

铬含量变化对铬锰钢耐腐蚀性能的影响

张 艳, 张浩宇, 杨诗雨

(江苏科技大学 冶金与材料工程学院, 张家港 215600)

摘 要: 采用失重法、电化学极化曲线法、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等分析手段,研究了铬含量变化对铬锰钢在酸性环境中耐蚀性的影响及其机制,并确定了最佳铬含量。结果表明: 铬质量分数为 10%~15%时,随着铬含量的增加,铬锰钢表面形成的 Cr_2O_3 保护膜越来越密集,并附着在钢表面,对其起到保护作用,但继续增加铬含量,铬锰钢腐蚀速率几乎不变,因此确定铬锰钢中最佳铬质量分数为 14%。

关键词: 铬锰不锈钢; H_2SO_4 ; 耐蚀性; 铬

中图分类号: TG174.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2021)05-0034-04

Effect of Chromium Content Change on Corrosion Resistance of Chromium-Manganese Steel

ZHANG Yan, ZHANG Haoyu, YANG Shiyu

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: By means of weight-loss method, electrochemical polarization curve method, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), the effects of chromium content on the corrosion resistance of chromium-manganese steel and its mechanism in an acidic environment were studied, and the optimal chromium content was determined. The results show that when the mass fraction of chromium was in the range of 10%—15%, the Cr_2O_3 protective film forming on and adhering to the surface of chromium-manganese steel became denser and denser with the increase of chromium content, which played a protective role. However, increasing the chromium content continuously, the corrosion rate of chromium-manganese steel was almost unchanged, so the optimal chromium content in chromium-manganese steel was determined to be 14% (mass fraction).

Key words: chromium-manganese stainless steel; H_2SO_4 ; corrosion resistance; chromium

铬锰不锈钢因其价格低廉,几乎可用于所有的一般食品器具、厨卫设备及用具、建筑装潢装饰制品等消费品领域^[1]。与目前大量使用的 300 系列不锈钢比,铬锰不锈钢可节省 3%~5% 的镍用量,节约成本 30% 左右,在装潢、城建等重点使用铬锰不锈钢装饰功能的领域,其应用也非常广泛^[2]。近年来,为降低成本,国内市场上出现了一些新开发的低镍和低铬铬锰系奥氏体不锈钢。这些不锈钢的耐蚀性能极低,特别是在酸性环境中,且这些钢种通常不在国际标准牌号中,故常被认为是“伪劣不锈钢”。为了铬锰系不锈钢的进一步发展,许多研究者对铬锰系不锈钢的耐酸性进行了试验。黄蓉芳等^[3]研究发现,201 不锈钢在模拟食物酸性环境中处于钝化腐

蚀状态,铁和锰在浸泡初期会优先发生腐蚀溶出而形成保护性富铬钝化膜。齐达等^[4]研究了 201、202 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性,发现其耐点蚀能力和耐均匀腐蚀能力均低于 304 不锈钢和 443 不锈钢的。铬锰钢中主要加入锰、氮等元素从而达到节镍的目的。QU 等^[5]研究发现随着锰/氮质量比的增大,三种工业用 200 系奥氏体不锈钢的钝化膜厚度降低,耐点蚀性能变差。优化合金的方法能提高铬锰钢的耐蚀性,同时又不增加镍含量^[6],通过该方法开发出低成本的 200 系列不锈钢^[7]则具有实际意义。铬、镍是提高耐蚀性的主要元素,在不增加镍含量的基础上,铬含量要维持在一定的水平才能保证材料的耐蚀性^[8]。目前,有关铬锰钢铬含量调整的研究相对较少。因此,本工作以铬锰不锈钢为研究对象,在此基础上适量调整钢中铬元素的含量,系统研究了铬锰钢在 5% (质量分数) H_2SO_4 腐蚀环境中的腐蚀行为。

收稿日期: 2019-09-11

通信作者: 张 艳(1984—), 实验师, 硕士, 研究方向为钢铁材料及耐磨材料, 0512-56731505, zhangyan840911@163.com

1 试验

本试验所用材料为市场商用铬锰钢,其主要成分(质量分数)为:12.05% Cr,16.52% Mn,0.4% Ni,0.034% C,0.51% Si,余量为 Fe。采用 WK-II 型非自耗真空电弧炉熔炼铬锰钢,为保证合金铸锭成分的均匀性,每个合金铸锭经 5 次反复熔炼,合金铸锭中铬质量分数分别为 10%,12%,13%,14%,15%。

用金相砂纸将试样表面打磨至镜面,悬挂于 5% (质量分数) H_2SO_4 溶液中腐蚀 17 h 后,取出烘干称量,再放入除膜液中(体积比为 3:1 的乌洛托品 HCl 溶液)40~60 s,干燥、称量后,获得试样腐蚀前后的质量损失,并根据失重法计算腐蚀速率。利用 X 射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物的相组成,并用扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)检测腐蚀后试样表面形貌及微区成分,分析材料的腐蚀机理。

采用 EG&G PARC M283 恒电位仪测量动电位极化曲线,扫描速率为 $1 \text{ mV/s}^{[9]}$ 。试验前先将工作电极置于 5% H_2SO_4 溶液液中浸泡 5 min,待其自腐蚀电位稳定后开始动电位极化曲线测量。初始电位设定为 -600 mV (低于自腐蚀电位),终止电位设定为 1200 mV 。测试时采用经典三电极系统,工作电极为不同铬含量的铬锰钢(用环氧树脂封装成标准 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 电极,工作面积 1 cm^2),辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率

图 1 为不同铬含量铬锰钢在 5% H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率。由图 1 可见,随着铬含量的增加,铬锰钢的腐蚀速率迅速减小,耐蚀性提高。当铬质量分数达到 12% 后,再增加铬含量,铬锰钢腐蚀速率的减小速率变慢,说明铬含量变化对铬锰钢耐蚀性的影响已越来越小,当铬质量分数为 14% 和 15% 时,腐蚀速率基本相当。因此,对于商用铬锰钢来说,为了保证铬锰钢的奥氏体组织特征及材料的耐蚀性,钢中铬质量分数应维持在 14%~15%。

2.2 腐蚀形貌

图 2 为在 5% H_2SO_4 溶液中腐蚀并去除腐蚀产物前不同铬含量铬锰钢表面的腐蚀形貌。由图 2(a,e)可以发现,当铬质量分数为 10% 时,表层腐蚀产物粗糙疏松,存在大量沟壑,不连续,没有形成有效的保护膜。当铬质量分数增加到 12% 后,腐

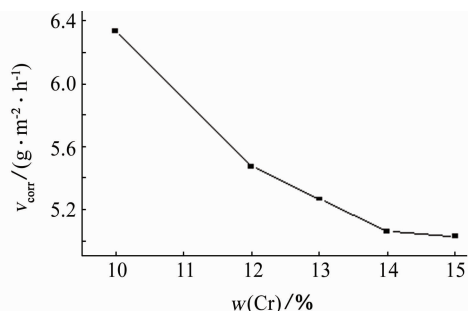


图 1 不同铬含量铬锰钢在 5% H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率
Fig. 1 Corrosion rates of chromium-manganese steel with different Cr content in 5% H_2SO_4 solution

蚀产物在基体表面聚集成膜,膜层较致密,但是膜层中存在大量裂纹, H^+ 容易通过裂纹深入基体表面使其发生均匀腐蚀。随着铬含量的进一步增加,腐蚀产物在基体表面变得越来越连续、密集,裂纹也逐渐减少。铬的加入促进了铬锰不锈钢表面腐蚀产物膜的形成,因此铬锰钢中铬质量分数不可低于 12%。

图 3 为不同铬含量铬锰钢在 5% H_2SO_4 溶液中腐蚀并去除腐蚀产物后的表面腐蚀形貌。由图 3 可见,铬锰钢发生了全面均匀腐蚀,含 10% Cr 的铬锰钢试样表面腐蚀严重,且存在严重的岛状腐蚀坑,腐蚀坑深度大而且比较密集;当铬质量分数增加到 12% 和 13% 时,表面的腐蚀程度已经大大减轻,岛状腐蚀坑基本消失,蚀坑深度变浅,数量减少;当铬质量分数达到 14% 时,铬锰钢表面腐蚀程度进一步减轻,表面只有少而浅的腐蚀坑存在。因为随着铬含量的增加,在铬锰钢表面逐步形成 Cr_2O_3 的保护膜,保护膜在一定程度上减缓了铬锰钢在酸中的腐蚀,但是却无法阻碍铬锰钢在强酸环境中腐蚀,所以铬锰钢仍然难以在强酸环境中使用,适量提高铬含量可以改善铬锰钢的耐蚀性能,使其能在弱酸环境中使用,扩大它的使用范围。

为了进一步揭示铬锰钢的腐蚀机理,对含 15% Cr 铬锰钢试样的腐蚀表面进行微区成分分析。EDS 能谱分析发现,腐蚀试样表面含有大量的 S、O、Mn、Fe、Cr 等元素。进一步对腐蚀产物膜进行 XRD 分析,结果如图 4 所示。由图 4 可见,腐蚀产物中含有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 。铬的标准电极电位比氢的标准电位更负,是一种负电性金属,无法阻止析氢反应的进行,其腐蚀机理如式(1)~(9)所示。此时溶液中主要发生的是析氢反应,由于,

$$E_{\text{Cr/Cr}^{3+}}^{\ominus} < E_{\text{Fe/Fe}^{2+}}^{\ominus}, (E_{\text{Cr/Cr}^{3+}}^{\ominus} = -0.74 \text{ V}, E_{\text{Fe/Fe}^{2+}}^{\ominus} =$$

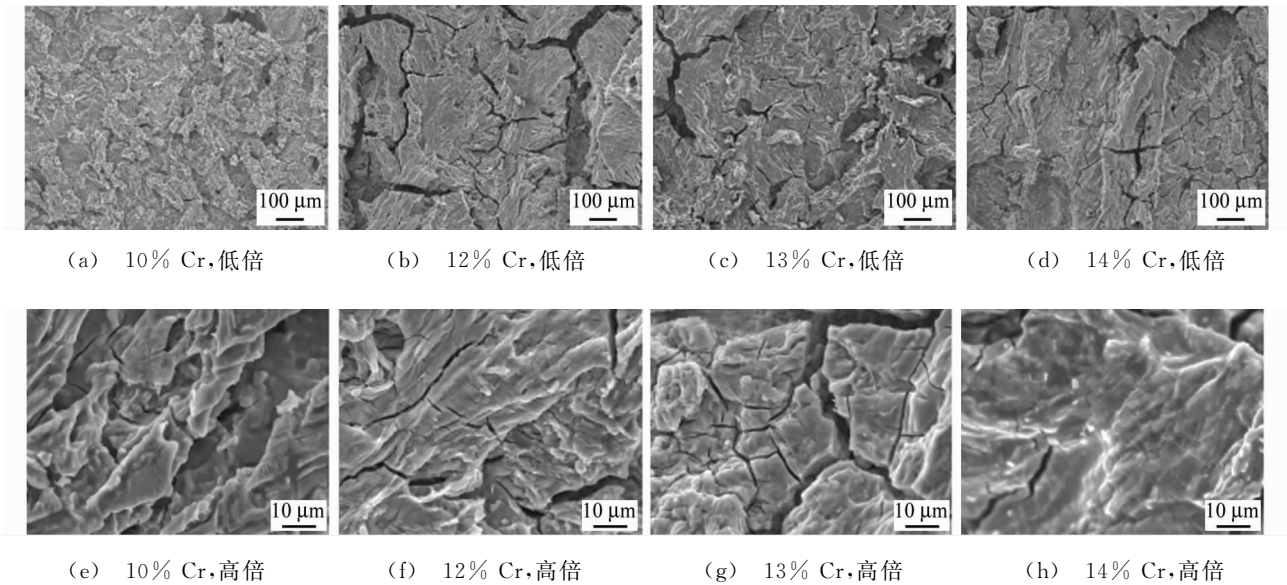


图 2 不同铬含量铬锰钢在 5% H₂SO₄ 溶液中腐蚀后的表面腐蚀形貌(清除腐蚀产物前)

Fig. 2 Corrosion morphology of chromium-manganese steel surface with different Cr content in 5% H₂SO₄ solution at low (a,b,c,d) and high (e,f,g,h) magnifications (before removal of corrosion product)

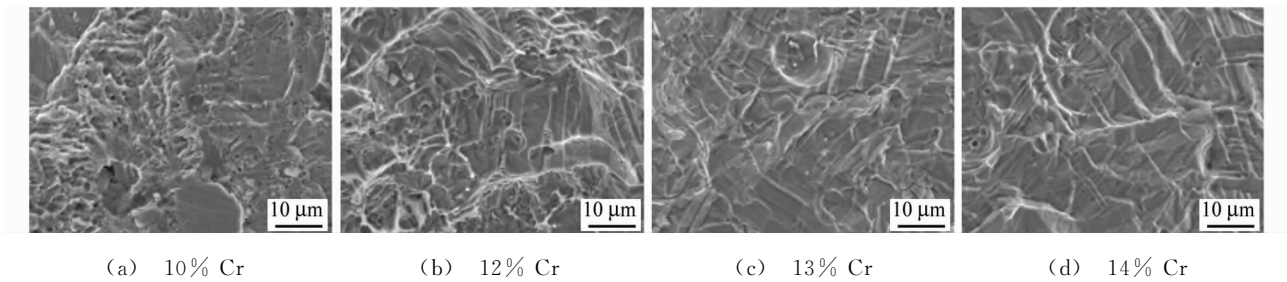


图 3 不同铬含量铬锰钢在 5% H₂SO₄ 溶液中腐蚀后的表面腐蚀形貌(清除腐蚀产物后)

Fig. 3 Corrosion morphology of chromium-manganese steel surface with different Cr content in 5% H₂SO₄ solution (after removal of corrosion product)

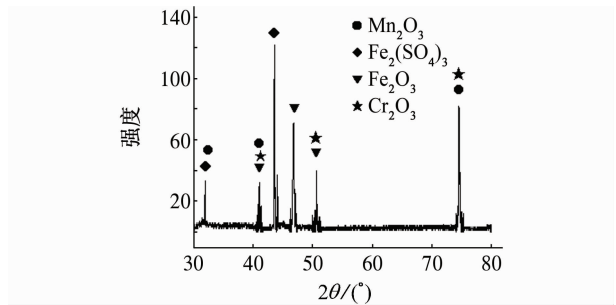
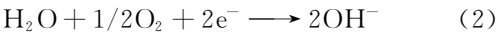
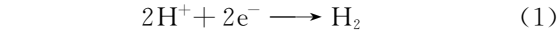


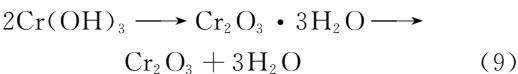
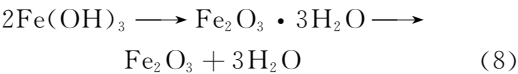
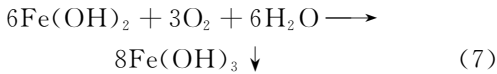
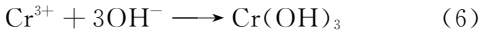
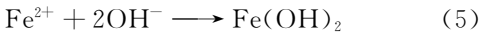
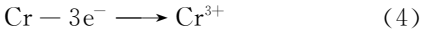
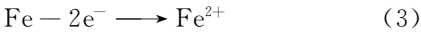
图 4 含 15% Cr 铬锰钢表面腐蚀产物的 XRD 谱
Fig. 4 XRD pattern of corrosion product on surface of chromium-manganese steel with 15% Cr

—0.440 V)^[10], 铬优先被溶解, 与溶解在酸性溶液中的氧发生氧化反应生成 Cr₂O₃, 在钢表面形成一层很薄的 Cr₂O₃ 保护膜, 这层膜具有自钝化的作用, 且附着在钢表面, 对钢起到一定的保护作用。

阴极反应:



阳极反应:



2.3 腐蚀电化学行为

图 5 为不同铬含量的铬锰钢在 5% H₂SO₄ 溶液中的极化曲线, 对极化曲线拟合得到相应的电化

学参数,见表 1 所示。

由图 5 和表 1 可见,随着铬含量的增加,铬锰钢的自腐蚀电位提高,腐蚀电流密度显著降低。这说明铬元素的加入使铁基固溶体的电极电位提高,腐蚀速率降低。随着铬含量的增加,自腐蚀电位和致钝电位的差值分别为 344.7、285.7、266.5、195.7、178.4 mV,进一步说明铬含量的增加能够使铬锰钢较快地进入钝化状态。但是这种钝态是不稳定的,进入钝态之后,铬锰钢的腐蚀电流密度开始迅速增大,铬锰钢迅速溶解,说明钝化膜的完整性较差,被迅速击穿,随着极化电位的进一步升高,铬锰钢进入二次钝化状态,钝化区间范围较大。

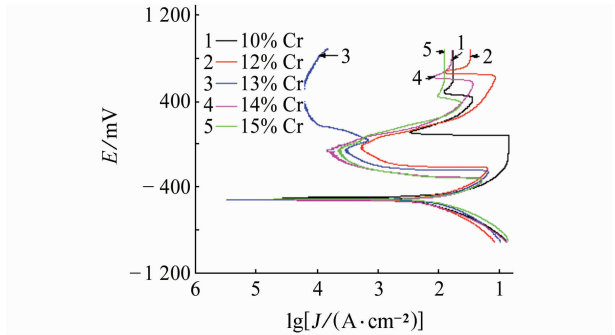


图 5 不同铬含量铬锰钢在 5% H₂SO₄ 溶液中的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of chromium-manganese steel with different Cr content in 5% H₂SO₄ solution

表 1 极化曲线的拟合电化学参数

Tab. 1 Fitted parameters of polarization curves					
$w(\text{Cr})$ /%	E_{corr} /mV	J_{corr} /($\mu\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	$E_{\text{致钝}}$ /mV	$E_{\text{致钝}} - E_{\text{corr}}$	$J_{\text{致钝}}$ /($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
10	-537.7	15.17	-193	344.7	0.130 0
12	-527.7	13.24	-242	285.7	0.066 1
13	-527.5	12.37	-261	266.5	0.063 1
14	-526.7	11.49	-331	195.7	0.052 5
15	-514.4	10.83	-336	178.4	0.052 5

3 结论

(1) 随着铬含量的增加,铬锰钢在酸性溶液中的腐蚀速率降低,耐蚀性提高;但随着铬的不断加入,铬含量对铬锰钢腐蚀速率的影响已越来越小,当铬质量分数为 14%和 15%时,腐蚀速率相当。

(2) 铬的加入促进了铬锰钢表面腐蚀产物膜的形成,铬质量分数为 10%时,铬锰钢表面保护膜疏

松,无法起到保护作用,当铬质量分数增加到 12%以上时,铬锰钢表面形成的 Cr₂O₃ 保护膜密集,附着在试样表面,对钢基起到保护作用,因此铬锰钢中铬质量分数不得低于 12%,最佳为 14%。

参考文献:

[1] 严旺生. 铬锰系不锈钢发展与电解金属锰[J]. 中国锰业,2005,23(3):7-10.

[2] 陆世英. 200 系列(锰系)不锈钢的主要进展[J]. 不锈钢,2004(1):4-13.

[3] 黄蓉芳,李谋成. 201 型不锈钢在酸性食物模拟环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2016,37(1):12-15,21.

[4] 齐达,李晶,董力,等. 节镍型不锈钢的耐腐蚀性能比较[J]. 腐蚀与防护,2010,31(10):756-759,793.

[5] QU H P, CHEN H T, LANG Y P. Influence of Mn-Ni alloying elements on surface film and pitting resistance of Cr-Mn austenitic stainless steels[J]. Construction and Building Materials,2016,125:427-437.

[6] 戴安伦,张艳,金云学,等. Cu 对铬锰钢在 Cl⁻ 环境中腐蚀行为的影响[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版),2009,23(6):504-508.

[7] 王文博,袁书强,张贵才,等. 低成本深冲用 200 系列不锈钢的研制[J]. 金属热处理,2011,36(1):46-48.

[8] 王耘涛,布茂东. 低镍和无镍奥氏体不锈钢的研究现状及进展[J]. 金属热处理,2013,38(1):15-20.

[9] 金云学,张艳,戴安伦,等. 铜对铬锰不锈钢耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护,2009,30(10):713-716.

[10] 白新德. 材料腐蚀与控制[M]. 北京:清华大学出版社,2005:36.

(上接第 7 页)

[16] LÜ Z, ZHANG F Z, LEI X D, et al. In situ growth of layered double hydroxide films on anodic aluminum oxide/aluminum and its catalytic feature in aldol condensation of acetone[J]. Chemical Engineering Science,2008,63(16):4055-4062.

[17] BUCHHEIT R G, GUAN H, MAHAJANAMS, et al. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2003,47(3/4):174-182.

[18] 田玉琬,文成,董超芳,等. 离子交换型可控释放智能缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护,2019,40(7):507-512.