

443 与 304 不锈钢盐雾及生活水中腐蚀性能研究

李涵露^{1, 2}, 李具仓²

(1. 浙江海洋大学, 浙江舟山 316022; 2. 甘肃酒钢集团宏兴钢铁股份有限公司, 甘肃嘉峪关 735100)

摘要: 本文分析了超纯铁素体不锈钢443和奥氏体不锈钢304在盐雾环境下和在农村生活用水中的腐蚀行为。按照盐雾腐蚀和加速盐雾腐蚀试验国标要求对443和304进行了盐雾腐蚀试验, 采用动电位法分析了第0、12、24、48 d这两种材料在全浸没条件下的腐蚀电位和腐蚀速率变化规律, 采用电化学阻抗谱(EIS)分析了第48 d这两种材料的表面电极变化规律, 利用扫描电镜(SEM)观察了第48 d两种材料试样表面的腐蚀形貌。分析了超纯铁素体不锈钢443耐蚀性能优异的机理。结果表明, 443和304在98 h盐雾腐蚀试验后未发现明显的腐蚀; 在加速盐雾腐蚀试验中443的耐蚀性优于304不锈钢; 在农村生活用水中超纯铁素体不锈钢443的耐蚀性优于奥氏体不锈钢304, 443的腐蚀速率小于304, 443和304不锈钢表面均未发现点蚀现象。

关键词: 生活用水; 超纯铁素体不锈钢; 奥氏体不锈钢; 动电位; 电化学阻抗谱

为了有效利用水资源, 防止渗漏造成的水损失, 在一些发达国家20世纪中期不锈钢已开始试用于饮用水工业, 并在许多国家的饮用水处理厂、供水系统和污水处理厂等得到了成功的应用^[1], 获得非常明显的经济和社会效益, 随着不锈钢在饮用水工业的成功应用实践, 日本、美国和欧州等发达国家饮用水工业大部分使用不锈钢管代替了镀锌钢管、铜管和塑料管等。据东京自来水部门的统计, 日本不锈钢市场普及率从1982年的11%上升到2000年的90%以上, 目前日本东京不锈钢供水管普及率近100%^[2]。如果说铜水管的运用是一种习惯, 那么, 不锈钢水管的应用正在成为全球发达国家的一种趋势。

随着我国不锈钢的快速发展, 不锈钢在饮用水工业领域由于其优异的耐腐蚀性、优良的力学和物理性能, 对人体健康无害安全性好、安装方便、绿色环保和有利于可持续发展, 不锈钢废料也有很大经济价值可100%再生、寿命周期成本低等优点, 被广泛推广和应用^[3-5]。

目前不锈钢在供水民用领域, 越来越多的地方政府出台鼓励政策^[6], 使不锈钢应用呈现快速增长的态势。大量的塑胶管、铝塑管和铸铁管企业纷纷转产进入不锈钢领域, 市场竞争日趋激烈, 我国不锈钢在供水行业的应用, 必须在日趋激烈的竞争环境中加快转型升级, 这对我国不锈钢的性价比提出更高的要求。

传统的不锈钢在民用供水领域使用的大部分为304、316L等, 作为一种典型的奥氏体不锈钢, 304不锈钢使用比较广泛, 由于其加工性能好、韧性和耐腐蚀的特点, 是水电工程中常用的材料, 用于生产、生活、空调、消防和量测等设备管道系统^[7-9]。但是, 304不锈钢的耐腐蚀性能是有条件的、相对的, 304作为奥氏体不锈钢冷热加工工艺不当以及使用环境中广泛存在的氯离子等原因都会导致其耐蚀性明显降低^[10-12], 而铁素体不锈钢在耐点腐蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀断裂的性能优于奥氏体不锈钢, 在含氯离子的水介质中无应力腐蚀倾向^[13-15], 同时由于其不含镍等贵重元素, 制造成本也低于奥氏体不锈钢^[16], 随着冶炼真空设备的技术提高^[17-18], 超纯铁

作者简介:

李涵露(1998-), 女, 硕士生, 主要从事环境材料的研究工作。电话: 15348072982, E-mail: lihanlu@jiugang.com

通信作者:

李具仓, 男, 教授级高工, 博士。电话: 15193797536, E-mail: lijucang@163.com

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)04-0448-07

收稿日期:

2024-12-18 收到初稿,
2025-02-08 收到修订稿。

素体不锈钢在焊接性能、加工性能和耐蚀性能比普通铁素体不锈钢有了大的提升^[19-20]，在部分领域超级铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢之间仅仅是用途不同，有人认为供排水等系统更适合采用超纯铁素体不锈钢^[16]，因此寻找耐腐蚀性强且价格相对便宜的不锈钢材料应用于饮用水工业具有重要意义，对超纯铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢在应用水中的腐蚀性能的研究非常必要，本文针对奥氏体不锈钢304和超纯铁素体不锈钢443进行了盐雾腐蚀对比和其在生活用水的耐蚀性能研究分析。

1 试验材料与试验方法

1.1 材料

选取酒钢生产的443冷轧退火超级铁素体不锈钢和

304冷轧固溶处理奥氏体不锈钢钢板，成分如表1。从最终冷轧板上截取20 mm×20 mm的金相试样，表面经80#到1200#砂纸逐级研磨，然后抛光使试样表面光亮，用酒精清洗吹干备用；盐雾腐蚀试验试样按试验标准GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验 盐雾实验》的要求制取；盐雾腐蚀加速试验试样制取试验标准GB/T 20854—2007《金属和合金的腐蚀 循环暴露在盐雾、“干”和“湿”条件下的加速试验》的要求制取；电化学腐蚀试验将试样加工成直径10 mm、厚5 mm的圆片，一面焊接铜导线，用环氧树脂封装并露出另外一面，面积为0.78 cm²。试验前试样先用1 200#砂纸沿同一方向打磨，再用1 500#砂纸垂直方向打磨，随后用去离子水清洗、风干、丙酮擦拭除油，最后再用去离子水清洗3次，存放于干燥皿中。

表1 试验钢种成分
Tab. 1 Compositions of the experimental steel types

w_B/%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	N
J443	0.007 2	0.303	0.146	0.014 9	0.000 7	0.107	20.673	0.236	0.009 2
SUS304	0.044 2	0.401	1.183	0.033	0.001 7	8.033	18.193	-	0.047 6

1.2 试验方法

金相试样抛光后用金相腐蚀剂显示板材的金相组织，采用DMI3000M莱卡金相显微镜对试样组织进行观察。采用JXA-8230电子探针（EPMA）和其自带的能谱仪（EDS）对氧化物表面形貌进行观察分析。利用D8-Advance X射线衍射仪（XRD）对氧化物结构进行分析，采用Cu靶，测试角度10°~90°。采用Merlin compact场发射扫描电镜（SEM）和其自带的EDS对氧化皮截面元素分布进行了分析。

盐雾腐蚀试验方法：按照国标GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验 盐雾实验》的要求，腐蚀介质为50 g/L NaCl溶液，在CCT1100盐雾腐蚀试验箱中35℃盐雾环境下96 h。

盐雾腐蚀加速试验方法：按照国标GB/T 20854—2007《金属和合金的腐蚀 循环暴露在盐雾、“干”和“湿”条件下的加速试验》的要求，1次循环=盐雾（5% NaCl，35℃，2 h）+干燥（60℃，相对湿度<30%RH，4 h）+湿润（50℃，相对湿度>95%RH，2 h），复合循环盐雾试验（30个循环240 h）。

电化学腐蚀方法：将443和304不锈钢各4个试样浸泡于A镇农村生活用水中，分别于第0、12、24、48 d进行动电位测试，对第48天的腐蚀试样进行了EIS测试和采用电镜表面形貌观察。电化学测试^[10-11]选用美国GAMRY Reference3000型多功能电化学工作站，采用三

电极系统，辅助电极选用Pt惰性电极，参比电极选用饱和甘汞电极，工作电极为不锈钢试样，动电位扫描速率为0.33 mV·s⁻¹，自开路电位下-100 mV向上扫描。

2 结果与讨论

2.1 304和443的金相组织及能谱分析

443和304不锈钢的金相组织如图1，443的能谱分析结果如图2。从图1金相组织和图2能谱分析可以看出：超纯铁素体不锈钢443的微观组织主要是铁素体和少量钛的氮化物，443析出相主要是钛的氮化物，尺寸为2~8 μm。奥氏体不锈钢304的微观组织主要是奥氏体组织和少量的碳化物，基体中固溶部分游离态的碳氮，晶粒相对与443较大，形变孪晶较多。

2.2 盐雾腐蚀试验结果及分析

对超纯铁素体不锈钢443和奥氏体不锈钢304按照国标GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验 盐雾实验》要求进行盐雾腐蚀后的试样照片如图3。

从图3盐雾腐蚀的结果可以看出，采用50 g/L NaCl溶液介质，443和304试样在35℃盐雾环境下96 h后表面都未发现明显的腐蚀，说明443和304在一定的氯离子环境下耐蚀性较好，且耐蚀性能相当。

对443和304按照国标GB/T 20854—2007《金属和合金的腐蚀循环暴露在盐雾、“干”和“湿”条件下



(a) 443



(b) 304

图1 443和304不锈钢的金相图片

Fig. 1 Metallographic images of the 443 and 304 stainless steels

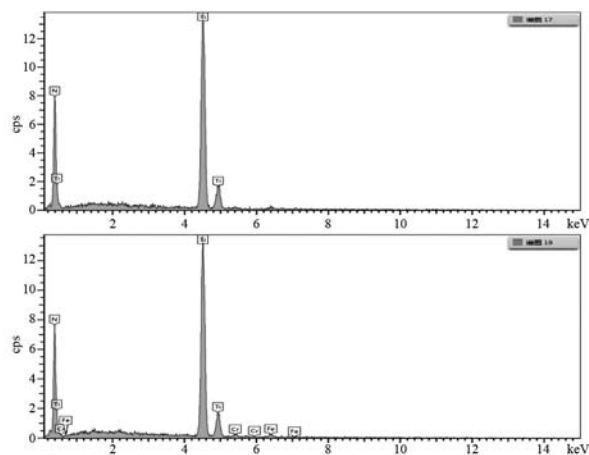
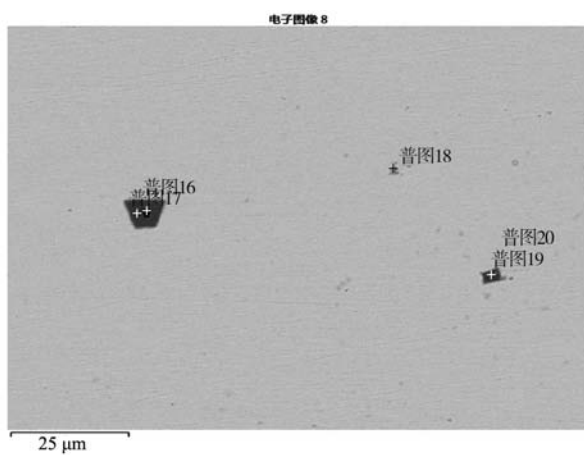
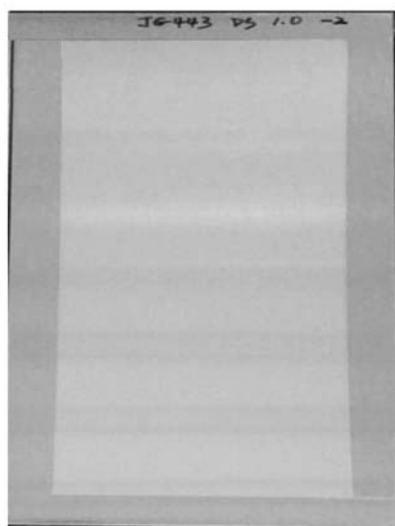
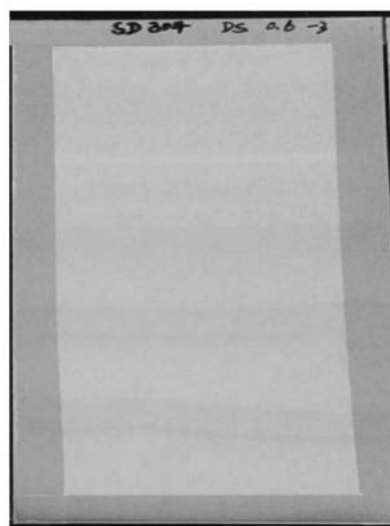


图2 443析出相能谱分析

Fig. 2 Energy spectra analysis of the 443 precipitation phase



(a) 443



(b) 304

图3 443和304盐雾腐蚀形貌

Fig. 3 Salt spray corrosion morphologies of the 443 and 304

的加速试验》的要求进行加速盐雾腐蚀后的试样照片如图4。

从图4加速盐雾腐蚀的结果可以看出：使用5% NaCl介质，443和304试样在35℃盐雾环境下复合循环

盐雾试验30个循环达240 h后的表面都发生了腐蚀，304的表面腐蚀面积明显多于443，说明443在5% NaCl介质中35℃的盐雾环境下的耐盐雾腐蚀性能优于304，可以得出，在5% NaCl介质中443耐氯离子腐蚀性能优于304。

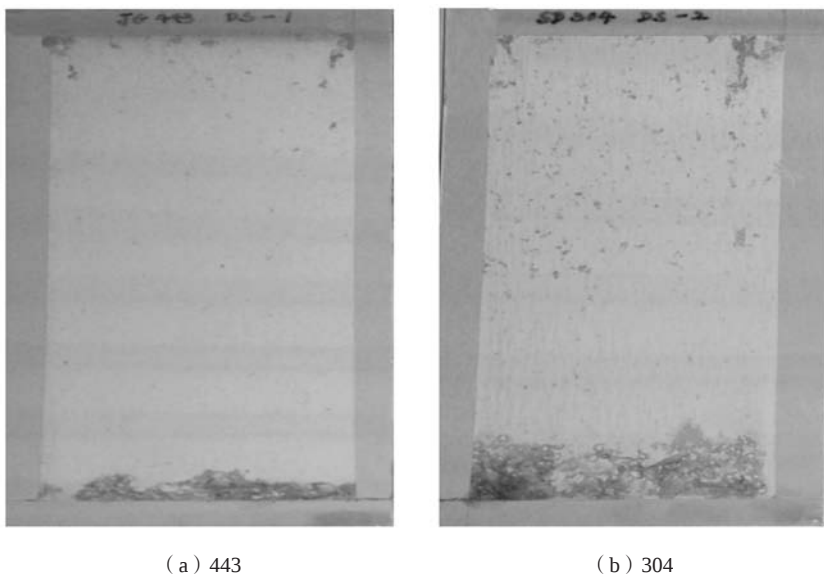


图4 443和304加速盐雾腐蚀形貌

Fig. 4 Accelerate salt spray corrosion morphology of the 443 and 304

2.3 在生活水中的电化学腐蚀结果及分析

2.3.1 腐蚀电位

本研究选择Tafel直线外推法测定几种不锈钢的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流 (I_{corr})。对动电位数据进行分析，得出443和304不锈钢的腐蚀电位和腐蚀速率。图5为443和304不锈钢在生活用水中全浸条件下的腐蚀电位，图6为443和304不锈钢在生活用水中全浸48 d后的极化曲线。

由图5可看出，随着时间的延长，443和304不锈钢的腐蚀电位 E_{corr} 逐渐增大。由于随着时间增加，表面发生腐蚀，形成腐蚀钝化膜，阻碍了腐蚀。443和304

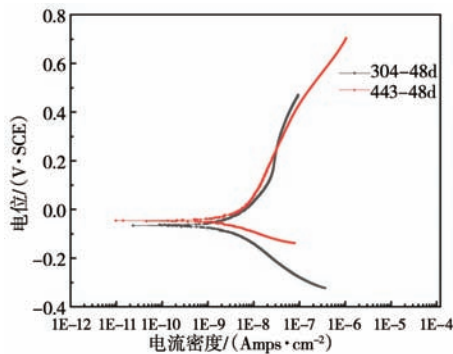


图6 443和304不锈钢48 d后的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of the 443 and 304 stainless steels after 48 d

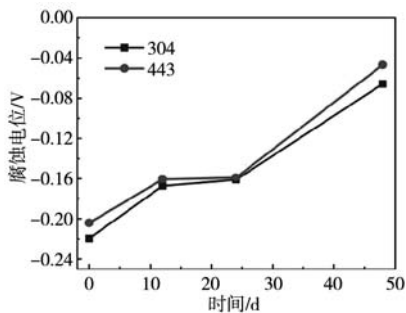


图5 443和304不锈钢腐蚀电位

Fig. 5 The E_{corr} of the 443 and 304 stainless steels

不锈钢的 E_{corr} 增长有一定波动，这是因为不锈钢的腐蚀电位需要较长的时间才能达到稳定。从图5和图6可以看出，在全浸条件下，443的腐蚀电位 E_{corr} 略高于304，443的腐蚀电位略高，说明能发生此腐蚀反应的难度越大，其被腐蚀的程度及可能性越小，其耐腐蚀性自然就越好，从热力学方面来说443的耐蚀性略好于304。

2.3.2 腐蚀速率

腐蚀电位是从热力学的角度分析腐蚀的可能性，即金属的耐腐蚀程度。而腐蚀电流则能直接反映金属

的腐蚀速率。如图7为443和304不锈钢在不同浸泡时间下的腐蚀速率。

由图7可看出, 443和304不锈钢浸泡在生活用水中, 两种不锈钢的腐蚀速率都很低, 但304的腐蚀速率略大于443的腐蚀速率, 这说明两种不锈钢在生活水中产生腐蚀钝化膜阻碍了生活水对不锈钢表面的腐蚀, 443的腐蚀电流密度较小, 即电荷转移电阻越大, 材料耐蚀性能优于304。

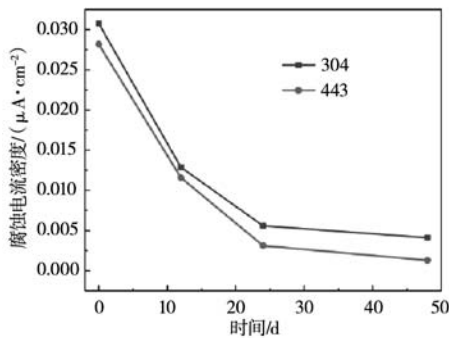


图7 443和304不锈钢腐蚀速率

Fig. 7 Corrosion rate of the 443 and 304 stainless steels

2.3.3 电化学阻抗图

电化学阻抗谱图8为443和304不锈钢在生活用水中经过48天后测得的Nyquist曲线(其中 Z_{im} 和 Z_{re} 分别代表虚部和实部的阻抗)。文献[12]报道不锈钢的钝化膜具有双层结构, 因此, 可模拟成双层结构的电路, 如图9所示。其中 R_s 为溶液电阻, CPE_1 为双电层电容; R_1 为传

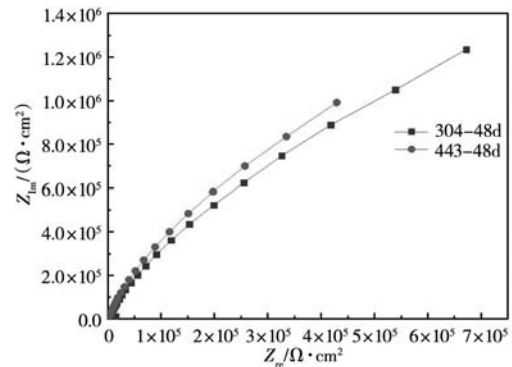


图8 第48 d不锈钢的Nyquist曲线

Fig. 8 Nyquist plots of the stainless steel at the 48 th day

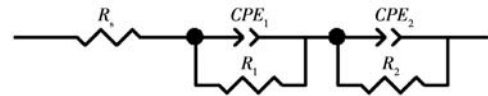


图9 电化学阻抗谱等效电路

Fig. 9 Equivalent electron circuit of EIS

递电阻; CPE_2 为腐蚀膜电容; R_2 为腐蚀膜电阻。其拟合结果如表1, 电化学阻抗谱等效电路如图9。

由表2可见, 443的传递电阻和腐蚀膜电阻均大于304, 而443的双电层电容和腐蚀膜电容小于304。将角频率 $\omega=0$ 代入此等效电路图, 可得腐蚀过程的极化电阻 R_p 。经计算: 304全浸条件的 R_p 值为 $1.12 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 443全浸条件的 R_p 值为 $1.61 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 443的 R_p 值略高于304, 从极化电阻的结果可以说明, 443的耐蚀性能略优于304, 与动电位分析结果一致。

表2 不锈钢阻抗谱拟合结果

Tab. 2 Fitted results of the impedance spectra of the stainless steel

钢种	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1 / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n_1	$R_1 / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2 / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n_2	$R_2 / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
304	2.97E+03	5.37E-06	0.74	4.69E+06	5.59E-06	0.88	6.52E+06	1.12E+07
443	1.85E+03	8.01E-06	0.88	8.78E+06	8.11E-06	0.82	7.35E+06	1.61E+07

2.3.4 腐蚀形貌

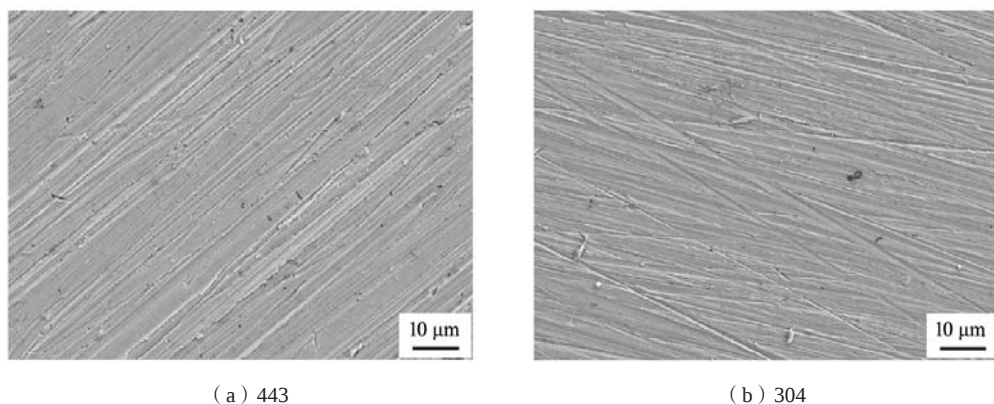
通过SEM扫描观察了第48天443和304不锈钢的腐蚀面貌, 如图10所示。

由图10可知, 两种不锈钢表面都未发现点蚀坑, 试样表面完好无损, 试样未发现腐蚀现象, 这说明443和304两种不锈钢在生活用水中耐蚀性能良好, 可以满足长期稳定的使用。

2.4 耐性机理分析

从表1可知, 443超纯铁素体不锈钢中的铬元素含

量达到20%以上, 碳含量降低到0.007 2%, 氮含量降低到0.009 2%, 同时加入了0.236%的稳定化元素钛, 钛含量达到了碳+氮含量的14倍以上, 304不锈钢的铬含量在18%左右, 由于443和304两种不锈钢的铬含量都远远的大于11%, 在腐蚀环境下容易在不锈钢表面形成致密稳定的铬氧化物钝化膜, 阻碍腐蚀行为的进一步进行。随着铬含量的增加, 钝化膜更致密, 材料的耐蚀性能增加, 443由于含有的大量的铬元素, 高于304的18%, 同时降低了基体中的碳氮含量, 使其抗均匀腐蚀性能优于304不锈钢, 这与前面两种材料在生活用水中



(a) 443

(b) 304

图10 第48 d 443和304不锈钢的腐蚀微观形貌

Fig. 10 Corrosion microstructure of the 443 and 304 stainless steels on the 48 th day

浸泡后的电化学腐蚀试验结果相符合。

其次443超纯铁素体不锈钢碳+氮的含量为0.016 4%，也添加了14倍碳+氮含量的钛元素以起到稳定化的作用，使443基体中的大部分碳氮以稳定的碳氮化钛形式优先被固定，基体中固溶的碳氮含量大大的降低，在后续的服役过程中会抑制不锈钢在受热条件下碳元素向晶界富集，从而抑制了不锈钢中碳和铬的化合，以便抑制出现贫铬点，增强了钢种的耐晶间腐蚀性能和耐点蚀性能；从表1可以看出：304不锈钢的碳含量达到了0.044 2%，氮含量达到了0.047 6%，远远的高于443中碳氮含量，同时304中的碳氮主要以固溶态和铬的化合物的形式存在，在使用中容易在晶界上析出铬的碳化物，导致晶界贫铬发生晶间腐蚀和点腐蚀，304不锈钢由于材料决定其易出现孪晶，孪晶会导致材料发生局部电化学腐蚀，影响材料的耐蚀性。这在前面的盐雾腐蚀和加速盐雾腐蚀和电化学腐蚀试验中都得到了验证。

3 结论

(1) 443和304试样在35℃盐雾环境下96 h后表面都未发现明显的腐蚀，耐蚀性能良好；443在5% NaCl介质中35℃的盐雾环境下进行加速盐雾腐蚀，其耐盐雾腐蚀性能优于304。

(2) 443和304不锈钢在农村生活用水中的腐蚀电位相近，且443的腐蚀电位整体略高于304，说明在生活用水中使用不锈钢443的耐蚀性能略优于304。

(3) 443和304不锈钢在生活用水中的腐蚀速率相近，且443的腐蚀速率整体略低于304。

(4) 443和304不锈钢在生活用水中浸泡有高的腐蚀电位和小的腐蚀速率，且腐蚀表面未发现点蚀坑，说明在生活用水中304和443都具有良好耐腐蚀性，可以长期稳定的使用。

(5) 443不锈钢在生活用水中的耐蚀性能整体优于304，说明443在生活用水中可以代替304使用，同时降低了成本，节约镍资源。

参考文献：

- [1] 李天宝, 曹亚楠, 李怀洲, 等. 我国不锈钢水管行业发展现状及展望 [J]. 钢管, 2022, 51 (3): 6-12.
- [2] 不锈钢水管——21世纪真正的绿色管材 [J]. 金属世界, 2004 (1): 20-24.
- [3] 李成. 中国不锈钢产业走向新的10年 [J]. 中国钢铁业, 2009 (9): 11-14.
- [4] 刘云. 薄壁不锈钢管用于建筑给排水的要点分析 [J]. 山西建筑, 2018, 44 (29): 120-121.
- [5] 杨海翔, 王文想, 彭知军. 薄壁不锈钢管的选用与实践 [J]. 煤气与热力, 2014, 34 (3): 74-79.
- [6] 张一露, 陈贞玉. 薄壁不锈钢管在消防工程中的应用 [J]. 消防技术与产品信息, 2015 (3): 29-31.
- [7] 周文倩, 韩成府, 孙玉福. 固溶处理对高氮奥氏体不锈钢显微组织和腐蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (6): 516-520.
- [8] 李德念, 杨玉丽, 董明景. 奥氏体不锈钢管道点蚀泄漏的失效分析及预防措施 [J]. 日用电器, 2021 (6): 5-6.
- [9] RUTSCH M, RIECKERMANN J, CULLMANN J, et al. Towards a better understanding of sewer exfiltration [J]. Water Research, 2008, 42 (10-11): 2385-2394.
- [10] 周文倩, 马伟伟, 崔冲, 等. 敏化处理温度对高氮奥氏体不锈钢显微组织和腐蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (7): 734-739.
- [11] 祝安, 蒋秀娅, 肇启明, 等. 贵阳城市生活污水对不锈钢腐蚀、结垢研究 [J]. 环境科学与管理, 2010, 35 (7): 50-53.

- [12] DAROWICKI K, KRAKOWIAK S, SLEPSKI P. Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic eletrochemical impedance spectroscopy [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (17-18) : 2909-2918.
- [13] 董小帅. TTS443铁素体不锈钢腐蚀电化学性能的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [14] 邹勇. TTS443高铬铁素体不锈钢的开发 [J]. *特殊钢*, 2012, 33 (1) : 51-53.
- [15] 任娟红, 陈安忠, 王长波, 等. 终轧温度对443铁素体不锈钢组织、织构及成形性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2021, 46 (1) : 200-204.
- [16] 李天宝. 铁素体不锈钢在家装水管上的选用 [N]. *世界金属导报*, 2020-01-14.
- [17] 梁小凯, 冀为学. 镍含量对高碳铁素体不锈钢铸态组织及腐蚀性能的影响 [J]. *铸造*, 2021, 70 (6) : 700-705.
- [18] 黄泽骅. 钛含量对443超纯铁素体不锈钢凝固组织的影响 [J]. *甘肃冶金*, 2024, 46 (3) : 102-105.
- [19] 陈兴润, 王长波, 惠恺, 等. 退火温度对443超纯铁素体不锈钢冷轧板性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2020, 41 (8) : 74-79.
- [20] 李欣, 马涛, 曹玉鹏, 等. 超纯铁素体不锈钢的组织 and 性能研究进展 [J]. *热加工工艺*, 2019, 48 (22) : 11-15.

Study on the Corrosion Performance of 443 and 304 Stainless Steel in Salt Spray and Domestic Water

LI Han-lu^{1,2}, LI Ju-cang²

(1. Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 2. Gansu Jiu Steel Group Hongxing Iron & Steel Co., Ltd., Jiayuguan 735100, Gansu, China)

Abstract:

The corrosion behavior of super pure ferritic stainless steel 443 and austenitic stainless steel 304 which was studied in a salt spray environment and domestic water. Salt spray corrosion tests were conducted on 443 and 304 in accordance with the national standards for salt spray corrosion and accelerated salt spray corrosion testing. The changes in corrosion potential and corrosion rate of two materials at 0, 12, 24, and 48 days under full immersion conditions were analyzed using the potentiodynamic method. The surface electrode changes of these two materials at 48 d were analyzed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion morphology of the surfaces of two materials of steel samples at 48 days was observed using scanning electron microscopy (SEM). The mechanism of the excellent corrosion resistance of ultrapure ferritic stainless steel 443 was analyzed. The results showed 443 and 304 did not show significant corrosion after 98 hours of salt spray corrosion test. In the accelerated salt spray corrosion test, the corrosion resistance of 443 was better than that of 304 stainless steel. In domestic water that 443 had better corrosion resistance than 304, 443 had much smaller corrosion rate than 304. No pitting corrosion was found on the surfaces of the 443 and 304 stainless steel.

Key words:

domestic water; super pure ferritic stainless steel; austenitic stainless steel; potentiodynamic; electrochemical impedance spectroscopy(EIS)