

稀土对 A572 Gr.65 钢电化学腐蚀行为的影响

戴玥, 张金玲, 于彦冲, 孙文君, 丁聪, 王社斌

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: **目的** 提高 A572 Gr.65 钢的耐蚀性能。**方法** 通过向 A572 Gr.65 钢中添加 La 和 Ce 的混合稀土, 得到不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢。以 3.5%NaCl 溶液为腐蚀介质, 借助电化学工作站、XRD 和 SEM 等手段分析表征了不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢的电化学腐蚀行为。**结果** 稀土能使 A572 Gr.65 钢腐蚀电位正移, 腐蚀电流减小。当稀土质量分数为 0.0047% 时, 腐蚀电位最正, 为 -0.50 V, 腐蚀电流密度最小, 为 $2.77 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 极化曲线的阳极部分存在明显的活化-钝化过渡区, 有明显的钝化过程。不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢的阻抗谱均由单一的容抗弧组成, 容抗弧半径代表着对电荷传输的阻碍能力, 稀土质量分数为 0.0047% 时, 容抗弧半径最大, 对电荷传输的阻碍能力最大。稀土可以使钢中的夹杂物变性, 使夹杂物由 CaS 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 变为稀土的氧硫化物, 夹杂物尺寸由 $5 \mu\text{m}$ 变为 $2 \mu\text{m}$, 减小腐蚀发生的活性区。此外, 稀土离子可以提高阴极极化率, 使腐蚀产物中不稳定的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 含量减少, 增强锈层的稳定性、致密性和附着能力, 增大电荷转移的阻力, 有效阻碍侵蚀性 Cl^- 的侵入。**结论** 稀土的添加能有效提高 A572 Gr.65 钢的耐蚀性, 稀土质量分数为 0.0047% 时, 试验钢的耐蚀性最好。腐蚀过程中, 由点蚀逐渐转变为均匀腐蚀, 活性点的形成和阳极溶解速度为整个腐蚀过程中的限制性环节。

关键词: A572 Gr.65 钢; 稀土; 极化曲线; 阻抗谱; 腐蚀; 限制性环节

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0217-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.025

Influence of Rare Earth on Electrochemical Corrosion Behavior of A572 Gr.65 Steel

DAI Yue, ZHANG Jin-ling, YU Yan-chong, SUN Wen-jun, DING Cong, WANG She-bin

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of A572 Gr.65 steel. A572 Gr.65 steel with different RE contents was obtained by adding mixture rare earths with La and Ce. The electrochemical corrosion behavior of A572 Gr.65 steel with different rare earth contents was analyzed by electrochemical workstation, XRD and SEM with 3.5%NaCl solution

收稿日期: 2020-01-18; 修订日期: 2020-03-15

Received: 2020-01-18; Revised: 2020-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51371122); 山西省自然科学基金 (No.201801D221138)

Fund: National Natural Science Foundation of China (No.51371122) and Natural Science Foundation of Shanxi Province (No.201801D221138)

作者简介: 戴玥 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为稀土钢耐腐蚀性。

Biography: DAI Yue (1994—), Female, Master, Research focus: corrosion resistance of steel with RE.

通讯作者: 张金玲 (1982—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属的耐腐蚀性。邮箱: zhjlty@163.com

Corresponding author: ZHANG Jin-ling (1982—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion resistance of metal. E-mail: zhjlty@163.com

引文格式: 戴玥, 张金玲, 于彦冲, 等. 稀土对 A572 Gr.65 钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 217-223.

DAI Yue, ZHANG Jin-ling, YU Yan-chong, et al. Influence of rare earth on electrochemical corrosion behavior of A572 Gr.65 steel [J]. Surface technology, 2020, 49(8): 217-223.

corrosion medium. The rare earth made the corrosion potential shift positively and decreased the corrosion current. When the rare earth content was 0.0047%, the corrosion potential was the most positive of -0.50 V and the corrosion current was the minimum of 2.77×10^{-6} A/cm². The anode part of the polarization curve had obvious transition zone of activation-passivation and passivation process. The impedance spectroscopies of A572 Gr.65 steel with different RE contents were composed of single capacitive reactance arc. The radius of the capacitive reactance arc represented the ability to hinder the transfer of charge. When the rare earth content was 0.0047%, the radius of the capacitive reactance arc was the largest and had maximum ability to hinder the transfer of charge. The rare earth could change the property of the inclusions in the steel. RE transformed inclusions from CaS and Al₂O₃-CaO to RE₂O₃-S and the size of inclusions changed from 5 μ m to 2 μ m, so the active area of corrosion decreased. The rare earth ions improved the polarization rate of cathode and made the content of unstable γ -FeOOH decrease, so the stability, density and adhesive ability of the rust layer increased. The charge transfer resistance was raised, thus effectively preventing the invasion of the corrosive Cl⁻. The rare earth can effectively improve the corrosion resistance of A572 Gr.65 steel. When the rare earth content is 0.0047%, the experiment steel has the best corrosion resistance. In the process of corrosion, corrosion changes from pitting corrosion to uniform corrosion, so the formation of active point and the rate of anodic dissolution are the restrictive links.

KEY WORDS: A572 Gr.65 steel; RE; polarization curve; impedance spectroscopy; corrosion; restrictive link

A572 Gr.65 钢是一种高强度低合金结构钢,是在碳钢基础上加入铌、钒等微合金元素,达到细化晶粒和降低有害杂质的效果,从而提高钢材的低温冲击韧性和强度等机械性能^[1-2]。A572 广泛应用于输电线路钢管塔及变电站、建筑及桥梁的钢架结构等。沿海环境中,Cl⁻具有很强的侵蚀性和渗透性,能加速钢材的腐蚀^[3-7],所以提高 A572 的耐蚀性对于延长桥梁和建筑物的使用寿命,扩大 A572 的适用范围,有着重要意义。Hizb Ullah Sajid 等^[8]通过研究三种常用的美标结构钢 (ASTM A572、ASTM A992、ASTM A36) 的应力三轴性对屈服强度和极限抗拉强度的影响,建立了应力三轴性、屈服强度和极限抗拉强度之间的定量关系,发现在应力三轴性相同时,ASTM A572 的屈服强度能提高 57%。V. K. Kodur 等^[9]在火灾温度下 (400~800 °C)对 ASTM A572 做了一系列蠕变实验,发现在 500 °C 时,A572 没有发生明显的蠕变变形,500 °C 以上时,蠕变变形明显。但是现在关于 A572 的研究主要集中在力学性能,对腐蚀行为及耐蚀性方面的研究较少。Masao 等^[10]发现,Cl⁻能加速钢的腐蚀,因此提高 A572 Gr.65 钢在含 Cl⁻环境中的耐蚀性,延长使用寿命,成为新的研究热点。

研究表明^[11-13],在钢中添加稀土能使夹杂物变性,降低杂质元素在晶界处的聚集,使钢的自腐蚀电位正移,电流密度减小,从而提高钢的耐蚀性。为了达到提高 A572 Gr.65 钢的耐蚀性,延长其使用寿命,扩大适用范围的目的,本实验以不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢为研究对象,以 3.5%NaCl 溶液为腐蚀介质,模拟 A572 Gr.65 钢在海水中的腐蚀行为,探讨稀土对其耐蚀性的影响,为 A572 结构钢的性能优化提供参考。

1 实验方法

试验用钢为不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢。表 1 为试验钢的化学成分,其中稀土为 La 和 Ce 的混合。

表 1 试验钢成分
Tab.1 Chemical composition of experiment steel wt%

Number	C	Si	Mn	P	S	Nb	RE
1 [#]	0.07	0.03	1.44	0.012	0.003	0.030	—
2 [#]	0.06	0.02	1.52	0.015	0.001	0.025	0.0044
3 [#]	0.08	0.02	1.52	0.013	0.002	0.023	0.0047
4 [#]	0.06	0.03	1.48	0.010	0.001	0.024	0.0057

将钢板切成 10 mm×10 mm×10 mm 的试样,将实验面用 80[#]~2000[#]的水磨砂纸依次打磨,并进行抛光处理,直到表面没有划痕。用无水乙醇对表面进行清洗,在热气流中干燥。用游标卡尺测量试验钢的工作面积,并将铜线固定在试样上,对试验钢进行冷镶处理。

采用 CS310 电化学工作站进行三电极体系电化学实验,测得试验钢在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线和阻抗谱,其中工作电极 (WE) 为不同稀土含量的试验钢,辅助电极 (CE) 为铂电极,参比电极 (RE) 为饱和甘汞电极。用 XRD 和 SEM 对腐蚀产物表层物相和形貌进行分析、表征,研究稀土对 A572 Gr.65 钢腐蚀行为的影响。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

图 1 是不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢在 3.5%NaCl

溶液中的极化曲线,对极化曲线进行拟合后的腐蚀电位和腐蚀电流密度如表 2 所示。从图 1 和表 2 中可以看出,相对于未添加稀土的 A572 Gr.65 钢,加入稀土的试验钢的腐蚀电位正移,且腐蚀电流减小,说明稀土可以提高钢的耐蚀性,降低腐蚀速率。随着稀土

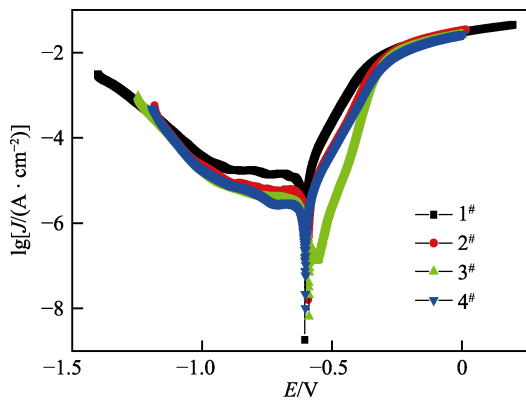


图 1 不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.1 Polarization curves of A572 Gr.65 steel with different RE contents in 3.5%NaCl solution

表 2 不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢极化曲线的拟合结果
Tab.2 Fitting results of polarization curves of A572 Gr.65 steel with different RE contents

Number	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1 [#]	-0.62733	8.2716
2 [#]	-0.59237	4.3779
3 [#]	-0.50298	2.7771
4 [#]	-0.60281	3.9912

含量的增加,试验钢的腐蚀电位先正移再负移,电流密度先减小再增大。当稀土质量分数为 0.0047%时,腐蚀电位最正,为-0.502 98 V,腐蚀电流密度最小,为 $2.7771 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,此时,耐蚀性最佳。腐蚀产生时,在钢的自腐蚀电位处会发生点蚀。由于钢中夹杂物与基体之间腐蚀电位存在差异,两者构成腐蚀电池,所以点蚀一般优先在夹杂物处发生。

图 2 为不同稀土含量下钢中夹杂物的 SEM 形貌和 EDS 分析。从图中可以看出,未加入稀土时,钢中夹杂物主要是 CaS 和形状不规则的复合夹杂物 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$,其中复合夹杂物 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 尺寸较大,大概为 $5 \mu\text{m}$ 。加入稀土后,夹杂物主要为稀土的氧硫化物,并且尺寸相较于未加稀土时有明显的减小,为 $2 \mu\text{m}$ 。

由于 CaS、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 与基体之间存在电位差,二者在腐蚀溶液中构成微电偶电池,同时 Cl^- 的渗透性较强,且能吸附在金属表面,形成强电场,加快阳极反应,使夹杂物从基体上脱落,从而形成腐蚀初期的点蚀形貌^[14]。随后点蚀发展成为点蚀坑,深度和面积增加,由点蚀逐步转换成均匀腐蚀。加入稀土后,钢中夹杂物改性为稀土的氧硫化物,形状从不规则状变为球状,尺寸减小,与基体间的接触面积减小,即发生腐蚀的活性区变小,从而使点蚀区面积减小,抑制腐蚀的发生。同时由于稀土夹杂物的导电性较差,且点蚀电位高于基体,则点蚀难以发生^[15]。继续增加稀土的含量,则稀土夹杂物分散分布于晶界处,晶界上的平衡遭到破坏,从而使钢的自腐蚀电位负移,使其耐蚀性变差^[16]。这与图 1 中极化曲线的变化趋势一致。

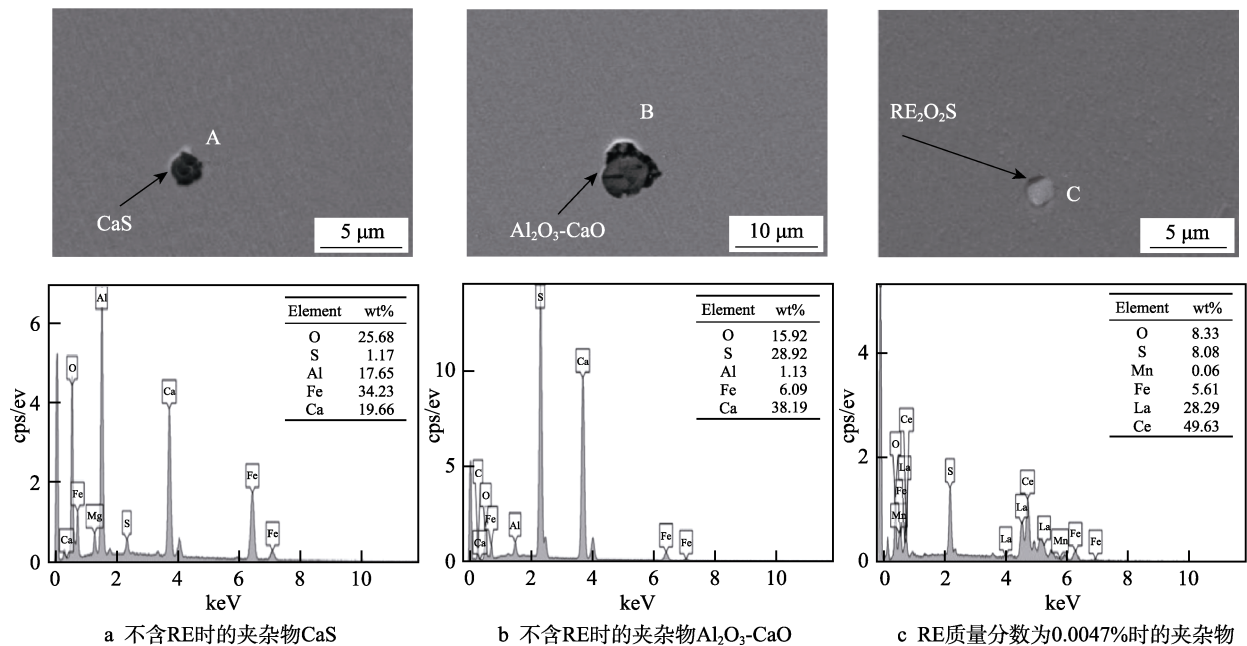


图 2 不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢夹杂物形貌及 EDS 分析
Fig.2 SEM images and EDS analysis of inclusions in A572 Gr.65 steel with different RE contents: a) inclusion CaS without RE, b) inclusion $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ without RE, c) the inclusion when the RE content is 0.0047%

2.2 Nyquist 图

图 3 是不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗谱,图 4 是拟合 EIS 数据后的等效电路图。从图中可以看出,不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢的 Nyquist 图基本特征一致,说明试验钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀机理相同。4 组试验钢的阻抗谱均由单一的容抗弧组成,容抗弧半径代表对电荷传输的阻碍能力,容抗弧半径越大,对电荷传输的阻碍能力越大,相对应的钢的耐蚀性越强^[17]。加入稀土后的 A572 Gr.65 钢的阻抗弧半径比未加稀土的要大。随着稀土含量的增加,容抗弧的半径先增大后减小,当稀土质量分数为 0.0047%时,阻抗弧半径最大,其耐蚀性最好,腐蚀速率最低,这与极化曲线的分析结果一致。

图 4 等效电路图中, R_s 为腐蚀溶液电阻, CPE 为常相位角元件, R_p 为极化电阻,各参数的拟合结果如表 3 所示。由于腐蚀溶液为同一介质,所以溶液电阻变化很小,而极化电阻 R_p 随着稀土含量的增加而先增大后减小,当稀土质量分数为 0.0047%时,极化

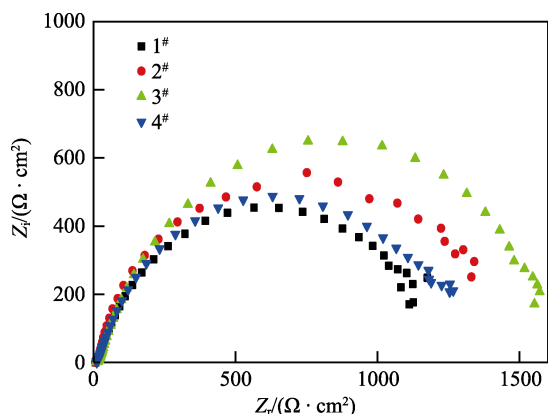


图 3 不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 曲线

Fig.3 Nyquist plots of A572 Gr.65 steel with different RE contents in 3.5%NaCl solution



图 4 拟合 EIS 数据后的等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit models of fitting EIS data

表 3 图 4 中各参数的拟合结果
Tab.3 Fitting results of parameters in Fig.4

Number	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1#	18.63	5.8107×10^{-4}	0.819 49	1150
2#	18.06	6.2870×10^{-4}	0.901 19	1298
3#	19.14	4.4779×10^{-4}	0.830 83	1692
4#	16.25	4.8899×10^{-4}	0.812 85	1302

电阻 R_p 达到最大值,为 $1692 \Omega \cdot \text{cm}^2$,与未添加稀土的 A572 Gr.65 钢相比,极化电阻 R_p 增加了 47.1%。这说明稀土能增加锈层的致密性,增强锈层与基体之间的附着力,从而阻碍了腐蚀性 Cl^- 的渗入,减少了 Cl^- 与钢基体的接触,达到降低腐蚀速率的目的。

2.3 腐蚀形貌

A572 Gr.65 钢试样在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀产物的 XRD 图谱如图 5 所示,从图中可以看出,锈层主要由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 组成。加入稀土后,具有电化学活性的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 含量减少,反应活性降低,钢的耐蚀性增强。活性较低的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 覆盖在试验钢表面,形成稳定、致密的锈层,可以阻碍电荷的转移,从而提高了钢的耐蚀性。

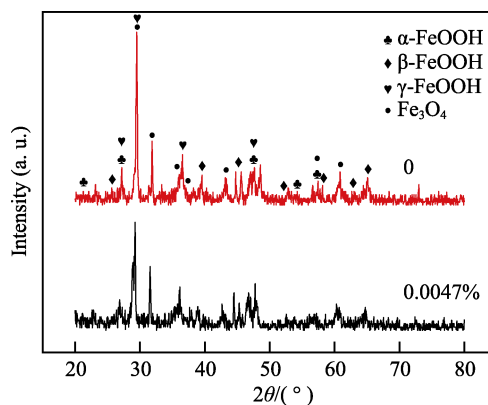


图 5 A572 Gr.65 钢腐蚀产物的 XRD
Fig.5 XRD of corrosion product of A572 Gr.65 steel

图 6 为不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢经电化学腐蚀后的表面腐蚀形貌。从图中可以看出,随着稀土含量的增加,试验钢表面的腐蚀产物先减少再增多,说明试验钢的腐蚀破坏程度先减轻后加重。图 6a 是不含稀土时的表面腐蚀形貌,从图中可以看出,腐蚀产物在试验钢表面大量堆积,并存在明显高低不平的现象,腐蚀产物将点蚀坑覆盖,腐蚀由点蚀阶段过渡到均匀腐蚀阶段^[18]。通过腐蚀产物的形貌可以看出,此时腐蚀产物为褶皱状的 $\gamma\text{-FeOOH}$ ^[19]。从图 6b 中可以看出,腐蚀产物膜的致密性较差,存在明显的空隙,这为 Cl^- 的侵入提供了通道,腐蚀速率加快。图 6c 和 6d 是稀土质量分数为 0.0044%时的腐蚀形貌图,此时,试验钢表面存在明显的点蚀现象,点蚀坑不断长大,腐蚀处于点蚀向均匀腐蚀的过渡阶段。腐蚀产物在表面堆积,形成腐蚀产物膜,腐蚀产物为 $\gamma\text{-FeOOH}$,但与图 6b 相比,加入稀土后的腐蚀产物膜更加致密,对试验钢的保护作用更明显。从图 6e 和 6f 可以发现,当稀土质量分数为 0.0047%时,表面破坏最轻,仅存在少量点蚀坑,且覆盖少量腐蚀产物,腐蚀产物呈颗粒状,为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。图 6g 和 6h 是稀土质量分数为

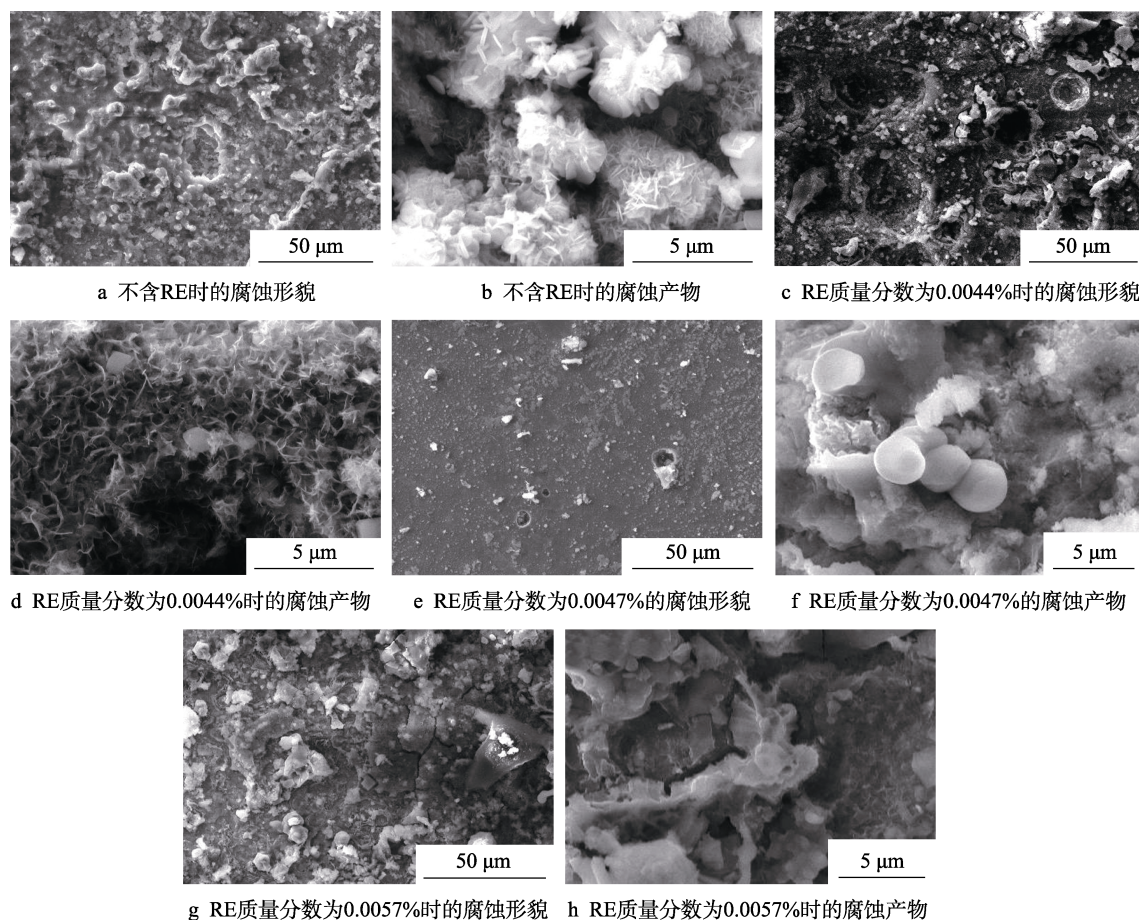


图 6 不同稀土含量的 A572 Gr.65 钢极化腐蚀形貌和腐蚀产物

Fig.6 Polarization corrosion morphology and product of A572 Gr.65 steel with different RE contents: corrosion morphology (a) and product (b) without RE, corrosion morphology (c, e, g) and product (d, f, h) with 0.0044%, 0.0047%, 0.0057% RE

0.0057%时的腐蚀形貌图,与其他稀土含量的腐蚀形貌相比,腐蚀产物的颗粒变大,腐蚀产物膜存在明显的裂纹。这使 Cl^- 向基体扩散的阻力减小,降低了试验钢的耐蚀性。

研究表明^[20-21], $\alpha\text{-FeOOH}$ 比较稳定、活性低且致密,能有效阻碍电荷的传递,为绝缘体,电化学反应难以发生,对试验钢的保护效果好。 $\beta\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 稳定性较差,具有一定的电化学活性,能在一定条件下转化成 $\alpha\text{-FeOOH}$ ^[22],促进腐蚀的发生,因此 $\gamma\text{-FeOOH}$ 对基体不能起到良好的保护作用。稀土的加入,有效提高了腐蚀产物的稳定性和腐蚀产物膜的致密性,使腐蚀产物膜不存在明显的裂纹和空隙,阻碍侵蚀性 Cl^- 向基体与腐蚀产物的界面渗入,提高了试验钢的耐蚀性,这与图 6 观察到的腐蚀形貌现象一致。

活性较低的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 覆盖在试验钢表面,形成稳定且致密的锈层,阻碍了电荷的转移,即发生钝化现象。钝化膜的形成使钢在 3.5%NaCl 溶液中的阳极溶解过程受到抑制,溶解速度变小。从图 1 可以看出,当稀土质量分数为 0.0047%时,极化曲线的阳极部分存在明显的活化-钝化过渡区,此时钢开始钝化,电流密度减小。在这一过程中,阳极溶解产

物由二价的亚铁离子过渡到三价的铁离子^[17]。钢在 3.5%NaCl 溶液中形成的钝化膜为成相膜,即 Fe 在阳极溶解过程中,在表面形成覆盖性良好的产物膜,阳极溶解反应的阻力增加。由于活性离子 Cl^- 半径小,渗透性强,容易透过腐蚀产物膜中原有的小孔或其他缺陷,使钝化膜发生破坏,形成过钝化,这也是极化曲线中没有明显的钝化区间的原因。在过钝化处, Cl^- 与钝化膜发生反应,生成可溶化合物并且钝化膜不会完全溶解,同时钢由点蚀转变为均匀腐蚀,腐蚀产生的腐蚀产物膜会重新覆盖在钢表面。

2.4 腐蚀动力学过程

钢在海水环境中的腐蚀过程受到氧的阴极去极化影响^[23]。在与腐蚀溶液接触前,钢在空气中氧化,形成一层较薄的氧化膜,氧化膜在一定程度上能阻碍侵蚀性离子与基体的接触,减轻钢的腐蚀。但 Cl^- 有较强的吸附性, Cl^- 吸附在氧化膜表面,改变了钢铁表面氧化膜的结构,使氧化膜的离子电阻降低,并沿着氧化膜的缺陷处不断向氧化膜内部扩散,为氧的扩散提供了通道。氧化膜与钢之间组成宏观腐蚀电池,造成明显的局部腐蚀。随着腐蚀的发生,氧化膜被破坏,使得金属的阳极溶解反应更容易发生。随着氧化

膜的溶解,氧化膜变得不均匀,阳极电流密度提高。氧化膜越薄弱的区域,阳极电流密度越高,点蚀越容易发生,腐蚀越严重。由于钢中有夹杂物的存在,夹杂物处的氧化膜比较薄弱,点蚀优先在夹杂物处发生。点蚀发生的动力学过程如下^[17]:

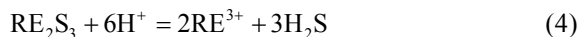
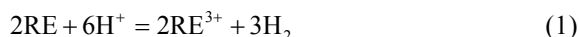
(a) 侵蚀性离子 Cl^- 优先吸附在金属表面,这种吸附不是均匀地在整个金属表面发生,而是在金属表面的缺陷处优先发生;

(b) 金属表面吸附的侵蚀性离子 Cl^- 改变了钢表面的性质与成分,使 Cl^- 吸附处的离子导电性增强,阳极的溶解速度远大于未吸附 Cl^- 处的位置,从而形成腐蚀的活性点;

(c) 活性点形成后,点蚀发生。点蚀一旦形成,则点蚀孔底部的金属表面低于孔外部的金属表面,孔内的夹杂物与腐蚀溶液发生反应,导致孔内的腐蚀环境发生变化。

从动力学角度看,步骤(b)腐蚀活性点的形成和阳极的溶解速度为腐蚀过程的限制性环节。

在钢中添加稀土后,稀土以稀土氧化物、稀土硫化物、RE-Fe 金属间化合物和稀土单质的形式存在于钢中,且能与腐蚀介质发生反应^[24],反应方程式如下:



虽然稀土与腐蚀溶液反应的过程中会产生 H^+ ,使点蚀孔内 H^+ 浓度增大,但是同样会产生稀土离子。研究表明^[25-26], Ce^{3+} 等稀土离子对碳钢能起到缓蚀剂的作用, Ce^{3+} 与 La^{3+} 可以看成是一种阴极沉淀型缓蚀剂,当 NaCl 溶液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 0.001 mol/L 时,对钢的缓蚀效果可分别达到 91% 和 82%。在 NaCl 溶液中,阴极反应为氧的还原反应,反应过程如下:



同时,稀土能阻碍氧的还原反应的发生,对氧有很强的吸附力,在金属表面能形成有效的阻碍层,减少氧的还原活性点^[27]。氧的还原反应产生 OH^- ,使得阴极部分的碱度增加,稀土离子与 OH^- 结合形成不溶于溶液中的氢氧化物,并沉淀在阴极区域,使得离子通过腐蚀膜的阻力增大,阴极极化率提高,阻碍了阴极反应的发生,腐蚀电位正移,腐蚀电流密度减小,钢的耐蚀性提高。

3 结论

1) 随着稀土含量的增加, A572 Gr.65 钢的腐蚀

电位先正移再负移,电流密度先减小再增大,当稀土质量分数为 0.0047% 时,钢的耐蚀性达到最好。在极化曲线的阳极部分存在明显的活化-钝化过渡区,并且形成的腐蚀产物膜能阻碍 Cl^- 的渗入,提高 A572 Gr.65 钢的耐蚀性,减小腐蚀速率。

2) A572 Gr.65 钢腐蚀产物的主要成分为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 ,加入稀土后,腐蚀产物中具有电化学活性的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 含量减少,锈层的稳定性和致密性更好,阻碍电荷转移,同时钢中夹杂物发生变性,尺寸变小,从而减少了活性区的面积,抑制了腐蚀的发生。

3) A572 Gr.65 钢在腐蚀初期以点蚀为主,其活性点的形成和阳极溶解速度为腐蚀过程中的限制性环节。稀土可以提高阴极极化率,使侵蚀性离子通过腐蚀膜的阻力增大,提高试验钢的耐蚀性。

参考文献:

- [1] HONG S G, JUN H J, KANG K B, et al. Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed HSLA steels during reheating[J]. Scripta materialia, 2003, 48(8): 1201-1206.
- [2] NAJAFI H, RASSIZADEHGHANI J, HALVAEE A. Mechanical properties of as cast microalloyed steels containing V, Nb and Ti[J]. Materials science and technology, 2007, 23(6): 699-705.
- [3] KAMIMURA T, KASHIMA K, SUGAE K, et al. The role of chloride ion on the atmospheric corrosion of steel and corrosion resistance of Sn-bearing steel[J]. Corrosion science, 2012, 62: 34-41.
- [4] 李焱, 马彬, 赵九蓬, 等. 盐雾条件下 NiCrAl 涂层的耐蚀性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(12): 2181-2184.
LI Yao, MA Bin, ZHAO Jiu-peng, et al. Corrosion resistance of NiCrAl coatings in the salt spray tests[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(12): 2181-2184.
- [5] 周克崧, 邓春明, 刘敏, 等. 300M 钢基体上高速火焰喷涂 WC-17Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的疲劳和抗盐雾腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(4): 671-676.
ZHOU Ke-song, DENG Chun-ming, LIU Min, et al. Characterizations of fatigue and salt spray corrosion resistance of HVAF sprayed WC-17Co and WC-10Co4Cr coatings on the substrate of 300M steel[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(4): 671-676.
- [6] HAO Zhen, DAI Heng-biao, LI Guang-zhou, et al. Study on inhibitors for the pitting corrosion of 304 stainless steel in sodium chloride medium[J]. Surface technology, 2015, 31(6): 50-53.
- [7] WU Wei, HAO Wen-kui, LI Xiao-gang, et al. Effect of high Cl^- environment on stress corrosion cracking behavior of M152 and 17-4PH high-strength steels[J].

- Journal of materials engineering, 2018, 46(2): 105-114.
- [8] SAJID H U, KIRAN R. Influence of high stress triaxiality on mechanical strength of ASTM A36, ASTM A572 and ASTM A992 steels[J]. Construction and building materials, 2018, 176: 129-134.
- [9] KODUR V K, AZIZ E M. Effect of temperature on creep in ASTM A572 high-strength low-alloy steels[J]. Materials and structures, 2015, 48(6): 1669-1677.
- [10] MASAO K, HIROSHI K, NORIAKI O, et al. Control of $\text{Fe}(\text{OOH})_6$ nano-network structures of rust for high atmospheric-corrosion resistance[J]. Corrosion science, 2005, 47: 2499-2509.
- [11] 王龙妹, 杜挺, 卢先利, 等. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土, 2001, 22(4): 37-40.
WANG Long-mei, DU Ting, LU Xian-li, et al. Study of behaviors and application of micro-rare earth elements in steel[J]. Chinese rare earths, 2001, 22(4): 37-40.
- [12] 王龙妹. 稀土元素在新一代高强韧钢中的作用和应用前景[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(1): 48-54.
WANG Long-mei. Application prospects and behavior of RE in new generation high strength steels with superior toughness[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(1): 48-54.
- [13] 瞿伟, 任慧平, 金自力, 等. 稀土钬对低合金高强钢微观组织及冲击韧性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(7): 141-146.
QU Wei, REN Hui-ping, JIN Zi-li, et al. Effect of lanthanum on the microstructure and impact toughness of HSLA steel[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(7): 141-146.
- [14] 鲜宁, 刘道新, 谭宏斌. 铁轨钢与不锈钢在模拟雨水环境中的电偶腐蚀行为[J]. 材料保护, 2007, 40(12): 63-66.
XIAN Ning, LIU Dao-xin, TAN Hong-bin. Research on galvanic corrosion behavior of the U71Mn rail steel and stainless steel in the simulated rain environment[J]. Materials protection, 2007, 40(12): 63-66.
- [15] BAKER M A, CASTLE J E. The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions[J]. Corrosion science, 1993, 34(4): 667-682.
- [16] YUE Li-jie, WANG Long-mei, HAN Jin-sheng. Effects of rare earth on inclusions and corrosion resistance of 10PCuRE weathering steel[J]. Journal of rare earths, 2010, 28(6): 952-956.
- [17] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. The principle of corrosion electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [18] CHIALVO M R G D, SALVAREZZA R C, MOLL D V, et al. Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride[J]. Electrochimica acta, 1985, 30(11): 1501-1511.
- [19] 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): 283-299.
- [20] 熊慧欣, 周立祥. 不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其在吸附去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 上的作用[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(6): 559-566.
XIONG Hui-xin, ZHOU Li-xiang. Synthesis of iron oxyhydroxides of different crystal forms and their roles in adsorption and removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ from aqueous solutions[J]. Acta petrologica et mineralogica, 2008, 27(6): 559-566.
- [21] HARA S, KAMIMURA T, MIYUKI H, et al. Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge[J]. Corrosion science, 2007, 49(3): 1131-1142.
- [22] 贾书君, 刘清友, 王向东, 等. 拉曼光谱法分析低碳钢模拟大气腐蚀锈层[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(12): 620-623.
JIA Shu-jun, LIU Qing-you, WANG Xiang-dong, et al. Micro-Raman spectroscopy of rust layer of low carbon steel exposed to atmosphere[J]. Corrosion and protection, 2006, 27(12): 620-623.
- [23] 孙蓉, 张盾, 张胜涛, 等. 钢铁材料在海水中阴极氧还原反应研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 58-61.
SUN Rong, ZHANG Dun, ZHANG Sheng-tao, et al. Research development on cathodic oxygen reduction on steel in seawater[J]. Corrosion science and protection technology, 2009, 21(1): 58-61.
- [24] 陈继志, 闻英显, 张艳玲, 等. 钢包内钢中稀土夹杂物的特征和行为[J]. 中国稀土学报, 1985(3): 57-62.
CHEN Ji-zhi, WEN Ying-xian, ZHANG Yan-ling, et al. Characteristics and behavior of rare earth inclusions in steel in ladle[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1985(3): 57-62.
- [25] 王龙妹, 杜挺, 王跃奎. 09CuPTi(RE)耐候钢中稀土作用机制研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(5): 491-494.
WANG Long-mei, DU Ting, WANG Yue-kui. Mechanism of Ce in 09CuPTi(RE) corrosion-resisting steel[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(5): 491-494.
- [26] SHANGGUAN Qian-qian, CHENG Xian-hua. Effect of rare earth elements on erosion resistance of nitrocarburized layers of 38CrMoAl steel[J]. Journal of rare earths, 2004, 22(3): 406-409.
- [27] 汪兵, 刘清友, 刘小明, 等. 稀土(Ce/La)对碳素钢耐海洋性大气腐蚀影响的电化学研究[J]. 材料保护, 2009, 42(1): 56-58.
WANG Bing, LIU Qing-you, LIU Xiao-ming, et al. Effect of rare earths (cerium/lanthanum) on the corrosion behavior of carbon steels in ocean atmosphere studied by electrochemistry[J]. Materials protection, 2009, 42(1): 56-58.