

# 304 和 2304 不锈钢在 $\text{Cl}^-$ 介质中的耐蚀行为

王常青<sup>1</sup>, 丁毅<sup>1</sup>, 马立群<sup>1</sup>, 晋东辉<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009;

2. 中国一拖集团有限公司 第二装配厂, 河南 洛阳 471004)

**摘要:**应用动电位法、三氯化铁浸泡试验方法比较了未钝化和硝酸钝化处理的 304 和 2304 不锈钢在  $\text{Cl}^-$  介质中的耐点蚀性能, 运用金相显微镜、SEM 观察了不锈钢的组织 and 钝化膜的形貌, 对 304 和 2304 不锈钢在  $\text{Cl}^-$  介质中不同的耐点蚀行为进行了分析。结果表明 2304 不锈钢在  $\text{Cl}^-$  介质中的耐点蚀性能明显优于 304 不锈钢, 特别是钝化处理的 2304 不锈钢点蚀击穿电位可达到 1139 mV。

**关键词:**钝化膜;  $\text{Cl}^-$  介质; 耐蚀行为

中图分类号: TG178 文献标识码: A 文章编号: 1001-4837(2007)05-0001-04

## Corrosion Resisting Action of 304 and 2304 Stainless Steel in Chloride Medium

WANG Chang-qing<sup>1</sup>, DING Yi<sup>1</sup>, MA Li-qun<sup>1</sup>, JIN Dong-hui<sup>2</sup>

(1. Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. China Yituo Group Co., Ltd., Luoyang 471004, China)

**Abstract:** In this paper, potentiodynamic and chemical method were used to compare the pitting resistance of 304 and 2304 stainless steel in chloride medium with nitric passivating treatment and not. Their metallurgical structure and the surface morphology of passivating film have been observed by metallomicroscope and SEM. The pitting resisting action in chloride medium of 304 and 2304 stainless steel were analyzed. The results show that the corrosion resistance of 2304 stainless steel is obviously better than 304 stainless steel, especially its pitting potential can reach 1139 mV after passivating treatment.

**Key words:** passivating film; chloride medium; corrosion resistance

### 1 前言

奥氏体不锈钢自 1913 年在德国问世后, 其成分在 18-8 的基础上得到了重要的发展, 由于其全面、良好的综合性能, 在各行业得到了广泛的应用, 304 不锈钢就是其中的常用钢种之一。近年开发的低锰低镍双相不锈钢通过节省镍元素以取代用途很广的奥氏体不锈钢, 同时由于传统的奥氏体不锈钢不断

遭到应力腐蚀、点蚀和缝隙腐蚀等各种局部腐蚀破坏的挑战, 双相不锈钢的应用受到人们的重视。2304 双相不锈钢通过正确控制化学成分和热处理工艺, 可使之兼有铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的优点, 其价格已与 304 相当, 广泛适用于石油化工设备、海水与废水处理设备、输油输气管线、造纸机械等工业领域, 具有实际推广价值。

不锈钢的耐蚀性能取决于其元素组成、组织形态、各种离子的化学状态、钝化膜表面结构等因素,

它们对不锈钢耐蚀性能的影响一直是研究的课题。不锈钢研究的一个重要方面是对其化学和电化学性能的研究,本文试图通过试验评定 304 和 2304 不锈钢及其钝化膜在  $\text{Cl}^-$  介质中的电化学行为,通过一定的测试手段对它们的耐蚀行为进行表征,并对它们的耐点蚀性能进行了对比分析。

304 和 2304 不锈钢的化学成分见表 1。

表 1 304 和 2304 不锈钢的化学成分 (Wt%)

元素 钢种	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
304	$\leq$ 0.07	$\leq$ 1.00	$\leq$ 2.00	$\leq$ 0.035	$\leq$ 0.03	8~ 10	17~ 19	—	—
2304	$\leq$ 0.02	$\leq$ 1.00	$\leq$ 2.00	$\leq$ 0.035	$\leq$ 0.03	4.8	23	0.3	0.1

## 2 试验

### 2.1 试验材料

试验材料选用轧制 304 和 2304 不锈钢板,厚度为 3 mm。板材经线切割制成  $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的方形试片和面积为  $1 \text{ cm}^2$  (直径 11.3 mm) 的圆形试片,圆形试片用环氧树脂封装。

### 2.2 试验方法

分别采用电化学动电位法和  $\text{FeCl}_3$  浸泡试验评价 304 和 2304 不锈钢在  $\text{Cl}^-$  介质中的耐蚀性能。

动电位试验方法参照 GB 4334.9—1984,采用三电极两回路体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,研究电极为环氧树脂封装的圆形试片。研究电极工作面先用 400#,再用 600# 水砂纸打磨平整,用水和无水乙醇清洗吹干。未钝化处理的试片是将之打磨清洗后在室温下置于洁净的空气中放置 24 h;硝酸钝化选择含 50% 硝酸的钝化液进行常温化学钝化,钝化时间为 30 min,钝化成膜的试片用 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中中和,清洗吹干待用。将试片置于  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3.5%  $\text{NaCl}$  溶液约 30 min 后,从自腐蚀电位开始扫描,扫描速率为  $20 \text{ mV/min}$ ,当电流密度达到  $400 \mu\text{A/cm}^2$  时停止试验。

$\text{FeCl}_3$  浸泡试验参照 GB 4334.7—1984,试片采用前述的方形试片,工艺流程为:打磨→水洗→超声波除油→水洗→酸洗→水洗→钝化→水洗→烘干,腐蚀介质为 6%  $\text{FeCl}_3$  溶液(氯化铁溶于 0.05 M 的  $\text{HCl}$  溶液中),浸泡时间为 24 h。

### 2.3 测试方法

运用金相显微镜、SEM 对不锈钢的组织以及钝化膜的表面形貌进行观察。

## 3 结果及讨论

### 3.1 动电位法阳极极化曲线

如图 1 所示,图中曲线 1,2 和 3,4 分别为 304 和 2304 不锈钢在 3.5%  $\text{NaCl}$  溶液中的动电位阳极极化曲线,曲线 1,3 和 2,4 分别是不钝化和采用 50% 硝酸钝化处理试片的极化曲线。取阳极极化曲线上对应于电流密度为  $100 \mu\text{A/cm}^2$  的最正的电位为点蚀击穿电位,试验数据见表 2。结果表明,两种材料的点蚀击穿电位相差很大,钝化处理前后 2304 不锈钢点蚀击穿电位分别高于相应处理的 304 不锈钢 598 和 739 mV,说明 2304 不锈钢的耐点蚀性能明显优于 304 不锈钢。2304 不锈钢优异的耐点蚀性能缘于 Cr、Mo、N 三种元素的存在。Cr 是不锈钢的主要合金元素,对耐蚀性起着决定作用,双向不锈钢中由于异常高的 Cr(17%~30%, Wt) 含量,使之形成奥氏体-铁素体双相组织,从而具有一系列独特的性能,如具有较高的屈服强度及良好的韧性,优良的耐应力腐蚀、晶间腐蚀、点腐蚀和缝隙腐蚀性能,防止焊接热裂纹的产生等。N 的存在不仅是促进奥氏体形成的元素,可平衡  $\alpha$  和  $\gamma$  相的比例,同时也可提高钢的耐点蚀和缝隙腐蚀的性能;同时 N 还可部分替代 Ni,比例是 0.025:1,双相不锈钢就是以 Mn 和 N 替代 Ni 达到降低成本、提高性能的目的。Mo 能使点蚀电位向正方向移动,且使钝化电流密度变小,提高了不锈钢的钝化作用和耐蚀性,尤其是提高不锈钢的耐点蚀性能<sup>[1]</sup>。

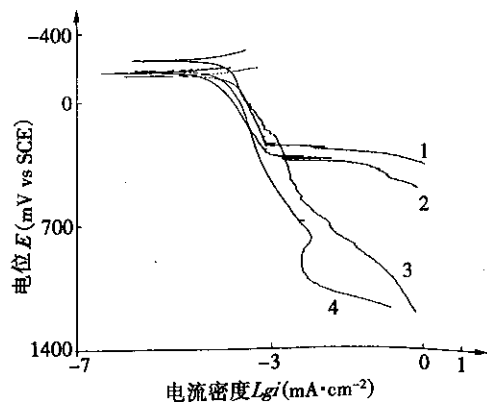


图 1 304 和 2304 不锈钢阳极极化曲线

表 2 304 和 2304 不锈钢动电位法和  $\text{FeCl}_3$  浸泡试验数据

钢种	处理方式	点蚀击穿电位 (mV)	腐蚀速率 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )
304 2304	未处理	287 885	12.759 0.294
304 2304	硝酸钝化	400 1139	11.356 0.187

试验结果还表明,硝酸钝化后两种材料在 3.5%NaCl 介质中的耐点蚀性能比未钝化时有较为显著的改善,研究<sup>[2,3]</sup>表明,采取合适的钝化工艺,可显著提高不锈钢的耐点蚀性能。图 1 中阳极极化曲线 4 在外加电位达到 794 mV 左右时出现了拐点,此时腐蚀电流不像曲线 3 那样随着电位增高而增大,而是随着电位的升高逐渐减小到  $0.0067 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,并在此腐蚀电流密度下稳定了一段时间,这是由于钝化处理后 Cr 以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrOOH}$  或  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  等多种形态存在于钝化膜中,氢氧的存在,使金属元素有可能以结合水的形式存在钝化膜的表层<sup>[4]</sup>,提高了膜的再钝化能力,在此期间钝化膜的修复和破坏呈现一个接近平衡的状态,在 794 mV 电位时钝化膜的修复还占有一定的优势,金属离子从内部迁移到钝化膜表面与周围的结合水形成金属氢氧化物的新膜,导致腐蚀电流减小逐渐达到钝化膜修复-破坏的平衡状态,并维持了一段时间,从而抑制并在一定程度上减小了腐蚀的发展,这是导致 2304 不锈钢钝化后点蚀击穿电位升高的原因。304 和 2304 不锈钢采用 50%硝酸钝化后的点蚀击穿电位较未处理分别提高了 113 mV 和 254 mV,钝化处理后 2304 不锈钢点蚀击穿电位提升的幅度高于 304 不锈钢。

### 3.2 $\text{FeCl}_3$ 浸泡试验

$\text{FeCl}_3$  是一种较强的氧化剂,其氧化作用取决于  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的氧化还原电位,其值接近于 1 V,比不锈钢在海水及其它化学介质中的开路腐蚀电位

高,加之这一溶液含有大量  $\text{Cl}^-$ ,且 pH 值低、酸性强,具有强烈的引发点蚀的倾向,故普遍采用  $\text{FeCl}_3$  溶液作为点蚀的加速试验溶液。

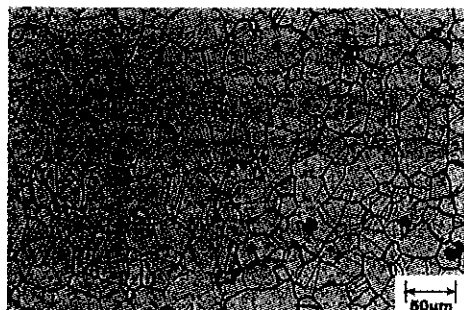
在耐点蚀性能的评定中,失重法应用最广,即用金属腐蚀速率的重量指标来表示金属遭受腐蚀的程度。分别采用 304 和 2304 不锈钢未钝化和 50%硝酸钝化的试片(各采用 3 片平行试片)进行  $\text{FeCl}_3$  腐蚀试验,结果表明(见表 2)未钝化处理时 2304 不锈钢在  $\text{FeCl}_3$  介质中的腐蚀失重速率不到 304 不锈钢的 1/40,钝化处理后 2304 不锈钢的腐蚀失重速率为 304 不锈钢的 1/60。硝酸钝化处理后两种材料的耐点蚀性能都得到了不同程度的提高,304 不锈钢钝化处理后其腐蚀速率是未钝化处理时的 0.89,2304 不锈钢是其未钝化处理时的 0.63,说明同样的钝化处理后 2304 不锈钢的耐点蚀能力的提升幅度要高于 304 不锈钢,即钝化处理后 2304 不锈钢形成的钝化膜的耐点蚀性能要优于 304 不锈钢,所以钝化前后它们腐蚀速率比值由 1/40 降为 1/60。

### 3.3 电化学试验和 $\text{FeCl}_3$ 浸泡试验结果的对比

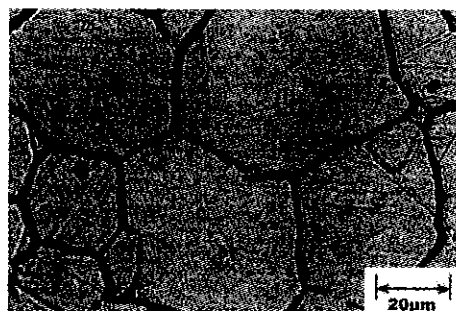
从电化学试验和  $\text{FeCl}_3$  浸泡试验的测量结果可知它们有很好的一致性。点蚀击穿电位高的 2304 不锈钢  $\text{FeCl}_3$  浸泡试验的腐蚀速率远比点蚀击穿电位低的 304 不锈钢的低;硝酸钝化处理后,304 和 2304 不锈钢点蚀击穿电位的提高而相应的  $\text{FeCl}_3$  腐蚀速率也有所下降,说明点蚀击穿电位和腐蚀失重速率指标都能作为评价材料耐点蚀性能的指标,但为防止试验过程中因腐蚀产物、试验参数选择等原因的影响,常将这两种方法同时采用,互相验证。

### 3.4 金相显微分析

经过  $\text{FeCl}_3$  浸泡试验的 304 和 2304 不锈钢试片经过打磨抛光后,在金相显微镜上观察其微观组织,如图 2 所示,其中(a)、(b)和(c)、(d)分别为 304 和 2304 不锈钢放大 100 倍和 400 倍的金相照片。



(a)



(b)

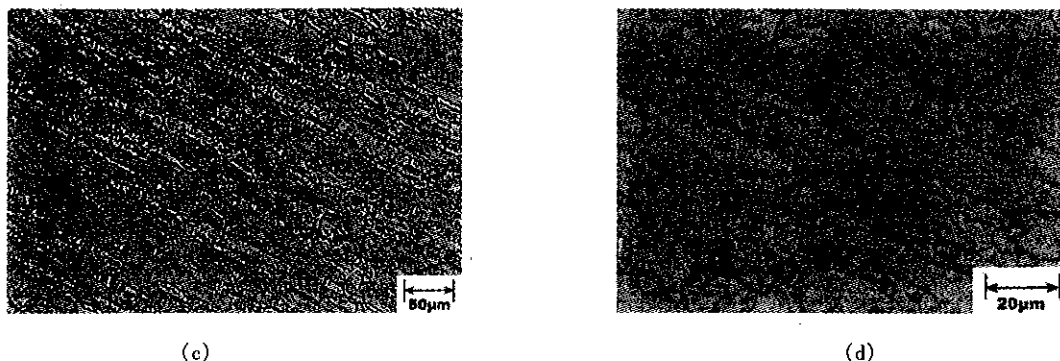


图 2 304 和 2304 不锈钢金相

在 304 不锈钢的金相图中可看到 304 不锈钢呈现均匀的奥氏体组织,有较多肉眼不可辨别的黑色微观点状蚀坑(孔径  $< 100 \mu\text{m}$ )的存在,且在晶界和晶粒中都有点蚀发生;2304 不锈钢组织形态为长条状沿板材轧制方向,在经过侵蚀着色的灰黑色铁素体的基体上分布着长条状奥氏体,2304 不锈钢微观蚀坑数量明显要少,金相照片结果显示点蚀坑多发生于铁素体以及铁素体和奥氏体晶界处,较少发生于奥氏体组织,文献[1]报导是由于 N 在奥氏体相中富集的缘故,而 N 对耐点蚀的效果又相当于 16 倍

的 Cr 的作用。

### 3.5 SEM 分析

为比较钝化前后不锈钢表面钝化膜的形貌,2304 不锈钢试片经 400#,再用 600# 水砂纸打磨后的 SEM 形貌照片如图 3 所示,可明显看出未钝化的试片表面有许多小鳞片状凸起,从而导致表面形貌的不完整,而硝酸钝化的试片表面显得较为平整,有效消除了材料表面微观凸起部分,降低了表面粗糙度和表面物理缺陷可能造成的活性点,一定程度上避免了在腐蚀介质中形成的局部腐蚀。

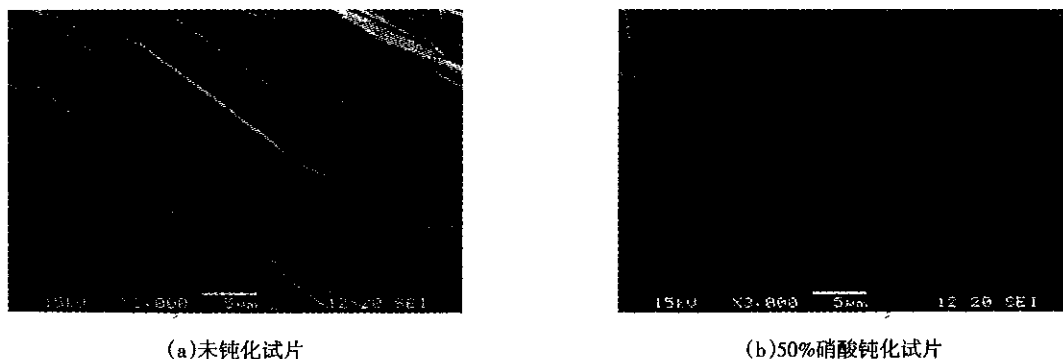


图 3 2304 不锈钢自钝化和硝酸钝化 SEM 照片

## 4 结论

(1)从 3.5% NaCl 溶液中的点蚀击穿电位和  $\text{FeCl}_3$  浸泡试验结果来看,双相 2304 不锈钢在  $\text{Cl}^-$  介质中的耐点蚀性能明显优于单相奥氏体 304 不锈钢。

(2)适当的钝化工艺可不同程度地提高不锈钢在  $\text{Cl}^-$  介质中的耐点蚀性能,动电位法试验和  $\text{FeCl}_3$  浸泡试验结果都表明:钝化后 2304 不锈钢耐点蚀性能提高的幅度要高于 304 不锈钢。使用 50% 硝酸钝

化处理,其点蚀击穿电位可上升至 1139 mV。

### 参考文献:

- [1] 王正樵,吴幼林,等. 不锈钢[M]. 北京:化学工业出版社,1991,228-231,256.
- [2] 丁宝峰,等. 316L 不锈钢无铬钝化工艺研究[J]. 腐蚀与防护,2001,22(12):520-521.
- [3] 卢锦堂,宋进兵,等. 无铬钝化的研究进展[J]. 材料保护,1999,32(3):24-26.
- [4] Pou T E, etc. J Electrochem. Soc. 1984, 131:1243.

收稿日期:2007-03-22