

# 铬锰钢在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能研究

李 涛<sup>1</sup>, 张 艳<sup>2</sup>, 陈德旭<sup>1</sup>, 吕红生<sup>1</sup>, 龚瑞雪<sup>1</sup>, 杨诗雨<sup>1</sup>

(1. 江苏科技大学苏州理工学院, 江苏张家港 215600; 2. 江苏科技大学冶金与材料工程学院, 江苏张家港 215600)

**摘要:** 采用全腐蚀浸泡试验、动电位电化学极化曲线测试及电化学阻抗谱测试研究了Ni含量变化对铬锰钢在3.5%NaCl溶液中腐蚀行为的影响, 并利用SEM、EDS分析了材料表面腐蚀形貌及腐蚀机理。结果表明: 当Ni含量从0.4%增加至1.0%时, 自腐蚀电流降低了2个数量级; 当Ni含量达到3.0%时, 表面蚀坑数量及面积大大减少, 只在部分有夹杂的地方出现。

**关键词:** 铬锰钢; 3.5%NaCl溶液; Ni含量; 腐蚀行为

300系列奥氏体不锈钢含有较高的Cr、Ni等元素, 具有优良的耐腐蚀性能, 广泛应用于食品工业、压力容器、海洋平台等行业中<sup>[1]</sup>。镍是主要的奥氏体形成元素<sup>[2]</sup>, 我国是不锈钢生产和应用大国, 虽然矿产资源丰富, 但镍资源缺乏、价格昂贵, 而锰产量丰富且价格低廉, 锰对于奥氏体的作用与镍相似, 锰的加入使钢的临界淬火速度降低, 有利于增加冷却时奥氏体的稳定性, 从而抑制奥氏体的分解, 使高温下的奥氏体保持到室温<sup>[3-4]</sup>。因此, 锰被作为镍的替代元素, 用来开发以Mn代Ni的铬锰系不锈钢<sup>[5]</sup>, 如1Cr17Mn13N、1Cr17Mn13Mo2N、1Cr21Mn12Ni2N等。铬锰系不锈钢因保持了奥氏体的特征, 具有较高的抗拉强度及成形性, 且价格低廉<sup>[6]</sup>, 在餐饮厨具、建筑建材等无腐蚀或弱腐蚀领域中可以部分替代300系列不锈钢, 但铬锰系奥氏体不锈钢自20世纪50年代问世以来发展缓慢, 并没有达到预期结果, 一方面是因为以前不锈钢生产没有受到生产原料的制约, 另一方面是因为铬锰系钢在弱腐蚀环境下可以替代部分300系列不锈钢, 但是在强腐蚀环境和Cl<sup>-</sup>环境下, 铬锰系不锈钢耐蚀性较差, 因使用受限从而忽略了铬锰系不锈钢的研究, 特别是耐蚀性能方面的研究。目前在售的商用铬锰系列不锈钢市场较为混乱, 为了追求低成本, Ni含量极低, 为了使铬锰钢在室温下能保持奥氏体组织, 加入了更多的锰, 从而来替代镍。但是Mn元素的增加会造成材料点蚀电位下降, 从而加大了合金的腐蚀倾向<sup>[7]</sup>。因此, 本文对市场商用铬锰不锈钢的Ni含量进行调整, 研究其耐蚀性, 以确定铬锰钢中的合适Ni含量, 希望对铬锰钢市场具有一定的指导意义。

作者简介:

李 涛 (1998-), 男, 本科生, 主要研究方向为钢铁材料、铝硅合金。电话: 0512-56731505, E-mail: 358070428@qq.com

通讯作者:

张 艳, 女, 实验师, 硕士。电话: 0512-53731505, E-mail: zhangyan840911@163.com

中图分类号: TG113.23

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

10-1188-04

收稿日期:

2021-05-18 收到初稿,  
2021-06-10 收到修订稿。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

采用纯镍 (纯度不小于99.99%) 和市场购买商用铬锰不锈钢为原料, 铬锰钢的主要成分如表1所示。

在氩气保护下, 利用WK- II型非自耗真空电弧炉熔炼制备试样, 为保证均匀每个合金铸锭经5次反复熔炼, 获得Ni质量分数分别为0.4%、1.0%、2.0%和3.0%的合金

表1 铬锰钢化学成分  
Table 1 Chemical composition of Cr-Mn steel

表1 铬锰钢化学成分						$w_B / \%$
C	Si	Mn	Cr	Ni	P	
0.034	0.51	16.71	9.91	0.40	0.060	

铸锭。

## 1.2 试验方法

按照GB10124—1988《金属材料实验室均匀腐蚀全浸泡试验方法》进行浸泡试验，腐蚀介质为3.5%NaCl溶液，试验温度约为25℃。待试样抛光至镜面清洗干净后，悬挂于3.5%NaCl中31天，取出后在除膜液中（乌洛托品：HCl=3：1）除膜40 s到60 s，超声波冲洗、烘干后称重，采用失重法计算腐蚀速率<sup>[8]</sup>。采用JSM-6860型扫描电镜及OXFORD-7573型能谱仪进行表面形貌及微区成分分析。

采用M283型电化学工作站进行室温下的动电位极化曲线及电化学阻抗谱测试。辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极，工作电极为铬锰钢，工作面积为1 cm<sup>2</sup>，其余非工作面积用环氧树脂密封。试验前将工作电极置于3.5%NaCl溶液中浸泡15 min，待其开路电位稳定后开始动电位极化曲线测量。电位范围为-500 mV（低于腐蚀电位）至1 200 mV，扫描速度为1 mV/s。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 电化学测试

图1为不同Ni含量的铬锰钢在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线，采用M352软件对其进行弱极化拟合，得到的动力学参数如表2所示。从表中可以发现，随着镍含量的增加，材料的自腐蚀电位提高，自腐蚀电流密度降低，当Ni含量为1.0%时，其自腐蚀电流比含0.4%Ni的材料降低了两个数量级，材料的腐蚀速率显著降低。可见，镍的加入，提高了铬锰钢的电极电位，增加了其热力学稳定性，改善了表面膜的钝化能力，使钝化膜的破坏变得更加困难，从而提高了铬锰钢的耐蚀性能。但当镍含量增加到1%以上之后，随着镍含量的继续增加，自腐蚀电位改善不明显。

Ni含量对铬锰钢交流阻抗谱的影响如图2所示，从图2中可见，交流阻抗谱呈容抗状态，表明铬锰钢在3.5%NaCl溶液中形成了钝化膜，而且随着镍含量的增加，容抗弧半径增大。用Zsimpwin软件对阻抗数据拟合结果如表3所示，其中 $R_s$ 为溶液电阻（其值较小，通常忽略不计）， $R_f$ 为金属电极生成的钝化膜电阻， $C$ 为电极/溶液界面的双电层电容，各元件参数的拟合误差均小于10%。从表中可以看到，随着Ni含量的增加，明显提高了材料的阻抗值，从而提高了材料的耐蚀性能。

### 2.2 腐蚀失重分析

不同Ni含量铬锰钢试样在3.5%NaCl水溶液中的腐

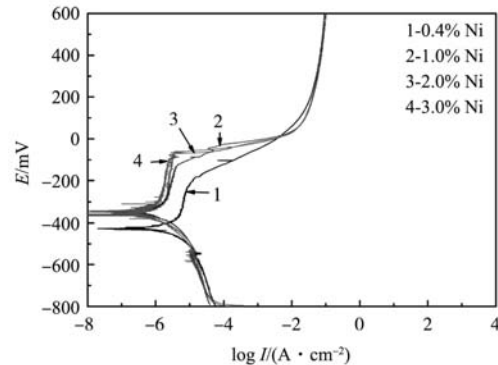


图1 不同含Ni量的铬锰钢试样在3.5%NaCl溶液中腐蚀后的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of Cr-Mn steel samples with different Ni contents in 3.5%NaCl solution

表2 图1中极化曲线的动力学参数  
Table 2 Dynamic parameters of polarization curves in Figure 1

Ni/%	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$B_a(\text{V}/\text{dec})$	$-B_c(\text{V}/\text{dec})$
0.4	-418.4	17.15	0.070 4	0.543
1.0	-355.9	0.691	0.246 1	0.123
2.0	-353.3	0.746	0.374 3	0.141
3.0	-348.4	0.683	0.415 5	0.184

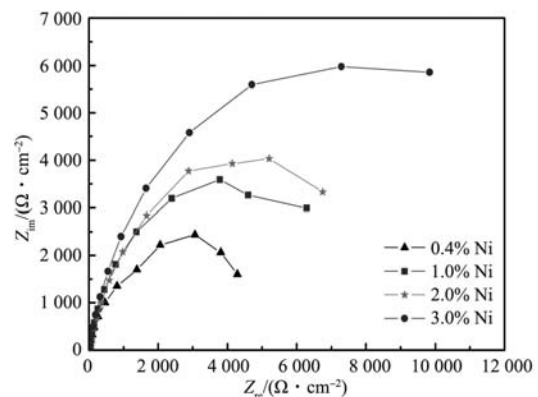


图2 不同Ni含量铬锰钢试样在3.5%NaCl溶液中的阻抗谱  
Fig. 2 Complex impedance spectra of Cr-Mn steel samples with different Ni contents in 3.5%NaCl solution

表3 图2中阻抗谱的拟合结果  
Table 3 Fitting parameters of electrochemical impedance spectra in Fig. 2

Ni/%	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$C/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
0.4	8.224	3 408	5.349
1.0	7.765	6 841	4.801
2.0	10.68	7 554	2.745
3.0	7.166	11 500	3.831

蚀失重如图3所示。由图可见,随着镍含量的增加,铬锰钢的腐蚀失重迅速减小,腐蚀速率和Ni含量之间几乎成线性关系,相比较于Ni含量为0.4%的铬锰钢,当Ni含量提高到3%时,铬锰钢的腐蚀失重下降了60%左右,这表明Ni的加入有效提高了铬锰钢的耐腐蚀性能。

### 2.3 腐蚀形貌分析

图4为不同Ni含量的铬锰钢在3.5%NaCl水溶液中浸泡31天之后表面腐蚀微观形貌。由图4可以看出,Ni

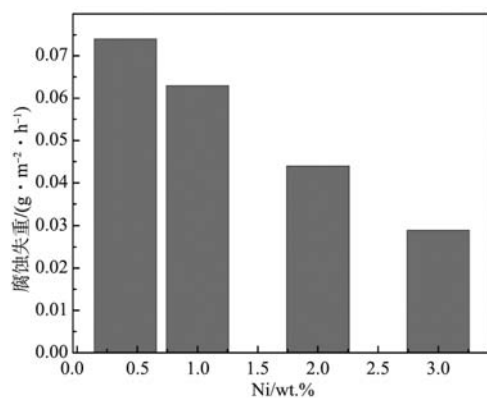


图3 不同Ni含量的铬锰钢试样在3.5%NaCl溶液中的腐蚀失重  
Fig. 3 Weight loss of Cr-Mn steel samples with different Ni contents in 3.5%NaCl solution

含量为0.4%的试样表面有严重的点蚀坑存在,蚀坑呈溃疡状,侵蚀性Cl<sup>-</sup>不断深入蚀孔,使蚀坑逐渐深化,随着时间的延长,极容易把铬锰钢断面蚀穿而发生严重的影响;当Ni含量达到1.0%时,铬锰钢表面点蚀坑相对减少,并呈明显的宽浅型,对铬锰钢在日常使用中的危害相对来说要小很多;此后,随着Ni含量的进一步增加,试样表面的点蚀坑少而稀疏,蚀坑依然呈宽浅型,但深度进一步变浅;随后当Ni含量增加到3%时,试样表面比较平整,只有少量的几个蚀点存在,点蚀在有夹杂缺陷的地方发生,点蚀坑少而且较浅。这说明镍是有效的耐点蚀添加元素,Ni的存在,使铬锰钢钝化膜的稳定性增加,防止Cl<sup>-</sup>进一步向蚀坑内迁移而沿重力深度方向发生腐蚀,从而防止腐蚀面被蚀穿。因此,虽然商用铬锰钢是以Mn代Ni不锈钢,但为使其具有较好的耐蚀性,Ni含量依然不能低于3%。

对试样腐蚀表面进行EDS能谱分析,如图5所示,可见在腐蚀区域Fe、Mn因容易腐蚀而发生流失,并且出现了Cr、Ni的富集现象。铬锰钢具有较强的钝化能力,在NaCl溶液中,其钝化膜处于不断的溶解和修复之中,Cl<sup>-</sup>容易在某些钝化膜的缺陷地方优先吸附,从而发生腐蚀。Ni具有较高的电极电位,一方面,Cr、Ni元素共同富集在铬锰钢基体过渡层与表层中,改善了表面膜的钝化能力,进而提高了表面膜的电化学稳定性<sup>[9]</sup>,从而使表面膜抵抗侵蚀性离子破坏能力增强。

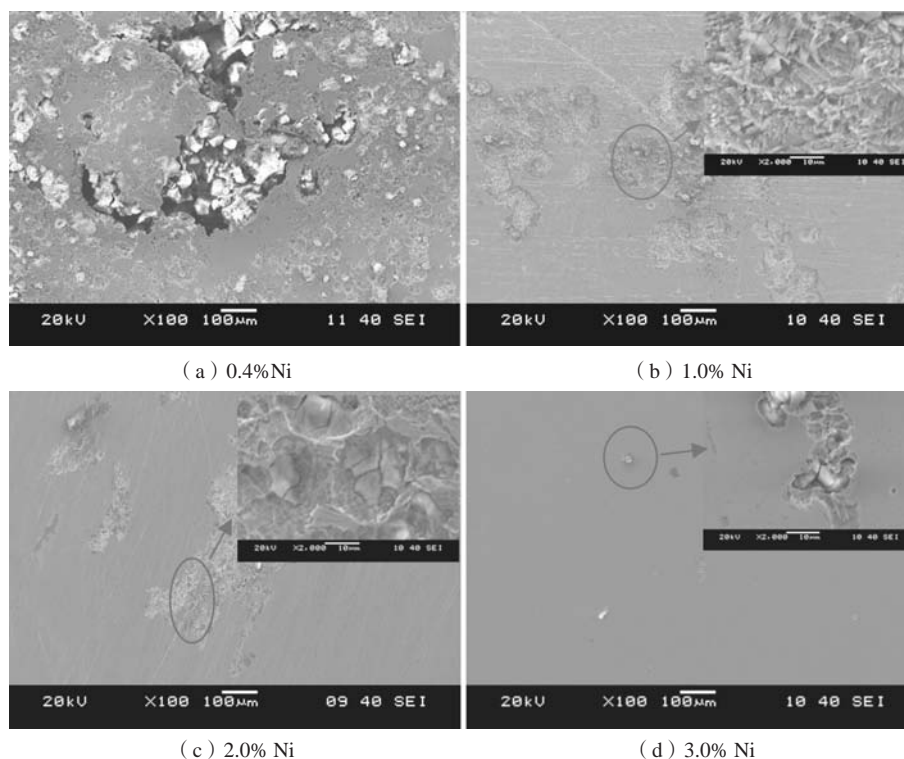


图4 不同Ni含量的铬锰钢试样在3.5%NaCl溶液中的腐蚀表面形貌  
Fig. 4 Corrosion surface morphology of Cr-Mn steel samples with different Ni contents in 3.5%NaCl solution

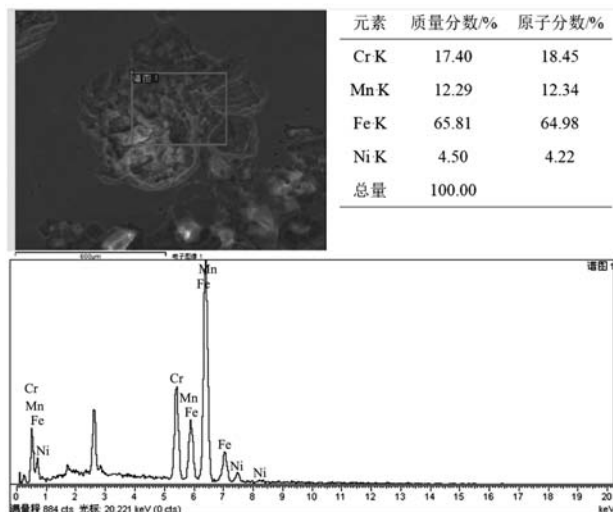


图5 含2.0%Ni试样在3.5%NaCl溶液中腐蚀表面的能谱分析  
Fig. 5 EDS analysis of sample containing 2.0%Ni in 3.5%NaCl solution

#### 参考文献:

- [1] LI Longyi, YAN Jing, XIAO Jie, et al. A comparative study of corrosion behavior of S-phase with AISI 304 austenitic stainless steel in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/Cl-media [J]. Corrosion Science, 2021, 109472: 1-14.
- [2] 吴林才, 安立聪, 杨弋涛. 一种节镍经济型耐热铸钢的点蚀行为研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (10): 955-959.
- [3] 孙辉. 高氮无镍奥氏体不锈钢的焊接工艺与接头组织性能研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2011.
- [4] 张献东. 冷轧及退火工艺对304不锈钢组织性能影响 [D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2009.
- [5] 王凯, 丁厚福, 杜晓东, 等. 以Mn代Ni对低碳高合金钢组织性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29 (3): 25-28.
- [6] 吴建光. 稀土元素铈对204Cu不锈钢组织与性能的影响 [D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2015.
- [7] 董文学. 合金元素及固溶处理对CD3MN双相钢组织和性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.
- [8] 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): 504-509.
- [9] 梁成浩. Ni对304不锈钢焊接接头耐蚀性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12 (2): 68-71.

另一方面, Ni元素减少试样在NaCl中的腐蚀率和失重率, 提高点蚀的临界电位, 使阳极活性溶解受到抑制, 从而阻止小孔腐蚀的发展, 改善活化状态时的点蚀性能<sup>[8]</sup>。

### 3 结论

(1) Ni的加入, 提高了铬锰钢的电极电位, 其自腐蚀电流密度降低, 增加了其热力学稳定性, 改善了表面膜的钝化能力; 随Ni含量的提高, 铬锰钢表面膜中Ni的浓度增加, 钝化膜的破坏变得更加困难, 提高了铬锰钢的耐点蚀性能。

(2) Ni含量为0.4%时, 铬锰钢表面严重腐蚀, 当Ni含量增加到3%时, 其表面平整, 只有在夹杂缺陷的地方发生少量腐蚀; 商用铬锰钢虽是以Mn代Ni的不锈钢, 但为了使其具有一定的耐腐蚀性能, 其Ni含量依然不能低于3%。

## Study on Corrosion Resistance Properties of Cr-Mn Steel in 3.5% NaCl Solution

LI Tao<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>2</sup>, CHEN De-xu<sup>1</sup>, LÜ Hong-sheng<sup>1</sup>, GONG Rui-xue<sup>1</sup>, YANG Shi-yu<sup>1</sup>

(1. Suzhou Institute of Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China;

2. Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)

#### Abstract:

The effect of Ni content on the corrosion behavior of Cr-Mn steel in 3.5% NaCl solution was studied by means of total immersion corrosion test, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectrum measurement. The results show that when the Ni content in the Cr-Mn steel increases from 0.4% to 1.0%, the self corrosion current of the steel decreases by two orders of magnitude. When the Ni content reaches 3.0%, the number and area of corrosion pits on the sample surface decrease greatly, which only appear in some places where there are inclusions.

#### Key words:

Cr-Mn steel; 3.5% NaCl solution; Ni content; corrosion behavior