

445M 铁素体不锈钢缝隙腐蚀性能的研究

顾玥¹ 詹肇麟¹ 荣凡²

(1 昆明理工大学,昆明 650093; 2 钢铁研究总院,北京 100081)

摘要 研究了 445M 铁素体不锈钢(%:0.004~0.005C,22.24~22.29Cr,1.10~1.65Mo,0.015~0.016P,0.003~0.004S,0.012~0.016N,0.22~0.38Ti)和 316L 奥氏体不锈钢(%:0.022C,16.80Cr,10.19Ni,2.02Mo,0.025P,0.001S,0.046N)在 40~60℃氯离子浓度(250~5000)×10⁻⁶的氯化钠溶液的缝隙腐蚀性能。结果表明,445M 铁素体不锈钢的耐缝隙腐蚀性能优于 316L 奥氏体不锈钢;当 445M 钢中的 Mo 含量由 1.10% 提高至 1.65% 时,钢的耐缝隙腐蚀性能明显提高,表明点蚀当量 Cr+3.3Mo 是衡量不锈钢耐点蚀和耐缝隙腐蚀的重要指标。

关键词 445M 铁素体不锈钢 缝隙腐蚀 点蚀当量

A Study on Crevice Corrosion Performance of 445M Ferrite Stainless Steel

Gu Yue¹, Zhan Zhaolin¹ and Rong Fan²

(1 Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093;
2 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The crevice corrosion performance of 445M ferrite stainless steel (%:0.004~0.005C,22.4~22.29Cr,1.10~1.65Mo,0.015~0.016P,0.003~0.004S,0.012~0.016N,0.22~0.38Ti) and 316L austenite stainless steel (%:0.022C,16.80Cr,10.19Ni,2.02Mo,0.025P,0.001S,0.046N) in sodium chloride solution with chlorion concentration (250~5000)×10⁻⁶ at 40~60℃ has been studied. Results show that the crevice corrosion resistance of 445M steel is better than that of 316L steel; and with increasing the Mo content in 445M steel from 1.10% to 1.65%, the crevice corrosion resistance of steel obviously increases, it indicated that the pitting corrosion resistance equivalent-Cr+3.3Mo is an important index to measure the pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels.

Material Index 445M Ferrite Stainless Steel, Crevice Corrosion, Pitting Corrosion Resistance Equivalent

分析表明,奥氏体不锈钢中有 40%~50% 可用物美价廉的铁素体不锈钢来替代^[1]。我国各大不锈钢生产厂家纷纷提高超纯铁素体不锈钢的产量,以替代部分奥氏体不锈钢,这符合构建资源节约型社会的需要,具有较大的经济意义^[2]。

1 实验材料与方法

实验研究的铁素体不锈钢 445M,与对比材料 444 和 316L 奥氏体不锈钢的化学成分见表 1。

试样原料经 25 kg 真空感应炉冶炼、锻坯热轧至 11 mm 厚经过 900℃ 的固溶处理,经酸洗后冷轧至 2.5 mm 厚板材,所取试样尺寸(mm)为 45×35×2,试样中间开 Φ8.5 mm 的孔。

配置 pH 值=2,不同氯离子浓度的氯化钠溶液,在不同的温度下进行实

验。将每片经加工、清洁与干燥的试样套进聚四氟乙烯做好的夹具内,夹具制作标准参见 ASTM G48-2000 标准。将扭力扳手调节到 0.5NM 后将夹具扭紧。如图 1 所示。

在每个广口瓶内放入一个玻璃底座(防止试样倾倒),将试样垂直放置在玻璃底座上,瓶内的溶液量需浸没过试样。然后,将广口瓶放入恒温水浴槽中。每组试验周期为 30 天,共进行了 6 组,实验温度为 40℃ 和 60℃。实验情况见表 2。

表 1 实验钢的化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of test steels / %

钢号	C	Cr	Mo	Mn	Si	P	S	N	Ti	Ni
445M(Nb1)	0.004	22.24	1.10	0.31	0.41	0.015	0.004	0.012	0.22	-
445M(Nb7)	0.005	22.29	1.65	0.46	0.46	0.016	0.003	0.016	0.38	-
444	0.005	18.90	2.10	0.31	0.38	0.008	0.004	0.079	0.23	-
316L	0.022	16.80	2.02	0.98	0.46	0.025	0.001	0.046	-	10.19

通讯作者:詹肇麟,教授,昆明理工大学莲华校区,昆明 650093
荣凡,教授,北京钢铁研究总院,北京 100081

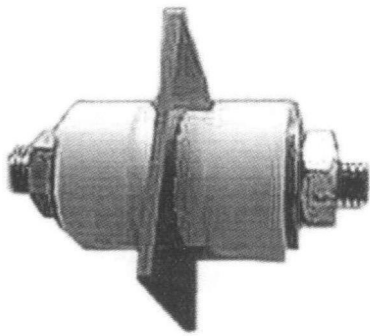


图 1 缝隙腐蚀实验试样装置示意图

Fig. 1 Schematics of sample installation for crevice corrosion test

表 2 实验钢的缝隙腐蚀实验条件
Table 2 Crevice corrosion test condition of test steels

温度/ ℃	氯离子浓度(Cl ⁻)/10 ⁻⁶							
	250	500	1 000	1 500	2 000	3 000	4 000	5 000
40	316L	444	445M (No7)	445M (No7)	445M (No1)	445M (No1)	445M (No1)	445M
		444	316L	444	445M (No7)	445M (No7)	445M (No7)	445M
	60	316L	316L	445M (No1)	444	445M (No1)	445M (No7)	445M
			445M (No7)	316L	445M (No7)	444	445M (No7)	444

运用公式(1)计算各试样的失重腐蚀速率,并结合腐蚀形貌进行评定。

$$R = (M_{前} - M_{后}) / (S \cdot t) \quad (1)$$

式中:R- 腐蚀速率/[g · (m² · h)⁻¹];M_前、M_后- 实验前后试样质量/g;S- 实验的总表面积/m²;t- 试验时间/h。

2 实验结果及分析

缝隙腐蚀是由于金属离子和溶解气体在侵蚀溶液中造成缝隙的内外浓度不均匀、形成电位差,从而影响电极过程动力学以至建立起电化学电池所致^[3]。在试样表面腐蚀坑多于 2 个,肉眼明显可见较深腐蚀坑,且面积较大的视为出现缝隙腐蚀,在表 3 中用●表示;试样表面腐蚀坑少于 2 个,并且腐蚀坑很浅,面积很小用肉眼看几乎没有或仅为一个小点的视为腐蚀程度极轻,在表 3 中用○表示。

从表 3 可见,316L 钢在所有条件下都出现了较为严重的缝隙腐蚀,而 445M No1 和 No7 钢只有在氯离子浓度达到 4 000 × 10⁻⁶ 以上时,才出现较为严重的缝隙腐蚀。可见 445M 铁素体不锈钢的耐缝隙腐蚀性能远远优于 316L 奥氏体不锈钢。

从图 2 可见,3 种材料均出现了不同程度的缝

表 3 实验钢的缝隙腐蚀实验结果

Table 3 Results of crevice corrosion test of test steels

温度/ ℃	钢号	Cl ⁻ /10 ⁻⁶							
		250	500	1 000	1 500	2 000	3 000	4 000	5 000
60	316L	●	●	●		●			
	444		○		○			○	
	445M (No7)			○		○	○		
	445M (No1)			○		○			
40	316L		●		●		●	●	
	444			○		○	○		
	445M (No7)				○	○	○	●	●
	445M (No1)						○	●	●

注:○腐蚀程度极轻;●出现缝隙腐蚀。

隙腐蚀。但 316L 的腐蚀情况较 445M No1 和 No7 钢严重得多,其试样表面已经出现了较深的腐蚀坑,而其他两个钢号的试样表面仅有灰色的腐蚀印迹并没有明显的腐蚀坑。对比表 4 相同条件试样的平均腐蚀率可得,316L 钢的腐蚀率为 0.430 7 × 10⁻³ g/(m² · h),而 No1 和 No7 腐蚀率分别为 0.196 5 × 10⁻³ g/(m² · h) 和 0.129 4 × 10⁻³ g/(m² · h)。可以表明 316L 的耐缝隙腐蚀性能较差。

不同元素对不锈钢在氯化物溶液中抗缝隙腐蚀性能的影响不同^[4],提高合金抗缝隙腐蚀性能的主要合金元素是 Cr、Ni、Mo。其他元素如 Si、N、Cu 对含钼的奥氏体不锈钢提高其在海水中的抗缝隙腐蚀性能是有利的。

铁素体不锈钢在氧化性介质中,Cr 能使不锈钢表面上迅速生成氧化铬的钝化膜,这层膜是非常致密和稳定的,即使一旦破坏也能迅速修复。而且 Cr 的钝化能力比铁更强。Fe-Cr 合金中 Cr 量越高越易钝化,也就越耐蚀。正是这个原因,高铬的铁素体不锈钢常常用于耐氯化物的点蚀和缝隙腐蚀,而代替价格昂贵的高 Cr-Ni 奥氏体不锈钢。

从表 4 可以看出,在耐缝隙腐蚀性能方面,445M 铁素体不锈钢较 316L 奥氏体不锈钢和 444 铁素体不锈钢都好,并且由于 445M 钢无镍低钼,从而也达到降低成本的目的。

图 3 表示在每条曲线的右边为出现缝隙腐蚀的区域,左边为缝隙腐蚀情况较轻的区域。图 3 中曲线越靠右表示钢的耐缝隙腐蚀性能越好,可以看出 445M No7 钢的耐缝隙腐蚀性能最好,445M No1 钢与 444 钢耐蚀性相当,均优于 316L 奥氏体不锈钢。

不锈钢抵抗点蚀和缝隙腐蚀的相对比例度常用“Corrosion Resistance Equivalent”= 1 × % 铬 + 3.3 × % 钼表示。点蚀当量越高说明钢的耐点蚀和缝隙腐

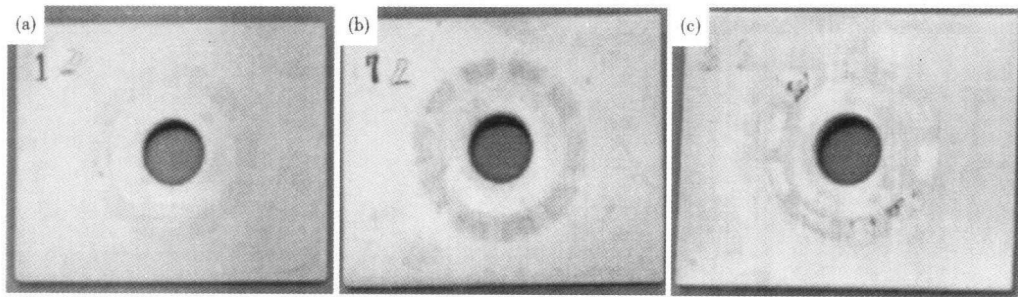


图2 60 ℃、 $1\,000 \times 10^{-6} \text{Cl}^-$ 缝隙腐蚀后试样表面形貌, 腐蚀速率/ $10^{-3} \text{g}(\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$: (a)445M No1 钢, 0.196 5; (b)445M No7 钢, 0.129 4; (c)316L 钢, 0.430 7

Fig.2 Morphology of sample surface after crevice corrosion test in $1\,000 \times 10^{-6} \text{Cl}^-$ at 60 ℃, corrosion rate / $10^{-3} \text{g}(\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$: (a) 445M No1 steel- 0.196 5; (b) 445M No7 steel- 0.129 4; (c) 316L steel- 0.430 7

表4 实验钢的腐蚀率/ $10^{-3} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$
Table 4 Corrosion rate of test steels / $10^{-3} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$

温度/ ℃	钢号	氯离子浓度 $\text{Cl}^- / 10^{-6}$		
		1 000	2 000	3 000
40	445M (No1)	-		
	445M (No7)		0.290 6	
	444		0.356 0	
60	445M (No1)	0.196 5		
	316L	0.430 7		
	445M (No7)	0.129 4		0.278 9
	444			0.355 9

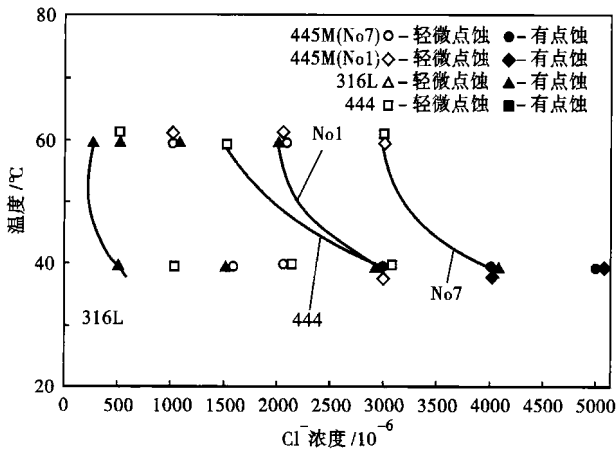


图3 实验钢的缝隙腐蚀性能曲线

Fig.3 Curves of crevice corrosion performance of test steels

表5 实验钢的点蚀指数

Table 5 Pitting corrosion resistance equivalent of test steels

钢号	耐点蚀当量/ $\text{Cr} + 3.3\text{Mo}$
445M (No1)	25.870
445M (No7)	27.735
316L	23.466
444	25.830

蚀性能越好。由表5可以看出,316L的点蚀当量最低,故其耐缝隙腐蚀性能最差。而相对于445M No1和444而言,445M No7钢的点蚀当量最高,其缝隙腐蚀性能最好。因为在不锈钢的钝化膜中Cr以

Cr^{3+} 存在,并在整个钝化膜中占主导地位;Mo主要以 Mo^{6+} 形式存在(当钢中Mo含量高时,钝化膜中还有少量 Mo^{4+} 存在)。由于钢中Cr含量较高,钝化膜内 Cr^{3+} 浓度较大,是钝化膜具有较高保护性和稳定性的重要条件。而当添加了Mo后,随着Mo含量的提高,钢更易获得纯的铁素体组织。Mo还能进一步促使钝化膜中 Cr^{3+} 的富集, Cr^{3+} 富集越多,钝化膜越致密,保护性越好,材料的耐蚀性能越好。但是Mo在铁素体不锈钢中具有良好的耐蚀作用的前提是钢中必须含有足够量的Cr,即Cr量越高,Mo提高钢的耐蚀性的效果越明显^[5]。

3 结论

(1)在含氯化物的介质中,Cr、Ni、Mo等是提高不锈钢抗缝隙腐蚀性能的主要合金元素。

(2)氯化钠溶液中445M铁素体不锈钢的耐缝隙腐蚀性能远优于316L奥氏体不锈钢。

(3)对于445M铁素体不锈钢,445M No7钢耐缝隙腐蚀性能优于445M No1钢,说明点蚀当量是衡量不锈钢耐点蚀和缝隙腐蚀的重要指标,提高不锈钢中Mo含量可以明显提高其耐蚀性能。

国家科技部支撑计划项目资助(2007BAES1B01)。

参考文献

- 刘继明,梁建宇.合金元素对铁素体不锈钢抗腐蚀性能的影响.山西冶金,2005(4):9
- 余存焯.节镍不锈钢的开发和展望.化工设备与管道,2008,45(2):4
- 靳群英.不锈钢的缝隙腐蚀与防护措施.机械管理开发,2003(2):70
- 吴剑.不锈钢的缝隙腐蚀与防护技术—缝隙腐蚀.腐蚀与防护,1997(1):41
- 陆世英.不锈钢.北京:原子能出版社,1995

顾 玥(1984-),女,研究生,445铁素体不锈钢应用性能研究。

收稿日期:2010-12-15