

# 150Mn20Al10 奥氏体基低密度钢的流动海水 腐蚀性能研究

江 雁<sup>1</sup>, 桂在涛<sup>2</sup>, 杨 凯<sup>1</sup>, 张宁飞<sup>3</sup>

(1. 南京钢铁股份有限公司 特钢事业部中棒厂, 江苏南京 211500; 2. 泉峰汽车精密技术(安徽)有限公司  
模具车间部门, 安徽 马鞍山 243032; 3. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** 针对奥氏体基低密度钢在真空感应熔炼中极易出现的晶粒长大等缺陷对其腐蚀性能产生不利的影 响, 以真空感应熔炼奥氏体基低密度钢 150Mn20Al10(20%Mn, 10%Al 和 1.5%C, 质量分数) 为研究对象, 采用电渣重熔对感应熔炼铸坯进行重熔, 并对电渣重熔前后的铸坯进行锻造。采用正交试验方案对真空感应熔炼锻棒、真空感应熔炼锻板和电渣重熔锻板 3 种试样进行海水模拟腐蚀试验, 研究海水流速、腐蚀时间、pH 和生产工艺等因素对钢 150Mn20Al10 海水腐蚀增重的影响; 采用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱仪(EDS)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)对钢 150Mn20Al10 的宏观形貌、组织结构及腐蚀产物进行表征分析。结果表明: 影响真空感应熔炼锻棒、真空感应熔炼锻板和电渣重熔锻板腐蚀增重的主次因素为流速>时间>pH>生产工艺; 相同海水流速条件下, 电渣重熔锻板表面存在较多的  $Al_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  等产物, 耐蚀性能优于真空感应熔炼锻棒和锻板; 3 种试样均以均匀腐蚀为主, 局部发生少量的点蚀, 电渣重熔锻板在流动海水腐蚀过程中的腐蚀速率比真空感应熔炼锻棒和锻板小, 点蚀敏感性比真空感应熔炼锻板和锻棒弱。

**关键词:** 奥氏体基低密度钢; 流动海水腐蚀; 腐蚀性能; 腐蚀机理

**中图分类号:** TG 174.2+ **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.23104



## A Study of the Corrosion Properties of 150Mn20Al10 Austenite Low-density Steel in the Flowing Seawater

JIANG Yan<sup>1</sup>, GUI Zaitao<sup>2</sup>, YANG Kai<sup>1</sup>, ZHANG Ningfei<sup>3</sup>

(1. Special Steel Business Unit Zhongba Factory, Nanjing Iron and Steel Co., Ltd, Nanjing 211500, China; 2. Mold Workshop Department, Quanfeng Automotive Precision Technology (Anhui) Co., Ltd, Maanshan 243032, China; 3. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

**Abstract:** In response to the adverse effects of grain growth and other defects on the corrosion performance of austenite based low density steel during vacuum induction melting, the vacuum induction melting of austenite low-density steel 150Mn20Al10 (20% Mn, 10% Al and 1.5% C, mass fraction, the same below) was used as the research object. The induction melting ingot was remelted using electro-slag remelting, and the ingot before and after electro-slag remelting was forged. The seawater simulated corrosion tests were conducted on three types of samples, such as vacuum induction melting forged rod, vacuum induction melting forged plate, and electro-slag remelting forged plate

收稿日期: 2023-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674004)

作者简介: 江雁(1990—), 男, 江苏南京人, 硕士生, 主要研究方向金属材料。

通信作者: 张宁飞(1997—), 女, 陕西宝鸡人, 博士生, 主要研究方向为低密度钢组织结构与性能。

引文格式: 江雁, 桂在涛, 杨凯, 等. 150Mn20Al10 奥氏体基低密度钢的流动海水腐蚀性能研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2024, 41(1):25-36.

by an orthogonal experimental scheme. The effects of seawater flow rate, corrosion time, pH, and production process on the seawater corrosion weight increase of steel 150Mn20Al10 were studied. Subsequently, the scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X ray photo-electron spectroscopy (XPS) were used to characterize and analyze the macroscopic and microscopic morphology, micro-structure, and corrosion products of austenite low-density steel 150Mn20Al10. The results indicate that the primary and secondary factors affecting the increase of corrosion weight of induction melting forged rod, induction melting forged plate, and electro-slag remelting forged plate are flow rate, time, pH and materials. Under the same flow rate conditions, there are many products such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on the surface of electro-slag remelting forged plate, resulting in better corrosion properties than induction melting forged rod and plate. Three types of samples mainly exhibit uniform corrosion, with a small amount of pitting corrosion occurring locally, and the corrosion rate of electro-slag remelting forged plate during the corrosion process of flowing seawater is lower than that of induction melting forged rod and forged plate, and the sensitivity to pitting corrosion is weaker than that of induction melting forged plate and forged rod.

**Keywords:** austenite based low-density steel; flowing seawater corrosion; corrosion property; corrosion mechanism

随着我国海洋经济的蓬勃发展, 远洋船舶及护航舰船的需求量急剧增加, 同时对船舶的性能和可靠性提出了更高要求。船舶在海洋环境中服役时会受到化学腐蚀、电化学腐蚀、微生物腐蚀、盐雾腐蚀及低频往复应力和冲击作用, 严重影响其使用寿命, 表面金属的耐腐蚀面临极大的考验<sup>[1-2]</sup>。奥氏体基低密度钢在海洋工程等应用领域中, 可作为价格较高的 Fe-Cr-Ni 基不锈钢抗腐蚀性能的潜在替代品。通常, 材料的组织状态会对耐蚀性产生影响。奥氏体基低密度钢分为两类, 一类为双相奥氏体基低密度钢, 另一类为奥氏体低密度钢。双相 Fe-Mn-Al-C 系低密度钢的耐蚀性比奥氏体 Fe-Mn-Al-C 钢的差, 这是由于双相低密度钢中点蚀是主要的腐蚀类型, 且优先发生在铁素体晶粒内和铁素体/奥氏体晶界<sup>[3]</sup>。Rusack 等<sup>[4]</sup> 研究铁素体对 NaCl 溶液中 Fe-Mn-Al 钢腐蚀性能的影响, 发现钝化区域随铁素体含量的增加而减小, 而点蚀程度随之增加, 点蚀主要发生在铁素体或沿铁素体和奥氏体之间的晶界。此外, 低密度钢中含有的 Al 元素可促进  $\kappa$ -碳化物的析出<sup>[5]</sup>, 纳米级  $\kappa$ -碳化物的析出促使奥氏体基低密度钢拥有高强度、高硬度和良好延展性<sup>[6-8]</sup>。然而, Ha 等<sup>[9]</sup> 研究表明, 低密度钢中晶界处  $\kappa$ -碳化物的析出易导致  $\kappa$ -碳化物与基体交界处发生局部腐蚀。

海水中微生物会导致海水的 pH 发生变化, 从而影响钢的耐蚀性能<sup>[10]</sup>。Kannan 等<sup>[11]</sup> 研究不同 pH 模拟海水中浸泡的 TWIP 钢腐蚀性能, 发现碱性条件下 TWIP 钢的耐蚀性能较强; Grajcar 等<sup>[12]</sup> 研究 26Mn-3Si-3Al 和 27Mn-4Si-2Al 钢在氯化钠溶液和带  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液中的电化学腐蚀行为, 发现在氯化钠溶液中钢的耐蚀性能优于  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液, 酸性条件下出现

点蚀。Bosch 等<sup>[13]</sup> 研究 22.6~30.0Mn-5.2~8.5Al-3.1~5.1Cr-0.68~1.00C 钢的腐蚀行为, 发现在质量分数为 10% 的 HCl 溶液中, 添加 Al 或 Cr 的合金没有发生钝化行为, 而合金在质量分数为 10%~50% NaOH 溶液中可自发钝化。除此之外, 腐蚀时间和海水流速也会影响钢的腐蚀性能。目前, 对于奥氏体基低密度钢电化学腐蚀行为的研究, 主要通过加入 Si, Cr 等抗氧化元素来提高其耐蚀性<sup>[13-14]</sup>, 对于 Fe-Mn-Al-C 系低密度钢本身的耐蚀性关注较少。因此, 以 150Mn20Al10 钢为研究对象, 采用正交试验研究不同工艺条件下的 150Mn20Al10 钢在不同腐蚀环境下的耐蚀性, 为后续奥氏体基低密度钢的合金设计提供依据。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试验用的低密度钢设计成分为 Fe-20Mn-10Al-1.5C。在真空感应炉中使用 Ar 气氛制备 50 kg 铸锭, 切头去尾随炉升温至 1 150 °C 保温 2 h 后, 锻造成尺寸  $\Phi 53 \text{ mm} \times 1 000 \text{ mm}$  的柱形棒材, 得到真空感应熔炼锻棒。将真空感应熔炼铸锭随炉升温至 1 150 °C 保温 2 h 后, 锻造成尺寸 10 mm $\times$ 200 mm 的板材, 得到真空感应熔炼锻板。将真空感应熔炼锻棒用车床加工至直径为 50 mm, 且将表面打磨至有金属光泽, 采用 Ar 保护并选用 70%(质量分数, 下同)CaF<sub>2</sub> 和 30%CaO 作为电渣料进行电渣重熔, 得到尺寸  $\Phi 100 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$  的铸锭, 将电渣重熔原始铸锭沿中心切开, 随加热炉逐渐升温至 1 100 °C 后保温 2 h, 再在 1 050~1 100 °C 下锻造成型为 250 mm $\times$ 200 mm $\times$ 20 mm 的板材, 得到电渣重熔锻板。

使用红外吸收、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 等分析方法对真空感应熔炼锻棒、真空感应熔炼锻板及电渣重熔锻板 3 种试样的主要合金元素成分进行测定, 结果如表 1。

表 1 试验钢的主要合金元素成分 w/%

试样	C	Mn	Al	Fe
真空感应熔炼锻棒	1.50	19.80	10.02	余
真空感应熔炼锻板	1.50	19.80	10.02	余
电渣重熔锻板	1.47	19.21	9.25	余

## 1.2 海水腐蚀试验

采用四因素三水平正交试验方案 (表 2) 对试样进行海水腐蚀试验, 四因素为海水流速、腐蚀时间、海水 pH 及材料生产工艺。采用 NaCl (分析纯) 和超纯去离子水配制质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液, 向溶液中滴入稀释后的 HCl 和 NaOH 溶液将 pH 调配为 5, 7, 9。采用线切割分别在真空感应熔炼锻棒、锻板及电渣重熔锻板上切割尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm 的方形试样, 用环氧树脂固定试样并保留 1 个加工面, 用 200~800# 水磨砂纸对试样加工面逐步打磨后, 用去离子水和酒精清洗, 直至试样加工表面平整无明显划痕和污渍并吹干。使用电子天平对试样称重, 然后将试样固定在涂有防锈层搅拌棒底部的中心位置; 再将试样置于 2 000 mL 的烧杯中并由搅拌棒以一定转速带动旋转, 烧杯下方采用恒温水浴锅加热至 30 °C, 每隔 5 h 向烧杯添加配置好的溶液, 保证试验钢浸没在溶液下方, 使腐蚀持续不断地进行。试验结束, 使用电子天平对腐蚀后的试样称重, 同时将参与腐蚀过程的水溶液使用抽滤机抽滤, 将滤纸及腐蚀产物送入真空干燥箱内烘干后称重。试验装置示意图如图 1。

表 2 海水腐蚀正交试验设计方案

Tab. 2 Orthogonal experimental design scheme of seawater corrosion

序号	试样	时间/h	流速/(r/min)	pH
1	2 <sup>#</sup>	48	0	5
2	2 <sup>#</sup>	96	500	7
3	2 <sup>#</sup>	144	1 000	9
4	1 <sup>#</sup>	48	500	9
5	1 <sup>#</sup>	96	1 000	5
6	1 <sup>#</sup>	144	0	7
7	3 <sup>#</sup>	48	1 000	7
8	3 <sup>#</sup>	96	0	9
9	3 <sup>#</sup>	144	500	5

注: 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 分别表示电渣重熔锻板、真空感应熔炼锻板和真空感应熔炼锻棒试样。

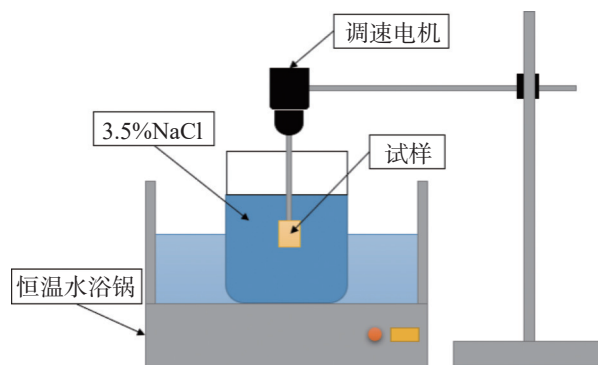


图 1 模拟海水腐蚀试验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of simulated seawater corrosion test

## 1.3 组织结构表征

采用电火花线切割机从 3 种不同工艺试样上切取尺寸为  $\Phi 10$  mm×5 mm 的试样, 使用 200#~800# 的金相砂纸依次将试样表面打磨抛光, 再将其清洗干净并干燥后, 用质量分数为 4% 硝酸酒精溶液腐蚀, 随后用酒精清洗干净并吹干。采用 TESCAN MIRA3 型场发射扫描镜及能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对原始试样和模拟海水腐蚀试样进行组织、试验产物观察。

使用美国 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪表征试样的电子结合能信息, 选用的 Al K $\alpha$  靶为 X 射线源 (射线源光子的能量 1 486.6 eV), 设置真空度优于  $5.0 \times 10^{-7}$  mPa、工作电压为 12 kV、灯丝电流为 6 mA, 扫描区域为 400  $\mu$ m×400  $\mu$ m, 全谱扫描通能为 100 eV、步长为 1 eV, 精细谱扫描通能为 50 eV、步长为 0.1 eV, 精细谱循环信号累加次数大于 5 次, 模拟海水腐蚀试样的精细谱元素轨道为 Fe 2p, Mn 2p, Al 2p, O 1s, C 1s。

## 2 结果与分析

### 2.1 海水腐蚀增重统计分析

为确定试验过程中 4 种因素 (流速、时间、pH 及生产工艺) 对试样腐蚀行为的影响, 对腐蚀增重结果进行统计分析, 结果如表 3。对表 3 中的数据进行极差分析, 结果如表 4。其中  $K_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) 为某因素下的腐蚀增重最大值,  $k_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) 为某因素下的腐蚀增重最小值,  $R$  为因素的极差, 极差为腐蚀增重平均最大值与最小值之差, 代表某因素对腐蚀增重的影响程度。由表 4 可知: 影响试验钢腐蚀增重的因素水平为流速>时间>pH>生产工艺。

图 2 为腐蚀增重主效应图。由图 2 可知: 感应熔炼锻板在 pH=5、流速为 500 r/min 的流动海水中腐蚀 144 h 的增重最大 (腐蚀增重均值最大组合); 电

渣重熔锻板在 pH=7、流速为 0 的模拟海水中腐蚀 48 h 的增重最小(腐蚀增重均值最小组合); 3 种不同工艺试样中电渣重熔锻板腐蚀增重较少。由此表明: 在腐蚀增重过程中, 海水流速对腐蚀增重影响最大, 且随时间的延长, 腐蚀增重会继续增大。

表 3 海水腐蚀试样增重

Tab. 3 Weight gain of seawater corrosion samples

序号	试样	$m(\text{腐蚀前})/\text{g}$	$m(\text{腐蚀后})/\text{g}$	腐蚀增重/g
1	2 <sup>#</sup>	16.18	16.20	0.02
2	2 <sup>#</sup>	25.47	25.57	0.10
3	2 <sup>#</sup>	16.56	16.65	0.09
4	1 <sup>#</sup>	21.37	21.43	0.06
5	1 <sup>#</sup>	20.13	20.17	0.04
6	1 <sup>#</sup>	20.59	20.62	0.03
7	3 <sup>#</sup>	20.07	20.10	0.03
8	3 <sup>#</sup>	22.10	22.11	0.01
9	3 <sup>#</sup>	21.28	21.55	0.27

表 4 腐蚀增重极差分析结果

Tab. 4 Analysis results of corrosion weight gain range

极差参数	pH	流速/(r/min)	时间/h	生产工艺
$K_1$	-8.51	-11.86	-10.68	-9.15
$K_2$	-9.36	-6.37	-9.31	-8.95
$K_3$	-9.29	-8.92	-7.16	-9.04
$k_1$	-2.84	-3.95	-3.56	-3.05
$k_2$	-2.12	-2.12	-3.10	-2.98
$k_3$	-3.09	-2.97	-2.38	-3.01
R	0.24	1.83	1.18	0.07
主次因素	3	1	2	4

表 5 腐蚀增重最高与最低值的验证试验结果

Tab. 5 Validation experimental results of the maximum and minimum values of corrosion weight gain

腐蚀增重组合	时间/h	流速/(r/min)	pH	质量/g		腐蚀增重/g
				腐蚀前	腐蚀后	
均值最小组合	48	0	7	17.472 6	17.472 7	0.000 1
均值最大组合	144	500	5	19.446 6	19.783 5	0.336 9

## 2.2 原始组织形貌分析

图 3 为 3 种试样的原始组织形貌。由图 3 可知: 真空感应熔炼锻棒的组织由奥氏体和铁素体组成, 奥氏体晶界处有少量的  $\kappa$ -碳化物; 真空感应熔炼锻板的组织由奥氏体及晶界处的  $\kappa$ -碳化物组成, 且在奥氏体晶粒内存在退火孪晶; 电渣重熔锻板的组织由奥氏体和  $\kappa$ -碳化物组成, 但奥氏体和  $\kappa$ -碳化物的晶粒尺寸比真空感应熔炼锻板的小。真空感应熔炼锻棒与锻板的生产工艺不同, 导致变形量不同, 从而造成组织有所差异。与真空感应熔炼不同的是, 经电渣重熔后晶粒破碎严重, 这主要是由于电渣重熔过程中的电磁搅拌作用造成的<sup>[16]</sup>。

## 2.3 海水腐蚀表面产物分析

对 3 种试样表面氧化产物中 Fe, Mn 和 Al 元素的

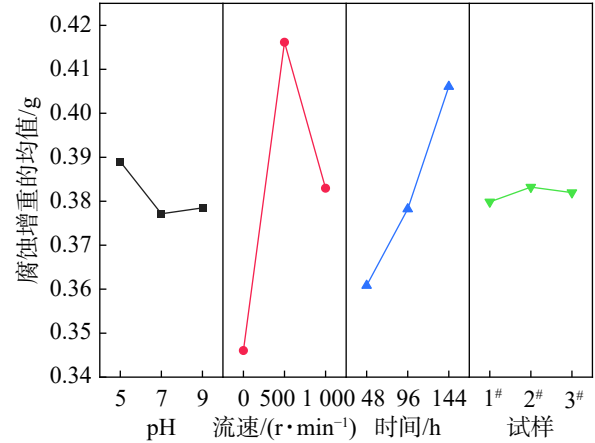


图 2 腐蚀增重主效应图

Fig. 2 Main effect diagram of corrosion weight gain

腐蚀增重最低与最高的 2 组试验不在试验方案内, 为验证主效应图的分析结果, 进行补充试验, 结果如表 5。由表 5 可知: 试样腐蚀增重为 0.34 g; 最小为 0.000 1 g, 进一步验证主效应图的正确性。3 种不同工艺试样在模拟海水腐蚀过程受海水流动影响较大, 这与试验钢表面产物与基体间的结合力有关<sup>[15]</sup>, 结合力较大的腐蚀产物较难被海水冲刷产生的剪切力剥落, 制造工艺不同导致电渣重熔锻板的耐海水腐蚀性能优于感应熔炼锻板, 而生成的产物及含量差别需通过 X 射线光电子能谱分析(X ray photoelectron spectroscopy, XPS)结果和形貌进行分析。

2p 轨道 XPS 精细谱进行分峰拟合, 研究表面腐蚀产物的物相组成, 腐蚀产物的结合能 ( $2p_{3/2}$  特征峰) 参考文献 [17], FeO(709.4 eV),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (710.4 eV),  $\gamma/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (710.9 eV),  $\gamma\text{-FeOOH}$ (711.4 eV),  $\alpha\text{-FeOOH}$ (711.8 eV),  $\beta\text{-FeOOH}$ (710.8 eV), MnO(640.7 eV),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (641.4 eV),  $\text{MnO}_2$ (642.5 eV),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (74.3 eV)。此外, 646.6, 719.2, 714.3 eV 等特征峰分别为 MnO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 FeO 的卫星峰。

由表 3 可知, 真空感应熔炼锻棒在 pH 为 7, 5 的条件下, 腐蚀增重较多, 选取该工艺下的腐蚀产物进行 XPS 分析。图 4 为真空感应熔炼锻棒腐蚀产物中 Fe 和 Mn 元素的 2p 轨道精细谱拟合结果。由图 4(a)(b) 可知: 在 pH 为 7、转速为 1 000 r/min 及腐蚀时间为 48 h 条件下, 真空感应熔炼锻棒 Fe 和 Mn

元素的腐蚀产物主要有  $\alpha$ -FeOOH,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。不同相  $x$ -FeOOH( $x$  为  $\alpha/\beta/\gamma$ ) 均能降低腐蚀速率<sup>[18]</sup>, 但多孔铁锈并不能防止腐蚀。腐蚀产物的最终成分更稳定的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁锈可填充空隙, 避免腐蚀性物质与钢材直接接触, 使内

部铁锈层更致密, 从而提高钢的耐腐蚀性<sup>[19]</sup>。由图 4(c)(d) 可知: 在 pH 为 5、转速为 500 r/min 及腐蚀时间为 144 h 下, 真空感应熔炼锻板中 Fe 和 Mn 元素的腐蚀产物与 pH 为 7、转速为 1 000 r/min 及腐蚀时间为 48 h 条件下的一致。

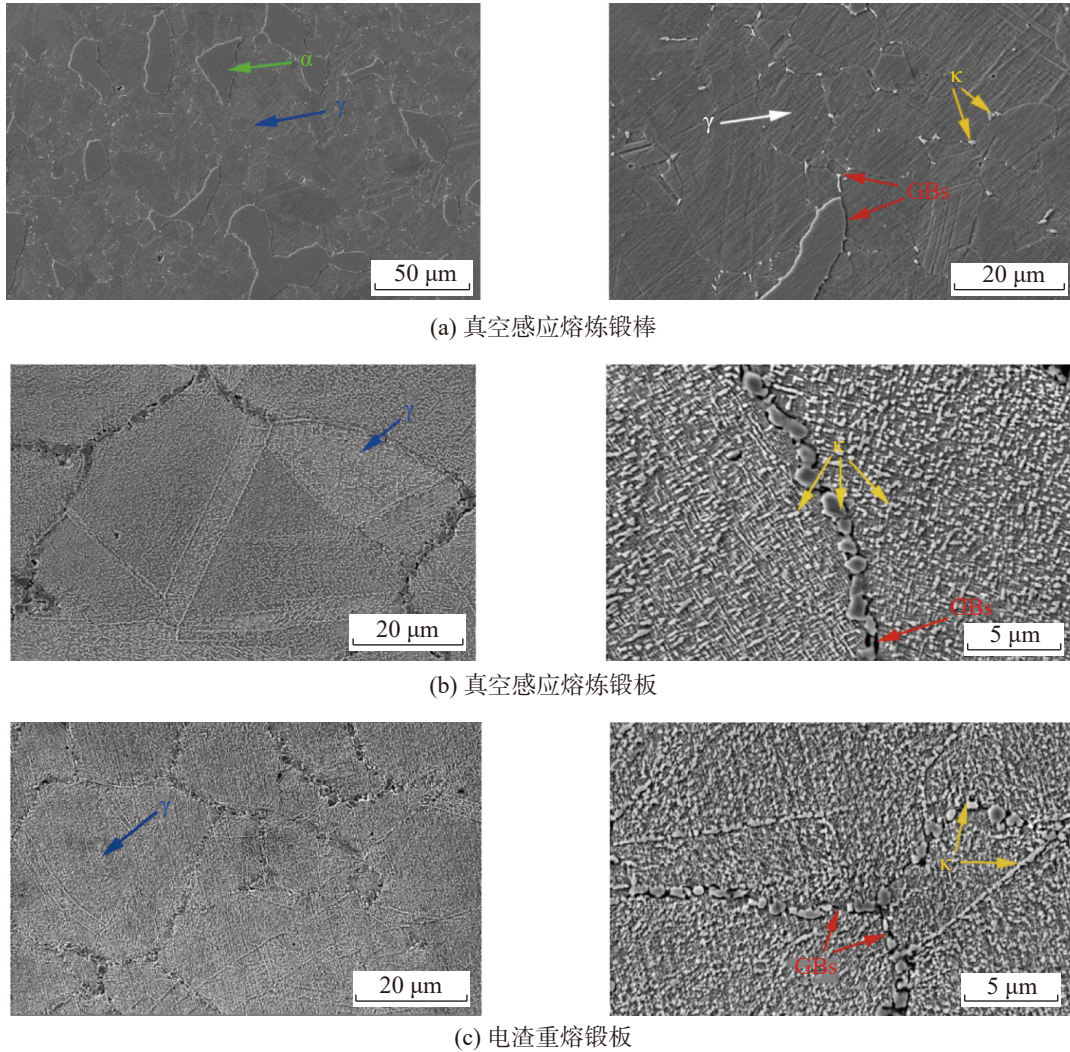
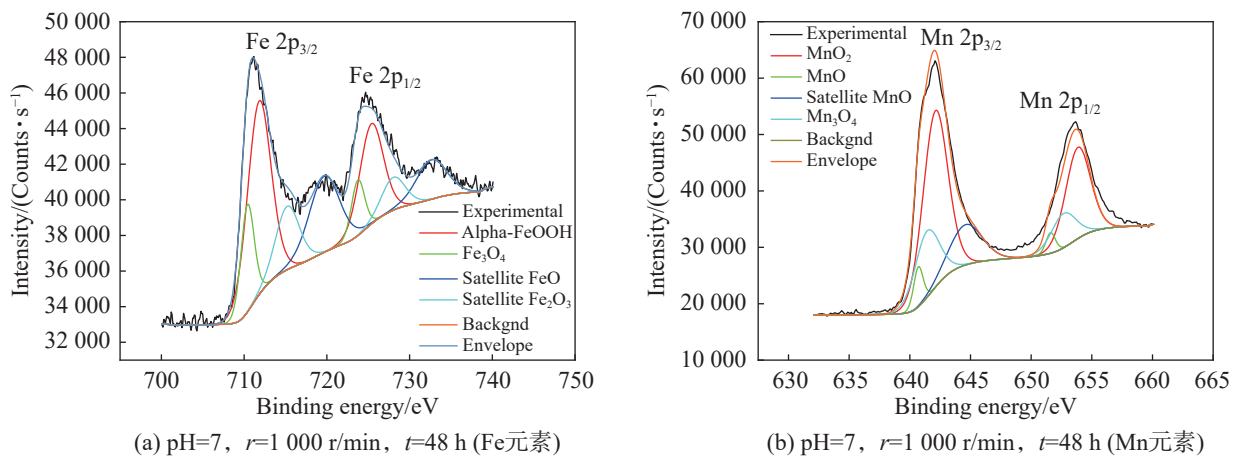


图3 试样的原始组织形貌

Fig. 3 Original microstructure morphology of the sample



(a) pH=7,  $r=1\ 000$  r/min,  $t=48$  h (Fe元素)

(b) pH=7,  $r=1\ 000$  r/min,  $t=48$  h (Mn元素)

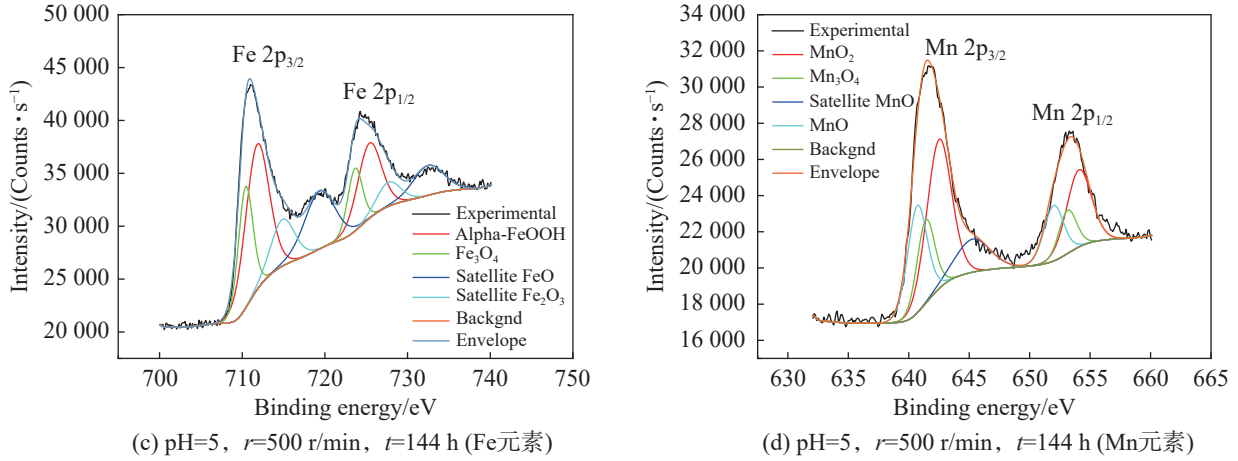


图4 真空感应熔炼锻棒 XPS 表征结果

Fig. 4 XPS characterization results of vacuum induction melting forged rod

图5为真空感应熔炼锻板腐蚀产物中Fe和Mn元素的2p轨道精细谱拟合结果。由图5可知：在pH为5、转速为0以及腐蚀时间为48 h条件下，真空感应熔炼锻板Fe和Mn元素的腐蚀产物主要有 $\alpha$ -FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, MnO, MnO<sub>2</sub>和Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；在pH为9、转速为1 000 r/min以及腐蚀时间为144 h

条件下，腐蚀产物主要有 $\alpha$ -FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>和Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。在碱性条件下，真空感应熔炼锻板的腐蚀产物中 $\alpha$ -FeOOH含量高于酸性条件，而 $\alpha$ -FeOOH是一种比较稳定的物质，在锈层中可起到较好的保护作用<sup>[20]</sup>。说明在碱性条件下，真空感应熔炼锻板锈层的保护较强，可减少基体的腐蚀。

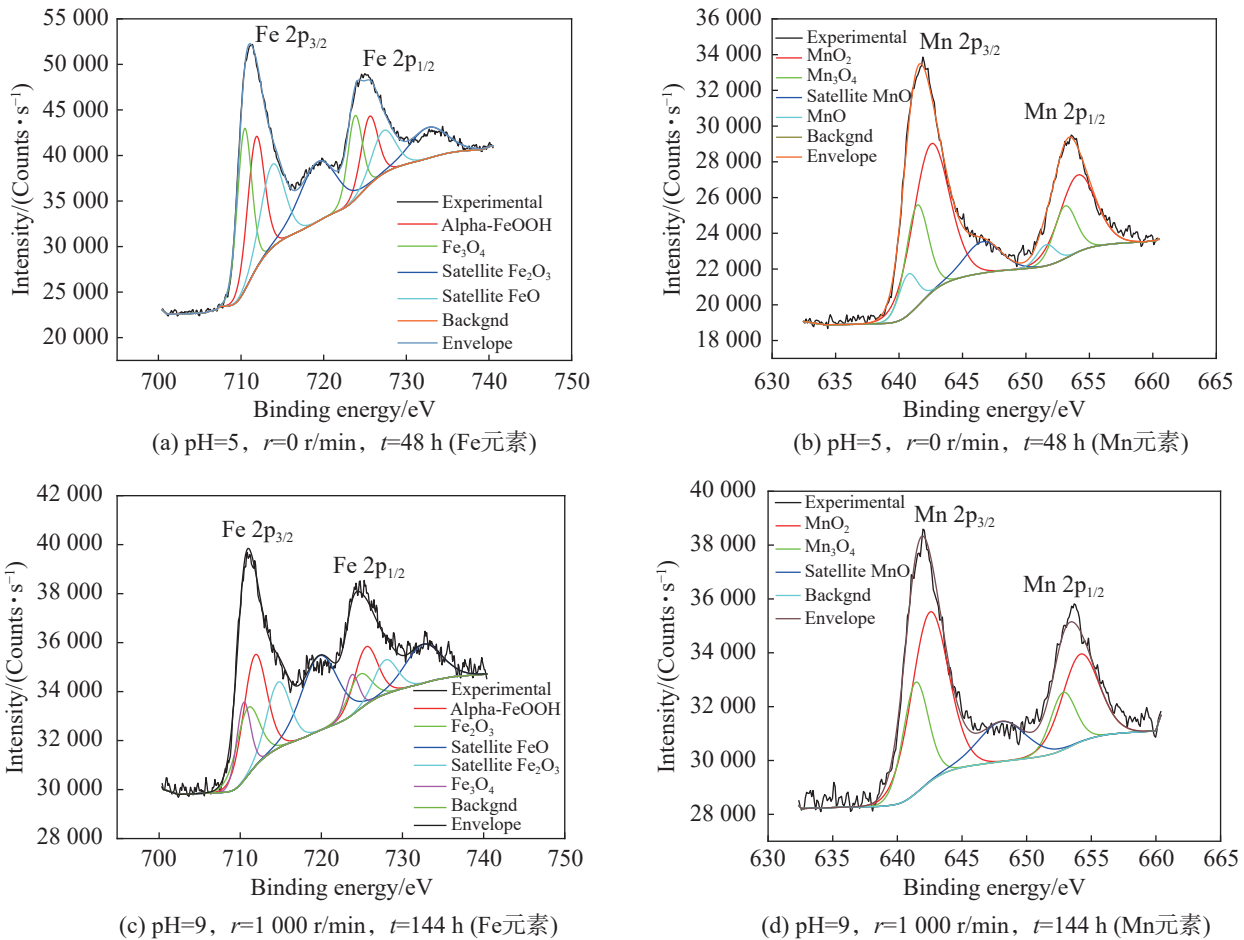
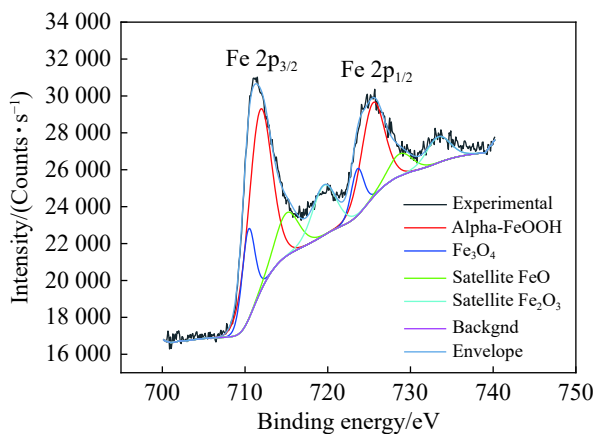


图5 真空感应熔炼锻板 XPS 表征结果

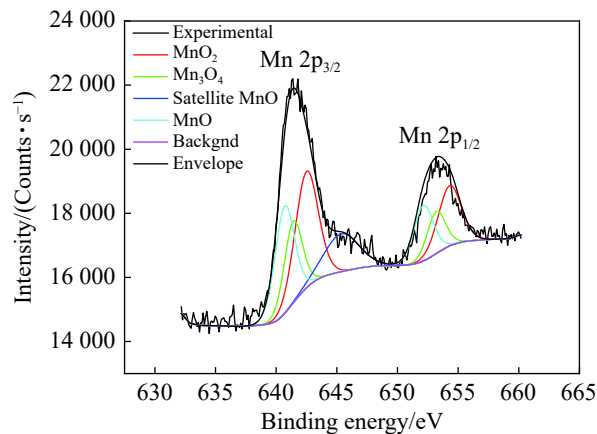
Fig. 5 XPS characterization results of vacuum induction melting forged plate

图 6 为电渣重熔锻板腐蚀产物中 Fe 和 Mn 元素的 2p 轨道精细谱拟合结果。由图 6 可知: 电渣重熔锻板中 Fe 和 Mn 元素的腐蚀产物主要有  $\alpha$ -FeOOH,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO, MnO,  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; 在 1 000 r/min 条件下真空感应熔炼锻板氧化膜中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ -FeOOH

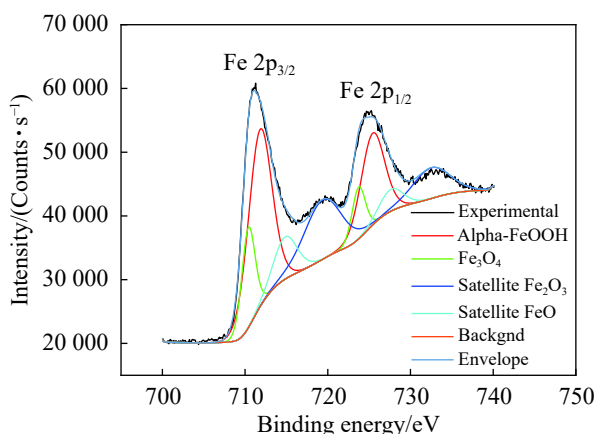
和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均小于 500 r/min 电渣重熔锻板,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的减少会降低氧化层的致密度, 高流速引起的表面剪切力较大, 使真空感应熔炼锻板表面的  $\alpha$ -FeOOH 减少, 进一步增加真空感应熔炼锻板的腐蚀速率, 因此电渣重熔锻板的耐蚀性较高。



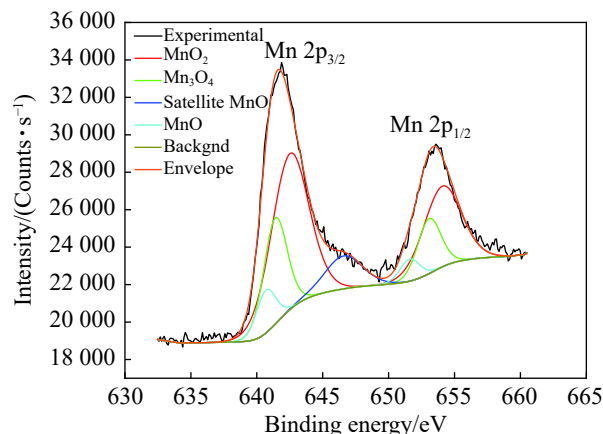
(a) pH=9,  $r=500$  r/min,  $t=48$  h (Fe元素)



(b) pH=9,  $r=500$  r/min,  $t=48$  h (Mn元素)



(c) pH=7,  $r=0$  r/min,  $t=144$  h (Fe元素)



(d) pH=7,  $r=0$  r/min,  $t=144$  h (Mn元素)

图 6 电渣重熔锻板 XPS 表征结果

Fig. 6 XPS characterization results of electroslag remelting forged plate

综上所述: 腐蚀过程中 3 种试样表面均存在 Fe, Mn 和 Al 元素的氧化物, 包括  $\alpha$ -FeOOH,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO, MnO,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 腐蚀产物种类并没有明显的区别, 腐蚀产物含量有差异。这是由于 3 种试样的组织结构有所差异, 导致表面腐蚀动力学发生改变。奥氏体基低密度钢具有高 Al 特性, 在腐蚀过程中生成较多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 形成较为致密且完整的氧化膜, 在静态海水中能阻碍腐蚀性离子与基体接触, 还可阻碍氧化膜的剥落以及氧气与氯离子在氧化膜中的移动, 利于提高耐蚀性。

#### 2.4 海水腐蚀表面形貌分析

图 7 为真空感应熔炼锻棒的海水腐蚀表面宏观形貌和微观形貌, 图 8 为图 7 中部分腐蚀产物的 EDS

能谱结果。

综合图 7(a)(d) 及图 8(a) 可知: 在 pH 为 5、转速为 1 000 r/min 及腐蚀时间为 48 h 的条件下, 真空感应熔炼锻棒表面蚀坑较小, 存在流线型腐蚀沟槽和大规模的腐蚀剥落; 一大一小两点蚀坑连接在一起, 蚀坑内部凸起, 覆盖住周边的氧化膜; O 元素在基体的白色腐蚀产物中均匀分布, 在基体和腐蚀产物之间有 Al 元素富集, 基体和腐蚀产物之间的为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层。由图 7(b)(e) 可知: 转速为 0 时, 真空感应熔炼锻棒表面存在少量蚀孔, 表面较为光滑, 整体为均匀腐蚀; 蚀孔内部无明显氧化物, 仅在氧化膜上存在氧化物颗粒, 氧化膜表面有细微开裂, 加速腐蚀速率。综合图 7(c)(f) 及图 8(b) 可知: 在 pH=5、转速为 500 r/min 及腐蚀时间为 144 h 的条件下, 真空感应

熔炼锻棒腐蚀后的蚀坑面积与深度显著高于其他 2 种条件, 受水流冲刷影响, 表层氧化膜在蚀坑处沿水流方向开裂剥落, 裸露出的亚表层氧化膜较粗糙, 同时产生裂纹; 亚表层中有 Al 富集、表层有 Mn 元素富集, 表面粗糙的富 Fe-Mn-O 氧化层受到流动

NaCl 溶液的剪切力更大, 致使表面剥落得更彻底。推测在此条件下, 外层氧化膜的受损面积随时间延长而增大, 内层腐蚀性物质沿裂纹方向移动至基体, 腐蚀基体, 且发生少量剥落, 致使腐蚀逐渐向内拓展, 进而增加蚀坑的深度。

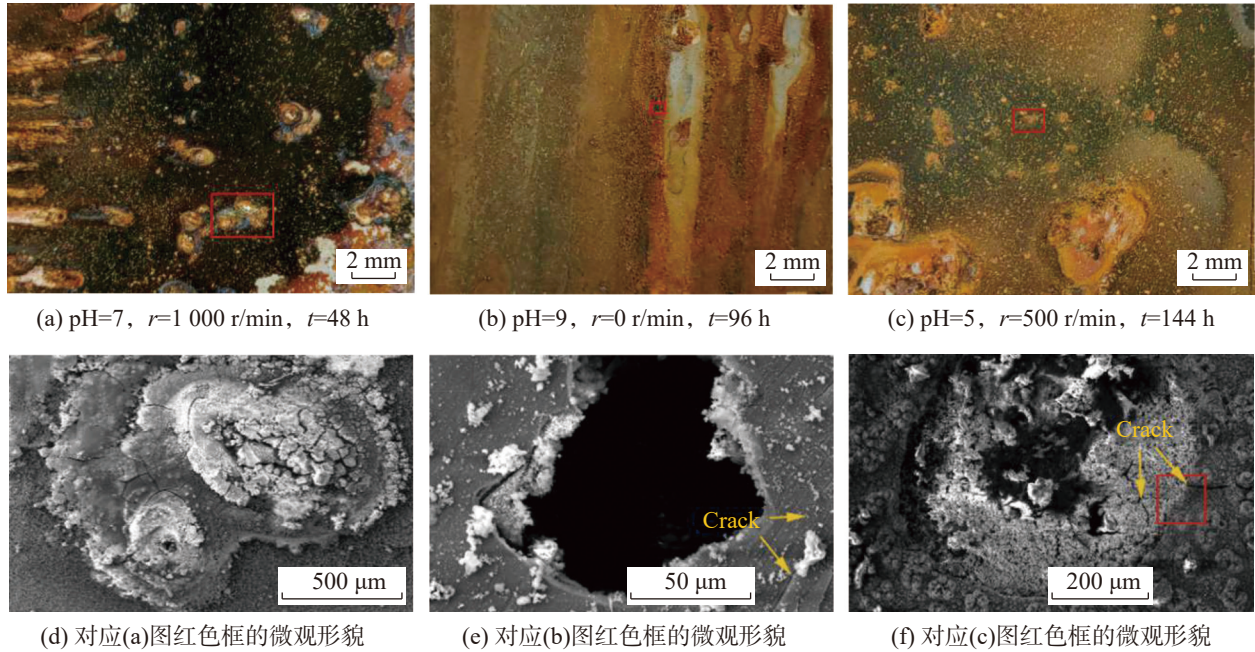


图7 真空感应熔炼锻棒海水腐蚀后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of vacuum induction melting forged bar after seawater corrosion

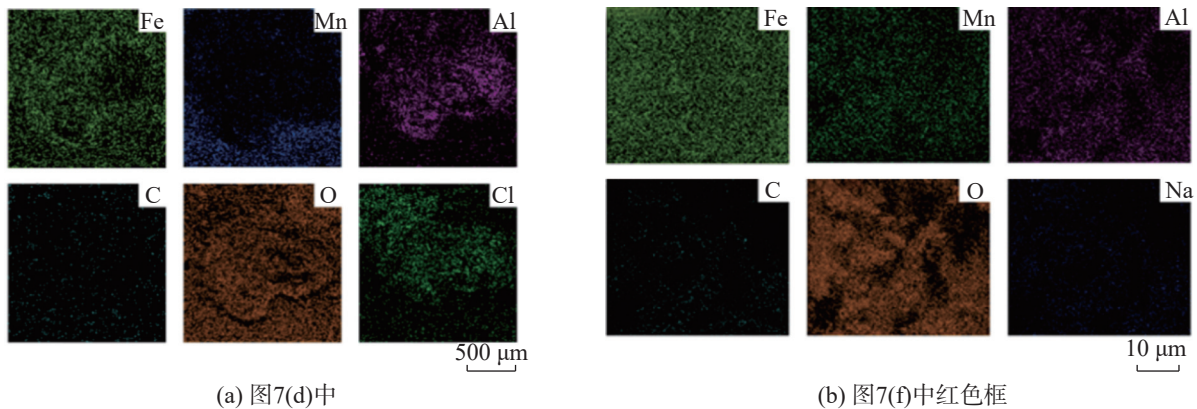


图8 图 7(d)(f) 中 EDS 能谱结果

Fig. 8 EDS results in fig. 7 (d)(f)

图 9 为真空感应熔炼锻板的海水腐蚀表面宏观形貌和微观形貌。图 10 为图 9(a) 中氧化产物的 EDS 能谱结果。结合图 9(a)(d) 及图 10 可知: 在 pH 为 5、转速为 0 及腐蚀时间为 48 h 条件下, 真空感应熔炼锻板表面无明显点蚀, 腐蚀表面出现较多的绒毛状和颗粒状的腐蚀产物, 氧化膜表面有较多的小裂纹, 出现大量多孔结构锈层; Al 和 O 元素在绒毛状腐蚀产物处富集, Fe 元素在基体和腐蚀产物中均匀分布, 此时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  会填充锈层中的孔隙,

形成致密的氧化膜。大量疏松的产物黏附在腐蚀表面, 但不能隔绝海水与内层的接触, 氧化膜裂纹中  $\text{O}_2$  和离子的移动速度较快, 导致腐蚀加重。由 9(b)(e) 可知: 在 pH 为 7、转速为 500 r/min 及腐蚀时间为 96 h 条件下, 真空感应熔炼锻板表面存在大量的点蚀坑, 蚀坑的深度和面积远大于 500 r/min 条件下的真空感应熔炼锻棒 (图 7(c)); 蚀坑处有多道裂纹向外延伸, 部分氧化膜存在剥落的趋势; 相较于流速 500, 1 000 r/min, 腐蚀表面蚀坑数显著减少, 存在

少量的大型蚀坑和海水冲刷导致的流线型腐蚀沟槽。由图 9(c)(f) 可知: 在 pH 为 9、转速为 1 000 r/min 以及腐蚀时间为 144 h 条件下, 真空感应熔炼锻板表面腐蚀坑中未有裂纹产生, 说明碱性条件下的氧化

膜稳定性高于酸性条件。完整光滑的氧化膜表面能降低腐蚀速率, 一方面阻止隔绝海水与基体的直接接触面积, 另一方面减轻因海水流动引起的氧化膜剥落。

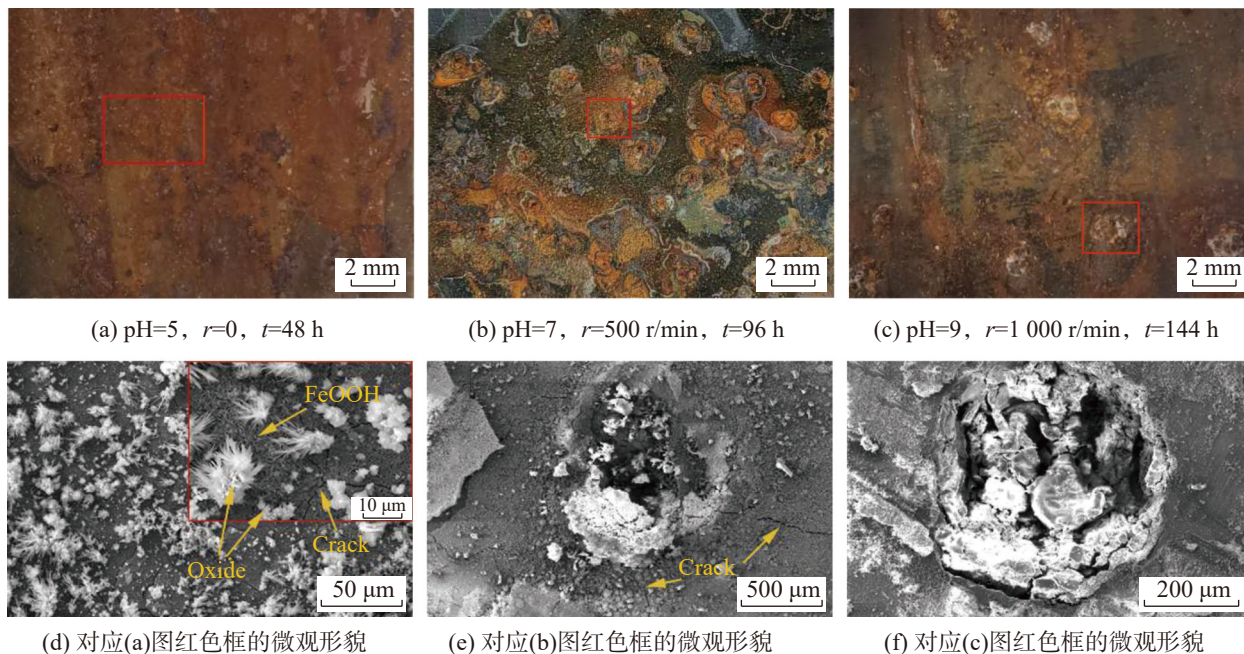


图9 真空感应熔炼锻板海水腐蚀后的表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of vacuum induction melting forged plate after seawater corrosion

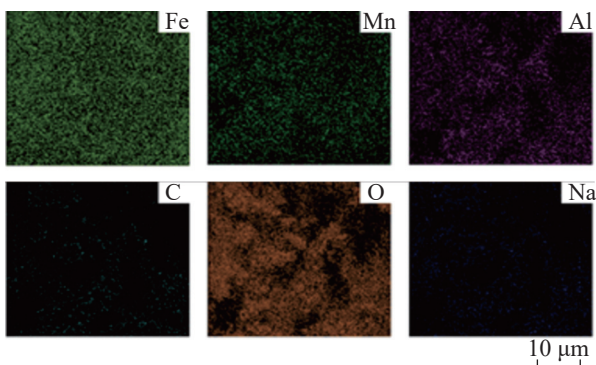


图10 图 9(d) 中插图的 EDS 扫描结果

Fig. 10 EDS scan results of the illustration in fig. 9(d)

图 11 为电渣重熔锻板的海水腐蚀表面宏观形貌和微观形貌。表 6 为图 11(d) 中腐蚀产物的 EDS 能谱结果。由图 11(a)(d) 及表 6 可知: 在 pH 为 9、转速为 500 r/min 及腐蚀时间为 48 h 条件下, 电渣重熔锻板表面存在较多的蚀坑。腐蚀表面存在 3 层氧化膜, 1 和 2 分别为内层和亚表层, 内层表面有凹坑和从凹坑处延伸的微小裂纹, 亚表层存在明显的氧化层, 产生的裂纹导致出现剥落现象, 3 为表层, 剥落的边缘含较多的白色氧化物颗粒。内层和亚表层的表面较光滑, 能有效阻止腐蚀的向内发生, 但表面产生孔洞, 导致裂纹延伸, 进而破坏内层的完整性,

腐蚀性物质沿缝隙向内部移动快, 可降低氧化膜与基体间的结合力, 使氧化膜因冲刷导致剥落。亚表层和表层均为 Fe 的氧化物。由图 11(b)(e) 可知: 在 pH 为 5、转速为 1 000 r/min 以及腐蚀时间 96 h 条件下, 电渣重熔锻板表面存在水流冲刷的流线型腐蚀沟槽痕迹, 蚀坑呈水滴状, 沟槽和蚀坑有锈层覆盖。蚀坑整体呈凹坑状, 并存在较少的白色凸起。点蚀坑的扩展是通过蚀坑内外形成原电池, 发生电化学腐蚀, Fe, Mn 在蚀坑内溶解形成  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ , 随后  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{FeCl}_2$ , 在经过水解反应后生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 在静态海水中局部的  $\text{H}^+$  浓度上升, 加快腐蚀速率。由图 11(c)(f) 可知: 在 pH 为 7、转速为 0 及腐蚀时间 144 h 条件下, 电渣重熔锻板表面的蚀坑周边仅有小范围的腐蚀凹陷, 蚀坑内部离子浓度上升难以向外扩散, 充满强电解质溶液, 电化学反应的电阻较低, 逐渐腐蚀蚀坑的内壁和底部, 主要加深蚀坑深度, 形成蚀孔。

由图 7, 9, 11 可知: 3 种试样在海水流动条件下, 腐蚀表面均有明显冲刷痕迹, 表面主要为黑色致密的腐蚀产物, 转速为 0 时, 试样整个表面覆盖有红棕色锈层, 锈层主要成分为  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 黑色锈层中含较多的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 这些腐蚀产物均能有效阻碍腐蚀的发生; 3 种试样在不同 pH 的海水中均存

在显著的点蚀现象,真空感应熔炼锻板和锻棒的单个蚀坑尺寸大于电渣重熔锻板,且在点蚀密集的区域蚀坑之间相互连接,形成面积更大的蚀坑,加剧腐蚀。

区域蚀坑之间相互连接,形成面积更大的蚀坑,加剧腐蚀。

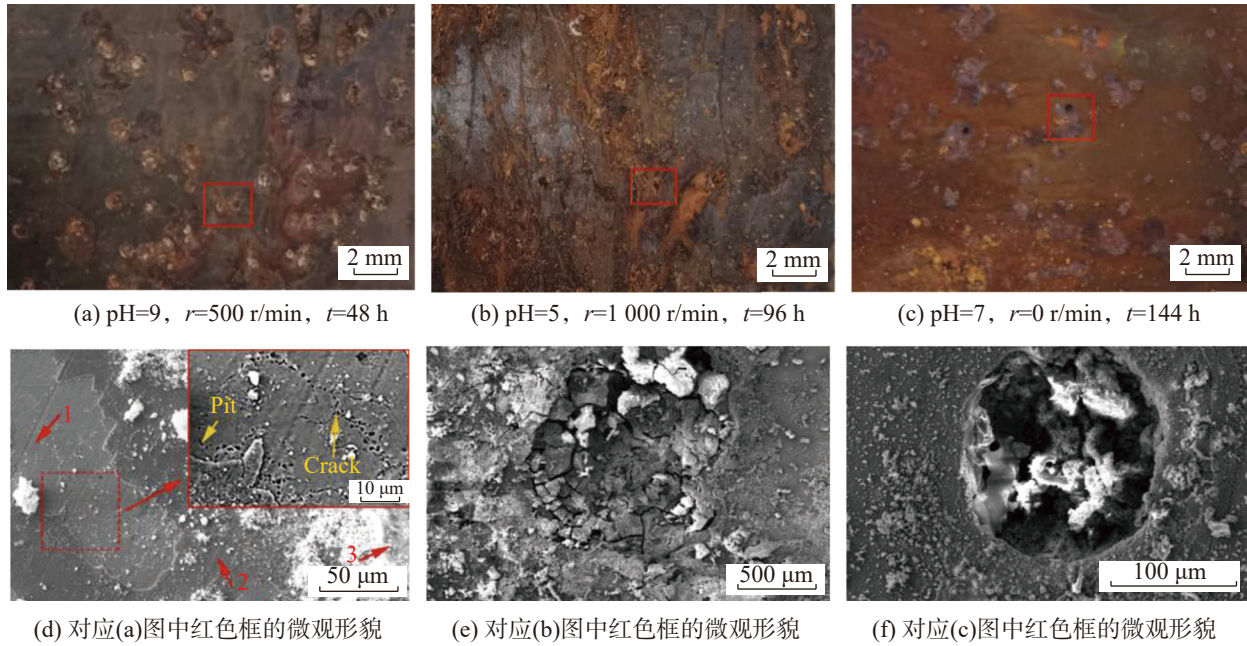


图11 电渣重熔锻板海水腐蚀后的表面形貌

Fig. 11 Surface morphology of electroslag remelting forged plate after seawater corrosion

表 6 图 11(d) 中红色箭头处的点扫 EDS 结果

Tab. 6 Spot-scan EDS results at red arrows in fig. 11 (d)

元素	w/%		
	谱点1	谱点2	谱点3
C	15.01	11.23	11.62
Al	6.33	4.38	4.57
O	9.53	24.07	36.98
Fe	53.81	48.77	38.89
Mn	15.31	9.86	5.13
Na	—	1.68	2.80

腐蚀增重最低与最高试验方案的试样表面形貌如图 12。由图 12 可知: 腐蚀增重最低试样的表面氧化物比腐蚀增重最高试样的致密, 致密的氧化层

使腐蚀性物质与基体隔绝, 阻碍腐蚀的进行。

图 13 为 2 组验证试样的点蚀微观形貌。由图 13 可知: 试样点蚀坑中心向内凹陷 (图 13(a)); 点蚀坑内主要为 Al 的氧化物, 且蚀坑处富集较多的 Cl (图 13(d)); 蚀坑内部产生白色颗粒状氧化物 (图 13(b)); 白色颗粒物为  $Al_2O_3$  (图 13(e)),  $Al_2O_3$  稳定存在水溶液中, 导致相邻基体腐蚀优先腐蚀溶解, 在周边形成凹陷发生点蚀, 同时蚀坑边缘产生裂纹, 导致腐蚀物质沿此处进入, 在海水流动条件下, 会发生剥落, 增大腐蚀速率; 蚀坑表面被氧化物完全覆盖, 腐蚀表面呈现疏松多孔结构 (图 13(c)), 与前文相同腐蚀时间的电渣重熔锻板相比, 钝化膜的致密度较差, 严重影响腐蚀性能; 该氧化物为  $Al_2O_3$  (图 13(f))。

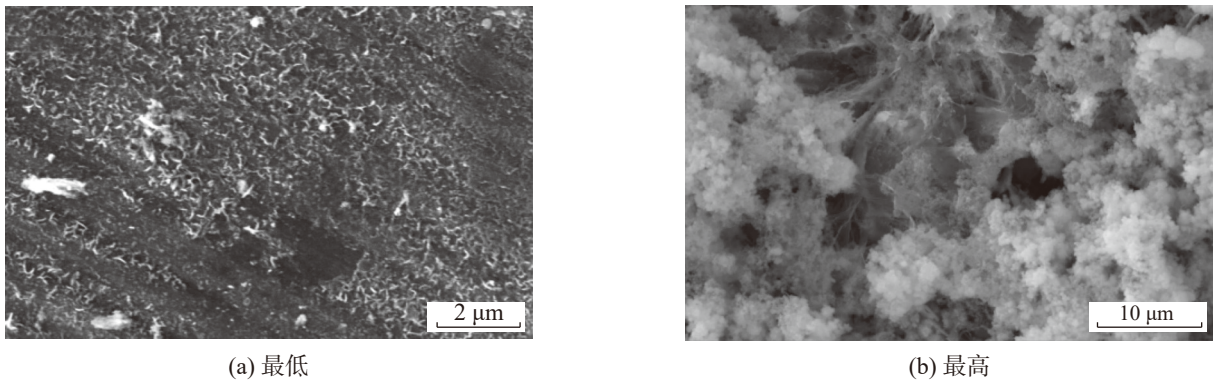


图12 腐蚀增重最低与最高试样的表面形貌

Fig. 12 Surface morphology of samples with the lowest and highest corrosion weight gain

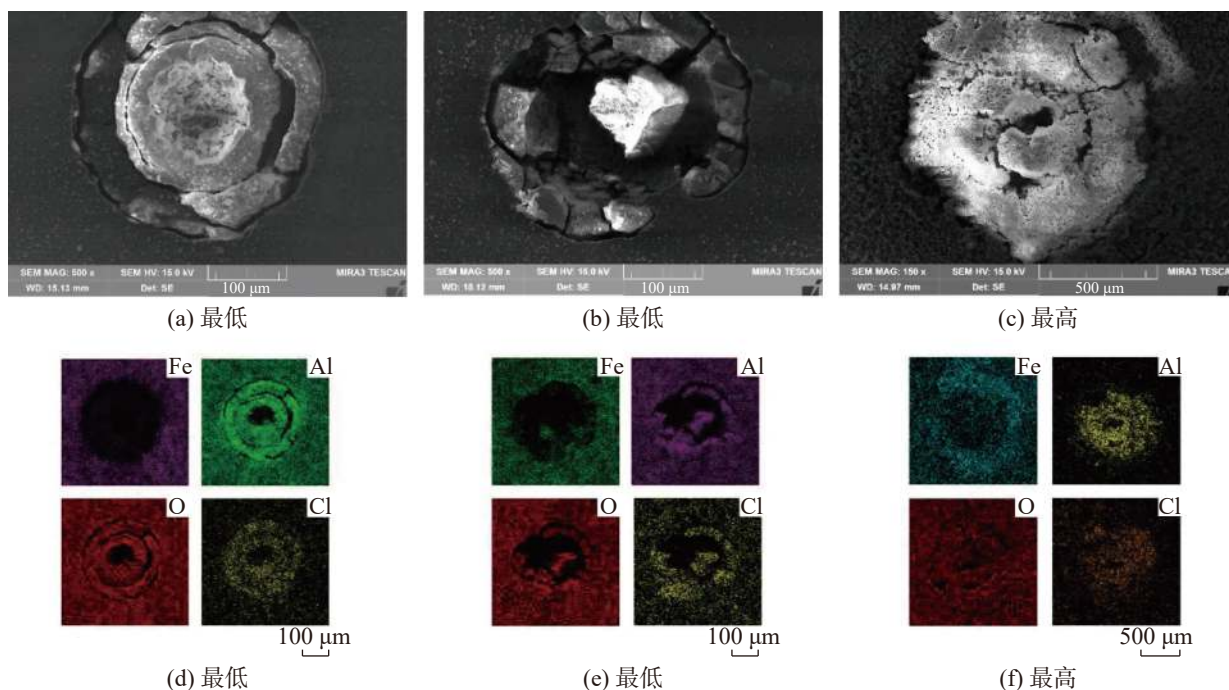
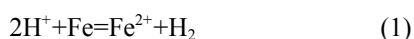


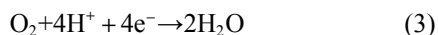
图13 增重最低与最高试验方案试样的点蚀形貌

Fig. 13 Pitting morphology of samples with the lowest and highest weight gain test plans

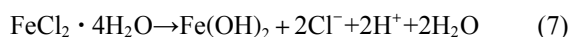
3种不同工艺试样在模拟海水中,通常会发生均匀腐蚀和局部腐蚀。在腐蚀过程中,表面逐渐生成多种氧化产物构成的钝化膜,阻碍腐蚀性物质与基体的接触,流动的模拟海水中含更多的溶解氧,导致奥氏体基低密度钢通过较薄的腐蚀产物膜与基体发生化学或电化学反应,参与阴极的电化学腐蚀加速腐蚀或与金属表面形成氧化膜从而阻碍腐蚀,同时pH不同会导致反应不同。在酸性条件下析氢腐蚀总反应式:



阴极反应式:



阳极反应式:



式(6),(7)表明:奥氏体基低密度钢在模拟海水中溶解氧的作用下表面会生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{FeOOH}$ 等产物,在酸性条件下部分氧化产物溶解;在中性或碱性条件下吸氧腐蚀占据主要地位,同样会生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{FeOOH}$ 等产物,但中性和碱性环境下氧化产物溶解较少或基本不溶解。

奥氏体基低密度钢在腐蚀初期表面会产生 $\alpha\text{-FeOOH}$ ,还会产生较多的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等氧化物填充 $\alpha\text{-FeOOH}$ 锈层,形成一层致密的钝化膜可阻碍试样的均匀腐蚀,腐蚀初期后腐蚀速率降低。根据XPS分析结果可知,构成钝化膜的氧化物含量会影响试样的耐蚀性能,含 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 较高的电渣重熔锻板表面更致密,在腐蚀过程中不仅能通过阻碍 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{O}_2$ 的移动,降低腐蚀速率,还能通过减少海水流动对钝化膜的剪切作用,降低钝化膜的剥落,进而降低腐蚀速率。

点蚀会破坏钝化膜的致密性,由微观形貌(图7,9,11)还可发现,蚀坑周边通常是氧化膜裂纹产生的起点。在静止的海水中,蚀坑周边的裂纹会导致腐蚀性物质由此处接触基体加速腐蚀,同时蚀坑内部不断溶解产生离子导致浓度升高,腐蚀逐渐加深,引起孔蚀。根据正交试验数据的数理统计结果(表4),海水流动速率对腐蚀增重影响最大。这是因为海水流动时,溶液中各处离子浓度相对均匀,且海水中的 $\text{O}_2$ 会有所上升,在酸性、中性和碱性条件下均有较多 $\text{O}_2$ 参与反应, $\text{O}_2$ 浓度提高促进腐蚀的进行;流动冲刷部分疏松的氧化产物,减薄钝化膜,离子和 $\text{O}_2$ 在钝化膜中移动加快,甚至部分区域基体会暴露在海水里,增大腐蚀速率;点蚀引起的钝化膜产生裂纹,导致在流动海水剪切应力的作用下,腐蚀性物质更快地在钝化膜中移动,侵入钝化膜与基体之间,进而导致基体与钝化膜结合力减弱,表层裂纹拓展直

至剥落,从宏观表面看,多数冲刷形成的沟槽主要起源于蚀坑,蚀坑边缘形成多层结构,上层钝化膜剥落后,蚀坑面积沿水流方向扩大,下层逐渐被腐蚀钝化再剥落,周而复始。通过观察 1 000 r/min 条件下的蚀坑发现,蚀坑表面富集较多的 Al 和 O,形成的  $Al_2O_3$  产物完全覆盖蚀坑内部及周边,阻碍腐蚀性物质沿裂纹方向侵入基体引起钝化膜剥落,但高流速的海水导致钝化膜减薄和氧浓度上升,腐蚀速率高于静止海水而低于 500 r/min 的海水。

### 3 结论

采用正交试验方案,对奥氏体基低密度钢的真空感应熔炼锻棒、真空感应熔炼锻板和电渣重熔锻板 3 种试样进行海水模拟试验,分析影响海水腐蚀的主次因素和腐蚀产物的种类和含量对腐蚀表面的影响,得到如下主要结论:

1) 影响海水腐蚀的因素按影响程度从大到小排列依次为流速、时间、pH、材料生产工艺,其中电渣重熔锻板在 pH=7、转速为 0 的条件下浸泡 48 h 的腐蚀增重最小,为 0.01 g;真空感应熔炼锻板在 pH=5、转速为 500 r/min 的条件下浸泡 144 h 的腐蚀增重最大,为 0.34 g。

2) 在相同流速条件下,电渣重熔锻板表面存在较多的  $Al_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  等产物,而真空感应熔炼锻棒和锻板表面的  $Al_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  和 FeOOH 总体含量较低,导致其耐蚀性能低于电渣重熔锻板。

3) 海水流动会导致试样表层疏松的氧化物和因点蚀产生裂纹,进而导致钝化膜发生剥落,同时流动海水导致氧浓度的上升提高均匀腐蚀速率,在高速流动的海水中,蚀坑表面存在  $Al_2O_3$  覆盖,可减轻海水流动对蚀坑处的冲刷作用和腐蚀性物质沿裂纹方向的侵蚀作用。

#### 参考文献:

[1] 李子运,王贵,罗思维,等.热带海洋大气环境中EH36船板钢早期腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防护学报,2020,40(5):463-468.

[2] XU X X, CHENG H L, WU W, et al. Stress corrosion cracking behavior and mechanism of Fe-Mn-Al-C-Ni high specific strength steel in the marine atmospheric environment[J]. Corrosion Science, 2021, 191(10): 109760.

[3] CHEN S, RANA R, HALDAR A, et al. Current state of Fe-Mn-Al-C low density steels[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89(8):345-391.

[4] RUSCAK M, PERNG T P. Effect of ferrite on corrosion of Fe-Mn-Al alloys in sodium chloride solution[J]. Corrosion, 1995, 51(10):738-743.

[5] ZAMBRANO O A. A general perspective of Fe-Mn-Al-C steels[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(20):14003-14062.

[6] CHEN P, LI X W, YI H L. The  $\kappa$ -carbides in low-density Fe-Mn-Al-C steels: a review on their structure, precipitation and deformation mechanism[J]. Metals, 2020, 10(8):1021.

[7] DING H, LI H Y, MISRA R D K, et al. Strengthening mechanisms in low density Fe-26Mn-xAl-1C steels[J]. Steel Research International, 2018, 89(9):1700381.

[8] SUTOU Y, KAMIYA N, UMINO R, et al. High-strength Fe-20Mn-Al-C-based alloys with low density[J]. ISIJ International, 2010, 50(6):893-899.

[9] HA H Y, KIM K W, PARK S J, et al. Effects of Cr on pitting corrosion resistance and passive film properties of austenitic Fe-19Mn-12Al-1.5C lightweight steel[J]. Corrosion Science, 2022, 206(9):110529.

[10] WU J Y, LUO Q, XIAO W L, et al. Influence of vibrio on corrosion behaviors and mechanical properties of 45 steel in seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(4):343-348.

[11] KANNAN M B, RAMAN R S, KHODDAM S, et al. Corrosion behavior of twinning-induced plasticity (TWIP) steel[J]. Materials and Corrosion, 2013, 64(3):231-235.

[12] GRAJCAR A, KOZLOWSKA A. Effect of sulphide inclusions on the Pitting-corrosion behaviour of high-Mn steels in Chloride and alkaline solutions[J]. Materiali in Tehnologije, 2016, 50(5):713-718.

[13] BOSCH J, MARTIN U, APERADOR W, et al. Corrosion behavior of high-Mn austenitic Fe-Mn-Al-Cr-C steels in nacl and naoh solutions[J]. Materials, 2021, 14(2):425.

[14] FAJARDO S, LLORENTE I, JIMÉNEZ J A, et al. Effect of Mn additions on the corrosion behaviour of TWIP Fe-Mn-Al-Si austenitic steel in chloride solution[J]. Corrosion Science, 2019, 154(8):246-253.

[15] ZUO M F, CHEN Y L, MI Z L, et al. Effects of Cr content on corrosion behaviour and corrosion products of spring steels[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2019, 26(9):1000-1010.

[16] 郭爱民,郭云侠,侯清宇,等.电渣重熔Fe-Mn-Al-C钢的组织性能及变形机制[J].材料热处理学报,2021,42(11):84-95.

[17] CHASTAIN J, KING J. Handbook of X ray photoelectron spectroscopy[J]. Perkin-Elmer Corporation, 1992, 40:221.

[18] WANG Y X, ZUO X R, LI J L. Corrosion resistance of the welded joint of submarine pipeline steel with ferrite plus bainite dual-phase microstructure[J]. Steel Research International, 2015, 86(11):1260-1270.

[19] SUN M, XIAO R, DONG C F, et al. Electrochemical behaviors of ultra high strength steels with corrosion products[J]. Acta Metall Sin, 2011, 47(4):442-448.

[20] 欧阳康昕,任佳俊,巢国强,等. Zn对Mg-Si合金组织与生物腐蚀行为的影响[J].特种铸造及有色合金,2022,42(10):1283-1285.