

不锈钢钝化膜在醛化液中自钝能力的研究

胡肆福* 许川壁 陈祖秋

(中国科学院福建物质结构研究所二部 厦门 361012)

摘要 采用电偶极化和恒电位极化等电化学方法,评价 1Cr18Ni9Ti 不锈钢阳极钝化膜和 SUS 36 不锈钢原始钝化膜在 70 ℃ 的维尼纶醛化液 { H_2SO_4 (240 g/L) + Na_2SO_4 (70 g/L) + HCHO (25 g/L) + $[\text{Fe}^{3+}]$ (35.4×10^{-6}) + $[\text{Cl}^-]$ (240 mg/L) } 中的自钝能力,探讨醛化液组分、 Fe^{3+} 、 Cl^- 等因素对不锈钢钝化的影响.发现它们的钝态-活态面积比在临界值内,都有活/钝态的转变.实验结果表明了钝态不锈钢设备在缩醛化的生产工艺操作中,因机械损伤造成钝化膜的局部破损,在一定的条件下,可通过钝态-活态电偶对的极化作用,使局部活化表面膜修补致钝,防止设备的局部腐蚀发生.

关键词 电偶法,不锈钢钝化膜,醛化液,自钝化

当异种金属浸于同种电解质溶液时,每种金属都将建立起自身的腐蚀电位 E_{corr} (自然电位).如果将电极电位不同的两种金属彼此偶合,电位更正的金属将明显成为阴极,电位更负的金属即为阳极,从而形成了电偶电池.当腐蚀电位正的金属与腐蚀电位负的异种金属构成电偶对时,就可能使腐蚀电位负的发生阳极过程,它们偶合后有一个混合电位值,这个电位值随阴阳极金属面积比而异,可能是接近电位正的金属或接近电位负的金属^[1].根据这种电化学的电偶腐蚀原理,采用上述的方法来评价不锈钢钝化膜在强酸介质中的自钝能力.

维尼纶醛化机的受槽、筛网、托棍等设备大多采用 1Cr18Ni9Ti 或 SUS 36 等几种型号的不锈钢材料,在工业生产过程中,当钝态表面被局部破坏时,势必存在着小面积活态和大面积钝态的电偶对.本文针对这种电偶关系,测定其活、钝态偶合的电偶电位,评价它们的自钝能力,并探讨醛化液组分,包括 Fe^{3+} 、 Cl^- 对不锈钢钝化的影响.

1 实验

2 实验溶液

1) 取自维尼纶厂现场生产用的醛化液做电偶极化实验.其成分见表 1.由于生产过程中设备的腐蚀以及配制醛化液所用试剂和水质等原因,该醛化液中含有不同浓度的 Fe^{3+} 和 Cl^- .

2) 按照醛化液基本组分 (H_2SO_4 240 g/L, Na_2SO_4 70 g/L, HCHO 25g/L),用分析纯试剂模拟配制恒电位极化用的实验溶液,同时以分析纯 NaCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 调节溶液中 Fe^{3+} 、

本文 1999-02-15 收到;1999-03-25 收到修改稿

* 通讯联系人

Cl^- 的浓度进行溶液组分, Cl^- 、 Fe^{3+} 影响因素实验.

表1 现场生产醛化液成分

Tab. 1 Composition of vinylon aldehyde solution

H_2SO_4	Na_2SO_4	HCHO	Fe^{3+}	Cl^-
240 g/L	70 g/L	25 g/L	35.4 mg/L	240 mg/L

1.2 试样制备

将 1Cr18Ni9Ti 和 SUS 36 不锈钢分别加工成 0.2、0.4、0.8、1、2、3、4、6、10、20、30 cm^2 等不同面积的圆柱形试样和 2.5、7.5、15、20、22.5、25、50 cm^2 等不同面积的长方形试样, 试样超面积多余部分用环氧树脂封涂, 80 °C 温度固化.

活态试样经 1000[#] (4/0) 金相砂纸打磨至镜面状态, 经酒精擦拭, 蒸馏水冲洗, 滤纸吸干后放入干燥器待用.

1Cr18Ni9Ti 不锈钢钝态试样是抛光洁净后的活态试样, 经 - 550 mV (vs. SCE) 阴极活化后再进行阳极钝化处理, 而 SUS 36 不锈钢的钝态试样即采用厂家处理的原始钝化膜.

1.3 实验方法

使用 HDV-7 恒电位仪, 直流数字电压表显示电极电位, 饱和甘汞电极 (SCE) 用盐桥过渡液作参比.

将上述制备的试样组合成不同面积比的钝/活态电偶对, 1Cr18Ni9Ti 和 SUS 36 不锈钢活态试样在溶液中分别进行 - 550 mV 和 - 350 mV 的阴极活化处理, 活、钝态试样在溶液中相距 1 cm, 参比电极放置于中间, 分别测定活、钝态试样的自腐蚀电位, 之后经偶合 5 min 后再测定偶合电位.

实验均在溶液温度 70 ± 1 °C 的敞开体系下进行.

2 结果与讨论

2.1 不锈钢钝态 - 活态电偶对的偶合极化行为

1Cr18Ni9Ti 不锈钢在维尼纶醛化液中, 其活态试样的腐蚀电位 E_{corr} 为 - 300 mV 左右, 钝态试样的 E_{corr} 为 400 mV 左右, 当钝态 - 活态面积比 50 时, 电偶对的偶合电位为 250 mV 以上, 即两种不锈钢的活态试样均被钝态试样钝化, 测量数据见表 2.

不锈钢的抗腐蚀性能是由于其表面能形成一层具有保护性的钝化膜^[2]. 然而不锈钢设备即使经过钝化处理, 但由于受到机械损伤、应力、化学和电化学等因素的作用, 钝态表面可能遭到局部或全面破坏而活化, 活化表面也可能转变为钝态^[3]. 当钝态不锈钢表面受到局部破坏时, 在醛化液中将发生钝态 - 活态电偶作用. 这时钝态表面受阴极极化, 局部活态表面受阳极极化, 这两个电极过程的行为, 不仅依赖于介质条件, 而且还与电偶对的面积比有关. 当 1Cr18Ni9Ti 和 SUS 36 不锈钢钝态 - 活态面积比分别小于 45 和 50 时, 由于电偶电流的作用,

表面钝化膜遭到破损,不锈钢表面进入活化状态,反之,如 1Cr18Ni9Ti 和 SUS 36 不锈钢的钝态-活态面积比分别 45 和 50 时,由于电偶对的电化学极化,小面积的活态不锈钢均被阳极极化到钝态电位,从而阻止了活态不锈钢腐蚀行为的继续发生(见图 1)。

表 2 1Cr18Ni9Ti 和 SUS 36 不锈钢的电偶电位

Tab. 2 Couple potential of 1Cr18Ni9Ti and SUS 36 stainless steel

电偶电位	试样的钝态/ 活态面积比	5	15	30	40	44	45	46	50	100	150
1Cr18Ni9Ti	E_{act}/mV	-343	-339	-329	-341	-311	-317	-324	-328	-346	-351
	E_{pass}/mV	473	409	427	447	466	451	458	451	414	452
	E_{couple}/mV	-335	-334	-316	-308	-304	352	405	408	410	420
SUS 36	E_{act}/mV	-204	-242	-242	-270	-256	-283	-280	-289	-232	
	E_{pass}/mV	408	377	254	271	310	287	309	286	306	
	E_{couple}/mV	-231	-214	-198	-192	-190	-180	-150	207	296	

2.2 醛化液组分及 Fe^{3+} 、 Cl^- 等因素 对不锈钢钝化的影响

图 2 表明醛化液中 H_2SO_4 组分能使活态不锈钢产生最大致钝电流,而 Na_2SO_4 组分没有活化溶解流峰,即具有最强的致钝能力。 HCHO 的加入能使电极电位和自钝电位正移,并降低自钝电流, H_2SO_4 组分不利于活态不锈钢建立钝态,而 Na_2SO_4 和 HCHO 却能降低阳极活性溶解电流,促进钝态形成。

图 3 示出,不锈钢电极电位随 Cl^- 浓度增加而负移,阳极致钝电流密度随 Cl^- 浓度增加而增大,这说明溶液中 Cl^- 浓度较高,活态不锈钢越难进入钝态,阴极反应是活态不锈钢腐蚀过程的阻滞步骤,在 Cl^- 浓度较低的场合下,阴极过程的反应速度随着 Cl^- 浓度的增加而减少,对腐蚀有一定抑制作用,当醛化液中含有更高的 Cl^- 浓度时,阴极过程的反应速度反随 Cl^- 浓度的升高而增大,即不锈钢的腐蚀速度将随 Cl^- 浓度增加而加大^[4]。

图 4 示出,醛化液中 Fe^{3+} 浓度增加时,不锈钢电极电位正移,阴极极化电流密度增大,而阳极极化的临界电流密度降低,在钝化电位区出现明显的负电流(还原电流),这表明不同浓度

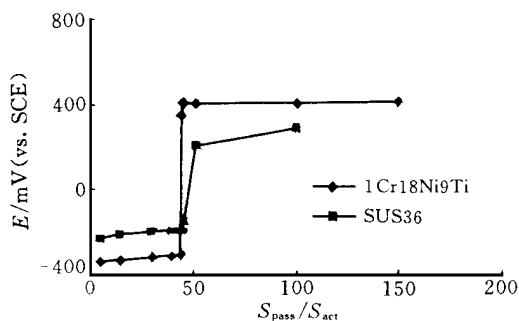


图 1 1Cr18Ni9Ti 和 SUS36 不锈钢的钝态-活态面积比与电偶电位的关系

Fig. 1 Relationship between the area ratio of passive-active state and the couple potential of 1Cr18Ni9Ti and SUS36 stainless steel

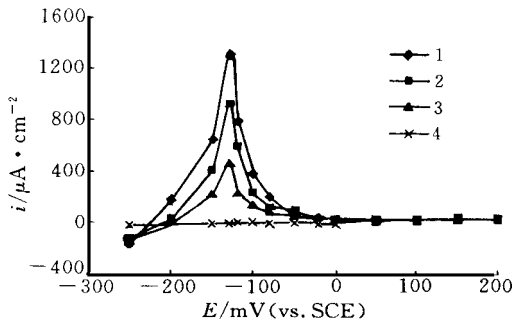


图2 SUS 36 不锈钢在醛化液不同组分中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of SUS 36 stainless steel in vinylon aldehyde solution with different component

- 1) H_2SO_4 240 g/L
- 2) H_2SO_4 240 g/L + Na_2SO_4 70 g/L
- 3) H_2SO_4 240 g/L + Na_2SO_4 70 g/L + HCHO 25 g/L
- 4) Na_2SO_4 70 g/L

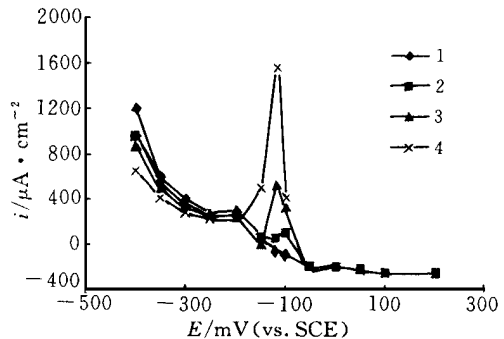


图3 SUS 36 不锈钢在不同 Cl^- 浓度醛化液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of SUS 36 stainless steel in vinylon aldehyde solution (H_2SO_4 240 g/L + Na_2SO_4 70 g/L + HCHO 25 g/L) Cl^- / mg · L⁻¹ with different concentrations of Cl^-

- 1) 60, 2) 240, 3) 720, 4) 1 200

Fe^{3+} 对

活态不锈钢的钝化行为,将起很大的作用。 Fe^{3+} 的存在促进不锈钢钝态的形成及其稳定性,它同醛化液中的溶解氧具有相同的作用和规律^[4]。

3 结 论

1) 在含有 $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}} 35.4 \text{ mg/L}$ 、 $\text{C}_{\text{Cl}^-} 240 \text{ mg/L}$ 、温度为 70 的维尼纶醛化液的强酸介质中,1Cr18Ni9Ti 和 SUS 36 不锈钢钝态-活态面积比都有一个临界值。由于电偶电池的作用,当钝态-活态面积比小于这临界值时,大面积的钝态表面被活化腐蚀,大于这临界值时,不锈钢局部活态表面将自动进入钝化状态,从而有效地提高不锈钢的抗蚀性能。

2) 在维尼纶醛化液中, H_2SO_4 组分不利于活态不锈钢建立钝态,而 Na_2SO_4 和 HCHO 具有降低阳极活性溶解电流,促进钝态的形成。 Cl^- 的存在不仅不利于不锈钢表面钝态的形成,还将引起钝态的破坏, Fe^{3+} 与溶解 O_2 的作用一样,即具有促进、维护钝态的作用。

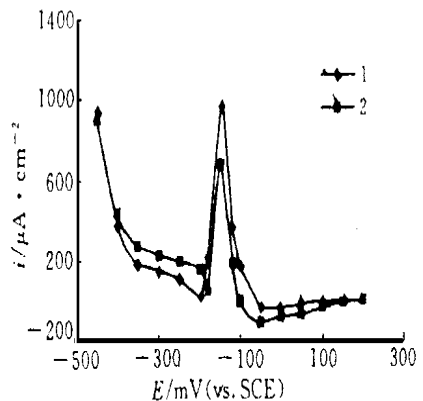


图4 SUS 36 不锈钢在不同 Fe^{3+} 浓度醛化液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of SUS 36 stainless steel in vinylon aldehyde solution (H_2SO_4 240 g/L + Na_2SO_4 70 g/L + HCHO 25 g/L) + Fe^{3+} / mg L⁻¹ with different concentrations of Fe^{3+}

- 1) 120, 2) 600

A Study Self-Passivation of Passive Film of Stainless Steel in Vinylon Aldehyde Solution

Hu Sifu* Xu Chuanbi Cheng Zhuqiu

(Corrosion Dept. of Fujian Institute on the Structure of Matter,
Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361012)

Abstract Properties of self-passivation for the anodic passive film of 1Cr18Ni9Ti and the firsthand passive film of SUS 36 stainless steel in vinylon aldehyde solution (H_2SO_4 (240 g/L) + Na_2SO_4 (70 g/L) + HCHO (25 g/L) + $[\text{Fe}^{3+}]$ (35.4 mg/L) + $[\text{Cl}^-]$ (240 mg/L) at 70 were studied by galvanostatic and potentiostatic polarization measurements. The effects of components of vinylon aldehyde solution, i.e. Fe^{3+} and Cl^- , on the passivation behaviours of stainless steel have also been investigated. The experimental results showed there is a conversion zone of the active/passive state if the area ratio of active/passive state on these stainless steel attained to a critical value, while the locally damaged passive film by machinery process could be repassivated by polarization of active-passive couple in a certain medium and so that corrosion may be prevented.

Key words Galvanic method, Passive film of stainless steel, Vinylon aldehyde solution, Self-passivation

References

- 1 吴剑. 不锈钢的腐蚀破坏与防蚀技术. 腐蚀与防护, 1998 (19) 1:41
- 2 Hashimoto K, Asamik et al. Corrsion Science, 1997, 19(3):3
- 3 小若正伦. 袁宝林译. 金属的腐蚀破坏与防蚀技术. 北京: 化学工业出版社, 1998. 8
- 4 许川壁等. SUS36 不锈钢在醛化液中的腐蚀行为的研究. 福建化工, 1983, 4:1