

镍对 304 不锈钢在 NaCl 溶液中 缝隙腐蚀行为的影响

梁成浩

(大连理工大学化工学院 大连 116012)

摘 要 采用化学浸泡实验和电化学测试技术,探讨了 Ni 元素对 304 不锈钢在 0.3% NaCl 溶液中缝隙腐蚀行为的影响.结果表明,合金元素 Ni 的加入,可提高 E_R ,抑制不锈钢的活性溶解行为和有效提高抗缝隙腐蚀能力.通过 AES 和 XPS 分析表面膜发现, Ni 元素在不锈钢表层和基体过渡区富集,并以 NiO 的形式参与成膜过程. Cr 和 Ni 的协同效应,改变了不锈钢表面电化学行为,提高了膜的稳定性.

关键词 镍 奥氏体不锈钢 NaCl 溶液 缝隙腐蚀

学科分类号 TG172.2

Ni 是 相形成元素,扩大 相区,形成无限固溶体.通常 304 型奥氏体不锈钢(18Cr-8Ni)中含 Ni 量不低于 8%.Ni 也是一种具有抗腐蚀性能的元素.关于 Ni 对 304 不锈钢在 NaCl 溶液中孔蚀^[1,2]和应力腐蚀破裂^[3,4]的影响研究较多,但低 Ni 含量对缝隙腐蚀的行为的研究报道却很少.本文采用化学浸泡和电化学测试技术,结合表面膜的物理测试,探讨了 7.02% ~ 11.98% Ni 含量在 NaCl 溶液中对 304 型奥氏体不锈钢缝隙腐蚀行为的影响.还采用 AES 和 XPS 方法对不锈钢的表面膜进行分析.

1 实验方法

实验用 7 种不同 Ni 含量的 304 型不锈钢的化学成分见表 1.

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
S-1	0.005	0.58	1.05	0.036	0.005	7.02	18.01	0.01	< 0.01	0.027
S-2	0.004	0.49	0.96	0.034	0.005	7.50	18.01	0.01	< 0.01	0.017
S-3	0.005	0.56	1.04	0.022	0.005	7.76	18.13	0.01	< 0.01	0.018
S-4	0.004	0.59	1.08	0.034	0.005	8.41	18.40	0.01	< 0.01	0.021
S-5	0.005	0.59	1.09	0.029	0.006	8.95	18.46	0.01	< 0.01	0.019
S-6	0.004	0.60	1.10	0.035	0.006	9.98	18.38	0.01	< 0.01	0.025
S-7	0.005	0.59	1.12	0.034	0.005	11.98	18.38	0.01	< 0.01	0.025

缝隙腐蚀浸泡实验采用美国 ASTM G78 标准进行. 实验介质为 0.3% NaCl 溶液, 实验温度分别控制在 25、50 和 80 , 浸泡 30 d, 每天用空气泵充气 12 h. 实验完毕, 用光学显微镜测定了缝隙腐蚀最大浸蚀深度. 并以缝隙腐蚀点数(N)和最大浸蚀深度(D)的乘积评定材料的耐蚀性.

缝隙腐蚀再钝化电位(E_R)的测定按参考文献^[5]的方法进行, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 并通过 AES 和 XPS 分析了不锈钢表面膜的成分和结构.

2 结果与讨论

不同温度的 0.3% NaCl 溶液中 304 不锈钢的缝隙腐蚀浸泡实验结果示于表 2.

Table 2 Results of crevice tests for 304 stainless steels in 0.3% NaCl solution for 30 d						
t/	25		50		80	
Alloy	Number of attacke	Maximun depth/mm	Number of attacke	Maxim un depth/mm	Number of attacke	Maximun depth/mm
S1	21	0.020	15	0.091	12	0.143
S2	20	0.020	15	0.088	11	0.151
S3	19	0.020	15	0.086	11	0.147
S4	17	0.021	13	0.096	10	0.156
S5	17	0.020	13	0.094	10	0.151
S6	16	0.018	12	0.096	9	0.141
S7	14	0.009	12	0.086	9	0.134

由表可知, 缝隙腐蚀点数在 25 时较多, 而 50 和 80 时却呈减少趋势. 随着温度的上升, 缝隙腐蚀最大浸蚀深度加剧. 同一试样在不同温度条件下, 不锈钢缝隙腐蚀点数和最大浸蚀深度成反比关系. 当不锈钢中 Ni 含量增大时不仅使浸蚀点数减少, 而且缝隙腐蚀深度变得轻微, 即 Ni 元素对不锈钢抗缝隙腐蚀起到有益作用. 通常对于缝隙试样浸泡实验以失重或腐蚀速率评定材料的耐蚀性. 但由于腐蚀前后失重变化较小, 难以正确评价缝隙腐蚀程度. 因此, 本实验采用缝隙腐蚀点数(N)和最大浸蚀深度的平均值(D)的乘积评定材料的耐蚀性.

图 1 示出 0.3% NaCl 溶液中不锈钢的 $N \times D$ 值和 Ni 含量的关系曲线. 由图可知, 曲线具有较好的线性函数关系, 随着 Ni 量的增加, $N \times D$ 值呈减小倾向, 且随着温度升高, 使曲线斜率变陡, $N \times D$ 值显著增大, 说明提高温

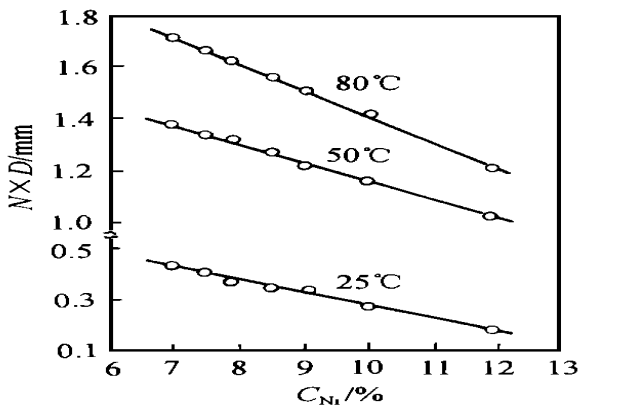


Fig. 1 Effect of nickel content on $N \times D$ value for 304 stainless steel in 0.3% NaCl solution for 30 d

度加剧了缝隙腐蚀. 结合表 2 的实验结果表明, $N \times D$ 值愈小愈耐蚀. 从这个意义上讲, $N \times D$ 值可以反映抗缝隙腐蚀能力的大小.

0.3% NaCl 溶液中 Ni 含量对缝隙腐蚀再钝化电位(E_R)的影响示于图 2. 结果表明, Ni 量的增加, E_R 值呈线性上升趋势, 改善了不锈钢缝隙腐蚀行为. 发现 Ni 含量在 7.50% ~ 8.41% 时, E_R 处于自腐蚀电位区间; 当 Ni 大于 8.41% 时 E_R 值正于自腐蚀电位区间, 而低于 7.50% 时 E_R 变得负于自腐电位区间. 显然, 在低 Ni 含量时缝隙腐蚀敏感性加剧. 同图中也列出了不锈钢的孔蚀电位(E_b). 孔蚀电位的变化规律与 E_R 的趋于一致. 即 Ni 含量增加使孔蚀电位变正. 值得指出的是, 在同条件下 E_R 值比 E_b 更负, 说明在该环境中缝隙腐蚀更易发生.

图 3 示出 $N \times D$ 值与 E_R 相关性. $N \times D$ 值与 E_R 之间具有良好的对应关系, 随着 Ni 量增加, $N \times D$ 值变得愈小、 E_R 值愈正; 体系温度越高, $N \times D$ 值越大、 E_R 值变得越负. 它们之间的关系式为:

$$N \times D(\text{mm}, 25) = 0.25 - 5.0 \times 10^{-4} X (\text{mV})$$

$$N \times D(\text{mm}, 50) = 1.05 - 9.5 \times 10^{-4} X (\text{mV})$$

$$N \times D(\text{mm}, 80) = 1.27 - 5.4 \times 10^{-4} X (\text{mV})$$

式中 X 代表 E_R 值.

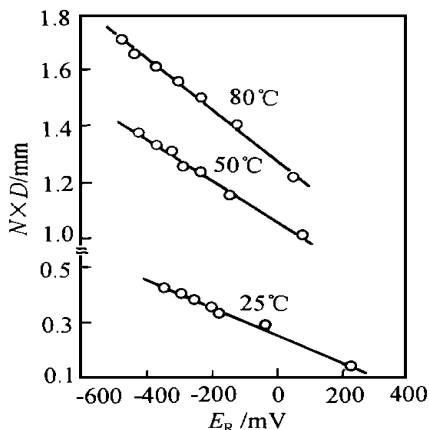


Fig. 3 The relation between $N \times D$ and E_R for 304 stainless steel in 0.3% NaCl solution

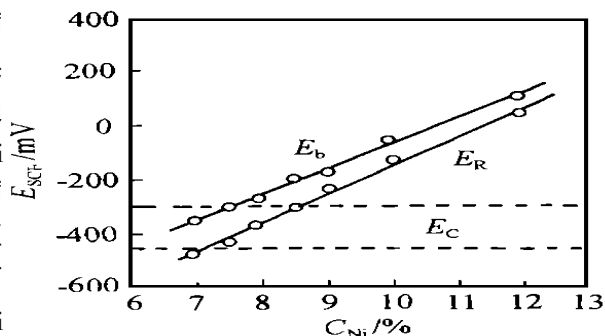


Fig. 2 Effect of nickel content on repassivation potential for crevice corrosion (E_R) for 304 stainless steel in 0.3% NaCl solution

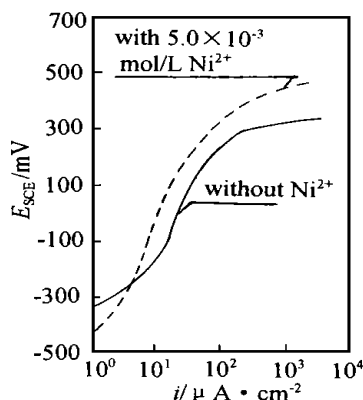


Fig. 4 Effect of Ni^{2+} addition on the anodic polarization of S3 specimen in 0.3% NaCl solution

在 0.3% NaCl 溶液中添加 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L Ni}^{2+}$ 后测定的 S3 试样的阳极极化曲线见图 4. 可见, 溶液中添加 Ni^{2+} 使自腐蚀电位负移, 拓宽了钝化电位区范围, 钝化电流密度下降, 从而使不锈钢易钝化, 阻滞了阳极活性溶解, 显著改善了阳极极化行为.

以上结果表明, Ni 元素提高 304 不锈钢耐缝隙腐蚀性能. Ni 提高 E_R , 减小 $N \times D$ 值, 降低

钝化电流密度,抑制阳极活性溶解,可使不锈钢表面膜易钝化.为了探明表面膜层组织结构对不锈钢阳极行为的影响,用俄歇电子能谱对不锈钢膜的成分进行分析,结果见图5.膜中除Cr、Fe和O元素之外,也观察到Ni元素.三种试样表面膜都是以富Cr为特征的,膜的组成基本相同.由图可知,Ni的良好作用是随Ni含量的提高,不锈钢表面膜中Ni的浓度增加,且不锈钢表层和基体的过渡区Ni的富集达最大值.由此可推测,添加Ni使不锈钢具有优异的抗缝隙腐蚀性能,可能与钝化膜表层Ni富集的程度高,使表面膜更为稳定有关.

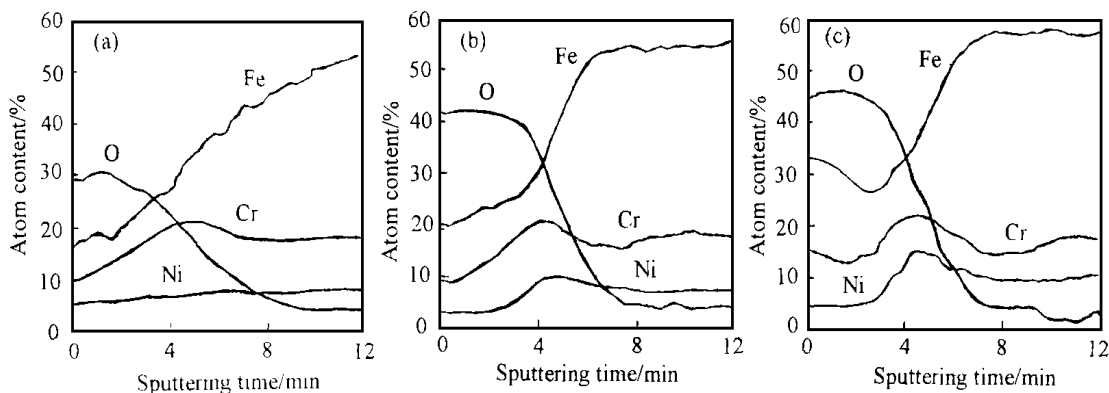


Fig. 5 AES composition depth profile of S1 (a), S5 (b) and S7 (c) specimens

继之,通过对S7试样表面的XPS观察(图6)表明,在表面形成除了Cr的氧化物之外,还有Ni及其氧化物NiO的钝化膜,即NiO参与了成膜过程.因此,可以认为不锈钢表面膜是由Cr和Ni的氧化物所组成.Cr元素改善了表面膜的钝化能力^[6],提高合金的孔蚀电位^[2]和缝隙腐蚀电位^[7],Ni元素则增强这一作用.它们的协同效应,促进了表面膜钝化,进而提高了该膜的电化学稳定性,从而抑制了Cl⁻对表面膜的局部破坏作用,提高了耐缝隙腐蚀能力.Staele等人^[8]采用外加电位下瞬时应变通过的电荷量的研究表明,Ni含量较高的不锈钢反应性能,比含Ni量较低的合金低的多;并发现Ni、Cr元素的添加可使反应性能降低2~10倍,其原因归结为这些元素形成了更稳定的氧化膜.本实验中阳极极化的结果证实了这一观点.

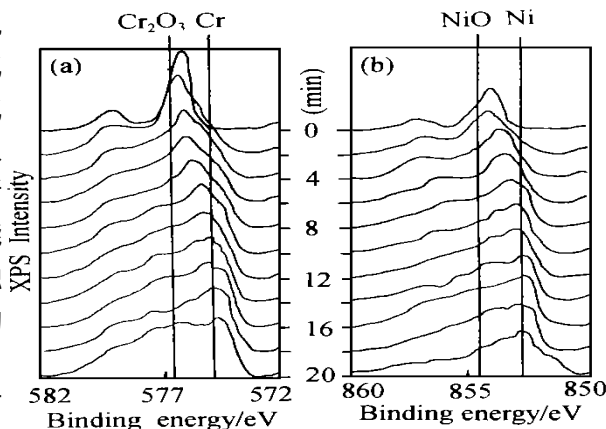


Fig. 6 Surface analysis of S7 specimen for Cr (a), Ni (b) by XPS

3 结 论

1 304 不锈钢在 0.3% NaCl 溶液中,随Ni量增加,提高 E_R 、减小 $N \times D$ 值,降低钝化电流密度,改善缝隙腐蚀性能.

2 $N \times D$ 值与 E_R 之间有着对应关系, 即 $N \times D$ 值愈小, E_R 值变得愈正.

3 Ni 元素的有益作用是在 304 不锈钢表层和基体过渡区富集, 并以 NiO 的形式参与成膜过程, 提高了钝化膜的稳定性.

致谢 本研究的部分工作是在日本金属工业株式会社研究部进行的, 金子智博士提供了试样和对膜的表面分析, 作者表示感谢.

参考文献

- 1 Kolotyrkin J M. Corrosion, 1963, 19: 216
- 2 Streicher M A. Corrosion, 1974, 30: 77
- 3 Edelanu C. J. Iron steel Inst., 1952, 172: 149
- 4 Evans J E, Burr D J. Br. Corrosion. J., 1966, 1: 192
- 5 LIANG Chenghao(梁成浩), Shinohara T, Tsujikawa S. 腐蚀技术, 1988, 37: 679
- 6 梁成浩, 邵华等. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8: 233
- 7 Lizlovs E A. J. Electrochem. Soc., 1970, 106: 759
- 8 Staehle R W et al. "Passivity and its break down on iron and iron base alloys "NACE, 1976: 20

INFLUENCE OF NICKEL ON CREVICE CORROSION BEHAVIOR OF TYPE 304 STAINLESS STEEL IN NaCl SOLUTION

LIANG Chenghao
(Dalian University of Technology)

ABSTRACT The effect of addition of 7.02% ~ 11.98% nickel on crevice corrosion behaviour of Type 304 stainless steel has been investigated with immersion test and electrochemical measurement techniques in 0.3% NaCl solution. The results showed that the addition of nickel increased the repassivation potential for crevice corrosion (E_R), decreased the product of number of sites attacked, N and average value of maximum depth, $D(N \times D)$ and prevented the active dissolution, improving the resistance to crevice corrosion for Type 304 stainless steel. The AES and XPS analysis indicated that nickel was rich in surface film and transition zone, also existed as NiO in film. The joint effect of chromium and nickel improved electrochemical behavior and the stability of film.

KEY WORDS Nickel, austenitic stainless steel, NaCl solution, crevice corrosion