

一种新型 Fe-Mn-Al-Cr 奥氏体 不锈钢的耐蚀性能

刘卫丽 陈才金

(浙江大学材料系 杭州 310027)

摘要 研究了一系列铬含量不同而锰含量都为 15% 的 Fe-Mn-Al-Cr 钢在几种典型酸、碱、盐水溶液中的耐腐蚀性能, 并与锰含量为 26% 的 Fe-Mn-Al-Cr 钢和 1Cr18Ni9Ti 相比较, 结果表明新型的 Fe-Mn-Al-Cr 钢在水溶液中的耐腐蚀性能比原来的 Fe-Mn-Al-Cr 钢的都要好, 在有些溶液中的耐蚀性能比 1Cr18Ni9Ti 还要好。这种新型不锈钢的价格非常低, 有较高的实用价值。研究还表明, 对该钢种而言, 铬含量升高并不意味着耐蚀性能提高, 铬含量增至某一值时钢的耐蚀性能反而降低, 此时组织中出现铁素体。用 XPS 对 Fe-Mn-Al-Cr 钢在 0.5mol/L H_2SO_4 中的钝化膜进行了研究。

关键词 Fe-Mn-Al-Cr 钢, 不锈钢, 耐蚀性, 水溶液

1 前言

目前最常用的不锈钢是 Fe-Cr-Ni 系奥氏体不锈钢, 其耐蚀性能高, 加工性能良好且没有磁性。但铬和镍的价格较高, 人们想用锰和铝来代替这两种元素, 因为它们具有相同的点阵结构、接近的原子半径和电负性。但是很多学者^[1~3]的研究表明铬和镍被完全替代的 Fe-Mn-Al 钢在水溶液中的耐蚀性不好。

我们曾在 Fe-Mn-Al 钢的基础上加入少量的铬, 使钢的耐蚀性能大大增加^[4]。研究发现 Fe-Cr-Al 的钝化性能优于 Fe-Cr 和 Fe-Al, 而 Fe-Mn-Al-Cr 钢的钝化性能又比 Fe-Mn-Al 好, 这说明 Cr、Al、Mn 具有协同作用, 使得钝化膜更加稳定; XPS 深度剖析也说明了这一点^[5]。目前文献中报导的 Fe-Mn-Al 系钢中锰含量较高, 都为 26~30%, 锰起稳定奥氏体的作用^[6]; 但试样表面的锰易在腐蚀介质中溶解, 太多的锰对钢的耐腐蚀性能, 特别是耐酸性能不利。Fe-26Mn-4Al-4Cr 的耐腐蚀性能虽然比相应的 Fe-Mn-Al 要好得多, 但相对于 Fe-Cr-Ni 钢还有不及。若增加铬的含量, 势必提高钢的成本, 因此我们尝试着将锰含量降至 15%, 根据 Fe-Mn-Al 的相图相应地将 Al 降至 1wt%, 这样有可能达到既降低成本又提高耐蚀性能的效果。下面是我们对这类钢的耐蚀性能的研究结果。

2 实验方法

试验钢用真空中频感应炉熔炼。铸锭经 1150°C 保温 6 小时, 炉冷, 热锻成圆棒后, 在 300°C 保温 3 小时进行去应力退火。1Cr18Ni9Ti 是直径为 16mm 的钢棒。试样的成分

见表 1.

Table 1 The alloying elements of tested steel (wt%)

Code	C	Mn	Cr	Al	Fe
1	0.4	25.65	4.13	4.1	bal.
2	0.2	16.35	4.28	0.82	bal.
3	0.2	16.39	7.34	1.04	bal.
4	0.2	15.37	9.86	0.93	bal.

将试样磨平抛光后, 经三氧化铁盐酸溶液侵蚀, 进行金相观察.

阳极极化曲线用 HDV-7C 晶体管恒电位仪测量, 温度控制在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 在硫酸溶液中的电位扫描速度为 $20\text{mV}/\text{min}$, 在其余溶液中的扫描速度为 $40\text{mV}/\text{min}$. 试样在各溶液中的腐蚀速度由失重法测得.

试样在 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中于 $0.6\text{V}(\text{SCE})$ 钝化 6 小时, 切割成 $0.5 \times 10 \times 10\text{mm}$ 的薄片用于 XPS 分析. 所用谱仪为 ESCALABMK II 多功能电子能谱仪, 激发源为 $\text{AlK}\alpha$, 测量时分析室的真空度低于 $3.4 \times 10^{-9}\text{mbar}$, 深度剖析用氦离子刻蚀, 离子能量为 5keV , 束流为 $20\mu\text{A}$, 刻蚀速度是 $\sim 0.5\text{nm}/\text{min}$.

3 实验结果和分析

3.1 金相观察

试验钢的金相结构见图 1.

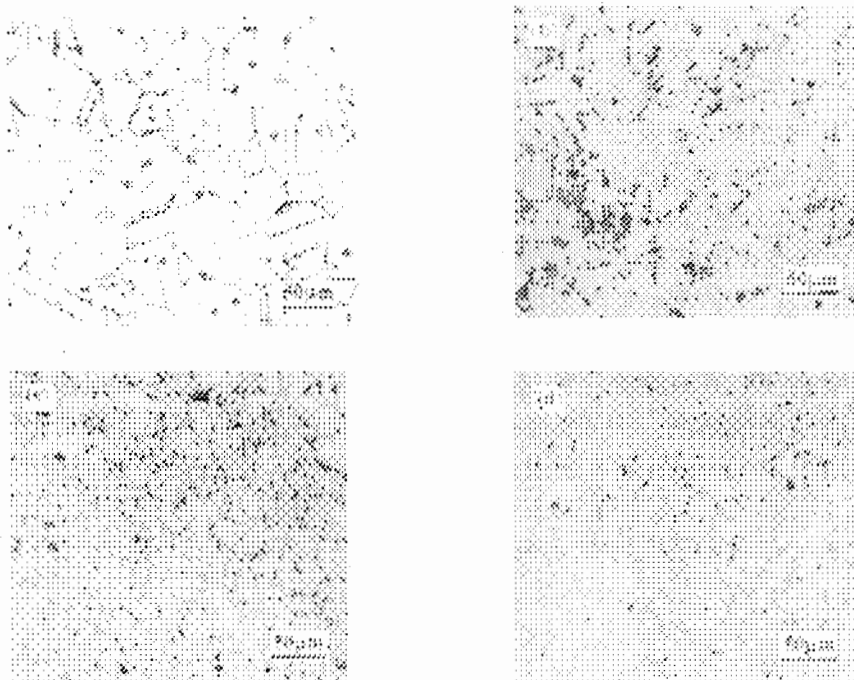


Fig.1 The metallographs of tested steel

- (a) Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr (b) Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr
(c) Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr (d) Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr

Fig1(a) 是典型的奥氏体。从 Fig1(b) 中可看出当锰含量降至 15% 时试验钢仍呈单相奥氏体。铬是铁素体形成元素, 但其含量为 7.34% 时试验钢保持单相奥氏体, 直到含量为 9.86% 时才出现铁素体相, 此时试验钢有明显的磁性。

3.2 电化学腐蚀行为

试验钢在各种水溶液中的自腐蚀电位和自腐蚀速率列于表 2。在各种水溶液中, 锰含量较低的新型 Fe-Mn-Al-Cr 钢的腐蚀速率比锰含量较高的钢小, 说明新型 Fe-Mn-Al-Cr 钢具有更好的耐水溶液腐蚀的能力。锰虽然能稳定奥氏体, 但在酸性水溶液中容易溶解使得合金的耐蚀性下降^[5], 因此锰含量达到使合金呈稳定奥氏体便可以了。

一般来说 E_{corr} 越高合金的耐蚀性能越好, 但这不是绝对的, 因为影响腐蚀的因素是多方面的。从表 2 可知, 在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中 Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr 的 E_{corr} 虽然比 Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr 低, 但其耐蚀性能却好得多。另外, 在 0.5mol/L H_2SO_4 中铬含量增加, 腐蚀速率反而升高, 这可能是因为试验钢的自腐蚀电位太低的缘故, 都在 -0.53V 左右, 恰好落在铬的活化-钝化过渡区^[7], 此时铬未能达到稳定钝化。提高 Fe-Mn-Al-Cr 钢在硫酸中的自腐蚀电位, 是一个有待进一步解决的问题。在中性和碱性溶液中腐蚀速率随铬的增多先减小后增大, 这与钢的组织结构有关。铬一方面容易钝

Table 2 The E_{corr} and corrosion rate of tested steels in various aqueous solutions

alloy	$E_{\text{corr}}(\text{V})$	corrosion rate(mm/a)
(in 0.5mol/L H_2SO_4)		
Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr	-0.526	32.36
Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr	-0.542	19.11
Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr	-0.535	8.24
Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr	-0.534	20.53
1Cr18Ni9Ti	-0.390	0.10
(in 1mol/L HNO_3)		
Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr	-0.310	15.30
Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr	-0.267	16.45
Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr	-0.265	4.77
Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr	-0.264	0.59
1Cr18Ni9Ti	-0.169	0.001
(in 1mol/L Na_2SO_4)		
Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr	-0.583	0.06
Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr	-0.632	0.053
Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr	-0.526	0.031
Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr	-0.595	0.049
1Cr18Ni9Ti	-0.264	0.012
(in 2mol/L NaOH)		
Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr	-0.433	0.0079
Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr	-0.278	0.0054
Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr	-0.266	0.0044
Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr	-0.245	0.0062
1Cr18Ni9Ti	-0.272	0.0084

化,提高合金的耐蚀性;另一方面促进铁素体的形成,而两相合金的耐蚀性一般不及合金元素含量相近的单相合金。结合金相组织图可发现当铬含量增加到腐蚀速率也增大时,钢中出现两相。新型 Fe-Mn-Al-Cr 钢在酸性溶液中的耐蚀性还不够好。在中性溶液中有一定的耐蚀性,但还比不上 1Cr18Ni9Ti;在碱性溶液中有很好的耐蚀性,比 1Cr18Ni9Ti 好。

图 2 是试验钢在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线。可见适当降低锰含量可使钢的致钝电位下降,维钝电流降低,钝化区宽度增加。铬含量增加,其钝化性能先增加后下降。铬含量为 7.34% 时,钢的钝化性能大大增强,致钝电位及维钝电流密度与 1Cr18Ni9Ti 的相近;但若铬含量进一步增加,维钝电流密度反而增大。

图 3 是各试验钢在 1mol/L HNO_3 溶液中的阳极极化曲线。降低锰含量导致致钝电位、钝化电流密度和维钝电流都下降,可见新型 Fe-Mn-Al-Cr 钢具有较好的耐腐蚀性能。铬含量增加至 7.34%,钢的钝化性能大大提高,维钝电流密度比 1Cr18Ni9Ti 的要低得多。与在硫酸中的情形相似,铬含量进一步增加钝化性能反而下降。

图 4 是各试验钢在 1mol/L Na_2SO_4 中的阳极极化曲线。降低锰含量后钢的维钝电流密度大大减小。铬含量升至 7.34% 后的钝化电流密度急剧减小,从而活化区不明显,有自钝化倾向。

在 2mol/L NaOH 溶液中(见图 5),原先的 Fe-Mn-Al-Cr 有比 1Cr18Ni9Ti 更好的钝性。新材料基本上保持了原材料良好的钝性;随着铬含量的增加钝性有所下降。

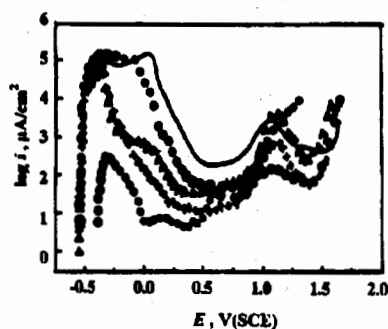


Fig.2 The anodic polarization curves of tested steels in 0.5mol/L H_2SO_4

○ Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr; + Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr; - Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr;
△ Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr; ● 1Cr18Ni9Ti

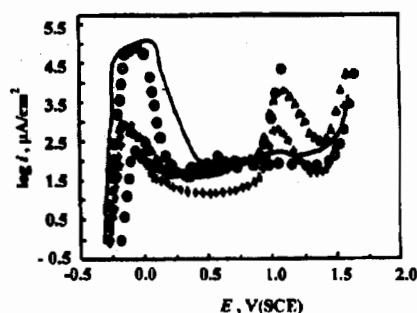


Fig.3 The anodic polarization curves of tested steels in 1mol/L HNO_3

○ Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr; + Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr; - Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr;
△ Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr; ● 1Cr18Ni9Ti

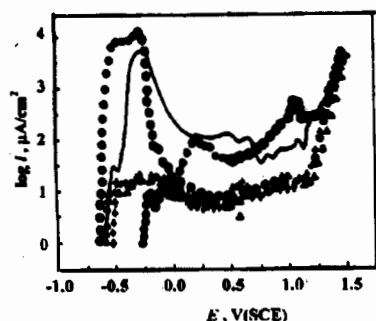


Fig.4 The anodic polarization curves of tested steels in 1mol/L Na_2SO_4

○ Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr; + Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr; - Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr;
△ Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr; ● 1Cr18Ni9Ti

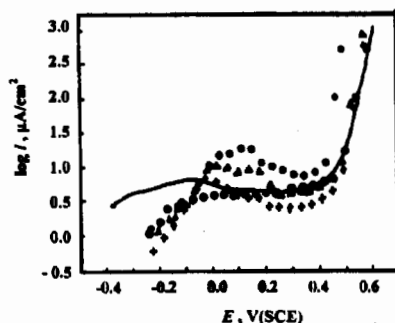


Fig.5 The anodic polarization curves of tested steels in 2mol/L NaOH

○ Fe-16.35Mn-0.82Al-4.28Cr; + Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr; - Fe-25.65Mn-4.1Al-4.13Cr;
△ Fe-15.37Mn-0.93Al-9.86Cr; ● 1Cr18Ni9Ti

上述实验结果说明, 新型 Fe-Mn-Al-Cr 钢有较好的耐腐蚀性能。铬含量为 7.34% 的钢与铬含量为 4.28% 的钢相比, 其钝化性能大大增加, 然而铬含量再增加却变化不大, 且维钝电流密度稍有些增加。按照 Tamman 定律当铬含量达 12.5% 原子比时电极电位显著提高。铬的含量为 7.34% 时其原子比小于 1/8, 电极电位没有显著变化, 但是钝化性能却有显著的提高。Sugimoto 等^[8]的实验表明: 与铁素体相比, 奥氏体相上的钝化膜薄而且致密, 耐蚀性也更好。过量的铬使钢的组织出现铁素体, 其钝化性能反而下降。综合组织性能和耐蚀性能, Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr 钢是最好的选择。由于本工作的目的是为了获得单相奥氏体组织, 对更高铬含量的情况没有进一步研究。

3.3 XPS 研究结果

从新型 Fe-Mn-Al-Cr 钢钝化膜的 XPS 谱图 (图略) 看出, 氧峰可以解析成三个峰, 分别代表 O^{2-} 、OH 和 H_2O , 这说明钝化膜表面既有氧化物又有氢氧化物和水合物。从 Fe、Mn、Al 和 Cr 的谱图可看出膜的主体由 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 组成, 其中 Cr_2O_3 是主要保护者。以往的研究表明在 Fe-Cr-Al 钢中加入 Mn 可提高在硫酸溶液中的钝化性能^[5], 而本工作的结果是锰含量较高时对钢的耐蚀性能不利。这是因为锰可使原先的铁素体基体变成奥氏体, 钝化膜稳定性提高; 但若继续提高锰含量, 锰易溶解且生成疏松的 Mn_2O_3 , 其保护作用不良。根据本工作和以往工作的结果^[5], 可以认为, Fe-Mn-Al-Cr 钢在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中的钝化膜表层为金属氧化物、氢氧化物和水合物, 里层主要为金属氧化物。

4 结论

- 1) 含锰量较少的新型 Fe-Mn-Al-Cr 钢有比较好的耐水溶液腐蚀性能。
- 2) 增加铬含量时 Fe-Mn-Al-Cr 钢的耐腐蚀性能先提高后降低。当铬含量达到一定量时 (7% 左右), 钢的钝化性能明显增强。在本工作的试验范围内, 以 Fe-16.39Mn-1.04Al-7.34Cr 的耐蚀性为最佳。
- 3) 在 0.5mol/L H_2SO_4 中该合金的耐腐蚀性能比不上 1Cr18Ni9Ti, 在 1mol/L HNO_3 中

钝化性能很好, 在 $1\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 中有一定的耐腐蚀性, 在 2mol/L NaOH 中有非常好的耐蚀性, 比 1Cr18Ni9Ti 好。

4) Fe-Mn-Al-Cr 在 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的钝化膜表层为金属氧化物、氢氧化物和水化物; 里层主要为金属氧化物。

参 考 文 献

- 1 Altstetter C J, Bentley A P, Kirbride A N. *Material Science and Engineering*, 1986, 82: 13
- 2 Gao Y J, Wu J K. *Corrosion Prevention & Control*, 1997, 4: 56
- 3 朱雪梅, 钟曙晖, 张彦生. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(4): 256
- 4 陈才金. 一种铁-锰-铝-铬不锈钢. 中国专利号 85105573. 7, 1985
- 5 陈才金, 俞开平, 季振国. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(1): 77
- 6 陈才金, 刘卫丽. 浙江大学学报 (待发表)
- 7 H. 克舍. 金属腐蚀, 北京: 化学工业出版社, 1984. p264
- 8 Katsuhisa Sugimoto, Shiro Matsuda. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130(12): 2323

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF A NEW TYPE OF Fe-Mn-Al-Cr STAINLESS STEELS

LIU Wei-li CHEN Cai-jin

(*Department of materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

ABSTRACT

A series of new type Fe-Mn-Al-Cr stainless steels, which were cheaper than the steel containing 26% Mn, were designed. Their anodic polarization curves in $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$, 1mol/L HNO_3 , $1\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ and 2mol/L NaOH showed that these new materials had better corrosion resistance than the former 26% Mn steel. The increase in chromium content did not monotonously improve their corrosion resistance. When the chromium content reached to a certain value ferrite appeared and the passivity of alloy decreased. XPS was applied to study the structure of passive film formed in $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$. From the tests we would conclude that the outer layer of the film was mainly composed of metal oxides and hydrates and its inner layer was metal oxides.

KEY WORDS Fe-Mn-Al-Cr steel, Stainless steel, Corrosion resistance, Aqueous solution