不锈钢柠檬酸钝化工艺研究

唐亚陆[1],汪文兵[2]
(1.淮阴工学院,江苏 淮安 223001;2.广达上海制造城,上海 201613)

[摘 要] 研究了不锈钢柠檬酸钝化的工艺,用柠檬酸对不锈钢进行钝化处理,通过电化学技术、浸泡试验对改性后的试样进行耐蚀性测试,并运用XPS技术对表面改性后的不锈钢表面进行了微区成分分析。结果表明:钝化后,不锈钢试样表面由金属氧化物、金属氢氧化物以及少量的金属单质和结晶水组成钝化膜,其耐蚀性大大提高,点蚀电位达到1 100mV左右,在6% $FeCl_3$ 溶液中浸泡的腐蚀速率显著低于未钝化试样的腐蚀速率。综合考虑,不锈钢柠檬酸钝化的最佳工艺为:柠檬酸质量分数4%,温度65℃,钝化时间15min,浓硝酸后处理11min。

[关键词] 不锈钢;柠檬酸;钝化;点腐蚀;电化学交流阻抗;XPS
[中图分类号]TG174.451 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2008)05-0068-03

Study on the Citric Acid Passivation for Stainless Steel

TANG Ya-lu[1], *WANG Wen-bing*[2]
(1. Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223001, China;
2. Guangda Shanghai Manufacturing City, Shanghai 201613, China)

[**Abstract**] The citric acid passivation process for stainless steel was studied. The anti-corrosion performance of passive film was studied by chemical immersion method and electrochemical method, the surface state of passive film was studied by XPS technology. The results show that passive film is formed with metallic oxides, metallic hydroxides, a spot of metals and crystal water. After passivation, the sample's pitting potential reaches 1100mV, the corrosion rate in $FeCl_3$ solution is smaller obviously than untreated sample. The optimum parameters of passivation in citric acid solution are 4% citric acid, 65℃, 15min, and the time of post-treatment in 50% HNO_3 is 11minutes.

[**Key words**] Stainless steel; Citric Acid; Passivation; Pitting corrosion; EIS; XPS

0 引 言

不锈钢是一种具有广泛用途的耐腐蚀材料,但是,当不锈钢所在的体系中存在侵蚀性阴离子(如 Cl^-)时,不锈钢会发生点腐蚀,并由此引发非常严重的其他腐蚀形式,因此有必要对其表面进行适当处理,提高其耐蚀性。研究显示[1-3]不锈钢表面经过钝化处理后其耐腐蚀性得到较大幅度提高。

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,因此可以考虑采用柠檬酸溶液体系对不锈钢进行钝化处理[4-5]。另外,传统的硝酸和铬酸钝化,其酸液对人体有害且污染环境,而柠檬酸是有机物,既安全又容易使用,对环境没有污染,符合可持续发展的要求,因此有着广阔的应用前景[6]。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本试验采用国内常见的奥氏体不锈钢作为试验材料,它的化学成分(质量分数)为:0.091% C、8.866% Ni、18.018% Cr、0.836% Ti、71.001% Fe,Mn、Si、P、S微量。将其制备成规格为40mm×10mm的电化学试样。其它所用化学试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

柠檬酸化学钝化工艺流程为:电化学试样制作→机械磨光→除油→电化学抛光→柠檬酸钝化。本试验通过动电位扫描法测定钝化后不锈钢试样的阳极极化曲线,得到试样的点蚀电位 E_b(E_{b100}),并以此为依据筛选钝化工艺条件。通过浸泡试验对钝化后的试样进行耐蚀性测试,并运用XPS技术对不锈钢钝化膜进行表面分析。

2 试验结果与分析

2.1 不锈钢柠檬酸钝化工艺

不经过柠檬酸化学钝化而直接进行硝酸后处理的试样点蚀电位较低,但柠檬酸化学钝化后不锈钢试样点蚀电位的重现性不是很好,因此有必要对化学钝化后的试样进行简单的后处理,后处理不是主要因素,而柠檬酸化学钝化则是工艺中的关键。本试验中硝酸后处理时间均为10min。

2.1.1 柠檬酸质量分数对钝化效果的影响

分别将不锈钢试样在2%、4%、6%、8%、10%、12%(均为质量分数)的柠檬酸溶液中钝化30min,钝化温度恒定在65℃,

[收稿日期]2008-06-24
[作者简介]唐亚陆(1972-),男,湖南永州人,讲师,硕士,从事材料物理与化学研究。

试样钝化后在 50%（体积分数）硝酸溶液中进行后处理。不锈钢试样的点蚀电位与柠檬酸质量分数之间的关系曲线见图 1。

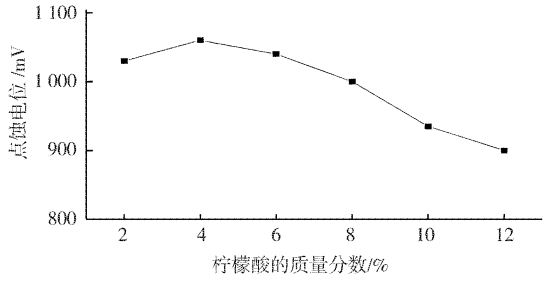


图 1　点蚀电位与柠檬酸质量分数的关系曲线

Figure 1 Curve of pitting potential vs citric acid concentration

从图 1 可以看出，不锈钢试样的点蚀电位随着柠檬酸质量分数的变化先上升后下降，当柠檬酸质量分数超过 10% 时，点蚀电位下降较多。较好的质量分数范围在 2% ~6% 之间，本试验中选择柠檬酸质量分数为 4% 的溶液进行后续研究。

2.1.2　钝化温度对钝化效果的影响

将不锈钢试样于 4%（质量分数）的柠檬酸溶液中钝化 30min，温度分别固定在 35、45、55、65、75℃。试样钝化后在 50%（体积分数）硝酸溶液中进行后处理。不锈钢试样的点蚀电位与钝化温度之间的关系曲线见图 2。

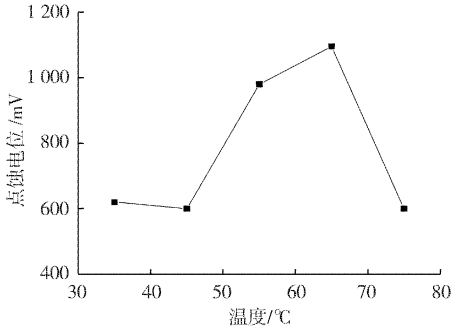


图 2　点蚀电位与钝化温度的关系曲线

Figure 2 Curve of pitting potential vs passivation temperature

从图 2 可以看出，温度对钝化效果的影响非常大，不锈钢试样只能在较小的温度范围内形成较好的钝化膜。较优的钝化温度为 65℃左右。

2.1.3　钝化时间对钝化效果的影响

温度恒定 65℃，将不锈钢试样于 4%（质量分数）的柠檬酸溶液中分别钝化 10、15、20、25、30、35min。试样钝化后在 50%（体积分数）硝酸溶液中进行后处理。不锈钢试样的点蚀电位与钝化时间之间的关系曲线见图 3。从图 3 可以看出，不锈钢试样在柠檬酸溶液中的钝化时间不能过长，时间控制在 10 ~ 20min 时钝化效果较好，超过 20min 后钝化效果会逐渐下降，最佳钝化时间为 15min 左右。

2.1.4　不锈钢试样钝化前后点蚀电位的对比

图 4 是不锈钢的原始试样、抛光试样以及较优工艺条件下处理后试样的点蚀电位对比图。通过图 4 可以看出：未经过处理的不锈钢原始试样点蚀电位很低；抛光后的试样点蚀电位略有升高，但升高幅度不大，不能满足耐蚀要求；而钝化后的不锈钢试样点蚀电位大幅度提高，达到 1 095mV，耐点蚀性能很强，能大大扩大奥氏体不锈钢的使用范围。

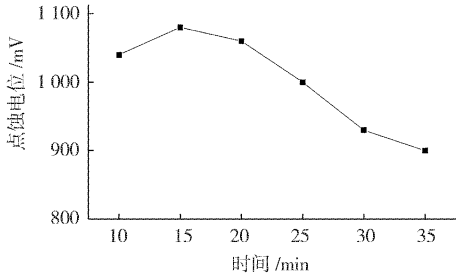


图 3　点蚀电位与钝化时间的关系曲线

Figure 3 Curve of pitting potential vs passivation time

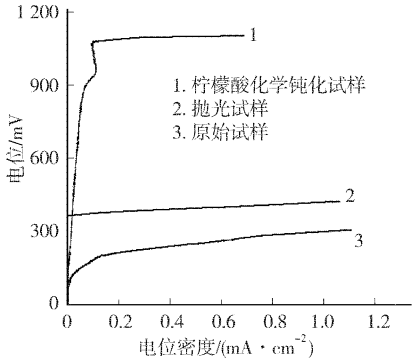


图 4　不锈钢试样钝化前后点蚀电位的对比

Figure 4 Comparison of pitting potential of stainless steel between before and after passivation

2.2　浸泡试验

将称重后的不锈钢试样置于常温下 6%（质量分数）的 $FeCl_3$ 溶液中浸泡，120h 后取出，用刷子刷去试样表面残留的腐蚀产物，清洗烘干，晾置 1d 后，用分析天平称量失重后的试样质量。

表 1　浸泡试验结果

Table 1 The results of immersion test

试样种类	腐蚀速率/($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	现　象
未处理试样	5.12	试样在浸泡后 2h 内就出现非常明显的腐蚀孔，随着浸泡时间的延长，试样表面的腐蚀孔越来越多，孔径也越来越大，到最后会形成穿孔，导致不锈钢试样的腐蚀状况非常严重。
柠檬酸化学钝化试样	2.13	试样表面在 30h 内看不到任何明显的变化，随着浸泡时间的延长，表面会逐渐出现腐蚀孔。

$FeCl_3$ 溶液属于强氧化型腐蚀体系。总体来说，上述试样在 $FeCl_3$ 溶液中的腐蚀速率都很大，但经过处理的试样明显要比未经过处理的试样腐蚀速率低。试样经过处理后能延长出现腐蚀孔的时间，而一旦出现腐蚀孔后，其腐蚀形态就与未处理的试样相同了。因此，试样经过处理后形成的表面钝化膜有明显的抵御侵蚀性离子破坏的能力。

2.3　不锈钢柠檬酸化学钝化试样的 XPS 分析

本试验表面分析所用仪器是 Phi5500 型 X 射线光电子能谱仪，激发源为 Al 靶，功率 200W，所得数据通过 C1s(284.8eV) 结合能校正。表 2 是不锈钢试样钝化后表面和基体主要金属元素

的原子数分数分布检测结果。

表 2 柠檬酸化学钝化后试样主要金属元素的原子数分数

Table 2 The composition of stainless steel after citric acid passivation

元素	基体中原子数分数/%	表面的原子数分数/%
Fe	72.37	44.90
Ni	8.47	0
Cr	19.16	55.10

图 5、图 6、图 7 分别是对柠檬酸化学钝化后的不锈钢试样采集的 Fe2p、Cr2p、O1s 高分辨能谱图。曲线 5 为原始曲线，曲线 1、曲线 2、曲线 3 是通过计算机软件分解出的曲线，曲线 4 为曲线 1、曲线 2、曲线 3 的拟合线。图 5 中，曲线 1、曲线 2、曲线 3 的峰值所对应的结合能值分别为 706.91、709.87、712.59eV。图 6 中，曲线 1、曲线 2、曲线 3 的峰值所对应的结合能分别为 574.11、576.49、578.65eV。图 7 中，曲线 1、曲线 2、曲线 3 的峰值所对应的结合能分别为 529.87、531.48、533.05eV。

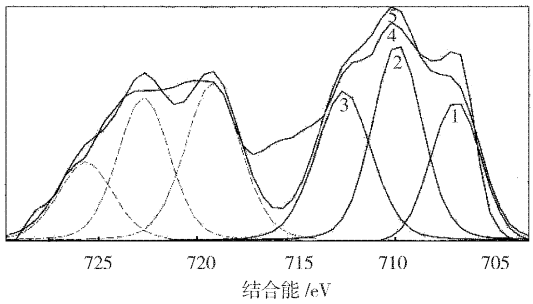


图 5 不锈钢柠檬酸化学钝化试样 Fe2p 的 XPS 谱

Figure 5 Fe2p XPS peak of stainless steel after citric acid chemical passivation

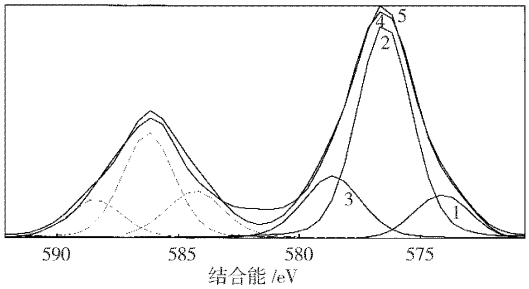


图 6 不锈钢柠檬酸化学钝化试样 Cr2p 的 XPS 谱

Figure 6 Cr2p XPS peak of stainless steel after citric acid chemical passivation

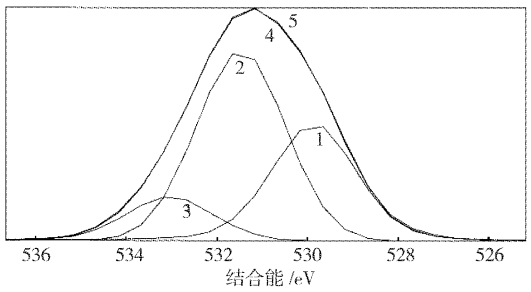


图 7 不锈钢柠檬酸化学钝化试样 O1s 的 XPS 谱

Figure 7 O1s peak XPS of stainless steel after citric acid chemical passivation

对表 2、图 5、图 6 及图 7 进行综合分析，可得出以下结果：不锈钢柠檬酸化学钝化产生的钝化膜主要由金属氧化物组成，含有少量的金属单质；Fe 的氧化物和 Cr 的氧化物在表面钝化膜中占的比例相当；Fe 元素主要以 FeO 或 Fe_3O_4 存在，还有部分以 Fe_2O_3、FeOOH 等形式存在；Cr 元素主要以 Cr_2O_3 存在于表面膜中，还有部分以 CrO_3、CrO_2、CrOOH、$Cr(OH)_3$ 等形式存在。

3 结 论

1）柠檬酸化学钝化工艺主要考虑了柠檬酸质量分数、钝化温度、钝化时间以及后处理时间对钝化效果的影响，结果表明，较优的钝化工艺为：柠檬酸质量分数 4%、温度 65℃、钝化时间 15min，不锈钢试样的点蚀电位能达到 1 095mV。

2）由浸泡试验可以看出，经过钝化后的不锈钢试样耐蚀性明显优于未经处理的试样，进一步验证了通过测量阳极极化曲线所得到的结论。

3）钝化后不锈钢试样的表面膜由金属氧化物、金属氢氧化物以及少量的金属单质和结晶水组成。金属 Cr 元素主要以 Cr_2O_3 的形式存在，同时还存在于 CrO_3、CrO_2、CrOOH、$Cr(OH)_3$ 等结构中；金属 Fe 元素主要以 Fe_3O_4 的形式存在，同时还存在于 FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3、FeOOH 等结构中。

[参 考 文 献]

[1] 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

[2] 陈天玉. 不锈钢表面处理技术[M]. 北京：化学工业出版社，2004. 198-237

[3] Zhang Junxi, Yuan Jun, Qiao Yinan, et al. The corrosion and passivation of SS304 stainless steel under square wave electric field [J]. Materials Chemistry and Physics，2003，79(3)：43-48

[4] 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

[5] 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

[6] 于元春，李宁，胡会利，等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术，2005，34(5)：6-9

(上接第 23 页)

[3] 王小燕，姚素微，张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰，2005，24(10)：42-45

[4] 朱捷，葛奉娟. 超细二氧化硅的制备与改性[J]. 南阳师范学院学报(自然科学版)，2004，3(12)：51-54

[5] 郑丽华，刘钦甫，程宏飞. 白炭黑表面改性研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊，2008，61(1)：12-15

[6] 欧阳兆辉. 纳米二氧化硅的改性及其在丁基橡胶中应用研究[D]. 武汉：武汉科技大学，2005. 16-49

[7] Barthel H. Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica[J]. Hysicochemical and Engineering Aspect，1995，101：217-226

[8] Mathieu Etienne , Alain Walcarius . Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium[J]. Talanta，2003，59：1 173-1 188