

304 不锈钢在硝酸盐及硫酸溶液中的钝化

王 成,江 峰,王福会

中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室,沈阳 110016

摘要:利用电化学方法和表面分析技术研究了 304 不锈钢在硝酸盐及硫酸溶液中的钝化行为. 结果表明,304 不锈钢经硝酸盐及硫酸溶液中钝化后在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性大为提高. SEM 分析表明,经过 $H_2SO_4 + KNO_3$ 钝化后,钝化膜具有网状的结构,膜层结合紧密;而单独在 H_2SO_4 溶液中钝化后,表面为有裂纹的钝化膜,微孔较多;单独在 KNO_3 溶液中钝化,与未处理的基本相同.

关键词:304 不锈钢;钝化;硝酸盐;硫酸

中图分类号:TG178 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2003)06-0334-03

PASSIVATION OF 304 STAINLESS STEELS BY NITRATE AND SULFURIC ACID SOLUTION

WANG Cheng, JIANG Feng, WANG Fu-hui

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

ABSTRACT:The passivation behavior of 304 stainless steel by sulfuric acid and nitrate was studied by electrochemical methods and scanning electron microscopy (SEM). The experimental results showed that the corrosion resistance in 3.5% NaCl solution increased greatly for the 304SS treated by KNO_3 and H_2SO_4 solution. Whilst when the steel was treated in a solution containing only H_2SO_4 , its corrosion resistance decreased, and the corrosion resistance for 304SS treated in KNO_3 solution didn't change very much. SEM observation results showed that the surface became smoother when treated by H_2SO_4 and KNO_3 , the passive films adhered to the substrate with reticulate like structure. While the passive films showed a lot of cracks, and large amount of pine holes, when the steel was treated in H_2SO_4 solution. The surface of the steel treated by KNO_3 was similar to the untreated ones.

KEY WORDS:304 stainless steel; passivation; nitrate; sulfuric acid

INCCO 着色法自从 1972 年发明以来广泛应用于不锈钢的装饰性和提高耐蚀性,取得了良好的应用效果.但这种处理工艺使用了大量的有毒的六价铬酸盐及浓度极高的 H_2SO_4 ,处理不当会造成环境的污染和危害操作人员的身体健康,在国际上,铬酸盐有逐渐被禁止使用的趋势.因此,开发无毒的环保型不锈钢钝化工艺来替代有毒的铬酸盐处理工艺势在必行.国内外学者对非铬酸盐处理不锈钢进行了一些有益的探讨^[1~4].本文研究了 304 不锈钢在各种不同硝酸盐和硫酸钝化液中的钝化行为,评价了钝化膜的耐蚀性.

1 实验方法

实验材料为 304 不锈钢,其成分如下 (mass %): 0.07C, 17~19 Cr, 0.01Si, 2Mn, 0.035P, 0.03S, 8~11Ni, balanced Fe.

304SS 经 600[#]~800[#]耐水砂纸打磨至镜面光亮后,在相应的钝化液中处理一定的时间后取出,用蒸馏水冲洗干净,室温下干燥后放于干燥器中待用.处理过程如下:分别把 304SS 浸入到 10ml/L H_2SO_4 (98%)、20g/L KNO_3 及 10ml/L H_2SO_4 (98%) + 20g/L KNO_3 溶液中,在 80~85℃下保温 20 min,然后对处理后的试样进行电化学测试.(304SS 单独在 16 ml/L HNO_3 溶液中,在相同的处理条件下处理后,表面未见可见变化,本文未讨论.)

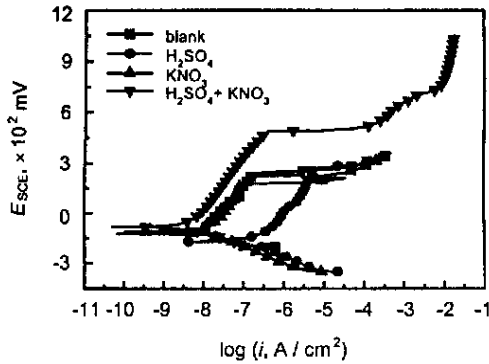


Fig. 1 Potentialdynamic polarization curves for 304 stainless steel in 3.5 %NaCl solution

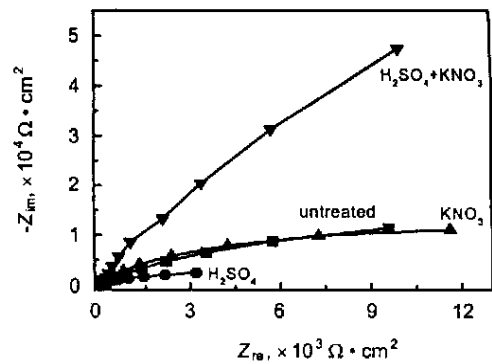


Fig. 2 EIS spectra of 304 stainless steel in 3.5 %NaCl solution

Table 1 Fitted results for potentialdynamic polarization curves and EIS

| | E_{corr} mV | E_{pit} mV | E mV | R_s cm^2 | R_p cm^2 | Y_0 s^n / cm^2 | n | C $\mu\text{F} / \text{cm}^2$ |
|----|------------------|-----------------|-----------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|------|------------------------------------|
| bk | -120 | 220 | 340 | 3.17 | 3.78×10^4 | 5.63×10^{-4} | 0.80 | 1210.1 |
| K | -110 | 170 | 280 | 9.22 | 2.60×10^4 | 5.27×10^{-4} | 0.91 | 682.3 |
| S | -167 | 270 | 437 | 4.03 | 7.50×10^3 | 1.67×10^{-3} | 0.72 | 4443.8 |
| KS | -75 | 487 | 562 | 47.5 | 7.05×10^5 | 2.61×10^{-4} | 0.91 | 436.8 |

注: bk - untreated steel ; K - KNO_3 passivation ; S - H_2SO_4 passivation ; KS - $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ passivation

极化曲线测试采用美国 PAR M352 电化学测试系统,该体系由 M273 恒电位仪及相应的计算机软件组成,工作电极面积为 11.95 cm^2 ,实验采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片。扫描速度为 0.3 mV/s ,交流阻抗测试采用 PAR M398 电化学测试系统,该体系由 M352 恒电位仪、M5210 锁相放大器、微机和相应的测试软件组成。测试频率范围为 $10^5 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 。正弦交流激励信号幅值为 10 mV 。交流阻抗图谱利用荷兰学者 A. Boukamp 编制的 EQUIVCRT. PAS 软件进行数据解析。采用荷兰 Philips 公司的 XL - 30 扫描电子显微镜观察钝化膜的形貌。

实验所使用的所有试剂均为分析纯试剂,溶液用蒸馏水配制,所有实验均在室温下进行,溶液未经除氧处理。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

图 1 是 304SS 裸样及经过不同的钝化处理后在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中的极化曲线。经过不同的钝化,304SS 在 NaCl 溶液中的阴极过程大体相同,而阳极过程却大不相同。经硫酸溶液钝化后,钝化电流密度大大提高,较空白不锈钢的增大了大约 3 个数量级。而经 KNO_3 溶液钝化后,阳极行为与未经处理的不

锈钢的基本相同,经过 $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液钝化后阳极过程大为改观,阳极钝化电流密度下降了约 1 个数量级,不锈钢的耐蚀性大大提高。从点蚀电位与腐蚀电位的分离程度 ($E = E_{pit} - E_{corr}$) 来判断材料的抗点蚀能力来考虑^[5],几种处理工艺条件下的腐蚀电位 E_{corr} (mV)、点蚀电位 E_{pit} (mV) 及 E 列于表 1。可见,经过在 $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中钝化的不锈钢的 E 最大,其次为在硫酸中钝化的不锈钢,但此时的钝化电流密度过大,而经过 KNO_3 钝化后的不锈钢的 E 较未经处理的不锈钢的要小一些,所以单独在硫酸溶液中和 KNO_3 溶液中不能提高不锈钢的耐蚀性。

2.2 交流阻抗

图 2 是 304SS 裸样及经过钝化处理的试样在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中的交流阻抗图谱。可见,所有的 EIS 谱图都表现出单容抗弧特征。各曲线的拟合结果如表 1 所示。根据拟合得到的 Y_0 及 n 值,由 $C = [Y_0 (R_p)^{1-n}]^{1/n}$ 计算界面电容 $C^{[6]}$,如表所示。在 H_2SO_4 溶液中处理的电化学反应电阻 R_p 最小,经过 KNO_3 处理后,与空白试样的基本相同,而在 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ 溶液中处理的反应电阻最大,比空白试样的大 1 个数量级以上,而双层电容有所下降。这与极化曲线所测试的钝化电流密度降低及点蚀电位提高是一致的。

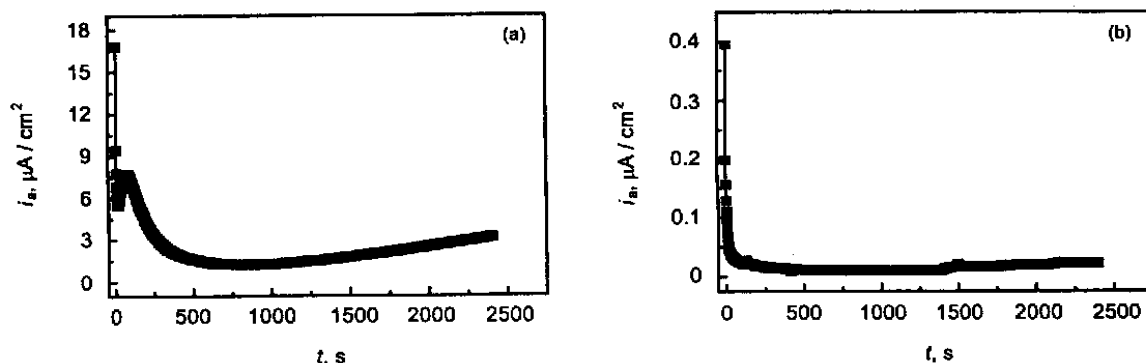


Fig. 3 Anodic behavior of 304SS in 3.5% NaCl solution at 100mV above free corrosion potential
(a) untreated, (b) treated by $H_2SO_4 + KNO_3$

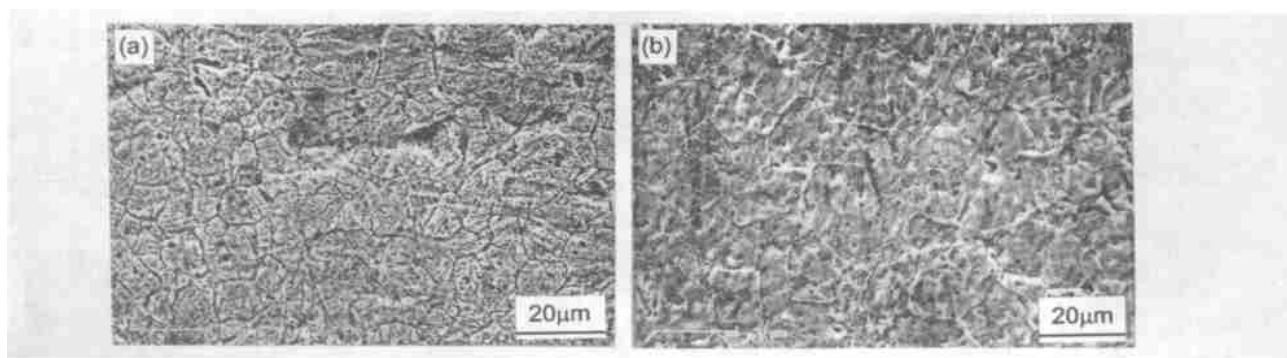


Fig. 4 Surface morphology of 304SS treated in different solutions. (a) H_2SO_4 , (b) $H_2SO_4 + KNO_3$

2.3 恒电位极化曲线

图 3 是 304SS 裸样和在 $KNO_3 + H_2SO_4$ 溶液中钝化处理后在腐蚀电位以上 100 mV 下测定的阳极电流密度随时间的变化。可见, 未经处理的不锈钢在自腐蚀电位以上 100 mV 恒电位阳极极化时, 极化电流密度较大, 在极化的过程中, 极化电流密度有上升的趋势。相比之下, 经过 $KNO_3 + H_2SO_4$ 钝化后的不锈钢的阳极电流密度大幅度地降低, 而在相当长的时间内保持较小值。可见此钝化膜对不锈钢的阳极过程有很好的抑制作用。

2.4 钝化膜的形貌

304SS 在 KNO_3 溶液中钝化时, 表面未发现可见的变化, 处理 20 分钟后与基体的外观相同, 经过在 H_2SO_4 中钝化时, 表面有大量的气泡产生, 20 分钟后, 在表面形成了一层灰黑色的膜, 与基体结合不牢固, 膜层较为疏松, 而在 $KNO_3 + H_2SO_4$ 溶液中经过相同时间的处理后, 表面被灰白色的表面膜覆盖, 且与基体金属结合牢固。

图 4 是不锈钢经过不同钝化处理后的形貌图。

从图中可以看出, 经过 H_2SO_4 处理后, 304SS 的表面出现了大量的不连续的块状组成物, 它们之间存在大量的裂纹, 另外, 在块状组成物上还有一些微孔, 所有这些都加速了不锈钢的腐蚀, 从而不锈钢表现出较低的耐蚀性。而经过 $H_2SO_4 + KNO_3$ 处理后, 不锈钢表面形貌与 H_2SO_4 处理的完全不同, 表面被网状的膜覆盖, 这些网状物大致呈六角形, 而且网与网结合紧密, 之间几乎没有裂纹, 网状边界有突出之势, 网状组成物上的微孔很少。由于钝化膜致密牢固, 所以电化学测试结果表明, 经过 KNO_3 和 H_2SO_4 处理的 304SS 在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能大大提高。钝化膜与其 Cr 含量有关^[7]。在以后的工作中将分析钝化处理对 304SS 表面成分的影响, 研究钝化的机理。

3 结论

1 不锈钢在单一的 H_2SO_4 、 KNO_3 溶液中处理不能提高其耐蚀性, 而在 H_2SO_4 和 KNO_3 的混合溶液中处理后, 耐蚀性大大提高。

(下转第 368 页)

率,并提出相应的有效防范措施.本系统通过逻辑判断流程图可以对材料发生腐蚀失效的类型进行判断,并最终得出正确的类型.

例如若知道介质种类与浓度、应力大小与分布、温度、pH 值、材料的断裂方式等参数,就可以对不锈钢材料在介质中的腐蚀失效进行判断.下面以 18 - 8 奥氏体不锈钢在含 Cl^- 环境中的应力腐蚀破裂 (SCC) 的过程为例来加以说明.逻辑框图如图 2 所示.

4.2 预测

由于应力腐蚀开裂比例高,危害大,所以作者首先完成了应力腐蚀开裂预测的神经网络系统,根据应力腐蚀开裂的特点,构造了合适的 BP 模型.网络的训练样本选用案例库中提取的应力腐蚀开裂参数,输出为发生应力腐蚀开裂的概率.用大量具有良好分散性的参数对网络进行训练直到网络的计算误差满足要求,将训练好的网络模型用已知结果的应力腐蚀开裂案例进行验证,结果符合要求.

5 帮助

本专家系统具有十分全面的帮助功能,不仅可以指导使用者进行方便快捷正确地使用,而且收录了大量与腐蚀失效有关的知识与理论等,还包含了相关科研院所、相关企业单位以及相关的国内外网

站等信息,使用十分方便.

6 结语

力作用下的腐蚀失效专家系统对实际操作和科研有十分重要的意义,能够在一定程度上帮助判断和预防力作用下的腐蚀失效.案例库首次广泛收集了国内外大量的力作用下的腐蚀失效案例,查找方便,系统管理功能较完善.利用人工神经网络预测力作用下的腐蚀失效的发生概率可以指导生产,有效地预防与避免力作用下的腐蚀失效.本专家系统内容丰富,图文并茂,对计算机软硬件要求低,界面友好,操作方便,实用性很强.

参考文献:

- [1] 须永寿夫(日). 不锈钢的损坏及其防护[M]. 北京:机械工业出版社,1981.6
- [2] 袁曾任. 人工神经网络及其应用[M]. 北京:清华大学出版社,2000.2
- [3] 李长荣. 腐蚀数据库的设计[J]. 中国腐蚀与防护学报,1991, 11(2):139
- [4] 李洪锡,张淑勤,刘寿荣. 大气腐蚀数据库的设计与实现[J]. 腐蚀科学与防护技术,1992,4(3):200
- [5] 王光耀,张国强,郑晓梅,等. 腐蚀数据库的设计和实现[J]. 中国腐蚀与防护学报,1997,17(1):51
- [6] NACE. Corrosion Data Survey[M]. 6th ed., Houston, NACE, 1985. 93

(上接第 336 页)

2 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中表现出的钝化行为不同,经过 H_2SO_4 和 KON_3 的混合溶液中处理后的钝化电流密度最小,而在 H_2SO_4 中钝化的钝化电流密度最大,在 KNO_3 溶液中钝化后基本没有变化.

3 不锈钢经过 H_2SO_4 和 KON_3 的混合溶液中处理后点蚀电位明显提高,钝化电位区间显著增大,提高了不锈钢的耐点蚀性能.

参考文献:

- [1] C B Breslin, C Chen, F Mansfeld. The electrochemical behaviour of stainless steels following surface modification in cerium containing solutions[J]. Corrosion science, 1997, 39(6):1061.
- [2] X Y Wang, Y S Wu, L Zhang, Z Y Yu. Atomic force microscopy and X-ray spectroscopy stud on the passive film for

type 316L stainless steel[J]. Corrosion, 2001, 57(6):540.

- [3] T B Du. Electronic structure study of a modified passive film on stainless steel[J]. British corrosion journal. 2002, 37(1):18.
- [4] F Mansfeld, C B Breslin, A Pardo, F J Perez. Surface modification of stainless steels: Green technology for corrosion protection [J]. Surface and coatings technology. 1997, 90:224.
- [5] B. R. W. Hinton, N. E. Ryan, P. N. Trathen, The inhibition of corrosion and stress corrosion in high strength aluminum alloy by surface-active agents[A]. Proc. 9th Int. Congress Met. Corrosion[C]. Toronto: NRCC Publication, 1984, 4:144.
- [6] Wu X J, Ma H Y, Chen S H, et al. General equivalent circuits for faradaic electrode processes under electrochemical reaction control[J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(5):1847.
- [7] D. Costa, P. Marcus, M. N. Bellon - Fontaine, B. Kondot, M. Walls, O. Vidal, P. Lejeune, C. Compere, Symp. Passivity and its breakdown (Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1998), 450.