

S-130 不锈钢表面钝化工艺及其性能

权琳琳, 王 迎

(西安航天发动机有限公司, 陕西 西安 710100)

摘 要:为了在 S-130 不锈钢(铸钢)材料表面获得耐蚀性优良的钝化膜,采用电化学工作站对 S-130 不锈钢材料在不同钝化溶液体系中开路电位曲线、极化曲线(Tafel)、电化学阻抗谱(EIS)进行分析,从而获得不同钝化溶液体系下钝化膜的生长行为及膜层的耐蚀性。实验结果表明:S-130 不锈钢在柠檬酸体系中钝化膜生长平稳且膜层致密,未出现钝化膜溶解现象;经柠檬酸体系钝化后,在 3.5% 标准 NaCl 溶液试验下,其电荷转移电阻($261.4\ \Omega$),明显大于 HNO_3 钝化溶液体系($133.8\ \Omega$),腐蚀电流要小于 HNO_3 钝化溶液体系,在同等环境下腐蚀电流降低了 58.4%,在 NaCl 溶液中的腐蚀速率明显降低。因此,与传统的 HNO_3 钝化溶液相比,S-130 不锈钢材料在新型环保的柠檬酸钝化溶液中具有更好的钝化效果,经钝化后的 S-130 不锈钢也显示出了更优良的耐蚀性。

关键词:S-130 不锈钢;耐蚀性;极化曲线;电化学阻抗谱;钝化膜

中图分类号:TG174.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9374(2019)03-0064-06

Study on surface passivation process and properties of S-130 stainless steel

QUAN Linlin, WANG Ying

(Xi'an Space Engine Company Limited, Xi'an 710100, China)

Abstract: In order to obtain the passivation film with excellent corrosion resistance on the surface of S-130 stainless steel (cast steel), the electrochemical workstation was used to analyze the open circuit potential curve, polarization curve (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of S-130 stainless steel in different passivation solution systems, so as to obtain the growth behavior and corrosion resistance of the passivation film. The experimental results show that the passivation film of S-130 stainless steel in citric acid system grows smoothly and the film layer is dense, and there is no dissolution phenomenon of the passivation film; after the passivation by citric acid system, the charge transfer resistance ($261.4\ \Omega$) is significantly larger than that of HNO_3 passivation solution system ($133.8\ \Omega$) in 3.5% standard NaCl solution test. The corrosion current is less than that of HNO_3 passivation solution system in the same environment. The corrosion current decreases by 58.4%, and the corrosion rate in NaCl solution is significantly reduced. Therefore, compared with the traditional HNO_3 passivation solution, S-130 stainless steel is of better passivation effect in the new environmentally friendly citric acid passivation solution, and the passivated S-130 stainless steel also shows more excellent corrosion resistance.

Keywords: S-130 stainless steel; corrosion resistance; polarization curve; electrochemical impedance spectroscopy; passivation film

收稿日期:2018-09-12;修回日期:2019-03-27

作者简介:权琳琳(1987—),男,硕士,工程师,研究领域为表面处理

0 引言

不锈钢材料除了需满足各种特殊性能要求外,还应考虑其安全性能,主要是保证构件和设备在给定的环境中足够的使用寿命,因此耐腐蚀是不锈钢的重要性能指标。不锈钢应用在重要设备和构件上,如果不注意防护和使用条件,一旦发生腐蚀就会造成重大的质量事故。

不锈钢虽然属于自钝化金属,在空气中具有强烈的氧化趋势,但是这种天然钝化膜的耐蚀性是不可靠的。天然钝化膜的电阻仅为几欧姆,而人工钝化膜的电阻可达 40~100 Ω,具有更好的耐蚀效果。如镍铬不锈钢在 30% 硝酸中钝化后,对其表面所进行的成分分析表明,氧膜是由 CrO₃ 或 Cr₂O₇²⁻ 和 Cr₂O₃ 混合物组成,并且含有少量的 CrOOH 和 γ-Fe-OOH^[1-2]。

由于铸钢类型的不锈钢表面存在着不同程度的粗糙度,因此铸钢表面与较高光洁度的机加面相比,钝化显得更为困难,耐蚀性也较差。不锈钢经人工钝化后形成的钝化膜极大提高了在环境介质中的热力学稳定性和电位,具使其具有较好的耐蚀

性,而且在钝化过程中可以清除不锈钢表面的油污杂质及热处理之后的氧化皮,减少诱发不锈钢表面发生腐蚀的腐蚀源,从而可以防止或减轻不锈钢表面发生局部腐蚀。硝酸(HNO₃)是一种强氧化剂,具有较强的氧化能力。室温条件下不锈钢在浓度大于 40% 硝酸溶液中即可形成较好的钝化膜,该工艺方便实用,是最为常用的不锈钢表面钝化工艺。

然而,典型的不锈钢硝酸钝化工艺不仅对人身安全及环境方面不利,而且在钝化效果方面存在着一定的局限性而有待改进。而柠檬酸钝化溶液无毒无害,操作安全的同时符合绿色生产的要求,也有着较好的应用前景。因此,本文着重研究柠檬酸体系钝化溶液对 S-130 不锈钢表面钝化膜生长行为及其耐蚀性的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本试验采用 S-130 不锈钢(铸钢)为试验材料,试验化学试剂均为化学纯,试验所选用的电化学试样材料的规格为 50 mm×50 mm,所采用的 S-130 不锈钢材料合金成分如表 1 所示。

元素	C	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Co
含量/%	0.014	0.001 7	0.001 6	0.26	10.67	8.28	2.83	6.45

1.2 试验方法

不锈钢的钝化是不锈钢酸洗及钝化的一个连续过程。不锈钢化学酸洗目的在于消除金属表面自然条件下形成的氧化物、锈斑、热处理和焊接所生成的氧化皮,为焊接及其他后续加工做准备;不锈钢零件化学钝化的主要目的为更深层去除表面的氧化物、杂质,在强氧化环境下使基体表面生成连续的钝化膜,使其抗腐蚀能力提高。不锈钢材料的钝化流程具体如下:

化学除油→发蓝腐蚀→盐酸浸蚀→硝酸酸洗→化学除油→冷水洗→钝化→冷水洗→中和→去离子水洗→压缩空气吹干。

本试验所采用的硝酸体系钝化液为质量分数 50% 的硝酸,柠檬酸体系钝化液由质量分数 4% 柠

檬酸、2.5% 乙醇及 5% 双氧水组成。试验采用 3% 硫酸铜溶液检测不锈钢表面钝化膜的完整性(航空标准 QJ467—88),采用电化学工作站(GAMY Reference3000)测试不锈钢在不同钝化溶液体系中的开路电位,研究 S-130 不锈钢在不同钝化溶液体系中钝化膜的生长行为。通过电化学工作站中电化学阻抗(EIS)及极化曲线(Tafel),研究 S-130 不锈钢在不同体系钝化溶液中所形成的钝化膜在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。

在电化学测试过程中,所使用的为三电极体系,工作电极为预先处理好的 S-130 不锈钢试片,辅助电极为铂电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。在腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液中开始电化学性能的测试。动电位的极化扫描速率为 5 mV/s,

电化学阻抗测试的频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 S-130 不锈钢表面腐蚀形貌

与常用的 S-04, S-08 不锈钢相比, S-130 不锈钢虽然有着较强的塑性, 更高的强度, 但 S-130 的耐蚀性要差于 S-04 和 S-08 不锈钢。与此同时, 由于产品在铸造过程中表面会存在着一定数量的缺陷(砂眼), 导致砂眼易残留腐蚀源, 从而引起腐蚀。从图 1 可以看出, 试样在空气中放置 12 h 后, 不锈钢表面浮出大量的铁锈, 有着较差的耐蚀性, 产品的安全性能大大降低。

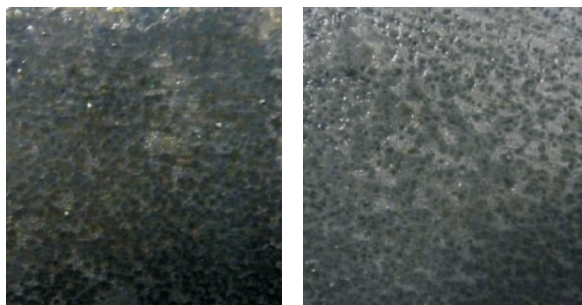


图 1 S-130 不锈钢空气中 12 h 后自然腐蚀形貌

Fig. 1 Natural corrosion morphology of S-130 stainless steel after being exposed in air for 12 h

2.2 钝化膜完整性试验

为确保不锈钢钝化后的耐蚀性, 根据航天标准《不锈钢酸洗和化学钝化技术条件》(QJ467—88), 不锈钢经钝化后需检查不锈钢表面钝化膜的完整性。检查钝化膜完整性时, 将试件浸入 3% 硫酸铜溶液中 30 s, 取出检查是否有接触铜产生, 如图 2 所示。



(a) HNO₃钝化液体系

(b) 柠檬酸钝化液体系

图 2 钝化膜完整性试验照片

Fig. 2 Test photograph of passivation film integrity

从图 2 的照片中可以看出, 试样无论是经过 HNO₃ 溶液钝化还是柠檬酸体系溶液钝化, 试样表面均无置换的铜单质产生, 表明了试样在两种钝化液中形成了完整的钝化膜。

2.3 钝化膜生长行为研究

金属的钝化是在相应的电位下形成, 其电位的大小与金属材料成分和环境介质息息相关。因此, 即使同一材料在不同溶液中也有着不同的钝化电位。S-130 不锈钢在不同溶液介质中的开路电位如图 3 所示。

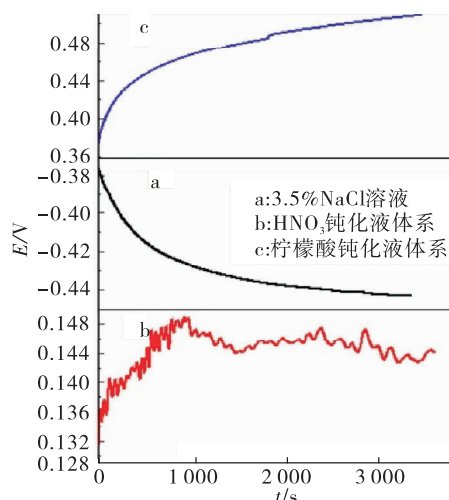
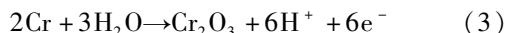
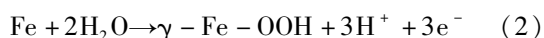


图 3 S-130 不锈钢在不同溶液介质中的开路电位曲线

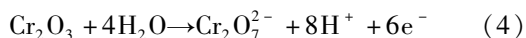
Fig. 3 Open circuit potential curve of S-130 stainless steel in different solution medias

从图 3 可以看出, 未经任何处理的 S-130 不锈钢在 3.5% NaCl 中的开路电位在前期迅速下降, 此时说明试样在 NaCl 溶液中的耐蚀性较差, 试样表面在溶液中迅速发生腐蚀; 随着时间的延长, 开路电位逐步趋于平缓而稳定于某一值, 说明腐蚀产物已完全覆盖了整个基体表面, 使电位处于某一平衡电位。

试样在浓度为 40% 硝酸溶液中的电位从 +132 mV 开始急剧升高, 而且电位在升高的过程中始终呈现出“波浪形”。在此期间, 试样在溶液中表面同时发生了钝化膜的生成及溶解过程, 即曲线“波浪形”的上升部分为钝化膜的生成, 下降部分则为钝化膜的溶解。试样表面发生的化学反应具体情况为



在钝化膜生成的过程中,试样表面的 Fe 先开始溶解,同时使下层活性更高的 Fe 与溶液中的 H_2O 发生水合作用,生成了含有 $\gamma - \text{Fe} - \text{OOH}$ 成分的钝化膜。同时,不锈钢表面的 Cr 也与溶液中 H_2O 的发生水合作用,在试样表面生成较为致密的 Cr_2O_3 ,从而增强不锈钢的耐蚀性。此外,试样在硝酸溶液中 30 min 后电位趋于恒定,在 50 min 之后电位又开始逐渐下降。因此可以得出,不锈钢在硝酸中钝化的最佳时间为 30 ~ 50 min,且在 50 min 后钝化膜开始溶解而导致电位下降。此时钝化膜溶解的过程也可称为过钝化现象,是由于试样原先表面生成的钝化膜在溶液中 H_2O 的水合作用下开始发生了溶解,具体反应



与硝酸溶液中不同,试样在柠檬酸体系中的钝化电位在前期持续上升,且曲线中没有出现类似于硝酸溶液中的“波浪形”,表明了不锈钢在柠檬酸体系中的钝化膜生成平稳,使钝化膜更为致密,未发生钝化膜的溶解,60 min 后电位趋于平稳。根据相关文献记载,发生上述原因可能是由于柠檬酸对铁的活性比对铬的活性强,能有效地从不锈钢表面去除铁,从而使不锈钢表面的 Cr 富集,从而在不锈钢表面生成以 Cr_2O_3 为主的富铬膜^[3-6]。

2.4 电化学极化曲线(Tafel)

极化曲线(Tafel)是电化学中经典的测试材料腐蚀方法。通过 Tafel 曲线可以清晰地看出该材料在某种介质中的腐蚀电位和腐蚀电流,从而可以获得该材料在该介质中的耐蚀性。图 4 为不同的钝化溶液体系所得到的钝化膜在 3.5% NaCl 中所获得的极化曲线,该极化曲线从开路电位开始测试,后期经过对 Tafel 曲线进行拟合后所获得的拟合数据如表 2 所示。

从图 4 和表 2 的数据可以看出,不同钝化液体体系中所获得的钝化膜在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电位相差不大,在 $-0.94 \sim -0.96$ V 之间波动,而相应的腐蚀电流却有着较大的差异。腐蚀电位(E_{corr})属于热力学参数,通常情况下腐蚀电位的大小与腐蚀速率并没有直接的关系,腐蚀电位的高低仅能表

明该材料在某种介质中的腐蚀倾向。而腐蚀电流(I_{corr})为动力学参数,腐蚀电流的高低直接关系着该材料在某种介质中的腐蚀速度^[7-8]。因此,在对比不同钝化液体体系所获得钝化膜的耐蚀性时,Tafel 曲线中所获得的 I_{corr} 是衡量不同钝化膜耐蚀性的重要指标。与此同时,为了获得更为直观的金属耐蚀性数据,采用金属的腐蚀速率来衡量不同钝化膜在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速率,金属腐蚀速率

$$V = \frac{I_{\text{corr}} M}{nFS} \quad (5)$$

式中: V 为腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; I_{corr} 为腐蚀电流, μA ; M 为金属原子的相对原子质量; F 为法拉第常数; S 为试样面积, cm^2 ; n 为金属的化合价。

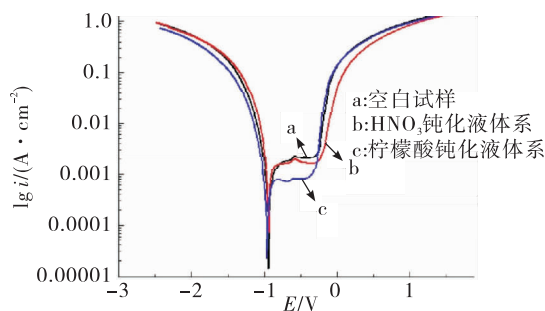


图 4 S-130 不锈钢在不同钝化液体体系中形成的钝化膜在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 4 In 3.5% NaCl solution, Tafel curve of passivation film formed by S-130 stainless steel in different passivation solution systems

表 2 S-130 不锈钢在不同钝化液体体系中 Tafel 曲线拟合数据

Tab. 2 Tafel curve fitting data of S-130 stainless steel in different passivation solution systems

不锈钢钝化液体体系	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{mA}$
空白试样	-0.94	1.66
HNO_3 钝化液体体系	-0.94	1.47
柠檬酸钝化液体体系	-0.96	0.69

从式(5)可以看出,在相同条件下,腐蚀速率与腐蚀电流成正比;同时,从 Tafel 曲线拟合所获得的腐蚀电流可知,在不同的钝化液体体系当中,柠檬酸体系可以获得耐蚀性最佳的钝化膜,其次为传统的硝酸体系钝化溶液。

2.5 电化学阻抗谱(EIS)

在膜层耐蚀性表征方面,电化学阻抗谱是最直

接也是最有力的表征方法。当膜层表面以及膜层下面的基体开始腐蚀时,电化学阻抗谱的形状也随之发生改变。图 5 为空白试样和试样在两种钝化液体系所形成的钝化膜在 3.5% NaCl 溶液中电化学阻抗谱的 Nyquist 图。图 5 中内嵌图为阻抗谱所用等效电路模型,其中 R_s 为溶液电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; CPE 为恒相位元件。表 3 中 n 为恒相位元件的指数,由 EIS 数据进行拟合时自动获得。

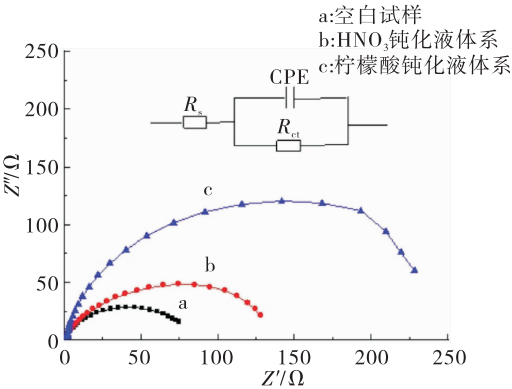


图 5 S-130 不锈钢在不同钝化液体系中形成的钝化膜在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 曲线

Fig. 5 In 3.5% NaCl solution, EIS curve of passivation film formed by S-130 stainless steel in different passivation solution systems

表 3 S-130 不锈钢在不同钝化液体系中 EIS 拟合数据
Tab. 3 EIS fitting data of S-130 stainless steel in different passivation fluid systems

不锈钢钝化液体系	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$CPE/(ms \cdot S^n)$	n
空白试样	0.6	82.3	11.19	0.81
HNO ₃ 钝化液体系	1.1	133.8	8.59	0.92
柠檬酸钝化液体系	1.4	261.4	5.89	0.78

从图 5 和表 3 的数据可知,不同的钝化膜在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为有着较大的差异。在 EIS 中,电荷转移电阻 R_{ct} 表征着试样表面膜层的电阻,电阻越大,则意味着该试样的耐蚀性越强,相反则越小^[9-12]。从 EIS 拟合后所得数据可知,未经任何处理的不锈钢表面在 3.5% NaCl 溶液中的电荷转移电阻 R_{ct} 仅为 82.3 Ω ,而经 HNO₃ 及柠檬酸体系溶液钝化后的试样表面的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为

133.8 Ω 和 261.4 Ω ,远大于空白试样的电荷转移电阻。与此同时,HNO₃ 体系与柠檬酸体系相比,柠檬酸体系显示出了更高的电荷转移电阻,表明了经柠檬酸体系钝化所获得的钝化膜耐蚀性强于 HNO₃ 体系。

此外,除了 EIS 拟合获得阻抗值之外,同时也获得了在 EIS 下的恒相位元件 CPE 数据

$$CPE = \varepsilon \varepsilon_0 S / d \tag{6}$$

式中: ε 为钝化膜的介电常数; ε_0 为真空介电常数; S 为工作电极的面积; d 为钝化膜的厚度。由式(6)可知,CPE 值越小则钝化膜越厚,相应的经钝化后的不锈钢耐蚀性就越强。从表 3 中 EIS 拟合后所得数据可知 $CPE_{\text{空白试样}} > CPE_{\text{HNO}_3 \text{ 体系}} > CPE_{\text{柠檬酸体系}}$,因此柠檬酸体系中钝化膜的耐蚀性要强于 HNO₃ 体系中钝化膜及空白试样。

3 结论

1)S-130 不锈钢在 HNO₃ 溶液中钝化膜的生长处于长期的生成与溶解的亚平衡状态,而柠檬酸体系溶液中钝化膜的生长显得更为平稳,从而获得的钝化膜也更为致密。

2)通过电化学工作站所获得的开路电位曲线、EIS 曲线及 Tafel 曲线的数据可知,柠檬酸体系钝化液更适合于 S-130 不锈钢材料的钝化,与传统的 HNO₃ 钝化溶液相比显示出了更好的优越性。

参考文献:

[1] 周金保. 不锈钢的钝性和表面钝化膜工艺[J]. 仪表材料, 1990,21(6):371-379.
[2] 汪轩义, 吴荫顺, 张琳, 等. 不锈钢钝化膜研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(3):13-14,33.
[3] 唐亚陆, 汪文兵. 不锈钢柠檬酸钝化工艺研究[J]. 表面技术,2008,37(5):68-70.
[4] 宋凉, 刘兴斌, 叶晖. TaW10 表面镀覆工艺[J]. 火箭推进,2009,35(1):54-58.
SONG L, LIU X B, YE H. TaW10 surface plating process [J]. Journal of Rocket Propulsion,2009,35(1):54-58.
[5] 任东. 奥氏体和马氏体不锈钢的钝化[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(1):56-57.
[6] 杨明悦, 李雨, 刘定富. 不锈钢槽体表面钝化工艺的优化[J]. 电镀与涂饰,2015,34(12):676-680.

- [7] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [8] 胡艳玲, 胡融刚, 邵敏华, 等. 不锈钢钝化膜形成和破坏过程的原位 ECSTM 研究[J]. 金属学报, 2001, 37(9): 965-970.
- [9] 张胜寒, 檀玉, 梁可心. 电化学阻抗谱法对 304 不锈钢孔蚀生长和再钝化阶段的原位研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 130-134.
- [10] 夏浩, 周栋, 丁毅, 等. 304 不锈钢环保型酸洗钝化工艺及其性能研究[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 47-49.
- [11] 马李洋, 丁毅, 马立群, 等. 316L 不锈钢柠檬酸钝化工艺及其耐点蚀性能研究[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 39-41.
- [12] 任东. 不锈钢钝化的新工艺[J]. 上海电镀, 1996(2): 31-32.

(编辑: 马 杰)

