

不锈钢的大气腐蚀研究 —12 年暴露试验总结^{*}

梁彩凤 郁春娟 侯文泰

(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 青岛 266071)

摘要 总结了 5 种不锈钢在我国 7 个试验点的 12 年大气腐蚀试验结果。材料中包括了最常用的不锈钢。环境中包括了亚热带、温带、工业性、海洋性、干燥环境及湿热环境等各种典型环境。不锈钢在大气中是耐蚀的,当含 Cr 量达到 18% 以上时耐蚀性很好,钼能明显提高不锈钢的耐蚀性,超低碳也能提高其耐蚀性。即使在腐蚀性最强的湿热海洋大气中,超低碳含钼钢 12 年后基本保持无锈痕。灰尘的沉积及钢材表面的缺陷处是不锈钢大气腐蚀的主要起始点。在环境因素中,危害最大的是氯离子,如果再加上湿热,会造成严重的腐蚀。二氧化硫的影响很小。文中还讨论了不锈钢的大气腐蚀机理。

关键词 大气腐蚀,暴露试验,不锈钢

1 前言

不锈钢具有良好的抗蚀性,一些成熟的不锈钢品种已在大气中获得广泛的应用。铁素体不锈钢 430 (Cr17) 在一般大气中通常能成功地使用, 304 (0Cr18Ni9) 及 316 (0Cr18Ni10Mo₂) 奥氏体不锈钢可用在腐蚀性强的大气环境中,如广泛使用于表壳、餐具等各种日常用品及建筑物的柱面等结构中。而马氏体不锈钢 410 (0~2Cr13), 由于价格便宜,大量用于要求较低的场合。人们对不锈钢的关注主要是在特殊介质中的腐蚀。

但实际上,不锈钢在大气中的腐蚀并不是那么简单,不同的环境条件对不锈钢的耐蚀性有很大影响。而且不锈钢在大气中的大量使用是在重要建筑物上作为装饰性的贴面,轻微的腐蚀就会破坏建筑物的美观。因而在过去几十年中,仍在不断进行不锈钢大气腐蚀研究。如 Khanna 等^[1] 在印度对 304、316 不锈钢作了暴露实验,并探讨了热处理工艺的影响。Button 等^[2] 考察了 316 不锈钢在英国不同地区暴露 4~30 年的腐蚀情况,特别是尘粒对腐蚀的影响,证实了尘粒沉着造成点蚀、加速腐蚀的作用。Kearns^[3] 在美国两个地方对 38 种不锈钢进行了 5~28 年的暴露研究,并采用色泽计测量试样的失色程度,证实了 Cr、Mo 提高不锈钢大气腐蚀的作用。还有更多的研究涉及了实物应用,特别是在建筑物上的应用^[4]。在大气腐蚀机理方面,Johnson^[5,6] 研究了夹杂物与点蚀发生的关系,及各类沉积物在不同二氧化硫浓度下与点蚀发生的关系,认为点蚀的发展与夹杂物没有必然联系;认

^{*} 国家自然科学基金资助项目

1998-09-23 收到 1999-01-07 收到修改稿

为氯化钠沉积与二氧化硫的综合作用是不锈钢点蚀的主要原因。Azzern^[7] 测量了腐蚀电位随暴露时间的变化,对钝化膜的发展提出了看法。

为了获得全面而系统的环境腐蚀数据,国家科委和国家自然科学基金委组织了全国环境腐蚀试验研究网站,自 1983 年开始了 5 个周期 20 年各种材料的数据积累及研究,其中包括了不锈钢的大气腐蚀。目前已经取得了 5 种不锈钢在各种环境中 12 年大气腐蚀暴露数据,本文是这一工作的总结。

2 试验

选取样品材料的一个原则是产量大、使用面广、有代表性。选取了广为使用的 1Cr18Ni9Ti(321)奥氏体不锈钢;作为对比,选了含铬较低、价格便宜的 2Cr13(410)马氏体不锈钢。另外选了三种当时在开发的低碳不锈钢:一种是含铬 17%的铁素体不锈钢 F179,相当于 00Cr17TiAl,是 430 不锈钢的发展;一种是 00Cr19Ni10,是 304 不锈钢的发展;还有一种是超低碳含钼的铁素体不锈钢 0000Cr18Mo₂。试样化学成分见表 1。

Table 1 Chemical composition of the tested steels(%)

STEEL	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
2Cr13	0.199	0.37	0.35	0.009	0.030		13.79			
F179	0.009	0.53	0.21	0.016	0.036	0.22	16.73	0.09	0.24	0.037
1Cr18Ni9Ti	0.078	0.73	0.65	0.007	0.014	8.39	17.60		0.57	
00Cr19Ni10	0.010	0.29	0.59	0.006	0.030	9.28	18.90			
0000Cr18Mo ₂	0.003	< 0.1	0.11	0.015	< 0.01		19.92		1.92	

试样取自冷轧板材,表面不加工。尺寸 200mm×100mm×6mm。试样在加工后涂凡士林临时保护,在挂片前用清洗剂、自来水清洗后再用酒精浸洗,吹干、量尺寸、称重。每周期有三个平行样,暴晒架为铝合金制,样品用瓷柱从边部固定于架上,试样高于地面 0.6 米,样品与水平面成 45⁰ 角,上表面朝向南方(朝阳)。暴晒场的地面为草坪,附近没有影响风雨及阳光的屏蔽物,样品或架子上的雨水也不会流到其他样品上。

所有试样统一制备,于 1983 年 10 月 20 日在北京(BJ)、青岛(QD)、武汉(WH)、江津(JJ)、广州(GZ)、琼海(QH)、万宁(WN)七个试验站同时投试,七个试验站的气象及环境因素见文献[8]。

样品暴晒后,于 1、3、6、12 年后,同时在各试验站取样。暴晒后样品在加有缓蚀剂的 10%硝酸中去除腐蚀产物,用自来水清洗,酒精浸洗,干燥后称重,计算其腐蚀率。暴晒前后称重的精确度为±0.1mg。

3 试验结果

3.1 样品的外观变化及腐蚀失重

图 1 是各钢种在不同暴露点的腐蚀结果。需要指出的是由于琼海的试验设施有问题,得到的数据不符合一般规律,因此这里不作讨论。

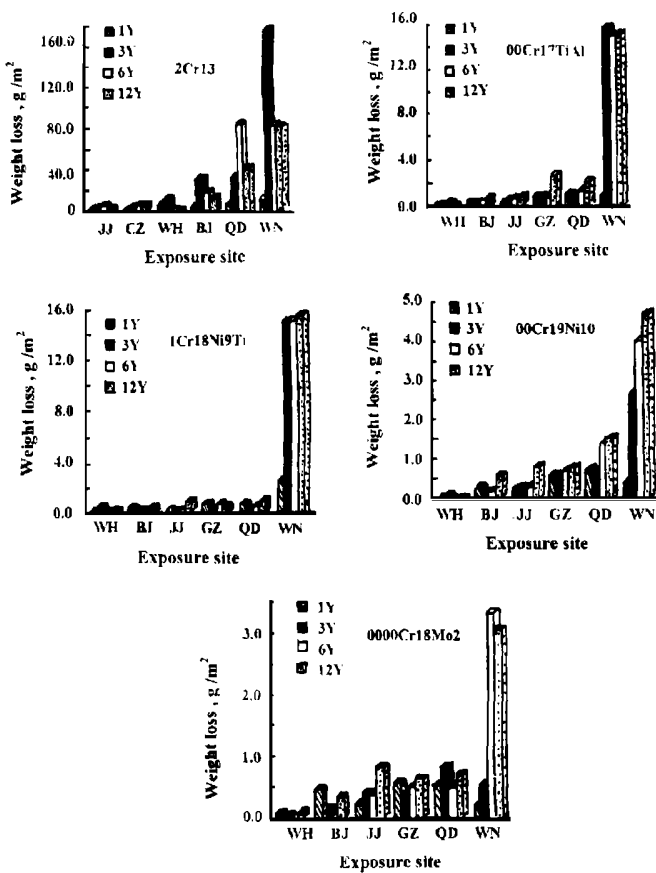


Fig. 1 The weight loss of tested steel after 12 year atmospheric exposure at six test sites

但是从图中仍然可以看出不同牌号的不锈钢耐蚀性能的差别及不锈钢的大气腐蚀与环境的关系。正像 Johnson^[5] 的研究所表明的那样, 失重测量的结果与点蚀深度、蚀坑大小的测量结果是一致的, 可以反映不锈钢腐蚀的情况。

不同牌号的不锈钢耐蚀性能相差很明显。2Cr13 耐蚀性较差, 1Cr18Ni9Ti, 00Cr17AlTi, 00Cr19Ni10 的耐蚀性很好, 0000Cr18Mo₂ 最好。

对于合金元素含量最低的 2Cr13, 在武汉 12 年后锈斑也不严重, 腐蚀率约为 0.002mg/m²·h。在北京腐蚀率稍高约为 0.111mg/m²·h。但在万宁、青岛, 第一年后, 锈斑已遍布全试片。到第三年后, 样品已普遍被锈点覆盖, 在青岛 12 年腐蚀率达到 0.384mg/m²·h, 在万宁 12 年腐蚀率达到 0.768mg/m²·h。

00Cr19Ni10, 1Cr18Ni9Ti 和 F179 耐蚀性明显提高。在北京、武汉、广州、江津和青岛, 12 年后试样都没有明显腐蚀, 腐蚀率接近零, 仅出现少量轻微锈斑。在万宁第一年后也基本没有腐蚀, 仅在三年后有一些锈斑, 12 年腐蚀率为 0.148mg/m²·h。

0000Cr18Mo₂ 最好, 在大部分地区 12 年后腐蚀率仍接近于零, 只有个别轻微锈斑, 仅在万宁六年后才出现一些锈点, 12 年腐蚀率为 0.029mg/m²·h。

3.2 大气腐蚀性

从图 1 可以看出, 对于不锈钢, 在青岛、万宁的腐蚀率高于在其他地区的, 这两个地区

不锈钢的大气腐蚀行为与低合金钢的完全不同, 平行试样间腐蚀率分散度较大, 出现反常的机会较多。特别是后四种钢, 腐蚀率很低, 有时出现增重现象。由图可以看出, 失重随时间的变化有时并不规律。

所有试样的腐蚀都是从尘埃点或表面缺陷处开始的, 并以点蚀的形式发展, 只是蚀坑较浅。在试样朝上的一面腐蚀点的出现比较普遍, 随时间延续腐蚀发展较轻, 而朝下的一面腐蚀点出现得较少, 并且不均匀, 在边角附近比较集中, 随时间延续腐蚀的发展比正面重。清洗后的试片更明显地显示了腐蚀的点蚀性质。

由于点蚀发生和发展的随机性, 这就解释了上述不锈钢大气腐蚀发展的不规律性和一定的偶然性。

的特点是海洋性大气, 存在氯离子污染。这说明氯离子对不锈钢的腐蚀有明显的促进作用, 与已有文献的结果一致。

而与青岛相比, 万宁又有着特别高的大气腐蚀性。万宁的另一个环境特点是湿热, 这就是说, 湿热条件下的氯离子污染会造成不锈钢特别高的腐蚀。

前面提到, 所有试样的腐蚀都是从尘埃点或表面缺陷处开始的, 而北京大气中的尘土含量很高, 不锈钢的腐蚀应该较重。但是在北京, 除 2Cr13 以外, 其他合金含量高的不锈钢始终没有什么腐蚀, 这应该是北京气候干燥的结果, 即使尘粒附着严重, 仍不足以产生缝隙腐蚀的条件。而对耐蚀性差的 2Cr13 钢, 虽然在第一年中基本没有腐蚀, 但在第三年后, 腐蚀快速发展证实了尘粒附着对不锈钢腐蚀的促进作用。

所有钢号第一年在所有地区基本没有腐蚀, 而在第三年后, 腐蚀率很快上升。这也说明了尘粒附着对不锈钢腐蚀的作用。因为第一年中样品很光亮, 尘粒不易附着, 再加上雨水的冲刷, 使表面保持了洁净, 蚀坑不易萌生。

鉴于不锈钢大气腐蚀的这种特点, 保持设备表面的清洁可以作为防止锈蚀的一个重要措施。这一点在文献中多次被提到。

SO₂ 的污染对低合金钢的危害很大, 但对不锈钢的影响却很小。江津的环境特点是 SO₂ 污染, 但对于除 2Cr13 以外的四种钢, 江津的大气腐蚀性与伦州、武汉、北京的一样, 是很低的。对于 2Cr13 江津的大气腐蚀性也比广州、武汉的稍低一点, 说明 SO₂ 的污染对不锈钢的大气腐蚀几乎没有影响。

这一点与 Johnson^[6] 的结果似乎有矛盾。Johnson 对不同浓度 SO₂ 气氛中各种沉积物的影响试验结果是, 不锈钢腐蚀随 SO₂ 浓度增高而加重。但 Johnson 的试验时间较短(4 个月), 没有较长时间的数据。另一方面, 所观察到的显著影响都是在同时存在氯离子的情况下产生的, 真正的作用是由氯离子造成的。

SO₂ 对不锈钢的大气腐蚀影响不大, 也可以考虑用曾经观察到的硫酸盐对铁的钝化影响来说明: 在缝隙腐蚀发展过程中, 腐蚀产物金属硫酸盐在缝隙中积聚, 当达到饱和时会析出硫酸盐晶体, 阻止腐蚀进一步发展, 促使钝化膜的恢复, 因而 SO₂ 的污染反而减轻了不锈钢的大气腐蚀。

3.3 合金元素对不锈钢耐大气腐蚀性能的影响

为了更清楚地分析合金元素对不锈钢耐大气腐蚀性能的影响, 我们将各种钢在青岛和万宁这两个腐蚀性强的地方所产生的腐蚀情况汇示于图 2、3。

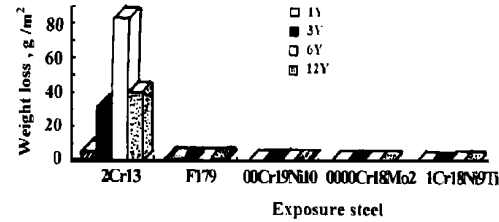


Fig. 2 The weight loss of stainless steels at Qingdao

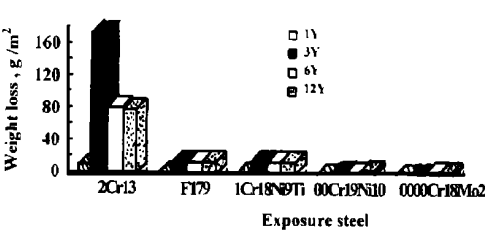


Fig. 3 The weight loss of stainless steels at Wanning

2Cr13 马氏体不锈钢只在腐蚀性弱的大气中才能保持基本上不锈(有轻微锈斑), 而在腐蚀性强的海洋性大气中, 暴露一年即布满黄锈, 也就是说, 这种钢对钝化膜破坏的自修复能力不足。

含有 18% 铬 ~9% 镍的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢, 可以在大气中保持不锈, 这与已有文献是一致的。

如果降低含碳量, 从而减少碳化物含量, 减少腐蚀微电池的阴极, 耐蚀性会提高。对于含 Cr18% 左右的不锈钢, 当含碳量降低至 0.01% 时, 并添加少量形成碳化物的 Ti 等元素, 则只含 16% Cr 的 00Cr17AlTi 不锈钢便具有和 1Cr18Ni9Ti 相同的耐大气腐蚀性能。进一步降低碳含量, 并添加钼 (0000Cr18Mo2) 可以更有效地提高不锈钢的耐蚀性, 在暴晒中保持没有锈痕。即使在腐蚀性最强的湿热海洋气候条件下 (万宁), 12 年后基本保持无锈痕。

钼在不锈钢中有提高耐大气腐蚀性能的作用, 特别是增加在海洋性大气中的耐蚀性, 已被多次报道过^[4], 但超低碳对不锈钢在大气中耐蚀性的作用还没有报道。

3.4 不锈钢的大气腐蚀机理

不锈钢是靠表面形成钝化膜而耐腐蚀的。钝化性能主要来自铬, 钝化膜的稳定性随含铬量而增高。含 12.5% 的铬足以在大气中形成自发的钝化膜, 但在实际使用中这种钢对钝化膜破坏的自修复能力不足。在大气中保持光亮而经常使用的是含铬 17% 以上的不锈钢, 镍、钼能促进其钝化膜的稳定性。

一般大气条件下, 在表面水膜的单一因素下, 不锈钢的钝化膜不会破坏, 即使受到破坏, 也很容易自修复。但是当表面存在灰尘时, 在尘粒的沉积处造成了缝隙, 容易保持水膜的存在, 同时妨碍了氧的补充。当溶氧量降到很低时, 导致钝化膜溶解, 而一旦溶解开始, 此溶解区与钝化区形成闭塞电池进一步加剧了溶解过程。

从我们的试验结果看, 这一机制是合理的。

前面提到, 不锈钢腐蚀的产生, 总是在沉积的尘粒处以点蚀的形态发生, 试样向上的一面比向下的一面腐蚀点更普遍。这种腐蚀的特征就是上述钝化膜的破坏机制的直接证明。

这一机制还可以从不同地区的腐蚀发展规律得以验证。

在第一年中, 样品表面很光亮, 尘埃沉积很少, 钝化膜的破坏不易发生, 因而在所有地区腐蚀率都很低, 仅在有氯离子污染的青岛, 湿热地区的万宁, 及 SO₂ 污染严重的江津, 对于合金量低的 2Cr13 才出现锈蚀。而一旦开始腐蚀, 环境的热力学条件—温度、湿度, 以及对缝隙腐蚀而言属最敏感污染—氯离子便发挥了它们的作用, 这就是第三年后万宁腐蚀率比其他地区都持续高的原因。

北京由于风沙多容易积聚尘粒, 2Cr13 的腐蚀率与在腐蚀性较严重的江津地区 (具有 SO₂ 污染) 差不多, 但由于湿度低, 对于其他合金含量高的钢种, 即使在尘粒下也达不到发生缝隙腐蚀的条件, 因而没有腐蚀。

Azzen^[7] 根据所测量的腐蚀电位随暴露时间的变化, 将初始阶段的抛物线增长解释为钝化膜的扩散控制增厚的过程, 而将后期的降低解释为钝化膜结构发生变化。这种解释是很勉强的。还没有人观察到钝化膜结构随时间的变化。这一后期降低过程反而可以说明我们所叙述的机制。在暴露初期, 样品表面光亮, 尘埃沉积少, 钝化膜的破坏不易发生, 腐蚀电位随时间的变化反映了钝化膜的增厚过程; 而当局部蚀坑产生后, 蚀坑数量增加、变大时, 必将对宏观腐蚀电位产生影响, 造成电位下降。

4 结论

1) 灰尘的沉积及钢材表面的缺陷处, 是不锈钢大气腐蚀的主要起始点。

2) 不锈钢在大气中是很耐蚀的, 当含 Cr 量达到 18% 以上时, 则完全耐蚀。钼能明显提高不锈钢的耐蚀性, 超低碳也能提高其耐蚀性, 即使在腐蚀性最强的湿热海洋大气中也有明显作用。

3) 在影响大气腐蚀性的主要环境因素中, 对不锈钢危害最大的大气污染物是氯离子, 如果再加上湿热, 会造成严重的腐蚀。二氧化硫的影响很小。

参 考 文 献

- 1 Khanna A S, Gnanmoorthy T B. In: Ailor W H Ed. Atmospheric corrosion, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1982. P461
- 2 Button H E, Simm D W. Anti-Corros, 1985, June: P8
- 3 Kearns J R, Barkowski A L R. Materials Performance, 1988, 27(2): 47
- 4 Tochiara M, etal. Materials Performance, 1996, 35(10): 58
- 5 Johnson K E. Br. Corros. J., 1980, 15(3): 123
- 6 Johnson K E. Corros. Sci., 1982, 22: 175
- 7 Azzetti N. Corros. Sci. 1982, 22: 867
- 8 梁彩凤, 侯文泰. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(1): 1

A STUDY OF ATMOSPHERIC CORROSION OF STAINLESS STEELS—A SUMMARY OF 12 YEAR EXPOSURE TESTING

LIANG Cai-feng YU Chun-juan HOU Wen-tai

(Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Qingdao 266071)

ABSTRACT

Results from 12 year atmospheric exposure of 5 types of stainless steel at 7 sites in China were summarized. The exposed steels were selected from commonly used stainless steels. The test sites represented typical environments such as temperate and subtropical, industrial and marine and rural, humid and hot. Stainless steels under study were corrosion resistant in atmosphere. When Cr content was over 18%, their corrosion behavior became excellent. Mo could raise corrosion resistance of stainless steels. Extra low carbon content in the steels could further raise their corrosion resistance. Even in humid and hot maine environment of high corrosivity, the steel with extra low carbon and some molybdenum did not corrode after 12 year exposure. Deposited dust and surface defect were the main places of origin of atmospheric corrosion for stainless steels. Among various environmental factors affecting atmospheric corrosivity, Cl^- was most important. The humid and hot environment and the presence of Cl^- resulted in extra high corrosion rates. Besides, SO_2 had very little effect.

KEY WORDS Atmospheric corrosion, Exposure test, Stainless steel