

电解清除氧化皮的 304 不锈钢盘条 耐蚀性的电化学评价

唐子龙,李国栋,魏军胜 (天津大学材料科学与工程学院,天津 300072)

摘要:研究了电解清洗黑色和蓝黑色氧化皮 304 不锈钢盘条在盐酸和氯化钠介质中的耐蚀性能。动电位极化曲线方法测试了清洗后盘条的耐点蚀性能;恒电位充电曲线研究了不锈钢盘条的时间有效性。结果表明,电解清洗后不锈钢具有良好的耐蚀性。表面电子能谱测试表明清洗后不锈钢表面有显著的 Mn 元素富集,并探讨了 Mn 元素富集对耐蚀性的影响。

关键词:不锈钢;耐蚀性;电化学测试;电解清洗

中图分类号: TG 174.3+6

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 09-2306-07

Electrochemical evaluation of anti-corrosion performance of 304 stainless steel with oxide skin cleaned electrolytically

TANG Zilong, LI Guodong, WEI Junsheng

(School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this work, the anti-corrosion performance of 304 stainless steel (304SS) in HCl and NaCl media was evaluated after the black and blue-black oxide skin was electrolytically cleaned. The dynamic potential polarization technique was employed to measure pitting breakdown potentials of 304 stainless steel in both solutions. The long-term anti-corrosion behavior of 304SS in 0.5 mol·L⁻¹ HCl was evaluated with the potential step polarization technique. The result showed that 304SS demonstrated enhanced corrosion resistance. It was found that Mn element was enriched to a great extent about 10% (mass) which was 9 times larger than that in 304 stainless steel matrix based on the energy dispersive spectrum (EDS) analysis. At the end, the possible role of Mn richness in enhanced corrosion resistance of 304 stainless steel was discussed.

Key words: stainless steel; corrosion resistance; electrochemistry measurement; electrolytically cleaned

引言

不锈钢盘条氧化皮的清除通常采用加热硝酸氢 氟酸化学清除工艺[1-11]。加热酸洗法的不足之处是 能耗高、酸挥发导致的污染重、水资源浪费大。作 者开发了一种常温环保的弱酸性电解清洗钝化工艺,并针对能耗和产品耗损率等参数对清洗工艺进行了优化。清除氧化皮的不锈钢盘条呈银白色。在阳极电解清除氧化皮的同时,在新暴露出的基体上生成了一层新的钝化膜,钝化膜稳定性是盘条耐蚀

2006-07-11 收到初稿, 2007-05-30 收到修改稿。

联系人及第一作者: 唐子龙 (1968-), 男, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(50499335)。

Received date: 2006-07-11.

Corresponding author: TANG Zilong, associate professor.

E-mail: zlt633@tju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50499335).



性的决定性因素。

本文采用多种电化学技术研究电解后 304 盘条 的耐蚀性能,目的是研究304不锈钢盘条在酸性、 中性腐蚀介质中的耐蚀性能, 评价电解钝化工艺的 性能。通过试样表面的元素成分分析,探讨304不 锈钢耐蚀性能增强的可能原因。

实验方法

1.1 试样与制备

本实验采用的试样为太原钢铁公司提供的 304 奥氏体不锈钢盘条, 化学分析方法测试的成分示于 表 1。304 不锈钢盘条的氧化皮在清洗前,一种呈 深黑色;另一种呈蓝黑色。文中除特别说明外, "黑色不锈钢或黑色盘条"和"蓝黑色不锈钢或蓝 黑色盘条"分别指电解清除黑色和蓝黑色氧化皮后 的 304 不锈钢盘条。试样在电解完毕后,用水清 洗,滤纸擦干,不经过打磨直接用松香石蜡涂封, 留出工作面积 1~1.5 cm² 进行腐蚀实验。

表 1 304 不锈钢的化学成分 Table 1 Chemical composition of 304 stainless steel / % (mass)

С	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0.035	0.510	1.180	0.035	0.029	17.580	8.010	71.721

参照 GB 4334.1-2000 对电解清洗后 304 不 锈钢试样在 10%草酸溶液中进行电解浸蚀, 目的 是检查盘条耐晶间腐蚀的性能。不锈钢试样为阳 极, Pt 片为阴极, 浸蚀电流密度为 1 A·cm⁻², 浸蚀时间为90s,浸蚀温度为室温。

1.2 电化学测试

利用电位台阶扫描进行稳态阳极极化曲线的测 试,扫描速度为1 mV·s⁻¹。采用恒电位充电曲线 方法研究 304 不锈钢在 0.5 mol·L⁻¹ HCl 溶液中 的时间有效性。在腐蚀电位下,恒电位阶跃幅度分 别为阳极+10 mV, 阴极-10 mV。极化时间-80 mV为 120 s, 视体系稳定情况, 极化可适当延长。测 试系统为 PARSTAT 2273, 测试软件 PowerSuite。

实验介质是 0.5 mol·L⁻¹ HCl 和 0.5 mol· L-1 NaCl 溶液。试剂为分析纯,采用去离子水配 置。实验温度为室温,溶液未除氧。辅助电极为铂 片,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。文中所列 电极电位均相对于 SCE。

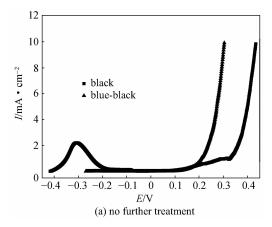
1.3 表面形貌与成分分析

采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪 (EDS) 分析不锈钢试样的表面形貌和表面微区化 学成分。所用分析仪器为 LEO438VP 型扫描电 子显微镜和 Kevex 能谱分析 (EDS) 仪,扫描电 镜的操作电压为 20 keV, EDS 工作电压为 20 keV

结果与讨论 2

2.1 耐点蚀性能

图 1 (a) 和图 2 (a) 分别是电解清除 304 不 锈钢盘条黑色和蓝黑色氧化皮后在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl和 0.5 mol·L⁻¹ NaCl溶液中的动电位扫描阳 极极化曲线,氧化皮清除完毕后再用草酸电解处理 测得的阳极极化曲线示于图 1 (b) 和图 2 (b)。表 2列出了8种体系的稳定腐蚀电位。



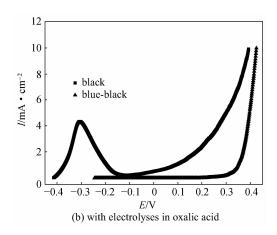
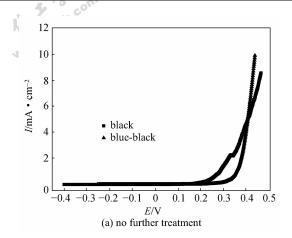


图 1 电解清除氧化皮的 304 不锈钢在 0.5 mol·L⁻¹ HCl 中的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curves of 304SS in 0.5 mol • L-1 HCl after black and blue-black oxide skin electrolytically cleaned

化



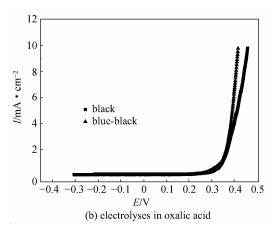


图 2 电解清除氧化皮的 304 不锈钢在
0.5 mol·L⁻¹ NaCl 中的阳极极化曲线
Fig. 2 Anodic polarization curves of 304SS in
0.5 mol·L⁻¹ NaCl after black and blue-black
oxide skin electrolytically cleaned

表 2 草酸电解和未电解的 304 不锈钢在 0.5 mol·L⁻¹ HCl and NaCl 中的腐蚀电位

Table 2 Corrosion potential of 304SS in 0.5 mol \cdot L⁻¹ HCl and NaCl with and without electrolyses in oxalic acid

Media	Electrolyses in oxalic acid	"Black" stainless steel	"Blue-black" stainless steel
0.5 mol • L ⁻¹ HCl	×	-0.414	-0.075
	\checkmark	-0.424	-0.105
0.5 mol • L^{-1} NaCl	×	-0.212	-0.105
	\checkmark	-0.109	-0.110

 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸介质中,黑色不锈钢的腐蚀 电位较低,稳定在-0.41 V左右;在 $-0.4 \sim$ -0.2 V内有明显的活化-钝化转化峰;而蓝黑色 不锈钢没有对应的活化-钝化转化峰,腐蚀电位亦 稳定在较高值约-0.1 V (表 2),说明不同颜色氧 化皮的不锈钢在电解清洗的过程中有不同的氧化行为。导致不同表面状态的原因不很清楚,但有两点较为肯定:电解过程中电流电位关系非常一致,电解电压和电流不是导致表面状态差异的原因;黑色和蓝黑色氧化皮不锈钢有相同的本体化学成分且电解后两种钢的表面化学成分也非常接近,因而不会导致表面状态的显著差异。可能是不锈钢经历了有差异的热处理历程,导致材料本体的组织结构出现的差异。

盐酸中黑色不锈钢在 0.35 V 出现点蚀破坏, 孔蚀击破电位 E_b 值与交变电流法制备的不锈钢彩 色膜在同样体系中的 E_b 值非常接近^[12]。草酸电解 后,黑色不锈钢活化-钝化转化峰电流增强,稳定 钝化段变得很短,曲线形状不再是典型点蚀阳极极 化曲线。蓝黑色不锈钢表现了完全相反的行为。蓝 黑色不锈钢始终都没有活化-钝化转化峰,未电解 前,在 0.19 V 处出现点蚀破坏;电解后点蚀破坏 电位反而提高到 0.35 V,同样接近不锈钢彩色膜在 盐酸中的孔蚀击破电位^[12]。说明草酸电解并未对蓝 黑色氧化皮不锈钢造成破坏,反而增强了其钝性。

氯化钠介质中,黑色不锈钢的腐蚀电位较蓝黑色不锈钢为负,两者均没有活化-钝化转化峰。点蚀击破电位分别是 0.176~V~m~0.278~V,均高于AISI304不锈钢在 $0.5~mol·L^{-1}~NaCl$ 中的点蚀击破电位 $0.10~V^{[13-14]}$ 。说明阳极电解清洗有效提高了不锈钢的耐点蚀性能。草酸电解后,黑色不锈钢点蚀击破电位上升到 0.239~V,但根据极化电流的数值可知,稳定钝化电流上升了 $2\sim3~G$;蓝黑色不锈钢击破电位和稳定钝化电流均保持不变。

2.2 耐蚀性的时间有效性

将黑色和蓝黑色试样在电解清除氧化皮后,浸泡在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl} \text{ 中,测量腐蚀电位的变化,并采用小幅度恒电位充电曲线方法研究耐蚀性。由恒电位充电曲线的稳定电流计算极化电阻 <math>R_{\text{p}}$,积分非法拉第电流得到界面电容 C_{d}

$$C_{\rm d} = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\int i_{\rm nf}(t) \, \mathrm{d}t}{\Delta V}$$

式中 ΔV 是阶跃电位, $i_{nf}(t)$ 是非法拉第电流。分别采用+10 mV 和-10 mV 的电位阶跃,计算得到阴阳极的极化电阻和界面电容。极化电阻和界面电容的乘积得到体系的时间常数。

图 3 是黑色和蓝黑色盘条在盐酸中腐蚀电位 (E_{corr}) 随时间的变化,腐蚀电位随时间的变化反

映试样在盐酸中试样表面的稳定性。黑色试样的初始腐蚀电位较低,但总体呈上升趋势,而蓝黑色盘条正相反,初始腐蚀电位较高,在稳定了 170 h后,腐蚀电位开始下降。与黑色试样的腐蚀电位较为接近,也接近于黑色不锈钢在盐酸中开始出现活化-钝化转化峰的电位。

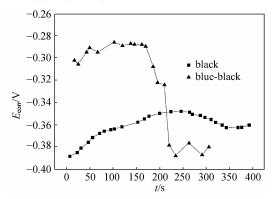


图 3 电解清除氧化皮的 304 不锈钢在
0.5 mol·L⁻¹ HCl 中腐蚀电位随时间的变化关系
Fig. 3 Time dependence of corrosion potential of
304SS in 0.5 mol·L⁻¹ HCl after black and blue-black
oxide skins electrolytically cleaned

图 4 是电解清除黑色和蓝黑色氧化皮后,304SS 在 0.5 mol·L⁻¹ HCl 中极化电阻随时间的变化关系,极化电阻包括阳极极化电阻 R_{pa} 和阴极极化电阻 R_{pc} 。去除黑色氧化皮后极化电阻 R_{p} 随时间上升,说明在 0.5 mol·L⁻¹ HCl 中的耐蚀性逐渐增强。 R_{pc} 略大于 R_{pa} ,但两者变化趋势大致相同。蓝黑色氧化皮不锈钢清洗后则表现出相反的结果。浸泡开始阶段,耐蚀阻力较大,随后逐渐下降。表面分析发现两者的成分和微观形貌均没有显著的差异,导致腐蚀行为差异的可能原因是材料加工过程特别是热处理。

值得注意的黑色和蓝黑色不锈钢的阴阳极极化电阻均在 $160\sim250$ h 范围内出现变化规律的改变。此范围内黑色盘条的阴阳极极化电阻均出现稳定段,但 R_{pa} 的稳定区间明显长于 R_{pc} 。蓝黑色不锈钢在此区间内, R_{pa} 出现最低值,而 R_{pc} 较为稳定,随后下降到与自身 R_{pa} 大致相同。

图 5 是电解清除黑色和蓝黑色氧化皮后,304SS 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中界面电容 C_d 随时间的变化关系,包括阳极和阴极恒电位阶跃测量计算的界面电容。黑色不锈钢的阴阳极 C_d 随时间呈稳定下降,根据平板电容的定义, C_d 下降原因有两

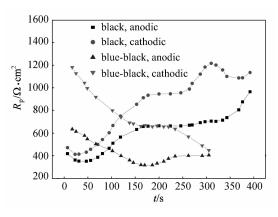


图 4 电解清除氧化皮的 304 不锈钢在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中极化电阻随时间的变化关系 Fig. 4 Time dependence of polarization resistance R_{p} of 304SS in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl after black and blue-black oxide skin electrolytically cleaned

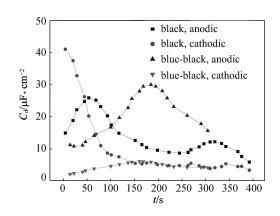


图 5 电解清除氧化皮的 304 不锈钢在 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ HCl 中界面电容随时间的变化关系

Fig. 5 Time dependence of interface capacity $C_{\rm d}$ of 304SS in 0.5 mol • L^{-1} HCl after black and blue-black oxide skin electrolytically cleaned

个,一是膜厚度增加,二是膜的介电常数变小。这两种变化均导致 C_d 变小,即膜层耐蚀性增强。 C_d 的变化规律与 R_p 反映的膜层耐蚀性能随时间增强的结论一致。而蓝黑色不锈钢阴极 C_d 几乎保持一稳定值。在 $160\sim250$ h 内,蓝黑色不锈钢阳极 C_d 出现了峰值。该区间与极化阻力标识的转变区间吻合。说明在此时间段,蓝黑色不锈钢钝化膜出现了不稳定,例如明显的孔蚀诱发等。

 R_p 和 C_d 乘积得到体系的时间常数 τ ,见图 6。 黑色和蓝黑色不锈钢的阳极计算的时间常数在 $20\sim30$ s 内振荡,说明两种不锈钢的钝化膜上均存在至少两种反应,相互竞争。在盐酸中可能的反应 是钝化膜的自修复和膜的溶解或孔蚀的诱发。 化

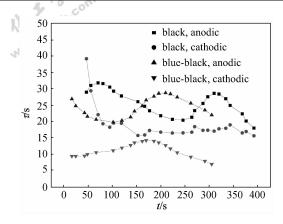
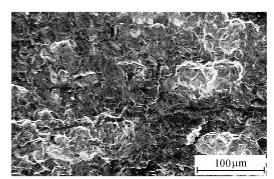


图 6 电解清除氧化皮的 304 不锈钢在 0.5 mol·L⁻¹ HCl 中体系时间常数随时间的变化关系

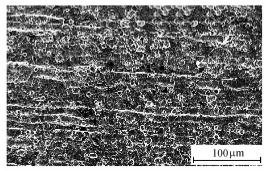
Fig. 6 Time dependence of time constant of 304SS in 0.5 mol \cdot L⁻¹ HCl after black and blue-black oxide skin electrolytically cleaned

2.3 形貌和表面元素分析

采用扫描电镜和电子能谱测量了盘条表面的元素分布。图7是化学(a)和电解清洗后(b)的表面形貌图,化学清洗后,表面呈大块鳞片状。而电解清洗后,表面有大量气泡析出留下的小窝,窝规则且分布均匀,电解清洗不锈钢盘条外观呈银白色,目测外观平整光亮。



(a) chemically



(b) electrolytically

图 7 加热酸洗和电解清除氧化皮的 304 不锈钢形貌对比 Fig. 7 Morphology of 304SS after cleaned by chemically and electrolytically

表 3 是 304 不锈钢化学清洗和电解清洗后表面元素化学成分的对比。表中只列出了主要化学元素,电解前后含量没有发生显著变化的微量元素则没有列出。由表可知,化学清洗是一种均匀的溶解过程,清洗后表面成分与 304 不锈钢基体的设计成分非常接近。而电解清洗则是一种有选择的清除。表面出现了非常明显的 Mn 富集。而 Fe、Cr、Ni均相应降低。Mn 元素自身对耐蚀性并没有很大帮助^[15],但能稳定奥氏体组织或强化其他耐蚀元素增强不锈钢耐蚀性。但是表面 Mn 与体相 Mn 有显著差别,不能用体相 Mn 的行为来解释表面 Mn。

表 3 EDS 测量的电解清除氧化皮 304 不锈钢 表面主要化学元素的浓度

Table 3 Distribution of key elements on 304SS after electrolytical clean obtained from EDS/%(mass)

Element	Chemical clean	Electrolysis clean-"black" stainless steel	Electrolysis clean- "blue-black" stainless steel
Fe	balance	balance	balance
Cr	19.19	15.92	15.68
Ni	8.44	6.40	6.78
Mn	1.19	10.25	10.15

实验结果发现 Mn 的富集显著改变了盘条的腐蚀行为,增强了 304 盘条在 HCl 和 NaCl 介质中的耐蚀性。富集的 Mn 以何种形式存在以及提高耐蚀性的机制不是很清楚,需要更多的研究工作。在电解过程中, Mn 元素可能被氧化至较高的价态。可能的反应有

$$Mn + O \longrightarrow MnO$$

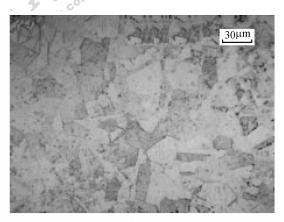
$$MnO + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O$$

$$MnSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Mn(SO_4)_2 + 2e$$

锰甚至可被氧化至更高价态,例如+7 价。七价锰的强氧化能力可将表面的其他元素,例如 Fe、Cr 氧化至高价态,提高钝化膜的稳定性。

图 8 是两种颜色不锈钢的组织形貌对比,从组织形貌上看,两者具有相同的奥氏体组织,有孪晶结构,但两者的差别也是很明显的。黑色氧化皮不锈钢的晶粒较大,数量相对较少;而蓝黑色不锈钢的晶粒较小,数量相对较多,且蓝黑色不锈钢的晶体排列比黑色不锈钢更均匀。两者不同的晶体尺寸可能是 304 不锈钢出现有差异颜色的主要原因。导

• 2311 •



(a) black

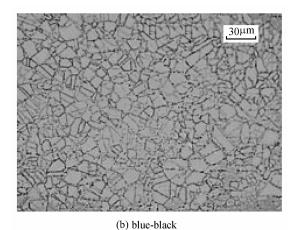


图 8 黑色和蓝黑色氧化皮 304 不锈钢组织形貌

Fig. 8 Textures of 304SS with black and blue-black oxide skin

致 304 不锈钢出现不同晶体尺寸的主要原因很可能 是不同的热处理和机械加工过程。

因为两种颜色不锈钢在电解清除氧化皮后的耐蚀性均有提高,两者晶粒尺寸差异对耐蚀性能的贡献应弱于表面 Mn 的富集。晶粒尺寸差异是导致包括极化电阻和界面电容随时间变化等电化学行为差异的主要原因。

3 结 论

电化学测量研究了两种颜色氧化皮不锈钢盘条 电解清洗后的耐蚀行为。得到如下研究结果:

- (1) 对比 AISI304 不锈钢在 NaCl 介质中腐蚀 行为, 电解清洗可有效地增强不锈钢盘条的耐蚀性。
- (2) 在 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸和 0.5 mol·L⁻¹ NaCl介质中,黑色氧化皮不锈钢盘条在电解清洗

后有很好的耐孔蚀和长期耐酸腐蚀性能。

- (3) 电解酸洗后,304 不锈钢盘条表面出现 Mn的富集,是清洗后耐蚀性提高的主要原因,但 具体机制有待进一步研究。
- (4) 黑色氧化皮不锈钢的晶粒较大,数量较少;蓝黑色不锈钢的晶粒较小,数量较多且排列更规整。晶粒尺寸差异应该是导致材料多种电化学行为差异的主要原因。

References

- [1] Kang Shuwen (康书文). Study on technique of stainless steel pickling and passivation. *Materials Protection* (材料保护), 2003, **36** (6): 43-44
- [2] Xiao Xin (肖鑫), Zhong Ping (钟萍). Rapid pickling for stainless steel at room temperature. *Electroplating and Finishing* (电镀与涂饰), 2005, **24** (1): 65-66
- [3] Pan Jigang (潘继岗), Li Huiqin (李辉勤), Sun Dongbai (孙冬柏), Fang Yucheng (方玉诚). Corrosion inhibitors for pickling process of OCr17 stainless steel. *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护), 2005, **26** (7): 284-286
- [4] Xu Jin (徐瑾), Yang Xiaolin (杨小林). A solid cleaning agent for stainless steel oxide layers. *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护), 2005, **26** (7): 303-304
- [5] Yang Xiaolin (杨小林), Xu Jin (徐瑾). Study on quickly pickling of stainless steel oxide layer on room temperature. Chemical Engineer (化学工程师), 2004, 18 (10): 61-62
- [6] Wang Cheng (王成), Jiang Feng (江峰). Room temperature fluoride-free pickling of stainless steel oxide layer. Plating and Finishing (电镀与精饰), 2000, 22
- [7] Leonardo S A, Sandro C X. Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 2623-2627
- [8] Qu Zhanmin (屈战民). Process of chemical polishing for stretched stainless steel parts. *Electroplating & Finishing* (电镀与涂饰), 2004, **23** (3): 20-21
- [9] Wang Maoquan (王茂全). Study for cleaning of black oxide skin. Surface Technology (表面技术), 1995, 24 (4): 38-40
- [10] Li Ning (李宁). Process control of the erode-proof performance of stainless steel vessel. *Chemical Technology Market* (化工科技市场), 2004, **27** (6): 24-25
- [11] Wu Chengbao (吴成宝), Xu Jinlai (徐金来), Luo Weiyin (罗韦因). Green surface treatment for stainless steel. Electroplating and Finishing (电镀与涂饰), 2005, 24

(3): 47-50

- [12] Wang J H, Duh J G. Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical INCO and AC process. Surface and Coating Technology, 1996, 76: 248-254
- [13] Song Shizhe (宋诗哲), Tang Zilong (唐子龙). A study of the pitting characteristics of Cr18Ni9 stainless steel in NaCl solutions using potentiostatic-galvanostatic transient technique. Corrosion Science and Protection Technique (腐

蚀科学与防护技术), 1992, **4** (1): 27-34

- [14] Tang Zilong (唐子龙), Song Shizhe (宋诗哲). An electrochemical investigation on the inhibition effect of piperidine for type 304 stainless steel in NaCl media.

 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
 (中国腐蚀与防护学报), 1996, 16 (2): 94-100
- [15] Zhang Tingkai (张廷凯). Austenitic stainless steel//Lu Shiying (陆世英). Stainless Steel (不锈钢). Beijing: Atomic Energy Press, 1995; 216-219

《化学工程师》征订启事

《化学工程师》期刊创办于 1978 年,是由黑龙江省化工研究院和黑龙江省化工学会共同主办的综合性 化工科技月刊。《美国化学文摘(CA)》收录期刊,《中国化学化工文摘》来源刊物,中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,《中国期刊网》、《中国学术期刊〈光盘版〉》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》、科技部重庆维普咨询网、《中国化学化工文摘》等全文收录期刊。

主要报道国内外石油化工领域最新科技成果与技术进展,现代管理,企业的生产与技术改造,以及相关的科技动态和经济技术信息,是科研、生产、设计和管理等方面技术人员的良师益友。

主要栏目设置:科研与开发、继续教育、分析测试、环境工程、化工设备、化工自动化、综述、生产与技术改造、现代管理、安全工程及工程师园地等。

国内统一刊号: CN 23-1171/TQ, 国际标准刊号: ISSN 1002-1124。每期定价 10.00 元, 全年定价 120.00 元 (共 12 期, 含邮资), 国内邮发代号: 14-165。全国各地邮局均可订阅, 也可以直接与编辑部联系。

地址:黑龙江省哈尔滨市香坊区衡山路 18 号(150090)

电话: 0451-82320208, 89670725

传真: 0451-82320208

E-mail: hxgcs@yahoo.com.cn