>也通过 Flade 电位测定及交流阻抗技术对比了沸腾钢与镇静钢的钝化膜的稳定性,结果发现前者也要高于后者。

#### 4.3 夹杂物的种类及电位对点蚀诱发的影响

基于点蚀主要发生在钢中的夹杂物处,且发生在夹杂物边缘的基体部位,关于夹杂物诱发点蚀的早期研究中,人们比较重视夹杂物与周边基体之间的电化

学性能差异,如电极电位及夹杂物的导电性等。有人提出,夹杂物相对周边的钢基体电位较正时,则作为阴极而诱发点蚀;也有人认为有些点蚀是夹杂物本身的溶解造成的,Szklarska<sup>[8]</sup>的硫化物夹杂诱发点蚀模型中,提出了点蚀诱发初期(孕育期)硫化物的溶解产物  $S^{2-}$  及  $HS^-$  对周边钝化膜有侵蚀破坏作用。王健民等研究表明<sup>[5]</sup>,钢的点蚀诱发敏感性主要与钢的类型有关,同一钢中的夹杂物类型不同,却几乎在同一电位范围下诱发点蚀。王健民等<sup>[4,5]</sup>、张春亚等<sup>[6]</sup>研究发现,尽管几乎在同一电位下诱发点蚀,不同夹杂物诱发孕育期稍有前后,以含有硫化物的复合夹杂物最先发生点蚀。

## 5 结论

(1) 沸腾钢的抗点蚀诱发能力明显优于镇静钢,经过稀土处理镇静钢的抗点蚀诱发能力有所改善,介于两者之间。原因在于钢的脱氧程度差,其表面氧化膜的稳定性高,点蚀诱发敏感性减弱。

(2) 镍铬系低合金钢的抗点蚀诱发能力优于锰系低合金钢, Ni、Cr 等元素的增加有助于降低钢的点蚀诱发敏感性。

(3) 钢中夹杂物是最主要的点蚀诱发言。夹杂物诱发点蚀的活性大小主要与钢的脱氧制度有关。由于氧化膜的连续性在夹杂物处遭到破坏,夹杂物诱发点蚀均从钢基体与夹杂物的边界处开始。

## 参考文献

- [1] Yang W, Li Q X, Xiao J X, Local Corrosion of Metal [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995  
(杨武, 黎樵桑, 肖京先. 金属的局部腐蚀 [M], 北京: 化学工业出版社, 1995)
- [2] Eklund G. On the initiation of corrosion on carbon steels[J]. Scand. J. Metall., 1976,(1): 331-336
- [3] Т О М а Ш О В Н Д, Translated by Hua B D. Theory of Metal Corrosion and Protection[M]. Beijing: Chinese Industry Press, 1964  
(H. Д. 托马晓夫著, 华保定译. 金属腐蚀及其保护的理论与 [M]. 北京: 中国工业出版社, 1964)
- [4] Chen X Q, Kong X D, Chang W S. Mechanism of pitting by the sulfide inclusions in the carbon steel[J]. J. Navel Academy Eng., 1997, (1): 1-9  
(陈学群, 孔小东, 常万顺. 低碳钢中硫化物夹杂诱发点蚀的机理 [J]. 海军工程学院学报, 1997, (1): 1-9)
- [5] Wang J M, Chen X Q, Li G M, et al. Comparison of pitting resistance of two kinds of low alloy hull steels[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25(6): 356-360  
(王健民, 陈学群, 李国民等. 两类船用低合金钢耐蚀性能的比较 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 356-360)
- [6] Wang J M, Chen X Q, Li G M. Susceptibility of two types

- low-alloy hull steels to pit initiation[J]. J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 2004, 11: 555-560.
- [7] Zhang C Y, Chen X Q, Chen D B et al. Research of pitting susceptibility in low carbon steels and mechanism of pitting initiation[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2001, 21(5): 265-272
- (张春亚, 陈学群, 陈德斌等. 不同低碳钢的点蚀诱发敏感性及诱发机理研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(5): 265-272)
- [8] Szklarska S Z. The effect of inclusions on the susceptibility of steels to pitting, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement [J]. Werkstoffe und Korrosion, 1981, 32: 478-485.

## EFFECT OF METALLURGY FACTORS ON SUSCEPTIBILITY TO PITTING INITIATION IN STEELS

ZHANG Heng<sup>1</sup>, CHEN Xuequn<sup>2</sup>, CHANG Wanshun<sup>2</sup>

(1. 92601 Navy, Zhanjiang 524009;

2. Department of Chemistry and Material, University of Naval Engineering, Wuhan 430033)

**Abstract:** Several low-carbon steels and low-alloy steels with representative metallurgical factors were selected. Their susceptibility to pitting initiation was compared by means of polarization test in 3% NaCl solution with pH=10. Characteristic of pitting initiated by inclusions in steels was analyzed with the EPMA. The results showed that the resistance of susceptibility to pitting in boiling steel was obviously better than that of killed steel, the resistance of susceptibility to pitting in killed steel treated by rare earth was improved, between boiling and killed steel. The resistance of susceptibility of Ni-Cr steel to pit was higher than that of Mn steel, which indicated the susceptibility to pitting initiation was significantly affected by alloy elements. The inclusions were the most primary sites of pitting initiation. Passivation film of boundary between steel matrix and inclusions was the weakest and pitting was firstly initiated there.

**Key words:** boiling steel, killed steel, low-alloy steel, pitting, inclusion