

学校编码: 10384

分类号____密级____

学号: 19120051301906

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

不锈钢二次钝化膜特性及耐腐蚀机理研究

Study on the Characteristics and Corrosion Resistance of
the Secondary Passive Film on Stainless Steel

王 景 润

指导教师姓名: 林 昌 健 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 6 月

**Study on the Characteristics and Corrosion Resistance of the
Secondary Passive Film on Stainless Steel**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science

By

Jing-Run Wang

Directed by **Prof. Chang-Jian Lin**

Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical
Engineering , Xiamen University

June, 2008

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人：

2008年6月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 (), 在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ()

作者签名:

日期: 2008 年 6 月 日

导师签名:

日期: 2008 年 6 月 日

目 录

中文摘要	1
英文摘要	3
第一章 绪 论	5
1.1 不锈钢的腐蚀防护	5
1.2 不锈钢的表面处理技术	6
1.2.1 金属表面处理技术	6
1.2.2 不锈钢表面钝化技术	8
1.3 不锈钢钝化膜的研究概况	11
1.3.1 钝化膜的研究方法	11
1.3.2 钝化膜性质的影响因素	12
1.3.3 金属钝化机理	13
1.3.4 钝化膜的生长规律和模型	13
1.3.5 过钝化和二次钝化的研究现状	14
1.4 本文的研究目的和意义	15
参考文献	16
第二章 不锈钢二次钝化的动力学研究	25
2.1 引言	25
2.2 实验方法	25
2.3 钝化电位对不锈钢腐蚀电化学行为的影响	26
2.4 二次钝化对不锈钢的影响	27
2.4.1 耐蚀性能	27
2.4.2 二次钝化膜的腐蚀动力学特征	29
2.4.2.1 电化学阻抗谱	29
2.4.2.2 电容曲线	31

2.5 本章小结.....	32
参考文献.....	34
第三章 二次钝化不锈钢在侵蚀性介质中的腐蚀行为.....	36
3.1 引言.....	36
3.2 小波分析基础.....	36
3.3 实验方法.....	38
3.4 电化学阻抗谱.....	38
3.5 电化学噪音谱.....	41
3.5.1 时域分析.....	41
3.5.2 快速傅立叶变换.....	42
3.5.3 小波变换.....	43
3.6 电化学噪音和阻抗谱的比较.....	45
3.7 本章小结.....	46
参考文献.....	47
第四章 二次钝化不锈钢半导体特性与耐蚀性能关联研究.....	50
4.1 引言.....	50
4.2 实验方法.....	50
4.3 不锈钢钝化膜层的半导体响应.....	51
4.3.1 Mott-Schottky图.....	51
4.3.2 光电流谱图.....	52
4.4 本章小结.....	55
参考文献.....	56
第五章 二次钝化膜的成分和结构信息.....	58
5.1 引言.....	58
5.2 实验方法.....	58
5.2.1 XRD的基本原理.....	58
5.2.2 AES的基本原理.....	58

5.2.3 XPS的基本原理	59
5.2.4 椭圆偏振光谱基本原理	59
5.3 实验方法	60
5.4 结果与讨论	61
5.4.1 X射线衍射晶型结构分析	61
5.4.2 钝化膜成分分析	62
5.4.2.1 俄歇电子能谱	62
5.4.2.2 X射线光电子能谱	63
5.4.3 二次钝化对膜层厚度的影响	66
5.4.3.1 紫外可见光谱	66
5.4.3.2 椭圆偏振光谱测量膜层厚度	67
5.4.5 二次钝化膜初步模型	68
5.5 本章小结	69
参考文献	70
第六章 工作总结和研究展望	72
6.1 论文工作总结	72
6.2 研究展望	73
作者攻读硕士学位期间发表论文	74
致 谢	75

Contents

Abstract in Chinese	1
Abstract in English	3
Chapter 1 Introduction	5
1.1 Corrosion Protection of Stainless Steel	5
1.2 Surface Treatment of Stainless Steel	6
1.2.1 Surface Treatment of Metal	6
1.2.2 Passivation Technology of Stainless Steel	8
1.3 Study on Passive Film of Stainless Steel	11
1.3.1 Research Methods of Passive Film	12
1.3.2 Impact Fact on Property of Passive film	13
1.3.3 Mechanism of Passivity	13
1.3.4 Growth Rule and Model of Passive Film	13
1.3.5 Recent Advance of Transpassivation and Secondary Passivation	14
1.4 Objective and Contents of This Dissertation	15
References	16
Chapter 2 Dynamics of Secondary Passivation	25
2.1 Introduction	25
2.2 Experiment Methods	25
2.3 Impact of Passive Potential on Corrosion Behaviors of Stainless Steel	26
2.4 Impact of Secondary Passivation on Stainless Steel	27
2.4.1 Corrosion Resistance	27
2.4.2 Corrosion Dynamics of Secondary Passive Film	29
2.4.2.1 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)	29
2.4.2.2 Capacitance Curve	31
2.5 Summary	32

References.....	34
-----------------	----

Chapter 3 Corrosion Behaviors of Secondary Passive Stainless Steel in

Aggressive Solution	36
3.1 Introduction.....	36
3.2 Wavelet Analysis Theory.....	36
3.3 Experiment Methods.....	38
3.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	38
3.5 Electrochemical Noise (EN).....	41
3.5.1 Analysis in Time Domain	41
3.5.2 Fast Fourier Transformation	42
3.5.3 Wavelet Analysis	43
3.6 Difference and Connection of EIS and EN Results.....	45
3.7 Summary.....	46
References.....	47

Chapter 4 Impact of Semiconductor Properties on Corrosion Resistance of

Secondary Passive Stainless Steel.....	50
4.1 Introduction.....	50
4.2 Experiment Methods.....	50
4.3 Semiconductor Properties of Secondary Passive Stainless Steel.....	51
4.3.1 Mott-Schottky Curve.....	51
4.3.2 Photocurrent Curve	52
4.4 Summary.....	55
References.....	56

Chapter 5 Component and Structure of Secondary Passive Film (SPF).....

5.1 Introduction.....	58
5.2 Experiment Methods.....	58
5.2.1 Principle of X-ray diffraction (XRD).....	58

5.2.2 Principle of Auger Electronic Spectroscopy (AES).....	58
5.2.3 Principle of X-ray Photoelectronic Spectroscopy (XPS)	59
5.2.4 Principle of Spectroscopy of Ellipsometer (SE).....	59
5.3 Experiment Methods.....	60
5.4 Results and Discussion	61
5.4.1 XRD Result and Metallography	61
5.4.2 Component Analysis	62
5.4.2.1 AES Results.....	62
5.4.2.2 XPS Results.....	63
5.4.3 Impact of Secondary Passivation on Thickness of Passive film	66
5.4.3.1 UV-Vis Spectroscopy Results.....	66
5.4.3.2 Spectroscopy of Ellipsometry (SE) Results	67
5.4.5 A Preliminary Model of Secondary Passive Film.....	68
5.5 Summary.....	69
References.....	70
Chapter 6 Conclusions and Future Work	72
6.1 Conclusions.....	72
6.2 Future Work.....	73
Selected Publications and Conference Presentations	74
Acknowledgements.....	75

摘 要

不锈钢是一种综合性能优异的结构材料，在国民经济中占有重要地位。在许多强腐蚀性工业环境和海洋环境中，不锈钢的腐蚀问题仍然十分严重。随着国民经济的发展，人们对不锈钢的耐蚀性能提出了更高的要求。研究表明，不锈钢二次钝化膜特性明显，全面和局部耐蚀性能显著提高。研究不锈钢二次钝化膜的耐蚀机理，具有重要的学术价值和经济效益。本文利用电化学、光电流和现代表面技术对不锈钢的钝化膜进行比较系统的分析，研究不锈钢二次钝化膜的化学成分、结构特征，探讨不锈钢二次钝化膜的耐腐蚀机理。

1. 利用电化学阻抗技术和电容曲线技术分析二次钝化过程的动力学参数，以及二次钝化对不锈钢的腐蚀电化学行为的作用，主要结果有：

(1) 二次钝化明显提高了不锈钢的腐蚀电位，还显著提高了不锈钢在特定溶液中的点腐蚀临界电位，降低腐蚀电流。

(2) 在阳极过钝化区，不锈钢表面除了发生阳极溶解反应外，还同时发生金属水化物的沉积和钝化膜修复等反应。钝化膜在溶解和修复的过程中生长、结构调整及致密化，这是不锈钢二次钝化膜耐腐蚀能力强于一次钝化膜的原因之一。

(3) 二次钝化膜在过钝化区中的电容响应具有一定的频率依赖性，采用 1000 Hz 的扰动信号可强化二次钝化对不锈钢的作用。

2. 利用电化学阻抗谱和电化学噪音谱，研究了不锈钢在侵蚀性介质中的腐蚀行为，推导出二次钝化膜生长和溶解的动力学特征。

(1) 在侵蚀性介质中，不锈钢表面二次钝化膜表现为致密、稳定的容抗特性，耐腐蚀性能优良；而同样环境条件下，空气成膜的 18-8 不锈钢表面主要发生钝化膜局部破坏和修复的竞争过程。

(2) 电流噪音对应于钝化膜中缺陷消失、夹杂物溶解、活性点消长及界面局部微环境的涨落等暂态过程。二次钝化膜噪音电阻显著提高，噪音电流直流趋势大幅度降低，这是由于二次钝化过程极大地改变了不锈钢表面微观缺陷状态，改善了表面均一性，从而大幅度提高了钝化膜抵抗局部腐蚀和全面腐蚀的能力。

(3) 电化学噪音和电化学阻抗谱的研究结果能够相互吻合、互为补充。通过

小波函数重构的噪音信号和能量分布图的分析,可揭示钝化膜中的腐蚀活性点数量和腐蚀溶解趋势。

3. 利用 Mott-Schottky 电容测试法和光电化学方法测量二次钝化膜的电子结构和离子迁移特征。结果表明,不锈钢二次钝化膜载流子密度有所下降,电荷传递和物质传输的降低,强化了钝化膜的耐腐蚀特性。二次钝化膜具有明显的光电流响应,表现出两个特征禁带宽度 2.1 eV 和 3.0 eV。空气成膜基本没有光电流响应,从而证明,不锈钢二次钝化膜比空气成膜明显增厚和致密化。

4. 应用非原位表面分析手段,包括 X 射线衍射法(XRD)、俄歇电子能谱(AES)、X 射线光电子能谱(XPS)和椭圆偏振光谱(SE),研究了钝化膜表面浅层的晶型和结构变化、二次钝化膜的成分深度分布信息,探讨了膜层化学成分和耐蚀性能的相互关系。

(1) 二次钝化的不锈钢马氏体相减少,膜层结构的均一化是二次钝化膜耐全面腐蚀和局部腐蚀的能力得到提高的原因之一。

(2) 不锈钢二次钝化膜主要由 Fe、Cr 的氧化物构成,氧原子百分比的提高意味着氧化物含量的提高和表面高价氧化物的存在; Cr/Fe 比提高说明钝化膜中主要成分是铬氧化物。羟基阴离子可以有效阻隔卤素离子的侵蚀,减少局部腐蚀的危险。

(3) 不锈钢二次钝化膜的厚度比空气成膜提高了 4-5 倍,二次钝化可显著提高钝化膜的膜层厚度。

(4) 根据本工作研究结果,提出了不锈钢二次钝化膜组分特征的初步模型。

关键词: 不锈钢; 二次钝化膜; 高耐蚀性; 耐腐蚀机理

Abstract

Stainless Steel is a popular material with good comprehensive properties and widely used in industries and daily life. However, stainless steel remains corrosion problems in various environments. It demands high corrosion resistance in manufacture, transportation and marine environments. It has been indicated that the secondary passive film (SPF) of stainless steel possesses high corrosion resistance. In this work, we focus our study on the characteristic of the chemical composition, structure and electrochemical properties, by using physicochemical methods, and to make further insight into the corrosion resistance for the SPF of stainless steel.

(1) The electrochemical behaviors in the process of secondary passivation (SP) of stainless steel in acid solution were studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and capacitance curve. The following conclusions can be drawn out: (a) The SP process is able to enhance the corrosion resistance of stainless steel. (b) In SP process, the passive film grows and becomes more compact due to the complex anodic dissolution, precipitation and repassivation. (c) The capacitance response of passive film dependent on electrochemical frequency in SP process, and it is found 1000 Hz of ac frequency exhibits a enhanced impact on SP of stainless steel.

(2) The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise (EN) were used to study the corrosion behaviors and dynamic process of SPF on stainless steel: (a) In aggressive solution, the SPF on stainless steel behaves dense and steady capacitance characteristic, while competition of corrosion and restoring happens in the air-formed film (AFF) of stainless steel. (b) Current transients are corresponded to the dissolution of defects and inclusions and also to the growth and ceasing of micro pits on passive film in some given environments. It is indicated the current transients of SPF decrease and corrosion resistance increases because SPF is distinctly more uniform and compact. (c) The measurements of EIS and EN can

match quite well. The numbers of active pits and corrosion trend of passive film can be followed by reconstructed noise signal and energy distribution plots from the wavelet analysis.

(3) The electronic structure and ion transportation of secondary passive film were investigated by the measurements of Mott-Schottky curves and photocurrent spectroscopy. It is indicated that charge carrier density of the SPF is relatively lower, as a result, the charge transfer and mass transportation through the passive film decrease, The SPF exhibits a remarkable photocurrent response with two bandgaps, 2.1 eV and 3.0 eV, while nearly no photocurrent response for the AFF can be tested, because the thickness and density of SPF is much higher than that of AFF.

(4) Based on the measurements of some ex-situ methods, including XRD, AES, XPS and Ellipsometry of Spectroscopy (SE), we obtained following results: (a) the martensite phase on surface of stainless steel can be eliminated by secondary passivation, and the homogeneous structure is responsible for high corrosion resistance. (b) The major compositions of the SPF are oxides of iron and chromium, higher oxygen content implies higher oxidation, and the content of oxides of Cr in SPF is higher than Fe oxides. The hydroxide in outer part of SPF plays as a barrier to prevent stainless steel from the attack of halogen ions and reduce localized corrosion risk. (c) The thickness of SPF is 4-5 times higher than that of AFF. (d) A preliminary model of SPF was proposed on all these studies.

Keywords: Stainless steel; Secondary passive film; High corrosion resistance; Corrosion resistance mechanism

第一章 绪论

1.1 不锈钢的腐蚀防护

金属腐蚀遍及国民经济建设各个领域,给人类的生产、生活和社会带来了巨大的危害。据统计,世界各国每年因腐蚀造成的经济损失可占当年国民经济总产值的 2~4%。腐蚀不但损耗大量的金属,而且还造成资源和能源的极大浪费。此外,腐蚀还可能导致一系列灾难性事故,造成环境污染,威胁人类生命安全。因此,金属腐蚀与防护的研究具有重大的实际意义。

在金属腐蚀中,局部腐蚀约占 80%,是腐蚀的主要形式,其危害性比全面腐蚀大得多。在腐蚀与防护的研究中,金属局部腐蚀机理及其控制方法,是人们十分关注的重要课题。发展新的耐蚀性优良的合金就是控制金属腐蚀的一种重要措施,其中不锈钢的开发与应用是一个最成功的金属防护的成果。

不锈钢是一种耐蚀合金,一般指含铬量在 12~30%的铁基合金。不锈钢防锈抗磨、外观精美且可以进行废钢回用,以其优良的性能广泛应用于国防、航空、化工、石化、冶金、海洋、机械、交通、建筑、轻工、食品、医疗及日常生活等各个领域,在国民经济中占有重要地位^[1-3]。随着经济的发展和人民生活水平的不断提高,其用量将会大幅增长。

然而,不锈钢的“不锈”只是“相对不锈”。在各种苛刻条件下,不锈钢高耐蚀性受到了极大的威胁。按当前不完全的统计,我国每年有 25%的不锈钢设备产品受腐蚀破坏。这不但极大地浪费了资源和能源,还可能导致停工停产、产品质量下降及人身伤害等一系列灾难性事故,造成不可估量的损失。

同时,由于近年来国际金属矿石价格持续大幅度上涨,而国内的市场需求日益增长。在可持续发展的大环境下,如何提高不锈钢的使用寿命、提高资源的利用率,减少环境污染,已成为影响国家发展决策的重要课题。不锈钢表面电化学处理技术具有处理效果显著、对环境友好等优点^[4],被列为国家科技重点推广项目之一。研究不锈钢钝化本质及其耐蚀机理、发展先进的表面技术,具有重要的学术价值和经济意义。

1.2 不锈钢表面处理技术

1.2.1 金属表面处理技术

表面工程技术是指为满足特定的工程需求,使材料或零部件表面具有特殊的成分、结构和性能的物理、化学方法与工艺^[2]。如抗腐蚀、抗磨损和润滑性能,以及电磁、光学、光电子学、热学、电子、超导和美学等与表层相关的功能特性。表面工程技术可以分为表面改性、表面加工、三维成型、合成新材料等几大类。其实施的对象由“结构材料”扩展到“功能材料”,涵盖了材料学、材料加工工程、物理、化学、冶金、机械、电子与生物领域的有关技术和科学。表面技术不但使低廉的金属材料在性能和效益上升,在防腐方面显示出重大的经济意义,而且作为研制新型涂层和薄膜材料的手段,日益受到世界各国的广泛重视。

表面改性技术是指赋予材料(或零部件、元器件)表面以特定的物理、化学性能的表面工程技术。如图 1.1 所示,表面改性技术可以分为表面组织转化技术、表面涂镀技术、表面合金化(包括掺杂技术)三大类:

(1) 表面组织转化技术包括激光等高能束表面淬火和退火技术,感应加热淬火技术和喷丸、滚压等表面加工硬化技术。

(2) 表面涂覆技术包括气相沉积技术、化学溶液沉积技术(如电镀、化学镀、电刷镀)、化学转化膜技术(如磷化、阳极氧化、金属表面彩色化、溶胶凝胶法等)、各种现代涂装、热喷涂和喷焊技术等。

(3) 表面合金化和掺杂技术包括热扩渗技术、离子注入技术、激光表面合金化技术等。

其中较为传统的不锈钢表面处理技术主要有:抛光、电镀、化学镀和热渗镀等^[5]。为消除经过机械加工或点焊、电焊、亚弧焊处理和热处理的不锈钢表面的粗糙状态,要对零件进行抛光处理,以获取高度光滑和光泽的外观,满足不锈钢制品表面精饰的目的。由于不锈钢质软不耐磨,表面强度低,摩擦系数大、作为传动轴、啮合件或动配合件时经常发生咬合或粘滞现象。为了弥补这些缺陷,常在其表面进行电镀处理来提高表面硬度和自润滑性能。化学镀是一种沉积金属的、可控制的、自催化的化学反应过程,对形状复杂的不锈钢镀件,电镀铬由于存在边缘效应且覆盖能力差而得不到合格镀层,化学镀却能在形状复杂的零件表

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库