

稀有金属对钢海洋大气腐蚀行为影响的研究进展

刘飞洋¹, 李田科², 王睿鑫¹, 郭斌², 艾园林^{1,2}, 唐宇¹

(1. 国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

(2. 中国人民解放军91980部队, 山东 烟台 264000)

摘要: 钢作为海洋工程装备的结构材料在海洋大气环境中会受海盐气溶胶、氯离子等因素的影响而发生严重的海洋大气腐蚀。向钢中添加稀有金属能够调控钢的组织、促进锈层致密化从而改善耐海洋大气腐蚀性能。本文综述了近年来世界各地学者关于稀有金属添加对钢耐海洋大气腐蚀性能影响的相关研究,总结了碳钢、不锈钢、耐候钢等典型海洋工程用结构钢在海洋大气环境中腐蚀的原因,归纳了添加Nb、Mo、Sb、Sn、Ce、La、Y等稀有金属影响钢的组织 and 腐蚀过程中锈层结构的作用机制。对于耐候钢和碳钢,主要讨论了稀有金属元素对锈层结构产生的影响;针对不锈钢,主要讨论了稀有金属元素对夹杂物改性及对不锈钢点蚀行为的作用机制。对未来的相关研究方向进行了展望,以期对结构钢耐海洋大气腐蚀性能的提升及其在海洋工程中的应用提供参考。

关键词: 稀有金属; 钢; 海洋大气腐蚀; 腐蚀行为

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0791-12

1 引言

我国作为海洋大国,拥有广阔的海洋面积,开发利用海洋资源具有巨大的经济价值以及军事战略意义^[1]。据统计,我国每年的腐蚀花费(包括防腐涂料、防腐材料、表面处理等直接花费,以及产量下降、环境污染、人员伤亡等间接花费)约2.1万亿元。其中因海洋腐蚀造成的损失达5782亿元、占总腐蚀花费的27.5%^[2]。海洋环境非常复杂,而按照腐蚀机制与环境的不同,可以将海洋腐蚀大致分为:海洋大气区、浪花飞溅区、海洋潮差区、海水全浸区和海底泥土区^[3]。在这之中,海洋大气是各种海洋工程用材料最常接触的海洋腐蚀环境,在这种海洋大气环境下发生的腐蚀被称为海洋大气腐蚀。海洋大气腐蚀是一个电化学过程,它是大气中的物质在金属上形成电解质层时发生的各个过程的总和^[4]。由于海洋湍流与海浪活动,海洋大气环境中存在大量的富含海盐粒子的海洋气溶胶^[5],这些气溶胶在气流与重力的共同作用下沉积在材料表面进而引发点蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等腐蚀现象并造成材料失效。

钢是海洋大气环境中使用最为广泛的金属结构材料,主要作为钻井平台、船舶结构、海底管道以及海洋工程结构等平台甲板、舰船甲板、自升式平台桩腿、管道导管的关键结构部件使用。对于大部分钢,海洋大气腐蚀产生于点蚀坑的出现^[6],气溶胶液滴能延长材料表面的

润湿时间,并引入大量的Cl⁻,从而在气溶胶液滴覆盖的MnS夹杂物、破损表面等缺陷位置引发点蚀发生^[7]。点蚀是危害性极大的局部腐蚀行为,通过破坏钢表面钝化膜^[8],并形成点蚀坑阻止氧的扩散从而导致坑内腐蚀持续发生,最终导致钢腐蚀失效破坏。其次,若钢的晶粒以及晶界处物质的电化学性质、物理性质等存在较大的不同,腐蚀现象会在腐蚀介质的作用下沿着晶粒边界或是晶界附近区域发生,从而导致钢出现晶间腐蚀,使得钢晶粒间结合失效,进而导致晶粒剥落、点蚀、沿晶应力腐蚀开裂等现象发生^[9]。再次,实际钢铁材料在服役使用的过程中往往伴随着应力状态的影响,当对钢作用的内应力、残余应力、外应力等达到临界应力值,钢就会在应力的作用下产生应力腐蚀开裂^[10]。对于不锈钢等能氧化形成致密氧化膜的钢铁材料,在应力、海洋环境的共同作用下^[11],其原本致密的氧化膜会发生点蚀、破裂等情况,进而导致钢表面萌生裂纹,产生应力腐蚀。耐候钢作为一种常用的耐大气腐蚀钢,被大量运用于桥梁、铁路等基础设施建设,但常规耐候钢在海洋大气环境下难以形成具有保护能力的稳定锈层。因此,普通结构钢材料在海洋大气环境中面临着腐蚀的威胁,研究更耐海洋大气环境的结构钢材料具有重要的意义。

稀有金属是在地壳中含量较少、分布稀疏或难以从原料中提取的金属,如钛(Ti)、铌(Nb)、钼(Mo)等。由于

收稿日期: 2024-08-17

基金项目: 动态极端环境材料技术重点实验室项目(2023SCKT1102); 湖南省自然科学基金面上项目(2024JJ5406)

作者简介: 刘飞洋,男,2001年生,硕士,国防科技大学空天科学学院,湖南长沙410073,电话:0731-84507222, E-mail: liufeiayang20@nudt.edu.cn

其作为合金化元素对钢的综合性能有着良好的增益作用,因此被称为“工业维生素”,广泛应用于制备特种钢等极端环境服役材料。如在传统 22MnB5 钢中加入稀有金属 Nb 有助于细化晶粒,提高残余奥氏体体积分数,降低奥氏体的热稳定性能,从而提高钢的屈服强度、延展性以及高温下钢的拉伸性能^[12]。近年来,添加稀有金属以提高钢耐海洋大气腐蚀性能的相关研究逐渐增多^[13]。以 Mo 为例,对于 Mo 添加的含 Cr 耐候钢,Mo 以金属 Mo 或氧化物的形式集中于耐候钢基体及内锈层的界面处,破坏氧化铁的网状网络从而增加形核位点促使锈层产物晶粒细化,并促使稳定腐蚀产物生产,可以将耐候钢的腐蚀速率降低约 28%^[14]。以 Nb 为例,对于 Nb 添加的 E690 耐候钢,Nb 与钢中 C 原子结合形成弥散分布的细小 NbC 析出相,NbC 作为氢陷阱捕获钢中游离的氢原子,抑制腐蚀过程中的局部腐蚀现象,减少腐蚀裂纹的萌发与扩展,提高钢的耐海洋大气性能^[15]。

为进一步为耐海洋大气腐蚀钢材的成分设计与开发提供指导,本文就稀有金属对钢海洋大气腐蚀行为的影响进行了综述,总结碳钢、不锈钢和耐候钢 3 种典型钢材的海洋大气腐蚀行为,重点整理各种稀有金属元素的添加对腐蚀过程中的组织和腐蚀产物的影响规律,最后对稀有金属改善海洋工程用钢的耐腐蚀性的工作进行展望。

2 典型钢的海洋大气腐蚀行为

2.1 碳钢

碳钢是指含碳量在 0.0218%~2.11%,并含有少量的 Si、Mn、S、P 等元素的铁碳合金^[16]。作为应用于建筑、交通运输以及钢筋混凝土结构中的钢筋等基础设施结构中用量最大的金属材料,其因腐蚀而导致的工程装备、关键结构以及基础设施损坏十分严重。高碳钢中含有的珠光体由片层状的细密铁素体与渗碳体堆叠形成^[16]。正因其具有复杂的相组织,在海洋大气腐蚀环境下,不同相、杂质之间更容易形成原电池效应,发生电化学腐蚀。相较于高纯铁,碳钢的渣基夹杂物、碳化铁(Fe₃C)、MnS 等可作为阴极性物质,增加碳钢表面的微电池对,降低碳钢的析氢电位,使局部腐蚀更容易发生^[17]。

碳钢在海洋大气环境中的腐蚀规律特点如图 1 所示^[18]。腐蚀初期,金属表面的薄液膜并未沉积有较高浓度的氯离子,因此此时的腐蚀产物主要是阴阳离子相结合所产生的 Fe(OH)₂,但 Fe(OH)₂ 并在大气环境下不稳定,会被氧化形成较为致密的 γ-FeOOH。该结构会对金属基体有一定的保护作用,能减缓反应初期的大气腐蚀速率^[19]。但是随着海洋气溶胶的不断沉积,Cl⁻ 浓度不断上升,一方面在高浓度的 Cl⁻ 作用下,海洋大气环境中的 Cl⁻ 将改变铁素体的大气腐蚀产物、促进腐蚀产物颗粒的生长,同时高浓度的 Cl⁻ 会降低表面薄液膜溶解氧的含

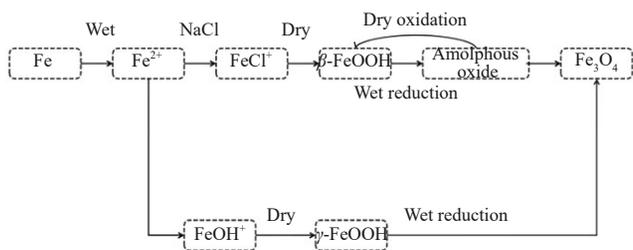


图 1 含 NaCl 的干湿腐蚀条件下 Q235 钢的锈蚀模型
Fig.1 Corrosion model of Q235 steel under wet and dry corrosion conditions containing NaCl^[18]

量,而 Fe²⁺ 在这样的环境下,会导致在一般大气腐蚀产生的较致密的 γ-FeOOH 转化为更加疏松的 β-FeOOH,从而恶化碳钢的腐蚀性能^[20]。不仅如此,在高含量 Cl⁻ 存在的环境中,会出现 Cl⁻ 的自催化行为^[21],即阳离子水解产生 H⁺,Fe²⁺ 和 H⁺ 通过氯化物的进入来完成中和。局部较高的 Cl⁻ 浓度会增强局部金属溶解,然后吸收更多的 Cl⁻ 并进一步增强溶解,最终导致碳钢发生严重的局部腐蚀。

2.2 不锈钢

相较于铁碳二元易锈蚀的碳钢,不锈钢是以不锈、耐腐蚀性为主要特性,且铬含量至少为 10.5%,碳含量最大不超过 1.2% 的钢^[22]。不锈钢具有良好的抗腐蚀性能,亦被大量地用在工事、建筑以及各型装备上。在常规大气环境下,不锈钢的耐腐蚀性能相当优异,暴露几十年也不会发生严重的腐蚀现象。这种优异耐腐蚀能力是由于不锈钢中高含量的 Cr 元素会在材料表面产生高度稳定的钝化膜。在一般的大气环境中,这层钝化膜能隔绝水膜与金属基体的接触,自身也能在水膜下保持稳定,当表面出现缺陷暴露金属基体时,也能很快的形成新的氧化膜,从而达到较好的耐腐蚀性能。但在潮湿的海洋大气环境中,材料表面沉积大量的 Cl⁻,高浓度的 Cl⁻ 会破坏不锈钢表面的钝化层,降低薄液膜中溶解氧的量,减缓钝化膜的修复,同时缺陷处会聚集腐蚀离子并形成一个小点蚀坑(如图 2)^[23]。不仅如此,不锈钢表面若有尘埃等杂质的堆积,使得材料表面出现微缝隙,导致氧溶解度低的腐蚀电解液与钝化膜长期接触,也能产生点蚀现象。而当微点蚀坑形成后,如果坑内能维持侵蚀性局部环境,就会导致不锈钢表面的钝化膜失效,腐蚀不断扩展至整个材料表面。

此外,Cl⁻ 还会溶解不锈钢表面钝化膜上的夹杂物而破坏不锈钢钝化膜。304 不锈钢在模拟海洋大气环境中进行腐蚀试验,其腐蚀初期钝化膜的破坏与不锈钢中常见的夹杂物 MnS 有关,在富 Cl⁻ 的薄液膜下 MnS 夹杂物优先产生溶解,从而在材料表面出现腐蚀坑,进而导致腐蚀介质在坑内堆积以及局部酸化,使得材料出现严重的点蚀现象^[24]。不仅如此,Cl⁻ 会对不锈钢表面的钝化层产生损伤从而导致点蚀的发生,同时氧化铁离子作为电子受体,其不需要氧气来引发和传播点蚀的特性,导致氧化

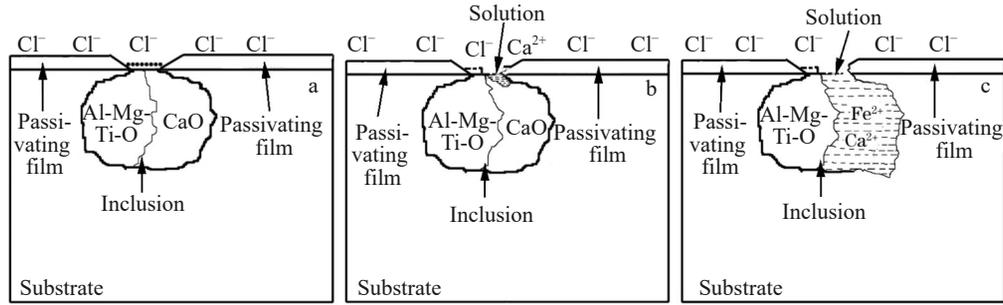


图2 不锈钢在海洋大气环境中的点蚀机制示意图

Fig. 2 Pitting mechanism schematic diagrams of stainless steel in marine atmospheric environment^[23]: (a) initial exposure of inclusions; (b) inclusion dissolution; (d) completely dissolved inclusions

铁离子具有很强的侵蚀性^[25]。

2.3 耐候钢

耐候钢,即耐大气腐蚀钢,是一种碳含量较低并含有一种或几种其他合金元素如Cu、Cr、Sn、Ni、P等的钢种^[26]。耐候钢作为一种比传统碳钢具有更高耐腐蚀性能的钢材,在桥梁和铁路建设中得到了广泛的应用^[27]。耐候钢在裸露使用时,能在基体表面逐渐腐蚀形成致密而稳定的保护性内锈层,相较于碳钢锈层,耐候钢内锈层主要是由致密的 α -FeOOH代替碳钢表面形成的疏松 β -FeOOH(图3),从而阻止腐蚀介质的进入,因此耐候钢

具有更良好的耐大气腐蚀性能^[28]。然而,常规耐候钢在海洋大气环境中发生腐蚀时,其锈层颗粒在形成过程中更易团聚且腐蚀产物在Cl⁻作用下改变形成疏松的 γ -FeOOH,从而导致耐候钢在海洋大气环境下难以形成具有保护能力的稳定锈层^[29]。

在诸多耐候钢中,含Ni耐候钢具有耐海洋大气腐蚀性能好、成分低等特点,是最为广泛使用的耐候钢之一。例如3Ni钢已被用作日本中盐度海洋性气候中桥梁的结构材料^[30]。在耐候钢的腐蚀过程中,Ni会在内锈层中形成纳米结构的NiFe₂O₄相,从而提供了大量的形核位点使

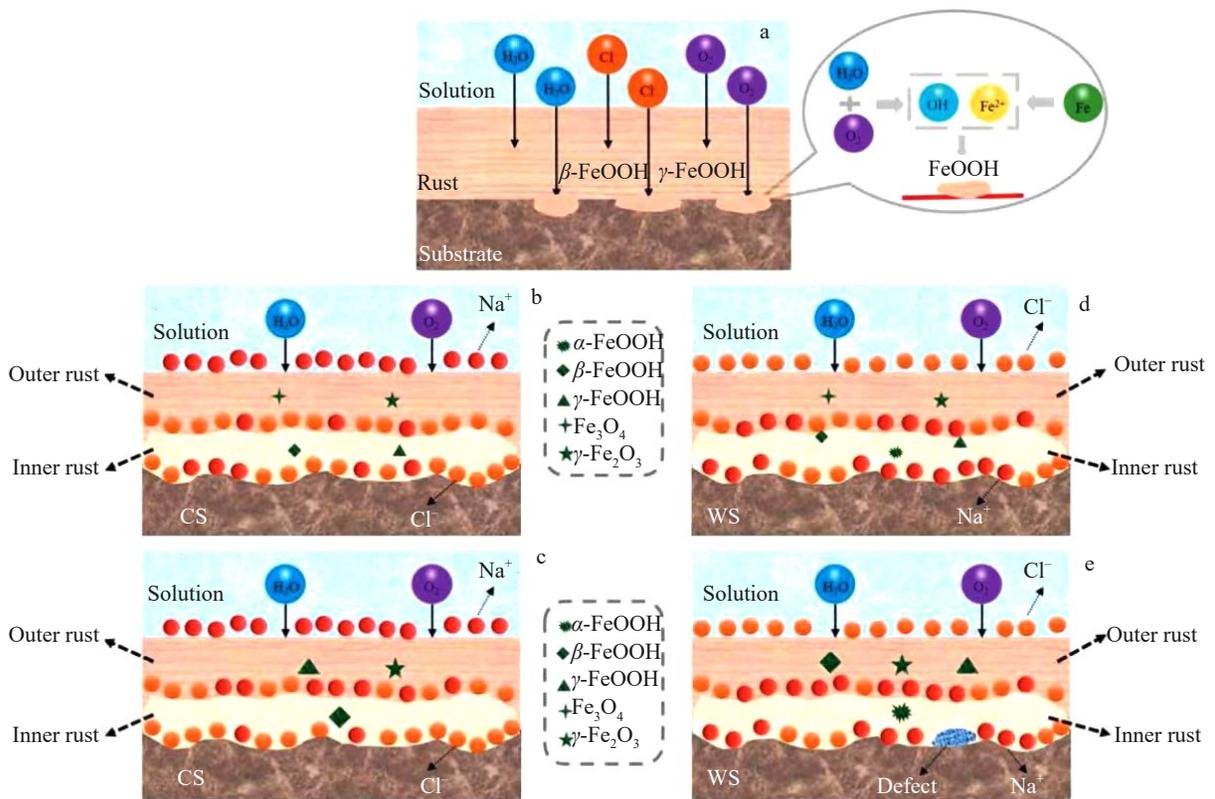


图3 碳钢与耐候钢的海洋腐蚀产物示意图

Fig.3 Schematic diagrams of marine corrosion products of carbon steel (CS) and weathering steel (WS)^[28]: (a) the initial stage of corrosion; (b-c) carbon steel corrosion product; (d-e) weathering steel corrosion product

得锈层产生晶粒细化,并促使 γ -FeOOH向致密的 α -FeOOH转化。同时 NiFe_2O_4 在内锈层的富集产生负电荷效应而使得内锈层具有阳离子选择性,能阻止氯离子进入基体进行腐蚀^[31]。但也有研究发现随着氯离子浓度的升高,高浓度的氯离子会破坏负电效应,从而显著抑制 NiFe_2O_4 相的产生,导致耐候钢的耐腐蚀性失效^[32]。同时,研究表明3Ni钢强度较低,仅为400~550 MPa,难以满足海洋工程建设的要求^[33]。

综上所述,钢作为海洋工程领域应用最为广泛的结构材料其服役过程受到海洋大气腐蚀的严重影响,添加稀有金属Ni的耐候钢虽然具有一定的耐海洋大气腐蚀能力,但是仍存在保护性锈层不耐含Cl⁻气溶胶破坏的问题,因此改善钢的海洋大气腐蚀性能仍需进一步探索其他稀有元素添加的影响。

3 稀有金属对钢海洋大气腐蚀行为的影响规律

3.1 铌

Nb是一种常见的过渡金属,具有较高的熔点、良好的塑性和加工性能以及良好的耐腐蚀性。由于Nb自身具有较好的耐腐蚀性且能够调控金属材料的组织以及腐蚀产物,因此在改善钢的耐海洋大气腐蚀性能方面具有广泛的应用。

首先,Nb的添加调控组织以及改变腐蚀产物组成,提升锈层致密性,同时Nb氧化形成致密氧化物保护膜。一方面,提高Nb含量会使得Nb析出相的过饱和度增加,从而导致耐候钢中形成尺寸更小且弥散分布的NbC,因此能引发较为细小的局部腐蚀从而钉扎腐蚀产生的锈层,提高锈层的致密性以及防护能力^[34]。另一方面,质量分数为0.063%的Nb添加能够促进锈层中疏松腐蚀产物 β -FeOOH向致密产物 α -FeOOH转化,使得该耐候钢锈层具有更好的防护性能,从而阻止腐蚀介质进入基体产生腐蚀(图4),从而具有更好的耐腐蚀性能^[35]。此外,Nb在腐蚀介质中会在0.06Nb微合金化高强钢基体表面氧化产生由 Nb_2O_5 和NbO组成的致密保护膜(图5),阻止腐蚀介质与基体接触,抑制阳极溶解,提高

材料的耐海洋大气腐蚀性能^[36]。

其次,Nb添加后所形成的析出相可以稳定晶界。Nb在合金钢中优先与C、N等结合形成NbC、NbN等析出相,其中以NbC为主要形式存在^[37]。由于Nb与C反应形成NbC析出相,晶界过饱和的C含量降低,减少了C元素与Cr等合金元素结合所出现的贫合金元素区域,所以合金钢在海洋大气环境中晶界更稳定,耐晶间腐蚀能力更强^[38]。例如在00Cr21Ni6Mn9N不锈钢中,0.057%的Nb添加能消除晶界处Cr的偏聚,显著降低不锈钢的 R_a 值(图6),从而提高合金的耐晶间腐蚀性能^[39]。

再次,Nb元素添加所引入的NbC析出相还可以通过降低材料的氢致腐蚀开裂敏感性、抑制裂纹扩散。如图7所示,在低碳钢中,Nb添加所引入的NbC纳米析出相(图7中#1与#2棕、蓝色小球聚集位置)能够作为氢陷阱捕获可扩散的氢原子(图7中红色小球),从而降低氢原子活性,抑制海洋大气腐蚀中的阴极析氢反应,降低材料的氢致腐蚀开裂敏感性,提高耐应力腐蚀能力^[40]。此外,Nb含量的增加能够减小马氏体钢中的晶粒尺寸,从而提高晶界数量从而阻止裂纹的扩展速率,提高材料的耐应力腐蚀能力^[41]。

3.2 钼

Mo具有高强度、高硬度、机械性能优异的特点,常作为合金化元素用以提高金属材料的强度、韧性、耐热性和耐腐蚀性。Mo能改变腐蚀产物层的离子选择性,同时提高层的致密性,阻碍腐蚀介质与基体的接触,从而提高耐海洋大气腐蚀性能。

Mo在腐蚀过程形成的腐蚀产物可以改善腐蚀层的致密性。在低合金钢的海洋大气腐蚀过程中,Mo氧化形成稳定的高氧化态产物 MoO_4^{2-} 吸附在腐蚀产物层上。一方面它作为一种不溶性产物,有效填补了腐蚀层中的缺陷与裂纹,从而提高了腐蚀层的致密性(图8)。另一方面, MoO_4^{2-} 的吸附使得腐蚀产物层具有阳离子选择性,从而阻止腐蚀介质中的Cl⁻进入腐蚀层内部,显著提高了合金钢的耐海洋大气腐蚀性能^[42]。在耐候钢中,Mo形成纳米级的氧化产物 MoO_2 、 MoO_3 ,破坏了氧化铁的网状结构,为新腐蚀产物的形成提供了形核位点,从而促进了锈

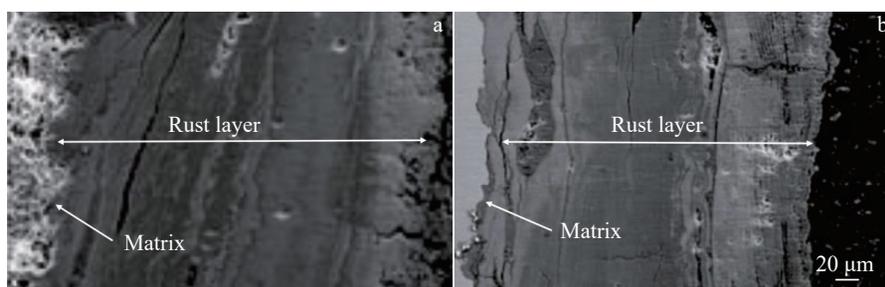


图4 0.02Nb和0.063Nb钢腐蚀360 h后表面锈层的截面形貌

Fig.4 Cross section morphologies of the surface rust layer of 0.02Nb (a) and 0.063Nb (b) steel after corrosion for 360 h^[35]

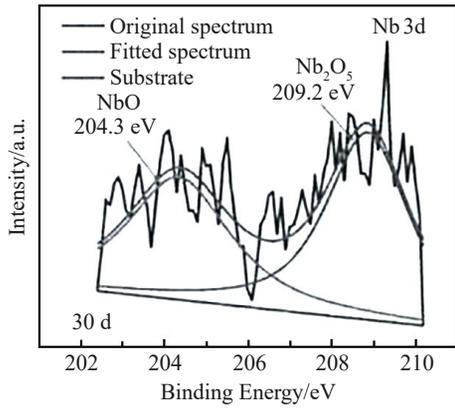


图5 0.06Nb微合金化高强钢腐蚀产物中Nb元素的XPS谱
Fig.5 XPS spectra of Nb element in corrosion products of 0.06Nb microalloyed high-strength steel^[36]

层中疏松多孔的腐蚀产物 γ -FeOOH向致密性腐蚀产物 α -FeOOH转化。在干湿循环腐蚀试验中,含Mo耐候钢的腐蚀速率较无Mo耐候钢降低近20%^[14]。此外, MoO_4^{2-} 在实际海洋大气环境中会结合 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等形成由 CaMoO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 组成的保护层,从而进一步提高腐蚀层的保护能力,阻碍腐蚀的进一步发生^[43]。此外,Mo可与其他元素产生协同效应。在含Cr耐候钢中,Mo会作为还原剂促使不稳定的 CrO_3 氧化物转化形成更稳定且耐腐蚀的产物 Cr_2O_3 、 Fe_2CrO_4 ,从而进一步提升耐候钢的耐腐蚀性能^[14]。在含Ni低合金钢中,Ni会促进腐蚀层中产生 NiFe_2O_4 从而促进 Mo^{4+} 氧化为 Mo^{6+} ,增加 MoO_4^{2-} 在锈层中的含量,进而提高合金钢的耐腐蚀性能^[44]。同时,Mo离子在 NiFe_2O_4 相电负性吸引作用下聚集在 NiFe_2O_4 相周围,氧化形成 MoO_2 、 MoO_3 对 NiFe_2O_4 相进行

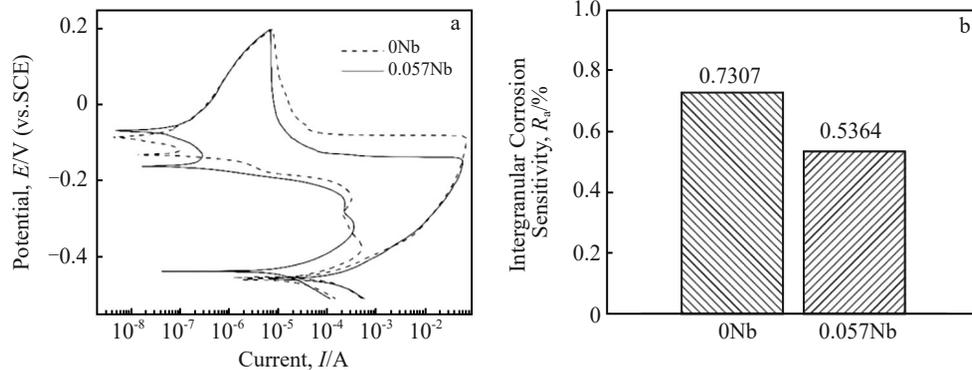


图6 试验钢的双环电化学动电位活化(DL-EPR)曲线及晶间腐蚀敏感性 R_i 值
Fig.6 Double-ring electrochemical potential activation (DL-EPR) curves of the test steels (a); intergranular corrosion sensitivity (R_i) of the test steel (b)^[39]

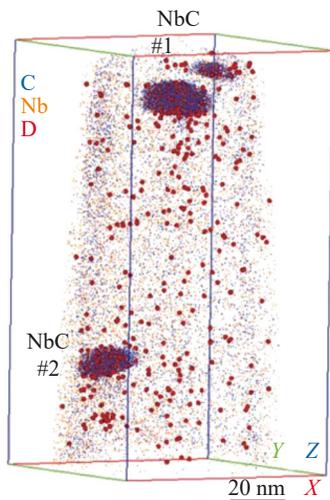


图7 含NbC的富氘铁素体钢样品的原子探针层析成像分析
Fig.7 Atomic probe tomography analysis of deuterium-rich ferritic steel containing NbC (the red balls are deuterium atoms, the blue balls are carbon atoms, and the brown balls are niobium atoms)^[40]

包裹保护,从而阻碍 NiFe_2O_4 相在腐蚀介质的作用下产生降解^[45],而 NiFe_2O_4 相位于锈层内部,通过它自身较其他腐蚀产物更低的电负性降低了锈层价态,从而排斥 Cl^- 进入锈层内部(图9),提高合金钢的耐 Cl^- 能力^[46]。随着Mo的添加量从0.5%增加至1.5%(质量分数)时,通过Mo与Ni的协同效应,3%Ni耐候钢腐蚀速率从 $1.77 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 下降至 $1.31 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$,耐腐蚀性能显著提升^[47]。

3.3 锑

Sb在地壳中的含量较低,在金属工业中作为微量合金化元素使用。Sb是电和热的不良导体,在常温下不易氧化,有抗腐蚀性能。由于Sb添加可以影响锈层的结构以及腐蚀过程,因此可提高钢的耐海洋大气腐蚀性能。

首先,Sb添加可以优化锈层结构。例如在420 MPa低合金钢中,Sb主要以固溶态的形式存在于低合金钢中。在腐蚀过程中,一方面,Sb在腐蚀环境中可在锈层中形成稳定而难溶于酸的 Sb_2O_3 产物,对合金钢基体进行保护;另一方面,固溶的Sb元素能促进合金钢腐蚀产生的疏松腐蚀产物 γ -FeOOH向具有保护作用的致密腐

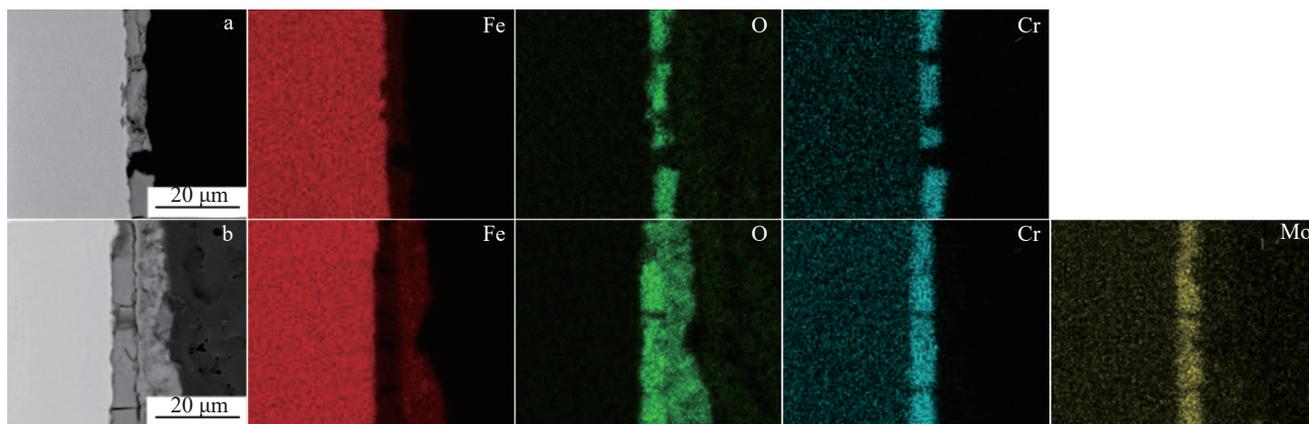


图8 0Mo和1Mo钢在模拟海洋大气腐蚀环境30 d后腐蚀产物层截面上的SEM照片及EDS元素面分布

Fig.8 SEM images and EDS element mappings of the cross section of the corrosion product layer of 0Mo (a) and 1Mo (b) steels after corrosion in simulated marine atmospheric corrosion environment for 30 d^[42]

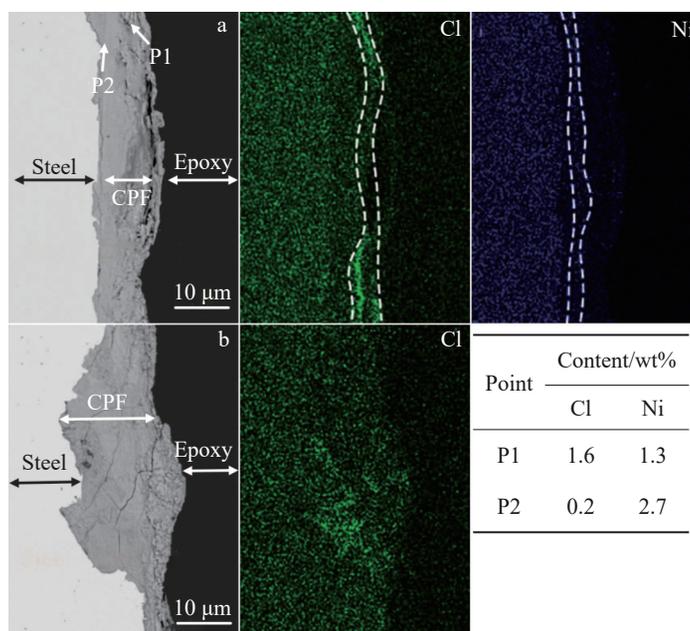


图9 10CrNi3MoV、Q235钢暴露60 d后的截面形貌和EDS元素面分布

Fig.9 Cross section morphologies and EDS element mappings of 10CrNi3MoV (a) and Q235 steel (b) after exposure for 60 d^[46]

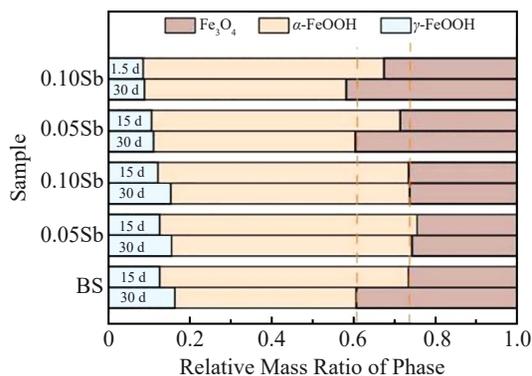


图10 不同合金钢材料腐蚀15及30 d的相分布

Fig.10 Phase distribution of different alloy steel materials corroded for 15 and 30 d^[48]

蚀产物 Fe_3O_4 转化(图10)^[48]。在两方面的共同作用下,420 MPa低合金钢的初始腐蚀速率降低了12%,锈层保护能力提升45%。此外,在E690耐候钢中添加微量Sb能提高合金的极化电阻,促进锈层中腐蚀产物由 $\gamma-FeOOH$ 向 Fe_3O_4 和 $\alpha-FeOOH$ 转变,从而改善锈层物理结构与相组成,阻止Cl⁻与基体接触,提高了锈层保护能力,减轻了E690耐候钢的点蚀^[49]。

其次,添加Sb有助于促使腐蚀介质碱化、促进锈层修复。在E690耐候钢的热带海洋大气环境腐蚀过程中,Sb消耗H⁺使得腐蚀介质中OH⁻离子浓度增加,促进Ca等其他微量元素形成氢氧化物填充在锈层的孔隙以及裂纹中(图11),从而提高锈层的致密性以提高锈层的保护能

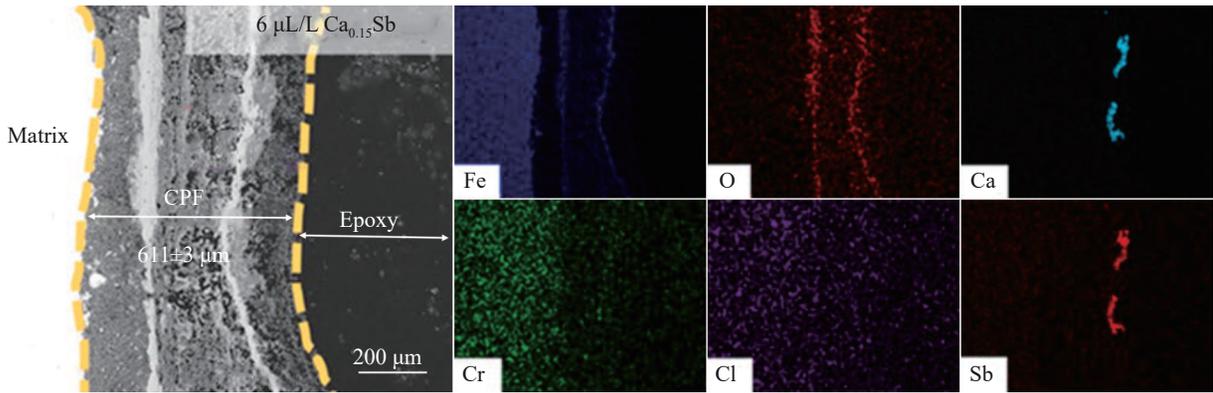


图11 模拟海洋大气环境腐蚀28 d后合金钢腐蚀产物膜截面形貌和EDS元素面分布

Fig.11 Cross section morphology and EDS element mappings of alloy steel corrosion products after corrosion in simulated marine atmospheric environment corrosion for 28 d^[50]

力,使得E690耐候钢耐海洋大气腐蚀能力增强^[50]。在低合金结构钢中,Sb会消耗H⁺形成Sb₂O₃氧化产物,缓解钢表面出现的局部酸化,抑制腐蚀坑中出现的阳极溶解过程,从而提高了合金钢的耐点蚀能力。黄海户外暴露腐蚀试验结果表明,含Sb低合金钢经1年处理后,腐蚀速率较无Sb钢降低22.04%^[21]。

再次,Sb元素还能与其他金属元素产生协同作用,进一步提高合金的耐腐蚀性能。(1)在50Cu20Sb耐候钢基体表面形成一层富(Cu,Sb,Ni)的内层(图12),该内层结构致密,具有较好的耐Cl⁻稳定性,从而能较好的保护基体,改善耐候钢的耐海洋大气腐蚀性能^[30]。(2)在6Nb5Sb耐候钢中,Sb元素与Nb元素的协同作用可以将Nb提升腐蚀坑pH值效果提高至5倍以上,从而更好的抑制海洋大气腐蚀中的阴、阳极反应过程,避免Nb元素只能改善锈层结构而不能影响腐蚀过程中的电化学反应的问题,并加速在锈层中形成高比例的致密性腐蚀产物α-FeOOH,进而提高合金钢的耐腐蚀性能^[51]。

3.4 锡

Sn是一种低熔点过渡金属,在常规条件下可保持稳

定。由于Sn能够优化锈层结构、调控电化学特性,因此有助于改善钢的耐海洋大气腐蚀性能。

在420 MPa低合金钢中,Sn的添加会在初期加速腐蚀但是在后期可通过促进致密锈层产生、抑制电化学腐蚀的形式提升耐腐蚀性。在腐蚀初期,Sn通过水解产生H⁺的方式,促使腐蚀介质产生酸化从而加速点蚀坑的扩展,提高初期腐蚀速率^[48]。随着腐蚀的进一步发生,Sn的添加使得锈层内部出现较为致密的稳定SnO₂,SnO₂参与铁的氧化物和氢氧化物的共沉淀过程,促进合金钢腐蚀产生的疏松γ-FeOOH腐蚀产物向更稳定的α-FeOOH腐蚀产物转化,进而促进连续锈层的形成(图13),减少了锈层的裂纹以及气孔,从而提高锈层的致密性以及保护性,显著提高了合金钢的耐海洋大气腐蚀能力^[52]。

此外,由于Sn的热力学稳定性强于Fe,因此适当含量Sn的添加能够提升Cr-Mo低合金钢的标准电极电位。Sn还有助于铁素体形核,促进贝氏体组织均匀化,细化贝氏体中高电位的富碳相,进而减少阴极的电化学腐蚀面积,提高Cr-Mo低合金钢的耐腐蚀性能^[53]。

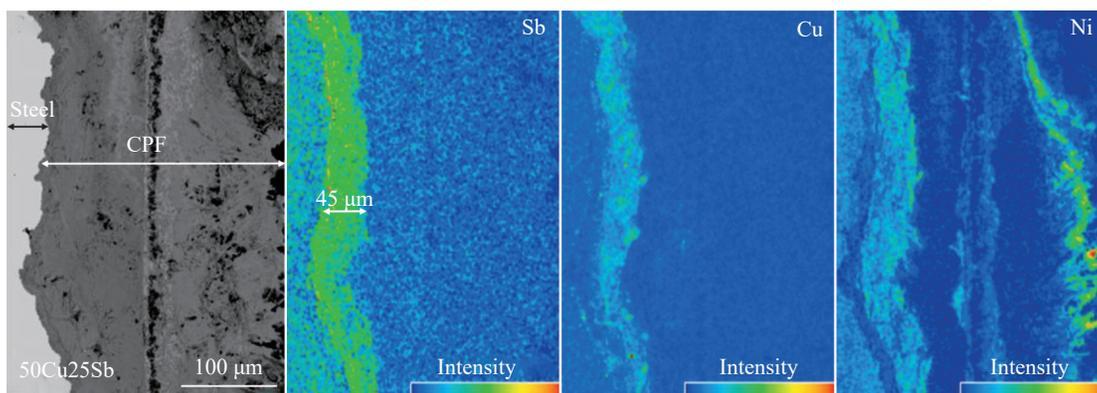


图12 50Cu20Sb钢截面腐蚀产物膜电子探针微量分析图

Fig.12 Microanalysis of corrosion products of 50Cu20Sb steel by electron probe^[30]

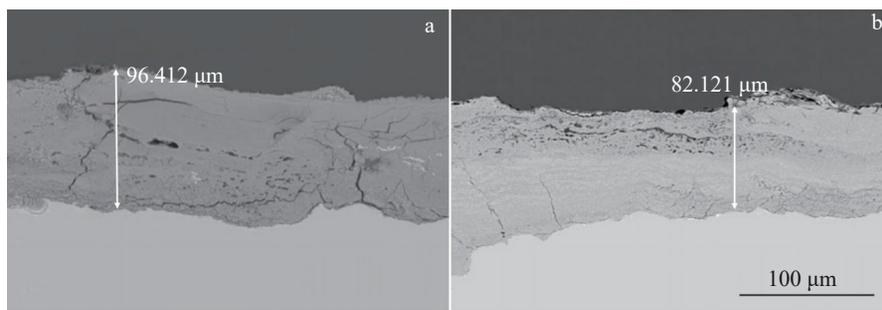


图 13 无 Sn 钢和含 Sn 钢腐蚀 120 h 后截面锈层微观形貌

Fig.13 Morphologies of the cross section rust layer of steel without (a) and with (b) Sn after corrosion for 120 h^[52]

3.5 铈

Ce 是地壳中含量最高的稀土元素,化学性质活泼。Ce 的添加能改善夹杂物的性质、形成阳极性产物保护基体,因此 Ce 添加能较好的提升合金的耐腐蚀性能。

由于 Ce 形成硫化物、氧化物夹杂物的标准形成自由能较 Mn 元素更低,因此添加 Ce 能显著抑制合金钢中 MnS 夹杂物的形成,促进促进形状规则且细小含 Ce 夹杂物的形成^[54],改善夹杂物与基体在腐蚀过程中的匹配性,从而有效降低了 Cl 在夹杂物处富集而引发点蚀现象发生的趋势,提升了钢的耐点蚀性能^[55]。关于 DSS2101 不锈钢耐腐蚀性能的研究表明,在无 Ce 不锈钢中,点蚀主要发生在 MnS 等夹杂物尖角附近的变形基体中,其作为阳极会产生优先溶解,当腐蚀电位最低的变形基体溶解后, MnS 夹杂物开始发生溶解,最后是正常基体作为阴极产生腐蚀;而对于含 Ce 不锈钢,夹杂物会变性成为

球状,极大改善了夹杂物引起的基体变形,降低了夹杂物附近的微裂纹密度,同时 Ce 元素会形成阳极性的 CeAlO₃ 壳层(图 14),从而在腐蚀过程中产生优先溶解对基体进行保护,使得含 Ce 不锈钢的腐蚀速率降至无 Ce 钢的 34%,仅为 0.048±0.038 μA·cm⁻²,抗点蚀形核能力提升 12%^[56]。

3.6 镧

La 元素是稀土元素的一种,化学性质活泼。La 能增强钢锈层的致密性,提高对腐蚀介质的防护能力,提高耐海洋大气腐蚀性能。

一方面,La 在腐蚀过程中可以促进腐蚀锈层中的腐蚀产物发生转化。在 La 添加的 3Ni 耐候钢中,具有较高的反应活性的 La 会在腐蚀过程中会形成 La₂O₃,阻碍耐候钢腐蚀产物中致密的 Fe₃O₄ 产物氧化成为疏松多孔的 γ-FeOOH,进而降低锈层中 γ-FeOOH 的相对含量(图 15),

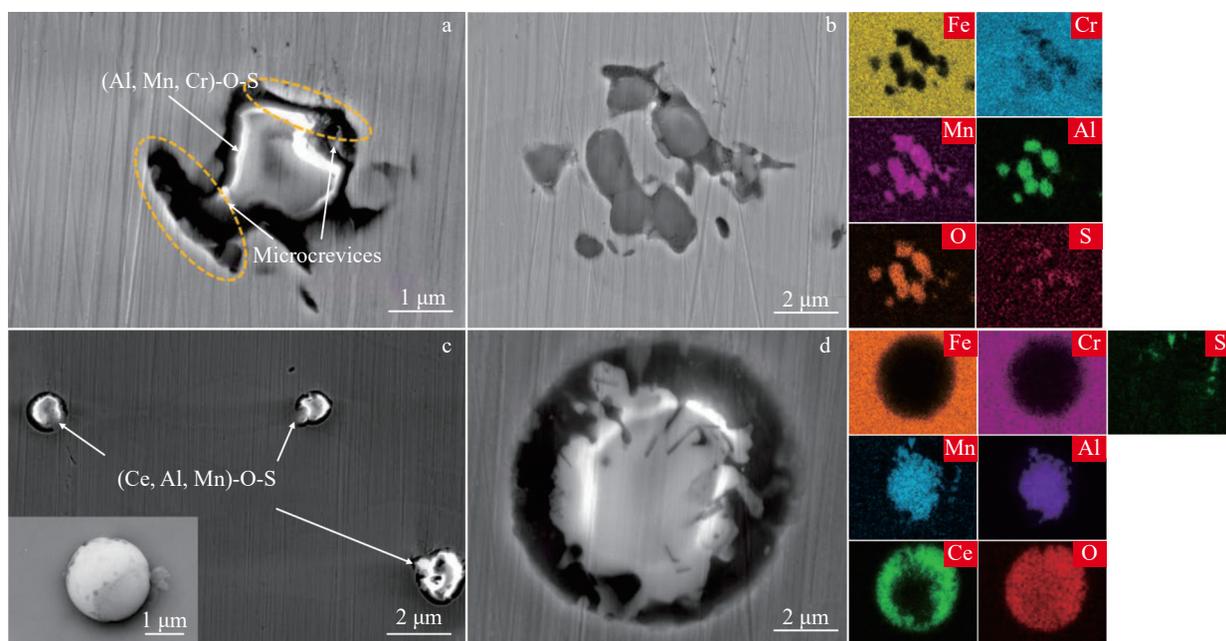


图 14 0Ce 钢中 (Al, Mn, Cr)-O-S 夹杂物的 SEM 照片及 EDS 元素面分布; 0.02Ce 钢中 (Ce, Al, Mn)-O-S 夹杂物的 SEM 照片及 EDS 元素面分布
Fig.14 SEM images and corresponding EDS element mappings of (Al, Mn, Cr)-O-S inclusions of 0Ce steel (a-b); SEM images and EDS element mappings of (Ce, Al, Mn)-O-S inclusions of 0.02Ce steel (c-d)^[56]

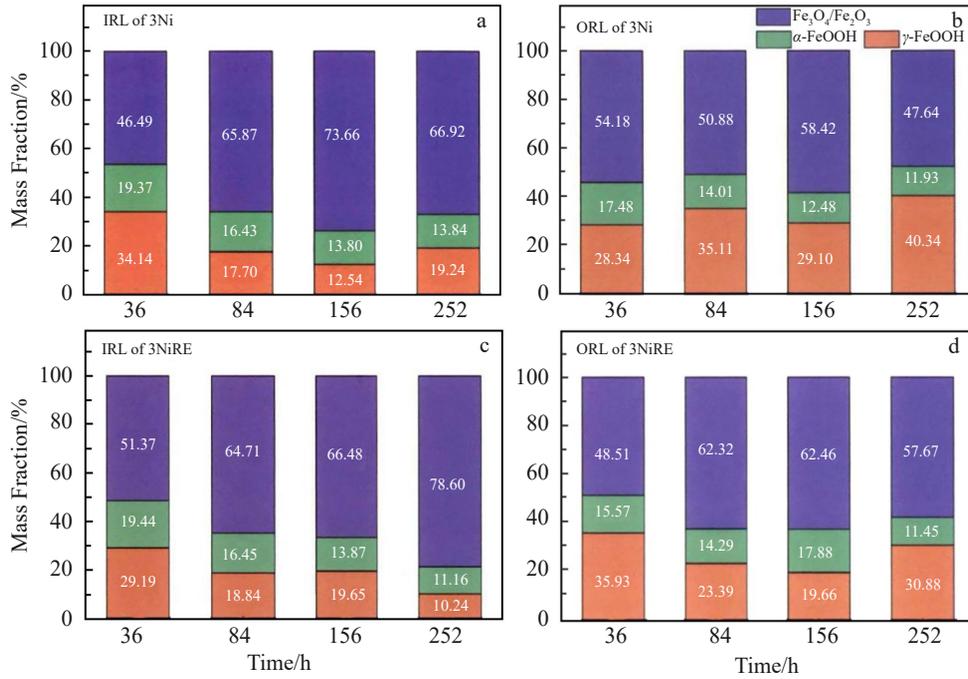


图15 3Ni和3NiRE钢内锈层(IRL)以及外锈层(ORL)的XRD数据半定量分析结果

Fig.15 Semi-quantitative results of XRD data of inner rust layer (IRL) (a, c) and outer rust layer (ORL) (b, d) of 3Ni (a–b) and 3NiRE (c–d) steels^[57]

提高电荷在锈层传递的阻力,使得锈层的致密性和保护性增加,从而提高了耐候钢的耐Cl⁻腐蚀能力。在模拟海洋大气环境中腐蚀250 h后,La添加的3Ni耐候钢腐蚀质量损失较无添加耐候钢减少27%^[57]。

另一方面,随着腐蚀的进行La会在锈层内部形成富La区域。在Q235B、Q355B合金钢中,La会在锈层与基体之间形成一层La富集区,一方面,在腐蚀微电流的作用下,La会优先在钢基体表面存在的孔隙与缺陷等位置产生偏析,形成氧化物从而阻隔腐蚀离子与基体的接触;另一方面,La在基体与锈层中溶解度不同,因此会在锈层形成后产生分离的La原子,从而成为新锈层形核核心而增加锈层的密度,提高锈层致密性,进而提高合金钢的耐腐蚀性能^[58]。其腐蚀速率的变化如图16所示,La添加的Q235B、Q355B钢的腐蚀速率低于无添加钢,并且Q355BM的腐蚀速率比Q235BM下降得更快,说明La添加对低合金钢的腐蚀效果比低碳钢更明显。

3.7 钇

Y是含量最丰富的稀土元素之一,具有良好的延展性、耐高温和耐腐蚀性质。Y能抑制晶间腐蚀、改善夹杂物的性质,从而提高钢的耐海洋大气腐蚀性能。

在6Mo奥氏体不锈钢中,随着Y添加量增加,Y在晶界处产生偏析,从而阻止合金中Mo元素以及Cr元素向晶界扩散偏析产生富Mo、Cr的析出相σ相和Cr₂N相(图17),抑制了晶界附近Cr、Mo的不均匀分布引发的晶间腐蚀,提高了高合金钢的耐晶间腐蚀性能^[59]。此外,Y

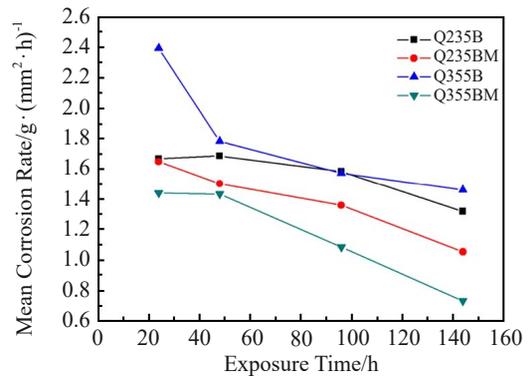


图16 La添加前(Q235B、Q355B)以及La添加后(Q235BM、Q355BM)合金钢在干湿循环浸没试验中得到的腐蚀速率

Fig.16 Mean corrosion rate of alloy steel before La doping (Q235B, Q355B) and after La doping (Q235BM, Q355BM) in the dry and wet cycle immersion test^[58]

在钢晶界及晶粒内部形成Y₂O₃相,一方面可以阻止晶粒的异常生长、细化合金钢晶粒;另一方面Y添加能降低合金钢中MnS夹杂物的含量,从而显著提高合金钢耐点蚀能力^[60]。

然而,近期关于T4003不锈钢的研究发现,Y在合金钢中硫化形成的稳定Y₂O₂S夹杂物具有较基体更高的功函数,在腐蚀试验中Y₂O₂S夹杂物会促进其周围的钢基体发生严重的腐蚀,而Y₂O₃相自身及周围钢基体不发生腐蚀(图18)^[61]。由此可见,Y对耐腐蚀性能影响还存在一定矛盾。

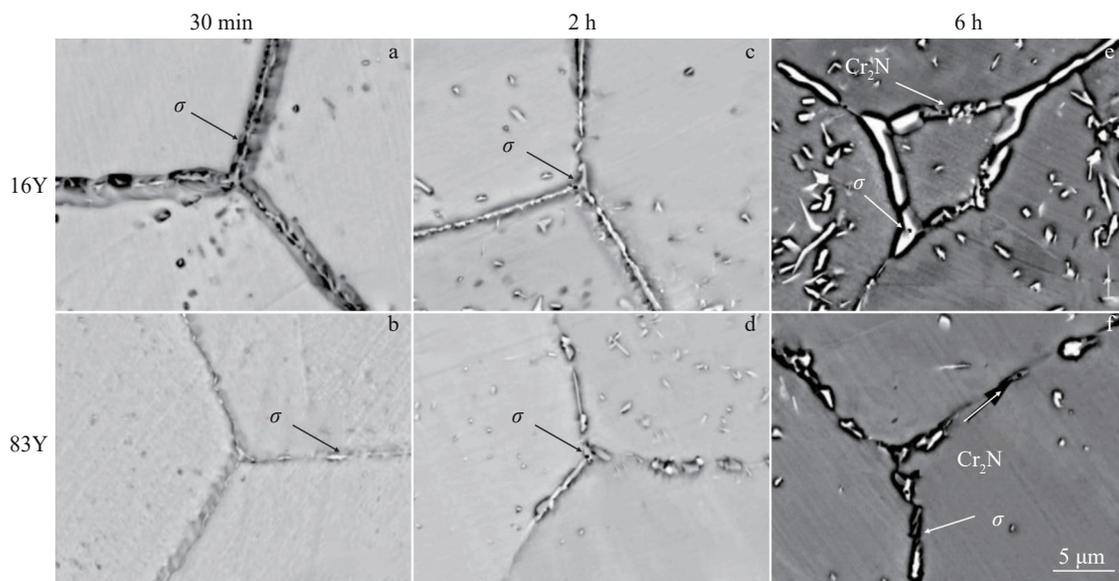


图 17 16Y 和 83Y 合金腐蚀 30 min、2 h 和 6 h 的 SEM-BSE 照片

Fig.17 SEM-BSE images of 16Y (a, c, e) and 83Y (b, d, f) alloys corroded for 30 min (a-b), 2 h (c-d), and 6 h (e-f)^[59]

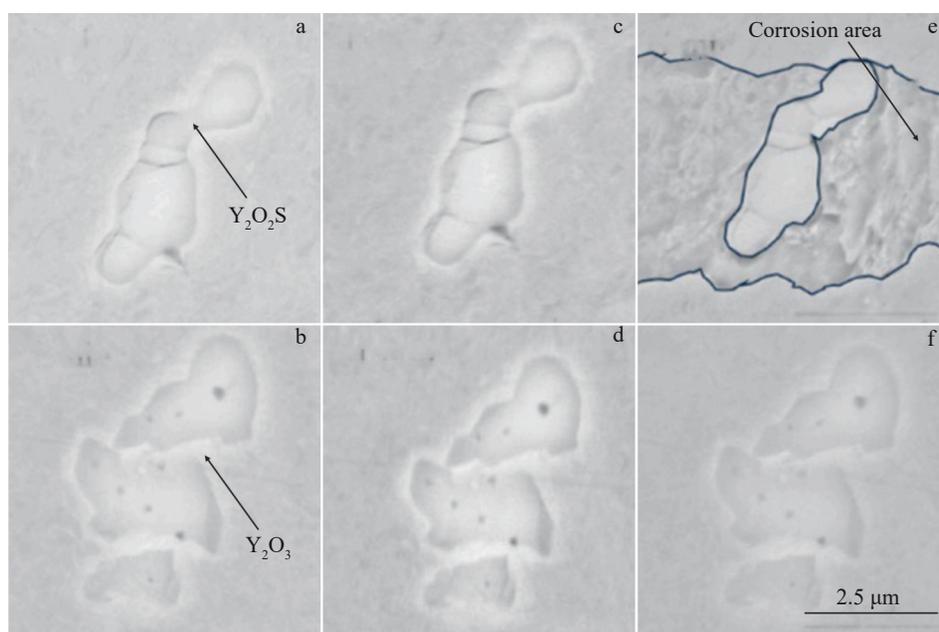


图 18 Y_2O_2S 、 Y_2O_3 及 T4003 不锈钢基体的微观形貌

Fig.18 Morphologies of Y_2O_2S (a, c, e) and Y_2O_3 (b, d, f) with surrounding T4003 stainless steel matrix corroded for 0 min (a-b), 1 min (c-d), and 5 min (e-f)^[61]

4 结果与展望

本文综述了近年来稀有金属对钢海洋大气腐蚀行为影响的研究进展,总结了包括碳钢、不锈钢和耐候钢在内的典型海洋工程用结构钢的腐蚀行为,探讨了稀有金属添加对钢海洋大气腐蚀行为的影响规律,主要结论如下:

1)碳钢和不锈钢在海洋大气环境中的耐腐蚀性能较差,通过添加Ni等稀有金属形成的耐候钢具有一定的耐海洋大气腐蚀性,但仍存在钝化膜不耐含Cl气溶胶腐蚀

的问题。

2)在钢中添加稀有金属能够提升钢的耐海洋大气腐蚀特性,主要途径包括:改变腐蚀产物组成、形成氧化产物、促进富合金元素内层产生从而增加锈层致密性;形成氧化物吸附在锈层上,使得锈层产生阳离子选择性,提高耐Cl腐蚀性能;促进钢中合金元素均匀分布,提高耐晶间腐蚀性能;消耗腐蚀过程中的氢,促进腐蚀介质碱化,降低氢致腐蚀概率;调控钢组织结构及电化学特性;

改善钢中硫化夹杂物的性质,降低钢发生点蚀的趋势;形成阳极性夹杂物对基体进行阳极保护。

3)对于化学性质稳定的Nb、Sb、Sn、Mo等稀有金属,其自身较为耐腐蚀,在腐蚀过程中能与氧、碳等元素结合形成产物填补锈层的裂缝、缺陷等,改善锈层结构。此外,此类稀有金属有助于钢的疏松腐蚀产物向致密腐蚀产物转化,从而增强锈层的致密性与保护能力。其中,Nb和Sb能调整腐蚀过程中 H^+ 的浓度,有效阻止了海洋大气环境下局部酸化的出现,降低了钢点蚀趋势;Sn调控钢组织的电化学性能,从而提高钢的整体耐腐蚀性能;Mo促进锈层产生阳离子选择性,阻碍腐蚀介质中的Cl⁻接触基体,促进锈层内部 H^+ 向锈层外扩散,使得钢具有较好的耐海洋大气腐蚀性。

4)对于化学性质较为活泼的Ce、La、Y等稀有金属元素,在腐蚀过程中,可通过较低的氧化物、硫化物形成自由能改善钢中硫化夹杂物如MnS等的分布与性质,从而提高钢表面的耐Cl⁻腐蚀能力。此外,此类稀有金属能够通过阻碍钢腐蚀过程中产生的致密腐蚀产物向疏松腐蚀产物转化,改善锈层结构。其中,La元素有助于形成富La内层进一步提高锈层的致密性;Ce在基体中形成阳极性第二相从而对基体进行阳极保护;Y阻碍合金元素向晶界扩散偏析,减少钢因元素不均匀而产生的晶间腐蚀,从而提高钢的耐海洋大气腐蚀性能。

在利用稀有金属改善钢海洋大气腐蚀性能的未来研究中,一方面可以利用第一性原理、分子动力学等理论计算和模拟手段探索稀有金属添加后组织以及钝化膜的演变从而明确腐蚀机制;另一方面须有优化稀有金属添加种类及添加量,实现最佳协同效果的同时降低成本,推动稀有金属在耐海洋大气腐蚀钢中的应用。

参考文献 References

[1] Liu Liang(刘亮), Wang Houjun(王厚军), Yue Qi(岳奇) et al. *Marine Environmental Science*(海洋环境科学)[J], 2020(5): 723

[2] Hou Baorong(侯保荣), Lu Dongzhu(路东柱). *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*(中国科学院院刊)[J], 2018, 33(6): 601

[3] Zhou Minhui(周慧敏), Huang Xuqiang(黄须强), Kong Lingfei(孔令菲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(4): 1170

[4] Alcántara J, Chico B, Díaz I et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 97: 74

[5] Liu Miaoran(刘淼然). *Marine Aerosol Corrosion of Typical Metal Materials*(典型金属材料海洋气溶胶腐蚀)[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020

[6] Zhao Weihang(赵苇杭). *Research on the Pitting Corrosion and Inhibition Mechanism of Aerospace Aluminum Alloys Under Marine Atmospheric Thin Liquid Films*(航空铝合金在海洋大气薄液膜下的点蚀与缓蚀机理研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017

[7] Huang Xin(黄鑫), Guo Wei(郭伟), Wen Yonghong(文永洪) et al. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2023, 44(12): 68

[8] Wang Jin(王金), Min Shaosong(闵少松), Zhou Gang(周刚) et al. *Naval Science and Technology*(舰船科学技术)[J], 2022, 44(24): 1

[9] Cui Z Y, Li X G, Xiao K et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24(1): 296

[10] Zhan Xuhe(展旭和), Wang Hailong(王海龙), Ding Xiaoming(丁小明) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2023, 42(8): 662

[11] Cui Z Y, Li X G, Xiao K et al. *Corrosion Science*[J], 2013, 76: 243

[12] Vercruyse F, Celada-Casero C, Linke B M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 800: 140293

[13] Xu Dexiang(徐德祥), Wang Ruiqian(王睿谦), Fan Zengwei(范增为) et al. *Shanghai Metal*(上海金属)[J], 2020, 42(6): 74

[14] Sun M H, Pang Y J, Du C Wet et al. *Construction and Building Materials*[J], 2021, 302: 124346

[15] Xu X X, Wu W, Li N N et al. *Corrosion Science*[J], 2023, 219: 111242

[16] Xu Linhong(徐林红), Rao Jianhua(饶建华). *Metal Materials and Heat Treatment*(金属材料及热处理)[M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2019: 39

[17] Li S X, Hihara L H. *Corrosion Science*[J], 2016, 108: 200

[18] Nishimura T, Tanaka K, Shimizu Y et al. *Tetsu-to-Hagane*[J], 1995, 81(11): 1079

[19] Zhang Shengyuan(张晟源), Jin Jing(金静), Deng Liang(邓亮) et al. *Thermal Processing*(热加工工艺)[J], 2021, 50(18): 15

[20] Li N, Zhang W F, Xu H et al. *Materials*[J], 2022, 15(2): 629

[21] Yang Y, Cheng X Q, Zhao J B et al. *Corrosion Science*[J], 2021, 188: 109549

[22] Fan Xuehua(樊学华), Yu Yong(于勇), Zhang Ziru(张子如) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(7): 287

[23] Lu Y H, Liu X, Wang L S et al. *Journal of Oceanology and Limnology*[J], 2022, 40(4): 1437

[24] Lv W Y, Pan C, Su W et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24(7): 2597

[25] Lian Y, Zhang J, Ji P F et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2022, 31(6): 4963

[26] Yu Yujie(余玉洁), Luo Yongqi(罗永琪), Sun Hongbin(孙洪斌) et al. *Journal of Building Materials*(建筑材料学报)[J], 2023, 26(12): 1271

[27] Yang W J, Liu W, Zhang T Y et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2022, 31(10): 7795

[28] Fan Y M, Liu W, Li S M et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 39: 190

[29] Morcillo M, Diaz I, Cano H et al. *Construction and Building Materials*[J], 2019, 213: 723

[30] Wu W, Dai Z Y, Liu Z Y et al. *Corrosion Science*[J], 2021, 183: 109353

[31] Wu W, Cheng X Q, Zhao J B et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108416

[32] Qin Huaipeng(覃怀鹏), Chen Haitao(陈海涛), Lang Yuping(郎宇平) et al. *Steel*(钢铁)[J], 2015, 50(9): 81

[33] Jia J H, Cheng X Q, Yang X J et al. *Construction and Building Materials*[J], 2020, 259: 119760

[34] Li Lin(李琳), Chen Yiqing(陈义庆), Zhong Bin(钟彬) et al.

- Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2022, 43(2): 22
- [35] Li Yan(李岩), Shao Mingrui(邵明蕊), Zhao Zengwu(赵增武) et al. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2019, 40(9): 627
- [36] Wu Wei(吴伟). *Research on the Stress Corrosion Mechanism of Nb and Sb Microalloyed High Strength Steel in Polluted Marine Atmosphere*(铌和锑微合金化高强度钢在污染海洋大气中的应力腐蚀机理研究) [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020
- [37] Jiang Qi(蒋琪), Chen Wenxiong(陈文雄), Li Yuan(李源) et al. *Special Steel Technology*(特钢技术)[J], 2024, 30(1): 15
- [38] Lu Huaxing(卢华兴), Kui Jian(隗健), Li Gaosheng(李高盛) et al. *Shanghai Metal*(上海金属)[J], 2023, 45(3): 75
- [39] Yan Zhikun(闫治坤), Chen Haitao(陈海涛), Lang Yuping(郎宇平) et al. *Metal Heat Treatment*(金属热处理)[J], 2022, 47(9): 240
- [40] Chen Y S, Lu H Z, Liang J T et al. *Science*[J], 2020, 367(6474): 171
- [41] Wang Q, Sun Y, Shi G H et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108387
- [42] Wang N X, Gao J Z, Xu X X et al. *Crystals*[J], 2024, 14(2): 113
- [43] Dong B J, Liu W, Chen L J et al. *Cement and Concrete Composites*[J], 2022, 125: 104317
- [44] Fan Y M, Liu W, Yang W J et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2023, 32(17): 7814
- [45] Xu X X, Zhang T Y, Wu W et al. *Construction and Building Materials*[J], 2021, 279: 122341
- [46] Gao Z X, Niu J W, Ding G Q et al. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2024, 19(8): 100707
- [47] Niu G, Yuan R, Wang E M et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2024, 195: 41
- [48] Yang Ying(杨颖), Yang Xiaojia(杨小佳), Jia Jinghuan(贾静焕) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2021, 50(5): 224
- [49] Wu W, Liu N Y, Chai P L et al. *Materials and Corrosion*[J], 2022, 73(5): 733
- [50] Zhang T Y, Li Y L, Li X et al. *Corrosion Science*[J], 2022, 208: 110708
- [51] Wu W, Zhu L L, Chai P L et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2022, 29(11): 2041
- [52] Jiang C, Yang Y, Cheng X Q et al. *Anti-corrosion Methods and Materials*[J], 2020, 67(2): 129
- [53] Sun M H, Yang X J, Du C W et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 81: 175
- [54] Liu C, Revilla R I, Liu Z Y et al. *Corrosion Science*[J], 2017, 129: 82
- [55] Wang Ting(王婷), Che Zhiqiang(车治强), Yang Jichun(杨吉春) et al. *Material Protection*(材料保护)[J], 2022, 55(9): 114
- [56] Li W, Li J Y, Gu J B et al. *Vacuum*[J], 2021, 191: 110361
- [57] Niu G, Rui Y, Misra R D K et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2024, 37(2): 308
- [58] Lian X T, Zhu J N, Wang R Q et al. *Metals*[J], 2020, 10(9): 1174
- [59] Wang J, Tian H Y, Liu Z Q et al. *Materials Letters*[J], 2023, 352: 135174
- [60] Wang B, Jin Q Z, Du X C et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 28: 2752
- [61] Zhang J, Sun Y, Zhang S K et al. *Materials Today Communications*[J], 2024, 39: 109185

Research Progress on Effects of Rare Metals on Marine Atmospheric Corrosion Behavior of Steel

Liu Feiyang¹, Li Tianke², Wang Ruixin¹, Guo Bin², Ai Yuanlin^{1,2}, Tang Yu¹

(1. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(2. The No. 91980 Troop of PLA, Yantai 264000, China)

Abstract: Steel material is the main structural material of marine equipment, but its corrosion usually occurs in the marine atmosphere environment, thus affecting its service performance. Compared with general atmospheric corrosion, marine atmospheric corrosion is affected by sea salt aerosols, chloride ions and other specific factors of marine atmosphere. In addition, the marine atmospheric corrosion properties of steel materials are closely related to the alloying elements of the materials. This paper reviewed the relevant studies of worldwide scholars on the effect of rare metal doping on the marine atmospheric corrosion resistance of steel materials in recent years, and summarized the corrosion mechanism of carbon steel, stainless steel, weathering steel and other common structural steels under marine atmospheric environment. The effects of Nb, Mo, Sb, Sn, Ce, La, Y and other rare metal elements on the marine atmospheric corrosion resistance of steel materials were analyzed. For weathering steel and carbon steel, the effect of rare metal elements on the structure of rust layer was mainly discussed. For stainless steel, the effect mechanism of rare metal elements on inclusion modification and pitting behavior of stainless steel was discussed. The future research directions were prospected, in order to provide references for the application of rare metal doped steel in marine atmospheric environment and for the improvement of marine atmospheric corrosion resistance.

Key words: rare metals; steels; marine atmospheric corrosion; corrosion behavior

Corresponding author: Tang Yu, Ph. D., Professor, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, E-mail: tangyu15@zju.edu.cn