

钝化膜质量对奥氏体不锈钢耐蚀性的影响及显色检测

Effect of Passive Film Quality on Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel and Chromaticity Inspection

程从前,付琴琴,曹铁山,赵 杰

(大连理工大学 材料科学与工程学院,辽宁 大连 116085)

CHENG Cong-qian, FU Qin-qin, CAO Tie-shan, ZHAO Jie

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, Liaoning, China)

摘要: 采用电化学阻抗比较空气暴露和化学钝化 304 奥氏体不锈钢表面钝化膜质量对其耐蚀性的影响,并提出一种结合阴极还原和显色测量的钝化膜质量检测新方法。结果表明:化学钝化 304 不锈钢表面钝化膜的致密性和耐蚀性均高于空气暴露样品;空气暴露样品表面钝化膜的显色检测值与还原电位相关,当电位低于钝化膜外层富铁氧化物的还原电位时,显色值随还原电位的降低而增大;化学钝化样品的显色检测值均接近于 0。结合循环伏安分析可知,化学钝化通过提高钝化膜内层富铬氧化物的致密性来改善不锈钢耐蚀性,基于阴极还原的显色检测可实现钝化膜质量的数值化表征。

关键词: 奥氏体不锈钢;钝化膜;电化学腐蚀;显色检测;阴极还原

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.08.011

中图分类号: TG174;TB304 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)08-0065-05

Abstract: Effect of passive film quality on corrosion resistance of 304 austenitic stainless steel after air exposure and chemical passivation was investigated by using electrochemical impedance spectra. A novel inspection of the film quality was proposed based on cathodic reduction and chromaticity inspection. The results show that the compactness of passive film and corrosion resistance for the sample after chemical passivation are superior to that after air exposure. The chromaticity measurement is dependent on the applied potential for the samples after air exposure. The chromaticity measured value increases with decreasing potentials when the applied potential is lower than the reduction potential of outer Fe-rich oxide in passive film. However, the chromaticity for the samples after chemical passivation is close to 0. Based on cyclic voltammetry, it reveals that the chemical passivation improves the corrosion resistance of 304 stainless steel by enhancing the compactness of inner Cr-rich oxide in passive film. Experimental results suggest that the chromaticity inspection could be utilized to numerically characterize the quality of passive film.

Key words: austenitic stainless steel; passive film; electrochemical corrosion; chromaticity inspection; cathodic reduction

奥氏体不锈钢具有优良耐蚀性的主要原因之一是表面可自发形成保护性钝化膜;然而钝化膜通常在构件制造及运输过程中遭受损伤进而降低构件耐蚀性^[1,2]。表面钝化膜质量检测成为核电、医药及食品工业中奥氏体不锈钢关键构件制造的重要环节之一。

不锈钢制造过程中钝化膜的检测有几种方法:水浸测试,湿度测试,沸水试验,盐雾测试,硫酸铜试验,蓝点试验,三氯化铁腐蚀等^[3-5]。其中,蓝点法利用检

测溶液与不锈钢显色反应所产生蓝点的时间和多少来表征钝化膜致密性,检测方便快捷,灵敏度高,表明显色检测有望成为不锈钢钝化膜质量表征的有力工具之一。然而蓝点法对检测人员的技术要求高,蓝点法中的铁氰化钾溶液在强酸和光照下可能分解出剧毒的氢氰酸。更重要的是,上述测试方法很难对钝化膜进行定量表征。尽管 X 射线光电子谱、X 射线衍射、俄歇电子能谱以及红外吸收光谱等现代大型专业仪器可定

量表征钝化膜成分和结构^[6-8],但是这些检测方法成本高,样品制备要求苛刻,且通常仅获得选区钝化膜的局部信息。

本工作以空气暴露和硝酸溶液钝化的 304 奥氏体不锈钢样品为例,结合电化学阻抗和动电位极化研究钝化膜质量对不锈钢耐蚀性的影响,并提出一种结合阴极还原和显色表征的钝化膜质量检测新方法,该方法可便捷地实现不锈钢表面大面积钝化膜质量的检测及数值表征。

1 实验

1.1 原料及制备

实验材料为 304 不锈钢,线切割成直径为 15.5mm、厚 3mm 的圆片,经 200# 至 1200# 砂纸逐级打磨后迅速用去离子水清洗并冷风吹干。一部分样品在空气中放置 30h,获得暴露样品,简称 S_{air} ;另一部分样品浸入 45℃ 的硝酸溶液(体积分数为 25%)中放置 30min,获得化学钝化样品,简称 S_{cp} 。

1.2 电化学性能测试

在 3.5% (质量分数,下同) NaCl 溶液中观察奥氏体不锈钢钝化膜的电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化扫描。在开路电位下测量阻抗谱,频率范围为 100kHz~10mHz,正弦扰动幅值为 10mV。在开路电位稳定条件下进行动电位扫描,范围为开路电位以下 400mV 至开路电位以上 1500mV,扫描速率为 1mV/s。

1.3 钝化膜致密性的显色检测

钝化膜致密性检测分为阴极还原和显色检测两部分,阴极还原时所用溶液分别为 3.5% 的氯化钠溶液,硼酸溶液以及在硼酸溶液中分别添加 1.7% 和 3.5% 氯化钠的混合溶液,其中硼酸溶液由 0.063M 的硼酸和 0.075M 的四硼酸钠溶解在去离子水中制成。阴极极化是在三电极的电解池中进行,不锈钢为阴极,铂电极为阳极,参比电极为饱和甘汞电极。将样品分别浸入以上 4 种溶液中,用电化学工作站对样品施加不同电位,10min 后取出样品,用去离子水冲洗并吹干。

本实验采用邻菲罗啉溶液作为显色剂,将 0.1g 邻菲罗啉,0.1g 盐酸羟胺,1.376g 柠檬酸和 1.015g 柠檬酸溶解到 100mL 去离子水中,配置成邻菲罗啉测试溶液。将滤纸浸渍邻菲罗啉溶液并贴于待测样品表面进行显色反应,其反应原理如图 1 所示。在酸性条件下,304 不锈钢基体首先在没有钝化膜保护的局部区域释放出铁离子,其中二价铁离子与测试溶液中的邻菲罗啉发生络合反应而显红色。完整致密的钝化膜可减少不锈钢基体中铁的溶解并抑制其与邻菲罗啉的反应,

此时测试的红色程度将明显降低。故显色反应所产生红色的深浅可表征钝化膜致密性。

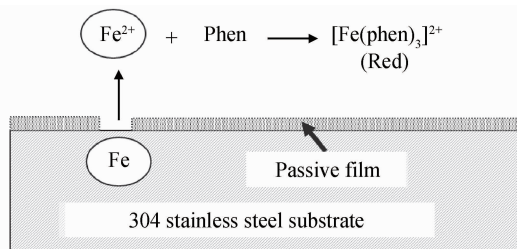


图 1 不锈钢钝化膜检测的显色反应原理示意图

Fig. 1 Schematic of chromaticity reaction for passive film characterization on 304 stainless steel

根据显色反应使滤纸显红色的特性,上述显色检测反应 3min 后,用色差计(Konica Minolta, CR-10)检测滤纸显红色的程度并以此作为评价钝化膜致密性的特征参数。首先用标准比色卡(No. 1797U, Pantone)进行色差校准,然后测量滤纸与色卡之间的色差值^[9],并用式(1)来表征钝化膜致密性 a^*

$$a^* = \Delta a_0 - \Delta a_i \quad (1)$$

式中: Δa_0 为滤纸刚浸渍显色溶液时与标准色卡的色差值; Δa_i 为样品 i 经显色测试后滤纸与标准色卡的色差值。

2 结果与讨论

2.1 钝化膜致密性对不锈钢电化学腐蚀性能的影响

图 2 所示为空气暴露 S_{air} 和化学钝化 S_{cp} 304 不锈钢在不同溶液中的 Nyquist 图,其右下角为 Bode 图。304 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的容抗弧最小;在硼酸溶液中容抗弧最大;硼酸中添加 NaCl 后,容抗弧减小。不锈钢表面钝化膜在不同溶液中容抗特性的变化与溶液中 Cl^- 的吸附有关。由于材料表面上总会存在缺陷而引起材质成分、表面膜的不均一性,活性阴离子会优先在表面缺陷部位形成吸附的氯化物,氯离子的渗透导致钝化膜的导电性增加,致密性被破坏,因此容抗弧变小^[10-12]。与 S_{air} 相比, S_{cp} 的容抗弧较高,Bode 图中 S_{cp} 低频区的相位角高于 S_{air} ,表明化学钝化的 304 不锈钢具有更高的致密性。

图 3 所示为空气暴露 S_{air} 和化学钝化 S_{cp} 304 不锈钢在不同溶液中的动电位极化曲线。以硼酸溶液中的动电位极化曲线为例,可见,304 奥氏体不锈钢在 4 种溶液中均存在钝化区和击破区。 S_{air} 样品在 NaCl 溶液中的钝化区间较窄,钝化膜击破电位约为 0.2V; S_{air} 在硼酸溶液中的钝化区间最宽,击破电位为 0.908V;硼酸溶液中添加 NaCl 后 S_{air} 的钝化区减小,击破电位降

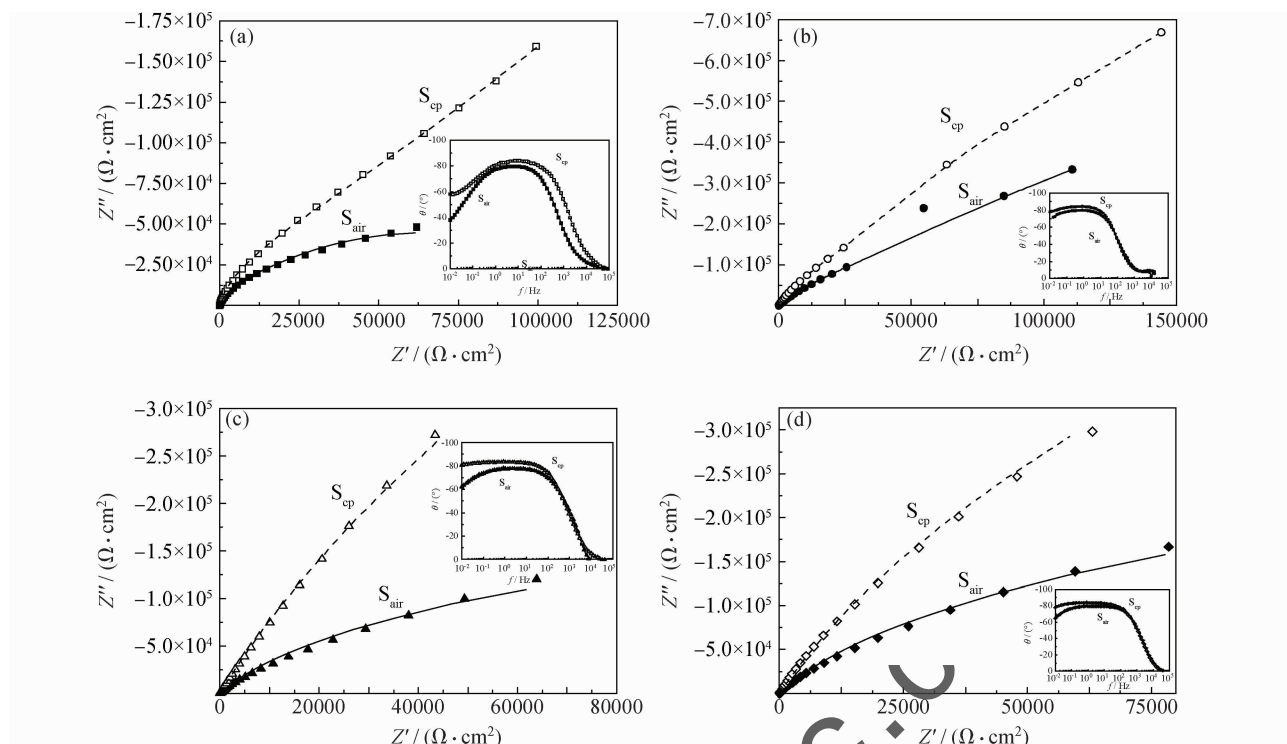


图2 空气暴露 S_{air} 和化学钝化 S_{cp} 304 不锈钢在不同溶液中的电化学阻抗谱

(a) 3.5% NaCl 溶液; (b) 硼酸溶液; (c) 含 1.7% NaCl 的硼酸溶液; (d) 含 3.5% NaCl 的硼酸溶液

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of 304 stainless steel with air exposure S_{air} and chemical passive S_{cp} in various solutions

(a) in 3.5% NaCl solution; (b) in borate solution; (c) in borate solution with 1.7% NaCl; (d) in borate solution with 3.5% NaCl

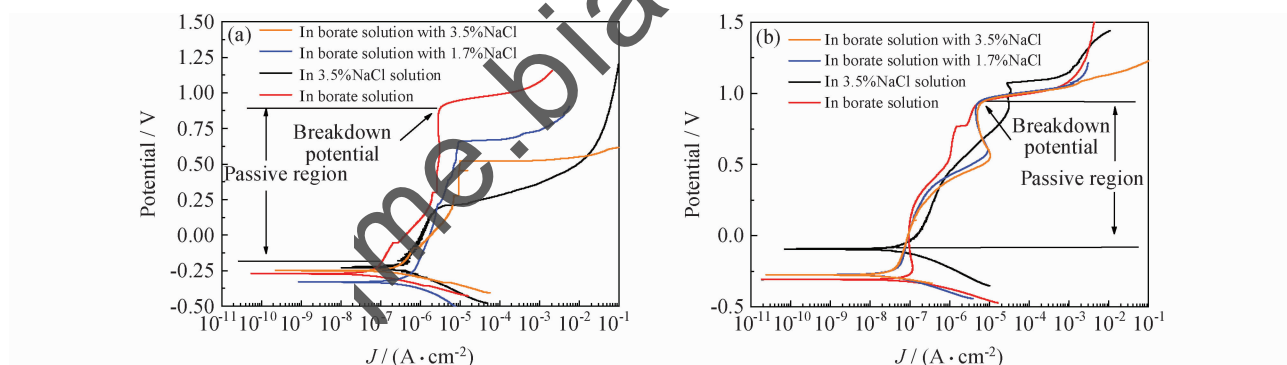


图3 空气暴露 S_{air} 和化学钝化 S_{cp} 304 不锈钢在不同溶液中的动电位极化曲线 (a) S_{air} 样品; (b) S_{cp} 样品

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of 304 stainless steel with air exposure S_{air} and chemical passive S_{cp} in various solutions

(a) S_{air} sample; (b) S_{cp} sample

低(图 3(a))。结果表明:空气暴露样品表面的钝化膜在硼酸溶液中的稳定性最高,且不锈钢耐蚀性最强,在 3.5% NaCl 溶液中钝化膜的稳定性最差,不锈钢耐蚀性最弱。经化学钝化处理后,由于表面钝化膜致密性得到明显改善, S_{cp} 的击穿电位提高,不锈钢的耐蚀性得到改善(图 3(b))。

2.2 奥氏体不锈钢钝化膜致密性的显色数值表征

图 4 所示为空气暴露样品 S_{air} 及化学钝化样品 S_{cp} 在不同溶液中阴极还原后表面钝化膜致密性的显色检

测。在 3.5% NaCl 溶液中, S_{air} 在 $-0.3 \sim -0.8 \text{ V}$ 范围内阴极还原时,显色 a^* 值较低且没有明显变化;当阴极电位进一步降低,显色检测逐渐增加, a^* 增加的临界电位在 -0.85 V 左右;当电位低于 -1.2 V 时, a^* 达到最大。 S_{air} 在硼酸中还原时, a^* 增加的临界电位在 -0.4 V 左右。硼酸溶液中添加 1.7% NaCl 后,临界电位与未添加 NaCl 溶液的比,没有明显变化。当 NaCl 浓度增加到 3.5% 后,其临界电位降低到 -0.6 V 。与 S_{air} 相比, S_{cp} 在 4 种溶液中阴极还原后的显色值均接近

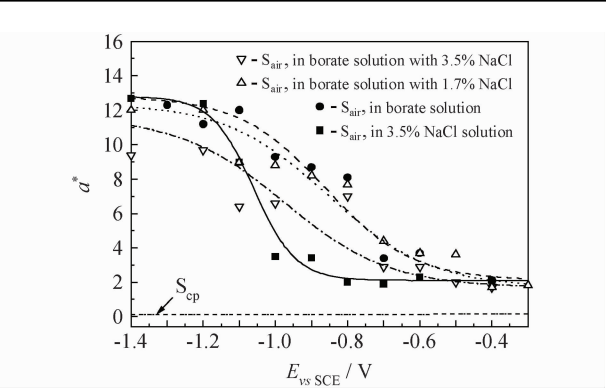


图 4 空气暴露 S_{air} 和化学钝化 S_{cp} 在不同溶液中阴极电位还原后钝化膜的显色检测

Fig. 4 Chromaticity inspection of passive film after the air exposure S_{air} and chemical passive S_{cp} in various solutions after cathode reduction potentials

于 0。结果表明,当 304 不锈钢样品在低于 -1.2V 下

阴极还原后的显色检测可定量表征钝化膜的致密性。显色检测值增加的临界电位可表征钝化膜在不同溶液中的差异。

图 5 所示为空气暴露 S_{air} 和化学钝化 S_{cp} 样品在不同溶液中的循环伏安曲线,其中,红 c1、蓝 c2、黄 c6、黑线 c10 分别代表了第 1 次、第 2 次、第 6 次和第 10 次的曲线。可知, S_{air} 在 3.5%NaCl 溶液中的循环伏安曲线中存在明显的氧化峰和还原峰,还原峰的位置在 -0.85V 左右(图 5(a))。文献[13,14]表明,这种阴极还原峰的出现说明钝化膜外层的富铁氧化物发生 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 转变。与暴露样品相比,化学钝化样品的还原峰很低(图 5(b))。在硼酸和含 NaCl 的硼酸溶液中,同样发现空气暴露样品的循环伏安曲线中出现阴极还原峰(5(c),(e));化学钝化样品的循环伏安曲线中没有发现明显的还原峰(5(d),(f))。

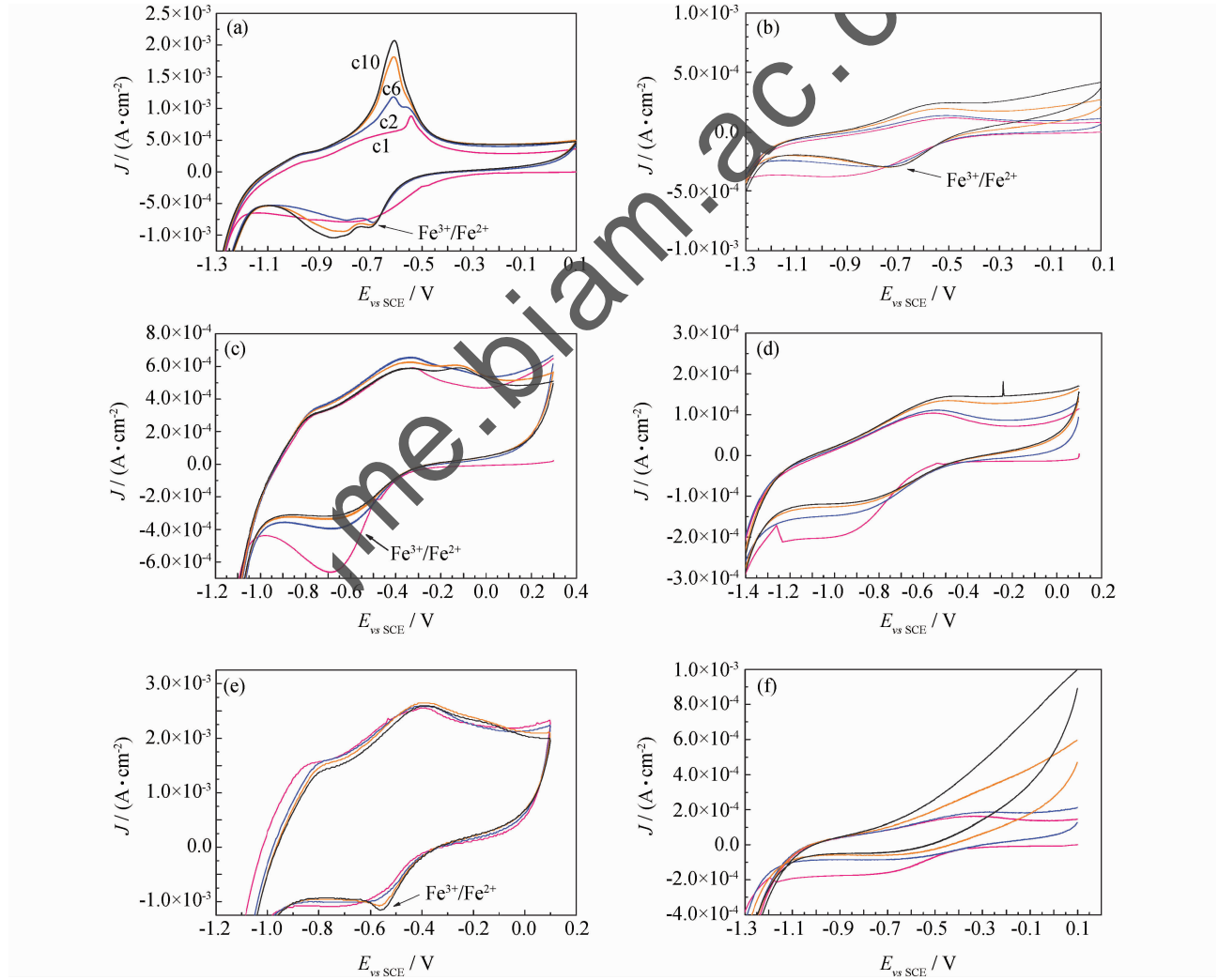


图 5 空气暴露 S_{air} 与化学钝化 S_{cp} 在不同溶液中的循环伏安曲线 (a) S_{air} , 3.5%NaCl 溶液;

(b) S_{cp} , 3.5%NaCl 溶液; (c) S_{air} , 硼酸溶液; (d) S_{cp} , 硼酸溶液; (e) S_{air} , 含 3.5%NaCl 的硼酸溶液; (f) S_{cp} , 含 3.5%NaCl 的硼酸溶液

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of 304 stainless steel with air exposure S_{air} and chemical passive S_{cp} in various solutions

(a) S_{air} , in 3.5%NaCl solution; (b) S_{cp} , in 3.5%NaCl solution; (c) S_{air} , in borate solution; (d) S_{cp} , in borate solution;

(e) S_{air} , in borate solution with 3.5%NaCl; (f) S_{cp} , in borate solution with 3.5%NaCl

304 奥氏体不锈钢钝化膜主要由外层的富铁氧化物及内层的富铬氧化物组成,富铬氧化物是钝化膜具有保护性的原因^[6]。空气中钝化膜的富铬氧化物仅局部分布在基体表面,而化学钝化使内层富铬氧化物增多且致密^[15]。结合图 4 和图 5 可知,暴露样品显色定量值 a^* 增加的临界电位与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 阴极还原峰的电位非常吻合,表明暴露样品在低于还原电位下,钝化膜外层发生还原溶解,显色检测时内层局部富铬氧化物不能有效抑制基体与溶液的显色反应,故 a^* 较大;而化学钝化样品中显色检测值接近于 0 的原因是,化学钝化后外层富铁氧化物层明显减少^[15],经阴极还原后致密的内层富铬氧化物能有效阻挡显色反应的进行所致。结果表明,显色检测的差异取决于钝化膜中内层富铬氧化物的致密性。该显色检测手段弥补了其他检测方法干扰因素大、对环境有潜在污染等缺点,实现了钝化膜致密性的快捷化和数字化表征。

3 结论

(1)与空气暴露相比,化学钝化处理提高了表面钝化膜的致密性,进而改善不锈钢耐蚀性。

(2)空气暴露不锈钢的阴极还原电位低于临界电位时,显色检测值增大;化学钝化样品的显色检测值接近于 0。

(3)显色检测值增加的临界电位与循环伏安曲线中钝化膜外层富铬氧化物的还原反应峰一致。

(4)该检测方法快捷简便,可实现大面积钝化膜致密性的数值化表征。

参考文献

- [1] BOSCH R W, SCHEPERS B, VANKEERBERGHEN, Development of a scratch test in an autoclave for the measurement of re-passivation kinetics of stainless steel in high temperature high pressure water[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(17-18): 3029-3038.
- [2] FRIT J D, PARKS B W, GRUBB J F, et al. The influence of iron contamination on the corrosion resistance of several stainless steel[A]. *Corrosion 2000*[C]. Houston, USA: NACE International, 2000.
- [3] ASTM A380-99-2005, standard practice for cleaning, descaling, and passivation of stainless steel parts, equipment, and systems[S].
- [4] GB/T 25150-2010, 工业设备化学清洗中奥氏体不锈钢钝化膜质量的检测方法 蓝点法[S].
- [5] 吴璐莹, 潘炳权, 刘钧泉. 不锈钢钝化膜质量检测方法的比较[J]. *材料保护*, 2009, 42(8): 76-78.
WU L Y, PAN B Q, LIU J Q, Comparison of the methods for monitoring passive films on stainless steel[J]. *Materials Protection*, 2009, 42(8): 76-78.
- [6] OLSSON C-O A, LANDOLT D. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(9): 1093-1104.
- [7] PADHY N, NINGHEN S, MUDALI U K, et al. In situ surface investigation of austenitic stainless steel in nitric acid medium using electrochemical atomic force microscopy[J]. *Script Mater*, 2010, 62(1): 45-48.
- [8] KOCIJAM A, DONIK C, JENKO M. Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions[J]. *Corros Sci*, 2007, 49(5): 2083-2098.
- [9] GIETL M L, SCHMIDT H W, GIESA R, et al. Semiquantitative method for the evaluation of grease barrier coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2009, 66(2): 107-112.
- [10] 程学群, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 316L 不锈钢在醋酸溶液中的钝化膜电化学性质[J]. *北京科技大学学报*, 2007, 29(9): 911-915.
CHENG X Q, LI X G, DU C W, et al. Electrochemical properties of passivation film formed on 316L stainless steel in acetic acid [J]. *J Univers Sci Techn Beijing*, 2007, 29(9): 911-915.
- [11] 林昌健, 田昭武. 304 不锈钢在含 Cl^- 介质中钝化膜化学组份的特征[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1985, 5(2): 117-125.
LIN C J, TIAN Z W. The chemical composition characteristics of passive film on 304 stainless steel surface in Cl^- containing solution[J]. *J Chinese Soc Corros Protect*, 1985, 5(2): 117-125.
- [12] 曹明凯, 朱雪梅, 袁力江, 等. 奥氏体不锈钢表面改性层耐蚀性实验研究. I. 孔蚀和均匀腐蚀性能[J]. *金属学报*, 1999, 35(10): 1081-1084.
LEI M K, ZHU X M, YUAN L J, et al. Corrosion resistance of modified surface layer on austenitic stainless steel I: pitting corrosion and general corrosion properties[J]. *Acta Meta Sinic*, 1999, 35(10): 1081-1084.
- [13] RAMASUBRAMANIAN N, PREOCANIN N, DAVIDSON R D. Analysis of passive films on stainless steel by cyclic voltammetry and auger spectroscopy[J]. *J Electrochem Soc*, 1985, 132(4): 793-798.
- [14] SCHMUKI P, VIRTANEN S, DAVENPORT A J, et al. In situ X-ray absorption near-edge spectroscopic study of the cathodic reduction of artificial iron oxide passive films[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(2): 574-582.
- [15] VAYER M, REYNAUD I, ERRE R. XPS characterisations of passive films formed on martensitic stainless steel: qualitative and quantitative investigations[J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(10): 2581-2587.

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目资助(2009CB24305); 国家自然科学基金资助项目(51101024)

收稿日期:2012-03-27; **修订日期:**2012-10-15

作者简介:程从前(1982—),男,博士,讲师,从事不锈钢过流表面清洁整化工理论及技术方面研究工作,联系地址:大连市高新园区凌工路 2 号大连理工大学材料学院(116085),E-mail:cqcheng@dlut.edu.cn

通讯作者:赵杰(1964—),男,教授,联系地址:大连市高新园区凌工路 2 号大连理工大学材料学院(116085),E-mail:jiezhao@dlut.edu.cn