200系列不锈钢耐腐蚀性能研究

齐 达[1],李 晶[1],董 力[2],余 健[1]

(1.北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2.华南不锈钢技术创新有限公司,广东 佛山 528041)

摘 要:通过在 3.5%NaCl溶液中动电位极化曲线测定及盐雾试验,对 200系列不锈钢和 304不锈钢的耐腐蚀性能进行了对比研究。结果发现:200系列不锈钢的耐点蚀及耐均匀腐蚀性能远低于 304不锈钢,在 3.5%NaCl溶液中,201、202及 304不锈钢的点蚀电位分别为 -32、-22、312 mV,腐蚀速率分别为 0.007 1、0.006 2、0.002 6 mm/a。

关键词:不锈钢;均匀腐蚀;点蚀;镍含量

中图分类号:TG142.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-7638(2010)02-0072-04

Study on Corrosion Resistance of 200 Series Stainless Steel

Qi Da[1], Li Jing[1], Dong Li[2], Yu Jian[1]

(1. School of Metallurgical & Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 2. South China Stainless Steel Technology Innovation Co., Ltd., Foshan 528041, Guangdong, China)

Abstract: Corrosion resistance of 200 and 304 series stainless steel has been studied by means of potentiodynamic polarization curves in 3.5% NaCl solution and salt spray test. Results show that pitting corrosion resistance and uniform corrosion resistance of 304 series stainless steel is much better than that of 200 series. Pitting potential of 201, 202 and 304 series stainless steel in 3.5% NaCl solution are -32, -22, 312 mV and corrosion rate are 0.007 1, 0.006 2, 0.002 6 mm/a respectively.

Key words: stainless steel; uniform corrosion; pitting corrosion; nickel content

0 引言

200系列不锈钢属铬锰氮系奥氏体不锈钢,我国亦称之为铬锰系不锈钢或锰系或高锰低镍奥氏体不锈钢,最早由美国开发于二战时期。美国拥有完整的 200系列不锈钢体系,美国 ASTM标准中有 99个奥氏体不锈钢牌号,其中 200系列奥氏体不锈钢牌号占 21个[1]。其他国家,如中国和日本标准中的 200系列不锈钢化学成分都是仿照美国 ASTM标准制定的。目前国内市场上大量应用的 200系列不锈钢牌号主要有 201和 202不锈钢,但是这两种不锈钢的化学成分与美国 ASTM标准中 201和 202不锈钢的化学成分不同,国内 201和 202不锈钢的成分大多数是经过调整的,镍含量更低。国内对符合美国 ASTM标准化学成分的 201不锈钢的耐腐蚀性能与 304不锈钢做过对比研究[2],但对经过成分调整的镍含量更低的 201和 202不锈钢的耐腐蚀性能研究却比较少。

为此笔者研究了经过成分调整的 200系列不锈钢与应用最广泛的 304不锈钢在一定介质中的耐腐蚀性能。

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料

试验用 201、202和 304不锈钢均为市售商用不锈钢冷轧薄板,其主要化学成分如表 1所示。

收稿日期:2009-10-19

作者简介:齐达(1984-),男,河北唐山人,硕士研究生,主要从事不锈钢耐腐蚀性能研究。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　不锈钢试样的主要化学成分

Table 1　Chemical compositions of samples　　%

钢号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
201	0.07	0.53	9.23	0.042	0.002	14.91	1.06	0.15
202	0.07	0.45	7.20	0.058	0.007	14.92	3.94	0.17
304	0.06	0.44	1.09	0.046	0.004	18.22	8.00	0.045

1.2　试验方法

用 Princeton应用公司生产的 PARSTAT 2273恒电位仪进行动电位极化曲线的测量。试验采用标准三电极体系:辅助电极采用铂电极,参比电极采用饱和甘汞电极,研究电极为不锈钢试样。电极试验面积为 1 cm^2,非试验面用环氧树脂封装。试验前试样经水砂纸逐级打磨至 W28,丙酮除油并用去离子水冲洗。动电位极化曲线在 3.5% NaCl溶液中进行,极化扫描速率为 50 mV/min,阳极电流达到 0.001 A/cm^2 时停止极化。每组试验至少三个平行试样,每条曲线测试完毕后,取出电极试样用放大镜检查有无缝隙腐蚀发生,若有发生,则舍去测量值。

盐雾试验按中性盐雾试验标准 (GB/T10125-1997)执行,溶液为 5% NaCl水溶液, pH值为 6.5～7.2,温度为 (35 ±2) ℃;连续盐雾,盐雾沉降速度为每 80 cm^2 面积上 1～2 mL/h,试样截取面积为 50 mm ×100 mm,试验时间为 500 h。试验过程中,定期开箱检查试样表面是否有锈蚀出现,并记录试样表面的变化。试验后,将试样除去腐蚀产物、测量平均失重情况,再分别取去除和未去除腐蚀产物的试样进行表面腐蚀形貌扫描电子显微镜观察。

2　试验结果与分析

2.1　不锈钢的耐点蚀性能比较

点蚀是不锈钢腐蚀失效的主要形式之一。文献[3]指出,不锈钢在海水和其它氯化物溶液中易发生点蚀。钢中的缺陷、杂质、夹杂物等破坏了不锈钢钝化膜的完整性,介质中的某些活性阴离子 (如 Cl^-)吸附在金属表面某些点上,使不锈钢表面钝化膜发生破坏。由于钝化膜破坏处的基体金属显露出来使其呈活化状态,而钝化膜处于钝态,这样就形成了活性 - 钝性腐蚀电池,从而导致了不锈钢的点蚀[4]。极化曲线是研究点蚀的常用工具[5]。不锈钢试样在 3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线如图 1所示。表 2给出了不锈钢试样在 3.5% NaCl溶液中动电位极化曲线测定的试验结果。

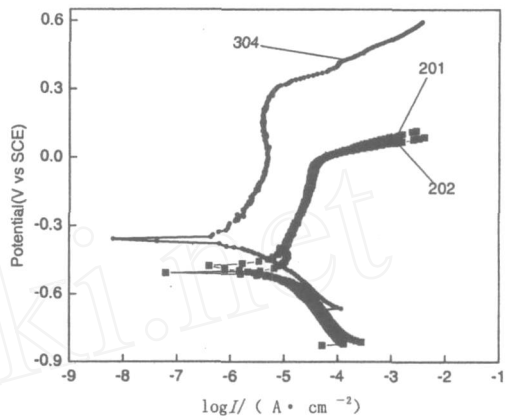


图 1　不锈钢试样的动电位极化曲线

Fig 1　The potentiodynamic polarization curve of samples

表 2　不锈钢试样在 3.5% NaCl溶液中动电位极化曲线测试结果

Table 2　Results of potentiodynamic polarization curve in 3.5% NaCl solution

钢种	点蚀电位 E_b / mV	腐蚀电位 E_{corr} / mV
201	- 32	- 510
201	- 22	- 477
304	312	- 359

从图 1可以看出 3种不锈钢试样均出现明显的钝化区,说明这 3种不锈钢在 3.5% NaCl溶液中均能形成致密的钝化膜。201不锈钢和 202不锈钢的极化曲线近似,并有多处重合,说明 200系列两种不锈钢在 3.5% NaCl溶液中极化过程相似,点蚀电位相近。由表 2可知, 201、202及 304不锈钢试样的点蚀电位分别为 - 32、- 22、312 mV, 200系列的两种不锈钢点蚀电位 E_b 值近似相等,均远低于 304不锈钢。所以不锈钢试样的耐点蚀性能由高到低依次为, 304不锈钢大于 202不锈钢大于 201不锈钢。

200系列不锈钢向钢中添加 Mn、N元素以达到节镍的目的,但是 Mn元素会妨碍不锈钢钝化膜的形成,并且生成 MnS、(Mn, Fe) S、(Mn, Fe) O等夹杂物,这些夹杂物易成为点蚀的诱发源[6-8],增加不锈钢的点蚀敏感性。201及 202不锈钢中 Mn含量

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

分别为9.23%、7.2%,比304不锈钢中的Mn含量高7倍以上,这就是200系列不锈钢的点蚀敏感性较高的原因之一。

2.2 不锈钢耐盐雾腐蚀性能比较

在盐雾试验过程中观察到,201不锈钢表面6 h之内就生成明显的红锈,随着试验时间的延长锈蚀面积增大,锈层增厚,至试验结束时,201不锈钢表面布满红色蚀斑;202不锈钢6 h之内就产生点状腐蚀,随试验时间延长,腐蚀点逐渐扩大,腐蚀产物增多,至试验结束时,202不锈钢多处发生点状腐蚀;304不锈钢经过12 h的盐雾试验其表面就发生浅色锈斑,随着试验时间的延长锈斑的数量增加,但直到试验时间达500 h,304不锈钢表面的锈斑仍然较浅。

试验结束后通过扫描电子显微镜观察到的不锈钢表面锈层的显微形貌,如图2所示。

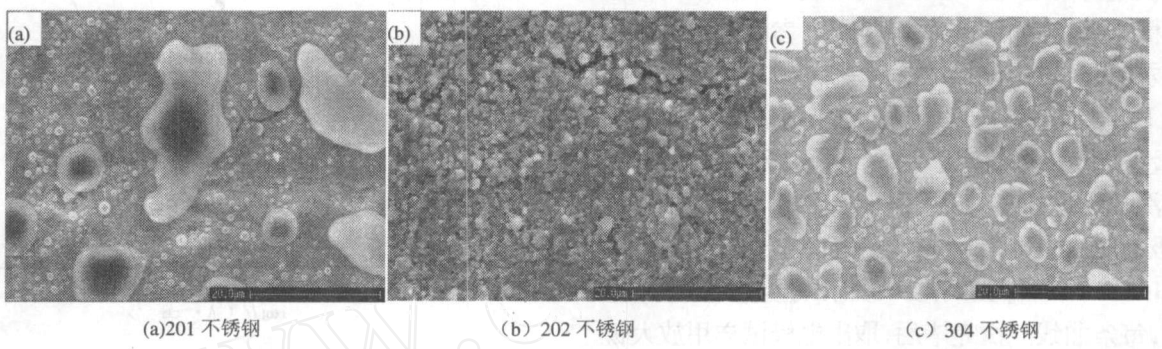


图2 500 h盐雾试验后不锈钢试样表面锈层形貌

Fig 2 Rusty layer morphology of samples after 500 h salt spray test

由图2可以看出,201不锈钢和304不锈钢试样的表面锈层形貌相近,锈层均较薄,腐蚀产物形貌基本相同,为层片状,201不锈钢锈层有细微裂纹;202不锈钢的锈层较厚且致密,锈层有裂纹。

扫描电子显微镜下观察到的去除腐蚀产物后不锈钢表面的显微形貌如图3所示。

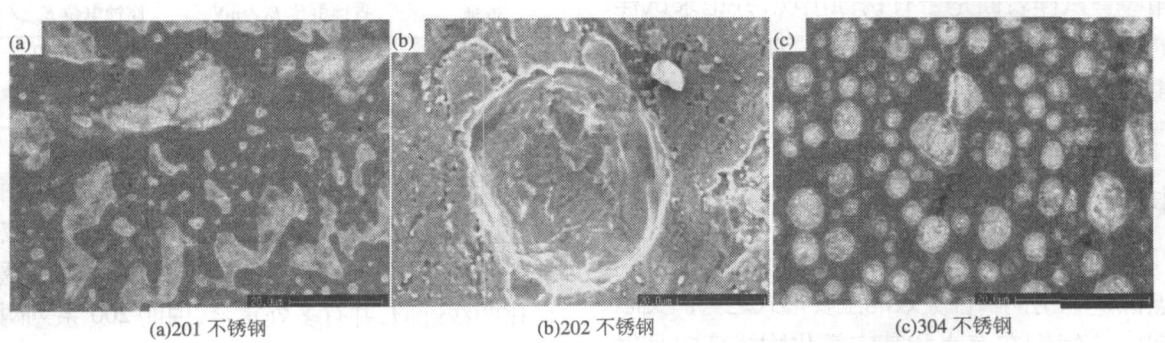


图3 500 h盐雾试验后去除腐蚀产物后不锈钢试样表面形貌

Fig 3 Surface morphology of samples after 500 h salt spray test and removal of corrosive of steel

由图3可以看出,201不锈钢腐蚀产物下发生斑状腐蚀,且有轻微晶间腐蚀;202不锈钢腐蚀产物下发生点蚀;304不锈钢去除腐蚀产物后,表面呈斑点状腐蚀形貌,但未见明显点蚀。

由图2和图3对不锈钢试样腐蚀产物及去除腐蚀产物后表面形貌的显微分析可知,201不锈钢、202不锈钢和304不锈钢在中性盐雾条件下的腐蚀机理各不相同。201不锈钢主要发生斑状腐蚀并伴有轻微晶间腐蚀;202不锈钢以点蚀为主;304不锈钢主要发生圆点状腐蚀,但不同于点蚀。

201、202及304不锈钢,500 h盐雾腐蚀试验的腐蚀速率分别为0.007 1、0.006 2、0.002 6 mm/a,200系列不锈钢的腐蚀速率是304不锈钢腐蚀速率的2倍以上。由此可知304不锈钢的耐均匀腐蚀性

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

能明显优于 200系列不锈钢。

200系列不锈钢耐均匀腐蚀性能差,主要是由于不锈钢的化学成分不同造成的,当然也与钢的纯净度等其它方面有一定的关系。由表 1可以看出,200系列不锈钢与 304不锈钢化学成分的差别主要体现在 Cr、Ni、Mn、N元素的含量上。201及 202不锈钢中的 Cr、Ni元素含量低,Cr含量分别为 14.91%、14.92%,Ni含量分别为 1.06%、3.94%,304不锈钢中的 Cr、Ni含量分别为 18.22%、8.00%。不锈钢中 Cr的主要作用是形成钝化膜,提高阳极电极电位,增加耐蚀性,是不锈钢耐腐蚀的最主要的元素;不锈钢中的 Ni是奥氏体不锈钢中的主要合金元素,其主要作用是形成并稳定奥氏体,使钢获得完全奥氏体组织。

201及 202不锈钢中的 Mn元素含量高,分别为 9.23%、7.2%,304不锈钢中的 Mn含量为 1.09%。在节镍奥氏体不锈钢中,Mn的主要作用是与 N、Ni等元素复合,形成奥氏体组织,但 Mn在钢中易形成硫化锰夹杂物,导致不锈钢耐氯化物腐蚀能力下降。氮常常仅是强化 Cr、Mo等元素在奥氏体不锈钢中的耐蚀作用,氮的加入使钝化膜次表层进一步富铬,提高膜的稳定性和致密性;另外由于氮的活性大,可以在钝化膜的活性基点处偏聚吸附,抑制钝化膜溶解。含氮钢中氮溶解时形成 NH^{4+},在形成过程中消耗 H^{+},改善了局部腐蚀环境,更有利于钝化反应进行。对于奥氏体不锈钢,耐点蚀当量 *PRE*可表示为[9]:

$$PRE = w_{Cr} + 3.3w_{Mo} + 16w_{N} \quad (1)$$

*PRE*值越高,不锈钢耐点蚀性能越好。

忽略 Mo的作用,可得出 201、202及 304不锈钢的耐点蚀指数分别为 17.31、17.64及 18.94。所以,200系列两种不锈钢 N含量虽然较高,分别为 0.15%、0.17%,是 304不锈钢的 3.3倍以上,但是由于 Cr在耐蚀性方面的主要作用,使得 304不锈钢的耐蚀性好。在 Cr含量相同的情况下,Ni及 N含量越高,耐蚀性越好,这也就是 202不锈钢的耐蚀性比 201好的原因。

200系列不锈钢的腐蚀速率分别为 0.007 1、0.006 2 mm/a,由我国对不锈钢的耐蚀性分级标准[10]可知,200系列不锈钢符合合金耐蚀性 10级标准的第 3等级 (0.005～0.01 mm/a),304不锈钢的腐蚀速率为 0.002 6 mm/a,符合合金耐蚀性 10级标准的第 2等级 (0.001～0.005 mm/a)。根据我国合金耐蚀性的 10级标准规定:对使用过程中要求光洁镜面或尺寸精密的设备、仪表和部件,可选择 1～3级标准;对于要求密切配合,长期不漏或要求使用年限长的设备,部件可选用 2～5级;对要求不高、检修方便或寿命不很长的设备、部件可选用 4～7级。因此,尽管 200系列不锈钢的腐蚀速率较高,仍可以应用于无污染或轻污染的大气环境、弱腐蚀介质等对腐蚀性能要求不高的环境中,例如室内、农村大气环境等。

3　结论

1) 200系列不锈钢耐点蚀性能远低于 304不锈钢。201不锈钢和 202不锈钢在 3.5% NaCl溶液中的点蚀电位分别为 - 32 mV和 - 22 mV,远低于 304不锈钢的点蚀电位 (312 mV)。

2) 200系列不锈钢在中性盐雾环境中的腐蚀速率分别为 0.007 1、0.006 2 mm/a,均为 304不锈钢的腐蚀速率的两倍以上。

3) Cr、Ni、Mn、N含量的差异是造成 200系列不锈钢的耐腐蚀性能远低于 304不锈钢的主要原因之一,但 200系列不锈钢仍可应用于对腐蚀性能要求不高的环境中。

参考文献

[1] Wu Qiansi. Cr-Mn austenite stainless steel in standard[J]. Metallurgical Standardization & Quality, 2004, 42(6): 34 - 37.
(伍千思. 不锈钢标准中的铬锰系奥氏体不锈钢[J]. 冶金质量与标准, 2004, 42(6): 34 - 37.)

[2] Qin Liyan, Zhai Ruiyin, Zhang Guoru, *et al*. The study on the corrosion resistance of 304 and 201 series stainless steels[C]// CSM 2001 Annual Meeting Proceedings(Ⅱ). 2001.
(秦丽雁,翟瑞银,张国儒,等. 201不锈钢与 304不锈钢耐腐蚀性能的研究[C]// 2001中国钢铁年会论文集 (下卷). 2001.)

[3] Cao Chunan. Destroy stealthily-metallic corrosion[M]. Beijng: Tsinghua University Press, 2002: 65.
(曹楚南. 悄悄进行的破坏 - 金属腐蚀[M]. 北京:清华大学出版社, 2002: 65.)

[4] Sharland SM. A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion[J]. Corrosion Science, 1987, 27(3): 289 -

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

291.

[5] Song Shizhe. Methodology of erosive electrochemistry[M]. Beijng: Chemical Industrial Press, 1988: 187.
(宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京:化学工业出版社, 1988: 187.)

[6] Yang Dejun, Shen Zhuoshen. Corrosion of metal[M]. Beijng: Metallurgical Industry Press, 1999: 124 - 125.
(杨德钧,沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1999: 124 - 125.)

[7] Xiao Jimei. Metallographic problem of stainless steel[M]. Beijng: Metallurgical Industry Press, 2006: 200 - 201.
(肖继美. 不锈钢的金属学问题[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 200 - 201.)

[8] Chen Xuequn, Kong Xiaodong, Chang Wanshun, *et al*. Mechanism of pitting initiated by sulfide inclusion in carbon steel[J]. Journal of Naval University of Engineering, 1997(1): 1 - 9.
(陈学群,孔小东,常万顺,等. 低碳钢中硫化物夹杂物诱发点蚀的机理[J]. 海军工程大学学报, 1997(1): 1 - 9.)

[9] Travares S S M, Pardal J M, Lima L D, *et al*. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750[J]. Materials Characterization. 2007, 58: 610 - 616.

[10] Lu Shiying, Zhang Tingkai, Yang Changqiang, *et al*. Stainless steel[M]. Beijng: Atomic Energy Industry Press, 1995: 518 - 519.
(陆世英,张廷凯,杨长强,等. 不锈钢[M]. 北京:原子能出版社, 1995: 567, 518 - 519.)

编辑 余文华

(上接第 66页)

[3] Huang Xihu. The theory of iron and steel metallurgy(3rd Edition)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
(黄希祜. 钢铁冶金原理(第三版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.)

[4] Li G, Inoue R, Suito H. Measurement of aluminum or silicon activity in Fe-Ni (<30%) alloys using mullite and ZrO_2 based solid electrolyte galvanic cell[J]. Steel Research, 1996, 67(1): 528 - 536.

[5] Guo Hanjie. A course in metallurgical physical chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
(郭汉杰. 冶金物理化学教程[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.)

[6] Ozturk B, Matway R, Fruehan R J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Cr-Ti-N alloys[J]. Metallurgical and Material Transactions B, 1995, 26(6): 563 - 567.

[7] Ariyo C, Holappa L. A critical literature survey on the deoxidation parameters of boron and titanium: report TKK-V-B73[R]. Finland: Helsinki University of Technology, 1992.

编辑 余文华

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net