

轧制工艺对集装箱用 SPA-H 耐候钢耐蚀性能的影响

陆忠华¹, 周学俊², 黄 峰¹, 朱腾威¹, 姜鹏程¹, 任光旭¹, 张志伟¹

(1. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2. 武汉钢铁股份有限公司制造部, 武汉 430000)

摘 要: 采用 CSP 连铸连轧工艺与传统热轧工艺生产的 SPA-H 耐候钢, 在 3.5%NaCl(质量分数)溶液模拟的海洋大气环境中进行周期浸润腐蚀试验, 分别采用扫描电子显微镜和电化学交流阻抗谱法(EIS)对比研究了两种工艺轧制钢试样锈层的形貌和耐腐蚀性能。结果表明: 采用连铸连轧工艺生产的 SPA-H 耐候钢的显微组织要比传统热轧工艺生产的耐候钢的更为细小均匀; 有 Cl⁻存在的环境下, 连铸连轧工艺生产的 SPA-H 耐候钢的耐蚀性能优于传统工艺生产的。

关键词: 耐候钢; 连铸连轧; 海洋大气环境; 周期浸润腐蚀试验; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG113.23

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2013)012-0011-05

Effect of Rolling Process on Corrosion Resistance of SPA-H Container Weathering Steel

LU Zhong-hua¹, ZHOU Xue-jun², HUANG Feng¹, ZHU Teng-wei¹,
JIANG Peng-cheng¹, REN Guang-xu¹, ZHANG Zhi-wei¹

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Manufacturing Department, Wuhan Iron and Steel Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: Two kinds of SPA-H weathering steel were produced by CSP continuous casting and rolling process and traditional hot rolling process. Their behaviors of corrosion resistance in a simulated marine atmosphere environment, 3.5 wt.% NaCl solution, were investigated by a cyclic dry/wet accelerated experiment and electrochemical impedance spectra (EIS). The morphology of rust scale of steel samples rolled by two processes was observed by SEM. The results show that the SPA-H steel prepared by CSP had the finer and even microstructure than that prepared by traditional hot rolling process. Under the condition of chloride ions, the former possessed better corrosion resistance than the latter.

Key words: weathering steel; continuous casting and rolling; marine atmosphere environment; cyclic dry/wet accelerated laboratory test; EIS

0 引 言

集装箱运输是一种现代化的运输方式, 它具有安全、快捷、高效等优点。随着国际贸易量的增加, 航运的大力发展, 集装箱运输成为越来越重要的海上运输方式^[1], 这使得市场对集装箱用钢的需求量大增^[2]。集装箱用钢主要采用的是耐候钢。耐候钢

是一种低碳低合金钢, 其设计原理是在普通的低碳钢中加入适量的合金元素, 如铜、磷、铬、镍等, 使其在腐蚀环境中生成具有保护性腐蚀产物膜, 以提高钢的耐大气腐蚀性能^[3-4]。目前耐候钢的生产方式主要有两种: 一是采用连铸成坯后送往热轧厂进行传统热轧; 二是采用 CSP 连铸连轧工艺进行生产。传统热轧因铸坯需要加热, 不仅增加了生产成本, 还造成了能源的浪费; 而 CSP 连铸连轧生产工艺稳定, 卷板板型好, 尺寸精度高, 避免了传统轧制卷板表面麻面等缺陷^[5]。耐候钢交货的标准除了满足力学性能和外观质量外, 还应满足耐蚀性能要求。从

收稿日期: 2012-11-12; 修订日期: 2013-10-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51201119)

作者简介: 陆忠华(1991—), 男, 浙江湖州人, 本科生。

导师: 黄峰教授

目前国内外的文献报道来看,有关合金元素、显微组织对耐候钢耐蚀性影响机理的研究较多^[6-16],如:铜、锰元素协同作用的影响、稀土元素的影响及显微组织的影响。但是关于不同热轧工艺对耐候钢耐蚀性影响尚缺少详细的探讨,特别是在海洋气候中的耐蚀性相关报道更少。为此,作者以 CSP 连铸连轧工艺以及传统热轧工艺生产的 SPA-H 耐候钢作为研究对象,讨论了在海洋大气环境下(用质量分数为 3.5%NaCl 的溶液模拟),轧制工艺对 SPA-H 耐候钢耐蚀性的影响,为进一步开发低成本、高强度、高耐蚀性的耐候钢提供参考。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验用 SPA-H 钢为同炉铸坯分别采用 CSP 连铸连轧与传统热轧得到,轧后尺寸相同,其化学成分(质量分数/%)为 0.05C,0.28Si,0.45Mn,0.005S,0.37Cr,0.12Ni,0.27Cu,余 Fe。采用连铸连轧工艺的记为 1[#] 试样,采用传统热轧工艺的记为 2[#] 试样。

1.2 试验方法

先用线切割机切割出表面尺寸为 10 mm×10 mm 的试样,依次用 100[#] 至 1000[#] SiC 水砂纸对试样进行逐级打磨,并抛光至镜面,用体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀后,在 NU2 型光学显微镜下进行显微组织观察。

周期浸润腐蚀试验采用 EA-08 型周浸腐蚀试验箱进行。试验介质为质量分数为 3.5%NaCl 溶液;试验温度为(45±2)℃;相对湿度为 70%±5%;pH 控制在 8.2±0.1;循环周期为 1 h,其中浸润时间 12 min,干燥时间 48 min;试样加速腐蚀的时间分别为 24,48,96,192,384,768 h;试样尺寸为 40 mm×60 mm 左右,厚度为 2~4 mm 不等。试验前先用丙酮去脂,无水乙醇脱水,然后在干燥皿中干燥 24 h 后称量。试验后采用 500 mL 盐酸+500 mL 去离子水+10 g 六次甲基四胺去除腐蚀产物,然后干燥称量,计算腐蚀速率。称量时用空白试样矫正除锈液对基体的腐蚀量,每组取 3 个试样平均值。

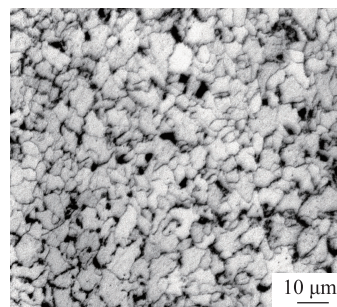
将 1[#] 和 2[#] 分别切割为表面尺寸 10 mm×10 mm 的方形小试样,放入周浸腐蚀试验箱加速腐蚀 24,48,96,192,384,768 h 后用环氧树脂封装,制成金相试样后在 NANO SEM400 型场发射扫描电镜下观察腐蚀截面形貌。

电化学交流阻抗谱测试的试样直径为 $\phi 5$ mm,有效工作面积为 19.625 mm²;在试样背面点焊引出铜导线,用环氧树脂和乙二胺(环氧树脂和乙二胺的质量比为 10:0.8)封装在聚乙烯塑料管中;周期浸润腐蚀试验前试样用 100[#] 至 1000[#] SiC 水砂纸逐级打磨,然后用丙酮去脂、酒精冲洗,吹干后进行周期浸润腐蚀试验,采用 CS300 电化学工作站进行电化学交流阻抗谱测试,采用三电极体系,待测试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,溶液是 3.5%NaCl(质量分数)溶液。电化学交流阻抗谱的交流扰动电压幅值为 10 mV,测量频率范围为 100 kHz~10 MHz,并采用 ZVIEW 阻抗分析软件对交流阻抗数据进行拟合。

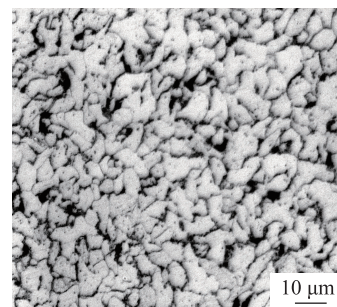
2 试验结果与讨论

2.1 显微组织

从图 1 可以看出,无论是采用传统热轧还是连轧工艺轧制的 SPA-H 钢,其显微组织都由铁素体和少量珠光体构成,且在铁素体上都分布着少量三次渗碳体。三次渗碳体的出现是由于碳在铁素体内的固溶度随温度下降而下降造成的。但两种工艺轧制钢试样的晶粒度有所不同,连轧试样晶粒度为 12.8 级,传统热轧试样晶粒度为 12.3 级,连轧试样



(a) 1[#]



(b) 2[#]

图 1 两种试样的显微组织

Fig. 1 Microstructure of two samples

晶粒略小于传统热轧试样的。两种工艺试样在组织均匀性方面也存在一定程度的差别。与传统热轧试样相比,连轧试样铁素体晶粒外形更规则,珠光体在铁素体基体中的分布更均匀。同时,连轧试样因发生二次再结晶而产生的大晶粒现象比传统热轧试样的也更少,晶粒均匀性也更好。在组织方面,传统热轧试样产生了明显的带状组织,对其性能会产生一定的影响。

2.2 耐腐蚀性能

由图 2 可以看出,在腐蚀试验的前、中期,两试样的腐蚀质量损失相近,后者(传统热轧)略小于前者的;而在腐蚀后期,连轧试样的腐蚀质量损失要小于传统热轧试样的。

2.3 腐蚀形貌

从图 3 可以看出,两种试样的腐蚀形式主要为均匀腐蚀,但在均匀腐蚀的基体上分布着大量点蚀孔,并且随腐蚀时间延长,点蚀越来越明显。该现象说明了在 Cl^- 存在的条件下,连轧工艺和传统热轧工艺试样均有点蚀的产生,因此在材料使用时应考虑点蚀对其性能的影响。

2.4 锈层截面形貌

由图 4 可以看出,当腐蚀 192 h 之后,1[#] 试样已

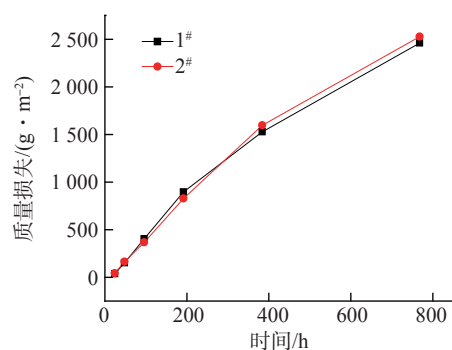


图 2 两种试样的腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Corrosion kinetic curves of two samples

形成较厚锈层,其锈层致密度比 2[#] 试样的高,且内锈层厚度较 2[#] 试样的更均匀;当腐蚀时间延长至 384 h 时,两试样的锈层厚度均有所增加,但是 1[#] 试样内锈层厚度依旧大于 2[#] 试样的。

从图 4 中可以看到,在锈层基体上有空洞分布,相比之下 1[#] 试样锈层中空洞较小且分布较为均匀,而 2[#] 试样锈层中则形成了较大的空洞。空洞的形成与 Cl^- 的作用有关,作用机制将在下文讨论。

2.5 电化学阻抗谱

从图 5 可以看出,两种试样腐蚀 384 h 后,在电化学交流阻抗谱的高频和中频区各包括一条圆弧,

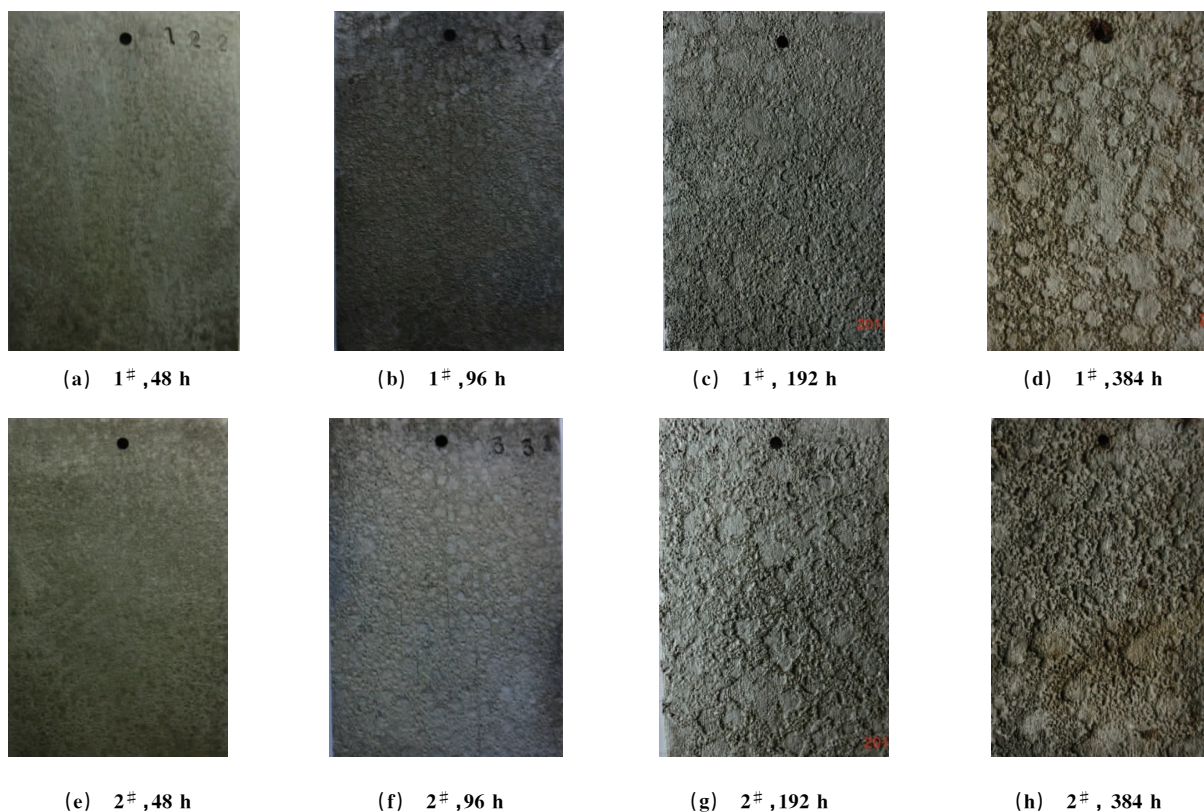


图 3 不同时间腐蚀后两种试样的腐蚀形貌

Fig. 3 Corrosion morphology of different samples after corrosion for different time

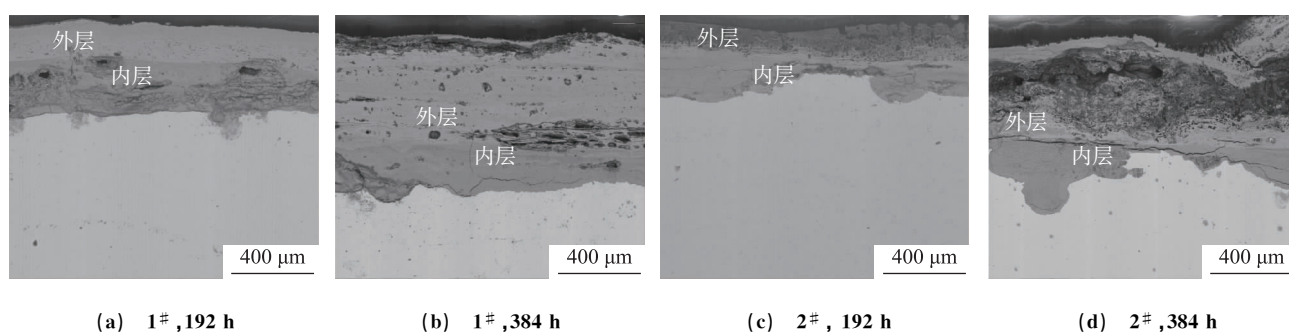


图 4 不同时间腐蚀后两种试样锈层截面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of rust scale of two samples on the cross-section after corrosion for different time

在低频区包含了一条扩散线。其中,高频区的容抗弧可以表征锈层的充放电过程,而中频区的圆弧则表征试样和溶液界面双电层的充放电行为^[17]。为了更好地解释锈层对腐蚀速率的影响,根据试样腐蚀 384 h 的阻抗谱,建立了等效电路模型,如图 6 所示(R_t 为电荷传递电阻, R_w 为 Warberg 阻抗, C_{dl} 为双电层电容, C_{rust} 为锈层电容, R_r 为锈层电阻, R_s 为溶液电阻),并且对阻抗谱进行拟合,所得数据如表 1。

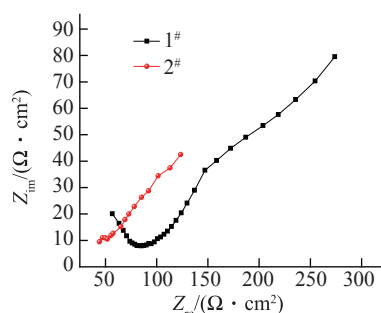
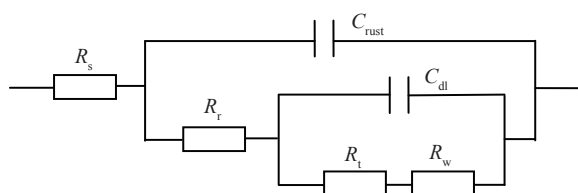

 图 5 两种试样腐蚀 384 h 后的电化学阻抗谱
Fig. 5 EIS of two samples after 384 h corrosion


图 6 试样腐蚀 384 h 锈层的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit diagram of samples after 384 h corrosion

电荷传递电阻与锈层电阻之和可以表征锈层在介质中对电子转移过程的阻碍作用,即锈层对材料基体的保护性能。因此从表 1 中可以得到以下结

表 1 等效电路中的不同电阻

 Tab. 1 Parameters of resistance in the equivalent circuit Ω

试样	R_t	R_r	$R = R_t + R_r$
1#	100.5	133.1	233.6
2#	89.05	97.96	187.01

论,在腐蚀 384 h 后,1# 试样表面锈层对基体的保护作用优于 2# 试样。

2.6 分析与讨论

在模拟海洋大气的环境中,试样表面发生基体铁的溶解和氢的还原反应。由于 H^+ 被消耗, OH^- 相对含量增加,导致溶液 pH 升高。在试验过程中,通过调节将溶液 pH 维持在 8.2 ± 0.1 。随着反应的进行, Na^+ 、 Fe^{2+} 等阳离子向阴极区定向移动, Cl^- 、 OH^- 等阴离子则向阳极区移动,这个过程会伴随 $Fe(OH)_2$ 的生成。

由于 $Fe(OH)_2$ 并不稳定,它会分解成 FeO 或氧化为 $FeOOH$,同时,部分 $FeOOH$ 会逐渐脱去水分形成更加稳定的难溶物 Fe_2O_3 。此外, $Fe(OH)_2$ 也会被缓慢地氧化为 Fe_3O_4 。

与此同时,由于 Cl^- 具有很强的侵蚀性,所以它不仅起到导电介质的作用,而且会与 $Fe(OH)_2$ 发生反应破坏金属表面的保护膜, $Fe(OH)_2$ 的局部溶解致使致密的氧化膜出现细微的裂缝^[18],因此试样锈层会出现大量空洞,特别是长时间腐蚀后,空洞相互连接使锈层更易脱落,进而影响致密锈层对基体的保护作用。

在腐蚀前、中期,两种钢试样腐蚀质量损失相近,但传统热轧试样腐蚀质量损失略小于连轧试样的,这是由于在晶粒方面的差异所导致的。根据文献^[19]报道,晶粒尺寸对耐候钢的耐蚀性能在腐蚀初期产生影响,晶粒细小耐候钢的腐蚀速率比晶粒粗大耐候钢的腐蚀速率快,这与试验在前、中期的腐蚀数据相符。同时晶粒较细小的连铸连轧试样能较快的形成具有保护性作用的内锈层。

在腐蚀后期,由于连铸连轧试样更快地形成了保护性锈层,并且从电化学阻抗谱拟合结果来看,其内锈层对试样基体的保护性能更好,故在腐蚀后期连铸连轧试样的腐蚀质量损失小于传统热轧试样,

连铸连轧试样的耐候性能优于传统热轧试样的。

3 结 论

(1)采用连铸连轧工艺生产的 SPA-H 耐候钢在显微组织上要比传统热轧工艺生产的耐候钢更为均匀,且拥有较小的晶粒度。

(2)在模拟的海洋大气环境中,即有 Cl^- 存在的环境下,采用连铸连轧工艺生产的 SPA-H 耐候钢的耐蚀性能要优于传统热轧工艺生产的。

参考文献:

- [1] 董瑞峰,王雪莲. 集装箱用热轧钢带的研制[J]. 包钢科技, 2004,30(2):27-29.
- [2] 李湘凡,孙华,郜书忠. 高强度耐候钢 SPA-H 的试制[J]. 特殊钢,2006,27(1):53-54.
- [3] KEISER J T, BROWN C W, HEIDERSHACH R H. Characterization of the passive film on weathering steels[J]. Corrosion Science,1983,23(3):251-259.
- [4] YAMASHITA M, MIYUKI H, MATSUDA Y, *et al.* The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century[J]. Corrosion Science,1994,36(2):283-289.
- [5] 王义芳,侯金海,刘国庆. 采用 CSP 工艺开发集装箱用高耐候钢的生产实践[J]. 钢铁,2003,38(8):54-57.
- [6] MIZOGUCHI T, ISHIIA Y, OKADA T, *et al.* Magnetic property based characterization of rust on weathering steels[J]. Corrosion Science,2005,47(10):2477-2481.
- [7] YUE L J, WANG L M, PIAO X Y, *et al.* Weather resistance and its mechanism for 10PCuRE steel[J]. J Iron Steel Res, 2006,18(1):34-37.
- [8] 郝献超. 碳钢和耐候钢在西沙大气环境下的腐蚀行为及机制[D]. 北京:北京科技大学,2005.
- [9] 刘国超,董俊华,韩恩厚,等. Cu、Mn 的协同作用对低合金钢在模拟海洋海洋大气环境中腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,20(4):235-238.
- [10] 岳丽杰. Cu-P-RE 耐候钢中稀土行为作用及机理的研究[D]. 沈阳:东北大学,2006.
- [11] 张春玲,蔡大勇,廖波,等. 双相化处理对 09CuPCrNi 耐候钢腐蚀性能的影响[J]. 钢铁,2008,43(12):79-82.
- [12] ZHANG Chun-ling, CAI Da-yong, LIAO Bo, *et al.* A study on the dual-phase treatment of weathering steel 09CuPCrNi[J]. Materials Letters,2004,58(8):1524-1529.
- [13] 郭佳,杨善武,尚成嘉,等. 碳含量和组织类型对低合金钢耐蚀性的影响[J]. 钢铁,2008,43(9):58-62.
- [14] 郭佳,杨善武,尚成嘉,等. 大气腐蚀在低合金钢显微组织中的发生和发展[J]. 北京科技大学学报,2009,31(7):849-854.
- [15] 宋春晖,周学俊,李具中,等. 合金元素调整对耐候钢海洋大气环境下耐蚀性的影响[J]. 机械工程材料,2012,36(4):62-66.
- [16] 岳丽杰,陈为公,王龙妹. Cu-P-RE 耐候钢的耐腐蚀性能[J]. 北京科技大学学报,2009,31(5):568-572.
- [17] 王博,郑春玉,郑艳,等. 高铬耐候钢的电化学行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(4):363-364.
- [18] 郝献超,苏鹏,肖葵,等. 不同 NaCl 浓度对耐候钢腐蚀产物的影响[J]. 腐蚀与防护,2009,30(5):297-299.
- [19] 查春和,李龙,丁桦,等. 晶粒尺寸对超细晶耐候钢耐大气腐蚀性能的影响[J]. 首钢科技,2009(6):19-22.
- [26] 邹贵生,吴爱萍,任家烈. Al/Ti/Al 复合层原位生成金属间化合物连接陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(12):981-984.
- [27] 邹贵生,吴爱萍,任家烈,等. 用 Al-Ti 合金加压钎焊 Si_3N_4 陶瓷及接头高温性能[J]. 航空材料学报,1999,19(2):48-52.
- [28] 张德库,吴爱萍,邹贵生,等. 原位生成法半固态连接 Si_3N_4 复相陶瓷的接头组织[J]. 清华大学学报:自然科学版,2004,44(5):613-619.
- [29] 邹贵生,吴爱萍,任家烈,等. 用 Al-Zr 和 Al-V 合金加压钎焊 Si_3N_4 陶瓷[J]. 焊接技术,2000,29(2):1-3.
- [30] 杨宗辉,沈以赴,孟氢钡. 浸渗法合金化纯钨表层的研究[J]. 材料工程,2012(7):86-91.
- [31] 种法力,陈俊凌,李建刚. VPS-EBW 法制备 W/Cu 功能梯度材料及热负荷实验研究[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(9):1509-1512.
- [32] MONTANARI R, RICCARDI B, VOLTERRI R, *et al.* Characterisation of plasma spray W coatings on a CuCrZr alloy for nuclear fusion reactor applications[J]. Materials Letters,2002,52:100-105.
- [33] RICCARDI B, MONTANARI R, CASADEI M, *et al.* Optimisation and characterization of tungsten thick coatings on copper based alloy substrates[J]. Journal of Nuclear Materials,2006,352:29-35.
- [34] PINSTISUK G, SMID I, DÖRING J E, *et al.* Fabrication and characterization of vacuum plasma sprayed W/Cu-composites for extreme thermal conditions[J]. J Mater Sci,2007,42(1):30-39.
- [35] LI J Q, ZENG X R, TANG J N, *et al.* Fabrication and thermal properties of a YSZ-NiCr joint with an interlayer of YSZ-NiCr functionally graded material[J]. Journal of the European Ceramic Society,2003,23(11):1847-1853.
- [36] 刘红兵,陶杰,张平则,等. 功能梯度 Al_2O_3 涂层残余热应力分析[J]. 机械工程学报,2008,44(8):26-31.
- [37] 林严资,宋勇,郭智慧,等. CLAM 钢基体表面 Al_2O_3 功能梯度涂层残余应力模拟分析[J]. 核科学与工程,2008,28(4):65-69.
- [38] 李云凯,王勇,李树奎,等. PSZ / Mo 功能梯度材料[J]. 复合材料学报,2003,20(6):42-46.
- [39] 徐金富,张学彬,费有静,等. MoSi_2 /不锈钢连接梯度过渡层的残余应力[J]. 中国有色金属学报,2007(6):65-69.

(上接第 10 页)