

硫化物夹杂对16MnCu钢海水 局部腐蚀的影响*

刘正生 陈少文 李秀桂

张锦云 石彦荣

(武汉钢铁公司钢铁研究所腐蚀研究室)

碳钢及低合金钢在海水中由局部腐蚀引起的危害,较均匀腐蚀严重得多。因而研究海洋用钢产生局部腐蚀的原因及其防止方法已日益受到重视。

钢在海水中产生局部腐蚀的因素较为复杂,有钢质内部的因素,如合金成分、夹杂物,等等;也有环境条件的影响,如附着生物、泥沙及腐蚀产物等各种能使钢材表面透气不均匀的因素。

钢中硫化物夹杂最为常见,这是因为硫在

钢中固溶度很小,当钢液凝固时,其中硫多以金属硫化物的形式沉淀出来。硫化物夹杂对钢材的大气腐蚀、酸腐蚀及应力腐蚀破裂等,均有不利的作用,但对海水局部腐蚀的影响却看法不一^[2]。本试验采用实海挂片腐蚀、显微腐蚀及电化学腐蚀测量等方法,探讨了硫化物夹杂对16MnCu钢海水腐蚀尤其是局部腐蚀的影响。

一、试验钢样的制备

试验钢的化学成分见表1。其中1—6号钢

表1 试验钢的化学成分及硫化物夹杂检验结果

Tab.1 Chemical composition of tested steel and examination of the sulfide inclusion

钢种	编号	化 学 成 分 (%)						硫化物夹杂	
		C	Si	Mn	S	P	Cu	级别 ¹⁾	形 态
16MnCu	1	0.16	0.41	1.32	0.012	0.019	0.247	1.5	} 细条状
	2	0.17	0.41	1.38	0.034	0.022	0.255	3	
	3	0.17	0.40	1.35	0.051	0.021	0.255	大于4	
	4	0.16	0.39	1.31	0.065	0.020	0.255	大于4	
A ₃ Cu	5	0.17	0.23	0.85	0.070	0.019	0.28	大于4	
	6	0.17	0.22	0.85	0.111	0.021	0.28	大于4	
16Mn	7	0.18	0.42	0.30	0.018	0.020	0.064	2.5	比1*稍粗
	8	0.19	0.42	1.30	0.042	0.020	0.064	4	同 上
	9	0.16	0.40	1.31	0.070	0.020	0.064	大于4	同 上
A ₃	10	0.19	0.20	0.56	0.029	0.017	—	3.5	长条状
16MnCu	11	0.16	0.40	1.45	0.021	0.028	0.35	3	短条状

1) 按YB25-77钢中非金属夹杂物显微评定法评定。

* 本文为刘正生同志执笔。

用于实海挂片, 7—11号钢用于显微腐蚀及电化学腐蚀测量。除10及11号为平炉钢外, 其余均为中频感应炉冶炼, 并采用同炉钢水逐次加入硫化铁分别浇铸, 得到不同硫含量约20公斤重的钢锭, 经热锻后热轧至5mm厚钢带; 对于挂片用1—6号钢, 则进一步冷轧至2.5mm。所有冷轧钢样, 试验前均经光亮退火。

试验钢的组织均为珠光体加铁素体, 除含硫化物夹杂外, 还含有少量氧化物、硅酸盐等夹杂物。硫化物夹杂属II型硫化物, 沿轧制方向呈细条(宽约1 μ m)状断续分布, 其含量随钢中硫含量增加而增加(表1)。此外, 通过电子显微镜观察发现, 钢中还分布有更小颗粒的硫化物。经物相鉴别, 钢中硫化物夹杂多为 α -MnS, 少数为FeS, CuS等相(图1)。各种钢之间无明显差别。

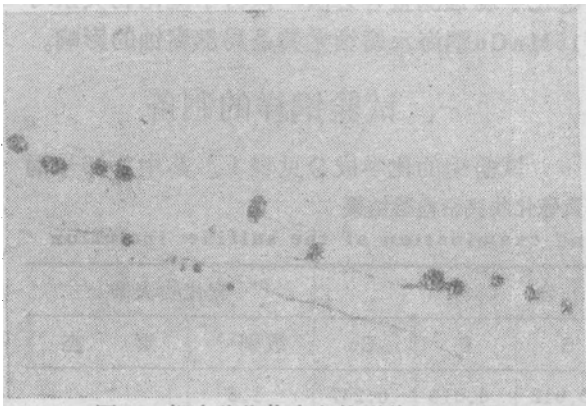


图1 钢中硫化物夹杂的形貌(400 \times)
Fig. 1 Morphology of sulfide inclusions in steel

二、试验方法及结果

1. 实海挂片试验

试验在中国船舶总公司725研究所青岛海洋用钢试验站进行, 分潮差及全浸二项。试验尺寸为200 \times 90 \times 2.5mm, 采用两孔穿杆固置, 相互绝缘。潮差试架固置于中潮部位, 全浸试架位于平均低潮位以下约二米处。试验一年的主要结果如下。

(1) 潮差腐蚀: 腐蚀后的试样表面布满

腐蚀产物和锈泡, 锈泡大小不一, 一般直径约2mm。此外, 表面还附有少量直径为1—2mm的藤壶。腐蚀样经除锈、称重, 按失重计算平均腐蚀率列于表2。结果表明, 各种钢之间的腐蚀率差别不大。除锈后试样表面呈孔蚀和点蚀。为便于比较, 在试样孔蚀较多的部位选取约15cm²面积测其孔深 \geq 0.40mm的蚀孔数及其孔深值。同时, 还测量整个表面上深孔的孔深值, 结果列于表3。结果表明: 对于16MnCu, 当硫含量增加时, 蚀孔及蚀点明显增多, 随硫含量进一步增加, 蚀孔数几乎不再增多, 但孔径略增粗, 且蚀点密布, 个别蚀孔加深; 对于A₃Cu, 其蚀孔较少, 且除个别孔外, 一般均较浅。

表2 潮差及全浸一年腐蚀率

Tab.2 Corrosion rates after tidal and immersion in sea water for 1 year

钢 种	编号	平均腐蚀率 (mm/a)	
		潮 差	全 浸
16MnCu	1	0.28	0.20
	2	0.29	0.22
	3	0.28	0.21
A ₃ Cu	4	0.28	0.22
	5	0.28	0.22
	6	0.30	0.26

对1—6号钢腐蚀样蚀孔处纵、横断面进行显微观察, 发现孔壁及孔底如遇硫化物夹杂, 则孔蚀沿硫化物夹杂延伸方向(图2a)和偏析部位(图2b)扩展。

(2) 全浸腐蚀: 腐蚀后的试样表面, 布满疏松、凸凹不一的腐蚀产物, 并附有少量藤壶、石灰虫等海生物。除锈后的试样表面一般呈“溃瘍”状, 有少量麻点。各试验钢的平均腐蚀速率(见表2)及局部腐蚀均无明显差异。

2. 显微腐蚀

(1) 试验方法: 参照Noren-Brander浸蚀法^[3], 取1, 3, 5, 6, 8, 10, 11号

表3 潮差局部腐蚀测量结果
Tab.3 Measurements of localized corrosion of tested steel after tidal immersion in sea water

钢 种	编 号	含 硫 量 (%)	在约15cm ² 的表面上		在整个表面上 深孔孔深范围 (mm)	备 注
			孔深范围 (mm)	蚀孔数		
16MnCu	1	0.012	0.40—0.60	6	0.50—0.75	孔径略增大， 点蚀明显增多
	2	0.034	0.40—0.80	11	0.60—0.85	
	3	0.051	0.40—0.70	12	0.66—0.82	
	4	0.065	0.40—0.85	12	0.65—1.01	
A ₃ Cu	5	0.070	0.40—0.85	5	0.55—1.09	
	6	0.111	0.40—0.59	4	0.75—0.79	

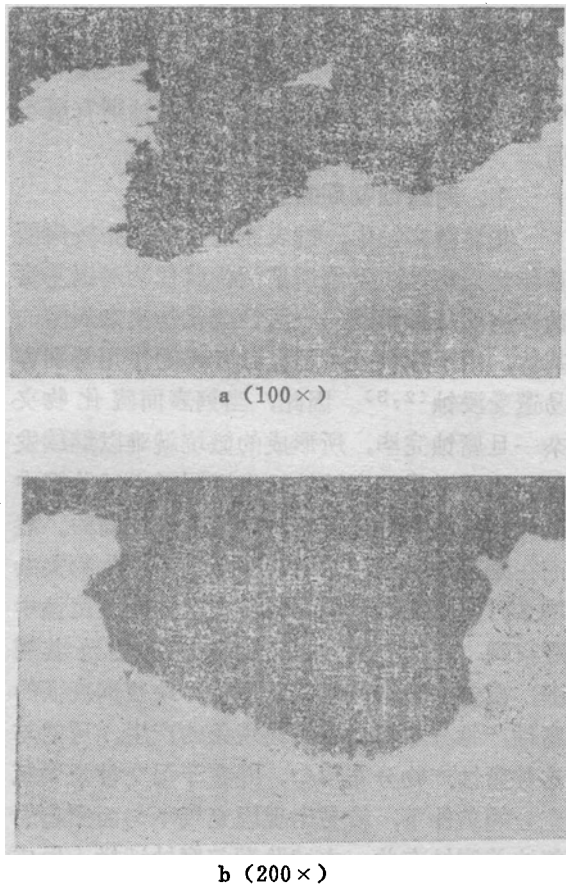


图2 蚀孔沿硫化物夹杂延伸方向(a)和偏析部位(b)扩展

Fig. 2 Pitting to propagate along the extension direction (a) and segregation (b) of sulfide inclusion

钢小块样用环氧树脂整个镶固后，磨去一面并抛光至显微镜下表面无划痕及硫化物夹杂清晰可见，然后在室温(30—31℃)、3%NaCl溶液中分别浸蚀1, 3, 5, 10, 15, 45分钟后取出，迅速抛干后在显微镜下观察腐蚀情况。

(2) 试验结果：当试样浸蚀1, 3, 5分钟时，未观察到腐蚀明显的部位；当浸蚀10, 15分钟时，硫化物夹杂出现腐蚀；当浸蚀45分钟时，则除硫化物夹杂外，晶界及珠光体也出现明显的腐蚀。

3. 闭塞阳极极化曲线及电位-时间曲线的测量

采用闭塞阳极装置^[1]在温度为25±2℃、介质为人造海水¹⁾等条件下，进行了阳极极化曲线的测量。测量中，电流密度由小到大；在每一电流密度下，隔一定时间记一次阳极电位，如电位不稳，则延长时间至稳定后再改变电流密度。

(1) 闭塞阳极极化曲线测量结果：极化电流一般每隔5分钟改变一次，所测1—6及11号钢的闭塞阳极极化曲线见图3。对于1—4及11号16MnCu钢，当极化电流密度较小时，其电位与电流密度的对数呈线性关系；当电流密度在460—560μA/cm²时，电位向负方向偏移，使极化曲线的斜率发生较大的变化。这

1) 为美国材料试验协会D₁₁₄₁₋₅₂人造海水配方，但省去了其中微量的硝酸盐。

一变化说明, 闭塞区内的腐蚀有了明显的加速, 即产生了所谓的自催化效应。以上几个钢号的极化曲线非常接近, 说明硫含量的变化及冶炼工艺的不同, 对腐蚀没有明显的影响。对于5及6号 A_3Cu 钢, 曲线斜率没有较大的变化, 而且两者重合, 因而也看不出含硫量不同的影响。

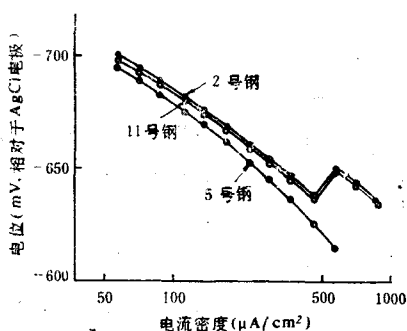


图3 16MnCu及 A_3Cu 钢的闭塞阳极极化曲线

Fig. 3 The occluded anode polarization curves of 16MnCu and A_3Cu steels

此外, 在极化电流密度一般每隔8分钟改变一次的条件, 下, 所测1—6号钢闭塞阳极极化曲线的结果表明, 1—4号钢出现自催化效应所需电流密度范围更小, 而5及6号钢在较大的电流密度范围内 ($560-700\mu A/cm^2$), 也出现了类似上述的自催化效应, 但硫含量变化的影响仍不明显。

(2) 闭塞阳极电位-时间曲线测量结果: 在电流密度为 $530\mu A/cm^2$ 条件下, 测量了1—6号钢闭塞阳极电位随时间变化的曲线(图4)。结果表明, 1—4号钢的阳极电位明显地向负方向变化的时间, 较5及6号钢约早20分钟, 但含硫量不同其影响却不明显, 这与从闭塞阳极极化曲线所得结果, 即16MnCu较 A_3Cu 钢容易出现自催化效应, 但含硫量不同对其自催化效应没有明显影响的规律是一致的。

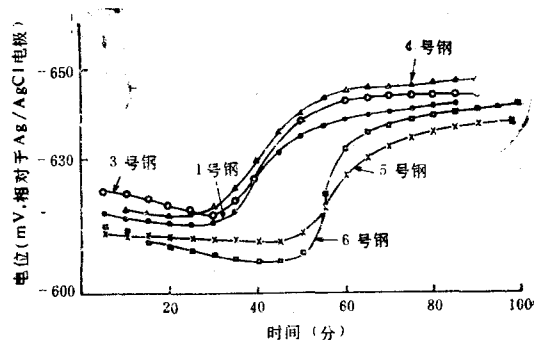


图4 16MnCu及 A_3Cu 钢的闭塞阳极电位-时间曲线

Fig. 4 The occluded anode potential-time curves of 16MnCu and A_3Cu steels

三、讨 论

硫化物夹杂对16MnCu钢海水全浸及潮差平均腐蚀率影响不大, 但对局部腐蚀则有所不同。

1. 对腐蚀初期的影响

在显微腐蚀中, 钢表面硫化物夹杂较周围基体优先腐蚀, 不象所谓活性硫化物对钢基腐蚀产生的那种影响——活性硫化物夹杂周围的基体, 由于弥散分布超显微MnS的作用特别容易遭受侵蚀^[2,3]。因此, 当钢表面硫化物夹杂一旦腐蚀完毕, 所形成的微坑就难以继续发展。从全浸局部腐蚀较轻也说明了本试验钢中硫化物夹杂本身形成孔蚀的能力是较弱的。然而在潮差腐蚀中, 却出现了当钢中硫化物夹杂增多时, 蚀孔明显增多的现象。从显微腐蚀中观察到, 在优先腐蚀的硫化物夹杂处及其周围, 覆盖的腐蚀产物不断增加, 致使钢表面的腐蚀产物分布不匀。上述现象的产生, 可能与这种腐蚀产物分布不匀, 并在干湿交替及供氧充分的条件下, 较易出现因充气不匀而引起的氧浓差腐蚀有关。本试验潮差腐蚀试样上生成的锈泡并在其锈泡下形成的孔蚀或点蚀, 应是氧浓差腐蚀的结果。但是, 这些孔蚀或点蚀, 并非都因硫化物夹杂而引起, 因为其它引起钢表面充气不匀的因素也能导致这类局部腐蚀的发生。

2. 对局部腐蚀发展的影响

根据海水局部腐蚀自催化效应的原理, 氧浓差腐蚀一旦形成, 便会产生局部腐蚀的自催化效应, 即产生一些恶化孔内腐蚀条件的因素。

本试验测出产生自催化效应的电流密度, 若换算成局部腐蚀速度, 则比挂片的局部腐蚀速度要大得多。这与闭塞阳极的闭塞程度有关, 但闭塞程度的差异不会影响到钢局部腐蚀自催化效应行为的基本特征。因此, 所测结果可以相对比较不同因素对局部腐蚀影响的大小。

关于硫化物夹杂的影响, 有人^[2,3]认为: 孔蚀中由硫化物夹杂溶解生成的 S^{2-} 及 HS^- 离子, 能加速腐蚀。然而, 本电化学测量结果并非如此。对此, 我们曾怀疑是否因钢中含铜所致。因据说, 钢中铜进入溶液后能与 S^{2-} 及 HS^{2-} 离子生成极难溶的 Cu_2S 沉淀物, 从而消除硫化物夹杂在局部腐蚀中的不利作用。为了排除铜可能存在的影响, 另采用相应不含铜的16Mn钢, 在相同条件下进行了闭塞阳极极化曲线的测量。所得不同硫含量16Mn钢的极化曲线(图5)基本相近。与图3相比, 除了在出现自催

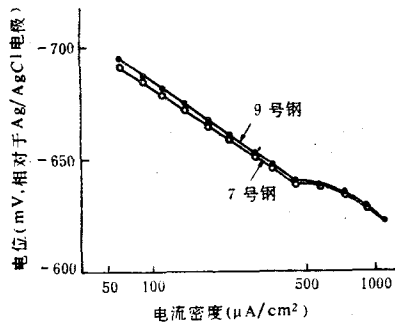


图5 16Mn钢的闭塞阳极极化曲线
Fig5 The occluded anode polarization curves of 16Mn steels

化效应的曲线段较平坦外, 其它部分均相近。这除进一步说明硫化物夹杂对局部腐蚀没有明显的影响外, 还表明钢中铜有不利的作用。

此外, 图3还表明: 16MnCu钢较 A_3Cu 钢易出现自催化效应, 鉴于硫的影响不明显, 而这两类钢中, 除锰含量不同外, 其它成分较相近, 故可以认为, 锰含量较高对自催化效应有不利的作用。本试验潮差腐蚀中, 16MnCu钢的局部腐蚀比 A_3Cu 钢重的结果, 便可由此得到解释。

四、结 语

在海水中, 16MnCu钢中硫化物夹杂(主要物相为 $\alpha-MnS$)较周围基体优先腐蚀, 在全浸条件下对局部腐蚀的影响不大; 但在潮差条件下对局部腐蚀却有不利的作用, 即有利于孔蚀的形成, 且在孔蚀发展过程中虽不象钢中合金元素(如锰、铜)那样能产生明显的自催化效应, 但因本身优先腐蚀使孔蚀沿其延伸方向或偏析部位扩展。

主要参考文献

- [1] 中国科学院吉林应用化学研究所金属腐蚀组, 1976. 一种相对评比低合金钢在海水中的局部腐蚀性能的快速试验方法——“闭塞”阳极模拟电池。金属腐蚀与防护 1:9—17。
- [2] Wranglen, G., 1969. Review article on the influence of sulphide inclusion on the corrodibiliting of Fe and steel. *Corrosion Science* 9(8):585—602.
- [3] Wranglen, G., 1974. Active sulfides and pitting corrosion of carbon steels. Localized corrosion. NACE, 462—474.

**EFFECT OF SULFIDE INCLUSIONS ON LOCALIZED
CORROSION ATTACK OF 16MnCu STEEL IN SEAWATER**

Liu Zhengsheng, Chen Shaowen,
Li Xiugui, Zhang Jinyun and Shi Yanrong
(*Iron & Steel Research Institute, WISCO., Wuhan*)

Abstract

The paper deals with the localized corrosion attack of 16MnCu steel with various sulfur contents by means of immersion in the sea water, the micro-corrosion and the electrochemical measurements. The results show that sulfides in the steel, mainly α -MnS, are preferentially attacked to the surrounding matrix, yet this preferential attack is not enough to initiate pitting. However, under tidal immersion condition, the attack becomes beneficial to pitting, and moreover enables pitting to propagate along the extension direction and segregates of the sulfide inclusions.