

2020-12-28

Pitting Behaviors of Passivated and Trans-Passivated 304 Stainless Steel

Jing SHEN

Zi-ming WANG

Da-jiang ZHENG

Guang-ling SONG

1. Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; guangling.song@hotmail.com

Recommended Citation

Jing SHEN, Zi-ming WANG, Da-jiang ZHENG, Guang-ling SONG. Pitting Behaviors of Passivated and Trans-Passivated 304 Stainless Steel[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(6): 808-814.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190418

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss6/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190418

Article ID:1006-3471(2020)06-0808-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(6): 808-814

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钝化与过钝化状态下 304 不锈钢的点蚀行为研究

沈 荃¹, 王子明¹, 郑大江¹, 宋光铃^{1,2,3*}

(1. 厦门大学材料学院, 海洋材料腐蚀与防护中心, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学固体表面物理化学
国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. The University of Queensland, Australia Brisbane St. Lucia Qld 4072)

摘要: 为了进一步了解不锈钢钝化膜与过钝化膜的性质, 本文对比研究了在不同电位下极化处理后 304 不锈钢样品的点蚀及表面膜性质, 发现空白对照组样品的点蚀电位和 1.1 V 过钝化处理后样品的点蚀电位相近, 而 0.5 V 钝化处理后样品的点蚀电位较高. 扫描 Kelvin 探针 (SKP) 实验结果也验证了这一现象. 扫描电子显微镜 (SEM) 结果显示, 空白对照组样品表面只呈现一般样品抛光后形貌; 0.5 V 钝化处理后的样品表面被颗粒状钝化膜所覆盖, 该膜层决定了样品具有较好的耐腐蚀性; 而 1.1 V 过钝化处理后的样品表面出现裂缝, 导致不锈钢基体继续发生严重的局部腐蚀, 可能成为过钝化膜保护性变差的主要原因.

关键词: 钝化; 过钝化; 点蚀; 不锈钢

中图分类号: O646

文献标识码: A

在日常生产生活中, 不锈钢是一种被普遍使用的材料, 其性能与表面性质的研究对我们的生产生活有很重要的意义. 不锈钢表面具有较强的自我保护能力, 甚至会自发产生钝化膜, 不锈钢的钝化现象自从在十八世纪三十年代被发现, 至今已经被研究了很多年, 学者们在研究中提出了各种不同的钝化理论, 例如氧化膜理论、吸附理论等^[1-4].

随着研究的深入, 人们对不锈钢膜层的认识也在不断完善. 到目前为止, 学者普遍认为不锈钢的膜层是比较复杂的, 是由多层物质构成, 内层主要是由三价铬的氧化物构成, 外层主要是由铁铬的氧化物以及氢氧化物构成, 在不同的环境下呈现 N 型半导体特征或者是 P 型半导体特征^[5-7]; 在不同电位下不锈钢表面可生成结构、成分不同的钝化膜、过钝化膜乃至二次过钝化膜^[8-11], 如宋光铃教授就曾经提出钝化-过钝化膜的半导体模型, 研究了过钝化-二次过钝化膜层的点蚀和抗还原溶解行为^[11].

目前, 有关不锈钢表面膜的点蚀表征主要是以破裂电位为主, 与膜破裂相关的其它参数变化

的描述并不多, 对膜层在整个腐蚀过程中的变化认识还不够, 更有待人们从新的角度拓展研究. 基于此点, 本文采用新型测试装置对钝化膜和过钝化膜进行更进一步的测量和研究, 为将来不锈钢膜层的深入研究打下一定基础.

本文通过实验初步研究了 304 不锈钢在原始态 (即空白对照组)、0.5 V 钝化后以及 1.1 V 过钝化后这三种状态下的点蚀行为, 并通过 SKP 实验研究了以上三种样品在腐蚀前、腐蚀中、腐蚀后三种状态下的活性变化, 还进行了 SEM 形貌观测, 从而进一步深化对钝化膜和过钝化膜的认识.

1 实验

1.1 试剂与仪器

304 不锈钢 (主要化学成分主要为 wt.%: C 0.018, Si 0.445%, Mn 1.04%, Cr 18.36%, Ni 8.04%, Mo 0.07%, Cu 0.28%, V 0.096%, Co 0.21%, Ni 0.041%, 其余为 Fe, 由青拓集团有限公司提供). 氯化钠 (分析纯, 由西陇科学股份有限公司提供), 浓硫酸 (分析纯, 由西陇科学股份有限公司提供).

电化学工作站 Iviumstat.h (由荷兰 IVIUM 科

技有限公司提供),扫描电化学工作站 SCV470(由法国 Bio-Logic 公司提供),扫描电子显微镜 SU-70(由日本株式会社日立高新技术那珂事务提供)。

1.2 样品制备

1) 304 不锈钢样品制备

将 304 不锈钢切成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的小块,并用 400#、800#、1200# 砂纸逐级打磨,然后依次用无水乙醇和去离子水清洗,冷风吹干,放至干燥皿存用。

2) 钝化和过钝化样品的制备

将打磨后的 304 不锈钢样品浸没于 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中,分别在 0.5 V 和 1.1 V 恒电位下极化 1 小时,然后依次用酒精和去离子水洗净吹干待用。

1.3 电化学测试

在电化学实验中,采用标准三电极体系,参比电极为饱和银氯化银电极,对电极为铂电极,工作电极为待测样品。极化曲线测试中,实验中所用溶液均为 $3.5\text{ wt}\%$ 氯化钠溶液,其扫描范围为 -0.2 V 至 1.0 V ,扫描速度都为 $0.333\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

在点蚀电化学实验和 SKP 实验中的极化曲线测试中,为了增加实验结果的精确度,控制缝隙腐蚀,减少外界干扰,本实验采用了特殊的针筒装置。结构如图 1 所示,主体主要由针筒、参比电极、对电极、气氛池以及样品台构成。(考虑到篇幅原因,本文不做详细描述,相关原理和实验验证已另成文投刊发表)。在相关实验中,针尖不与样品表面接触,而是通过针尖内的液滴与样品面相互接触,使实验反应面积控制在液滴内。由于液滴内中心区域的氧含量较低,而针尖壁下缝隙中的氧含量

较高,点蚀优先产生于与液滴内部中心相接触的样品表面,而不在针尖壁下、液滴边缘较宽的缝隙中。为了抑制样品与装置之间液滴的蒸发,装置设有一个气氛池,气氛池内含有一定量实验溶液(液体水位一般低于样品台,防止对实验的干扰),帮助保持气氛池内的气氛。

1.4 SKP 实验

在 SKP 测试前,首先将处理后的样品水平放置,设置探针高度,使样品与探针高度差为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 左右。测试时,采取面扫描模式,扫描面积为 $1000\text{ }\mu\text{m} \times 1000\text{ }\mu\text{m}$,步长为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。为减少样品形貌对 SKP 结果的影响,先进行 CHM 形貌扫描,之后再在此基础上进行 SKP 扫描,得到结果。

SKP 实验一共分为三组。在第一组中,对空白无处理、 0.5 V 钝化以及 1.1 V 过钝化处理的三组 304 不锈钢样品进行了 SKP 实验;在第二组中,对空白无处理、 0.5 V 钝化以及 1.1 V 过钝化处理后的三组样品先进行了极化曲线实验,使电流密度达到 $100\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后立即停止,再进行 SKP 实验;在第三组中,对空白无处理、 0.5 V 钝化以及 1.1 V 过钝化后的三组样品先进行了极化实验,使电流密度达到 $800\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后立即停止,再进行 SKP 实验。

1.5 SEM 实验

在扫描电子显微镜上进行不同样品的 SEM 实验时,所采用的加速电压为 10 kV 。

在本文中若无特殊说明,所有电化学测量结果的电位均相对于饱和银氯化银电极,所有 SKP 测量结果的电位均相对于钨探针。在进行点蚀实验、钝化处理、过钝化处理以及包括 SKP 实验中的极化曲线测试时,实验温度约为室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 膜层耐蚀性能的电化学测试结果

图 2 为点蚀实验的极化曲线,三种不同处理后样品的点蚀实验结果如图 2 所示。由图 2 可得, 0.5 V 钝化处理后的 304 不锈钢样品耐蚀性能最好,平均点蚀电位为 0.602 V ,空白对照组的 304 不锈钢样品与 1.1 V 过钝化处理后的 304 不锈钢样品耐蚀性相近,平均点蚀电位分别为 0.449 V 以及 0.463 V ,由此可得经 0.5 V 钝化处理后的样品其耐蚀性明显增强,经 1.1 V 过钝化处理后的样品耐蚀性则与空白对照组相当。另一方面,由图可得,此时三组样品腐蚀电位相近,这可能是由于在此时

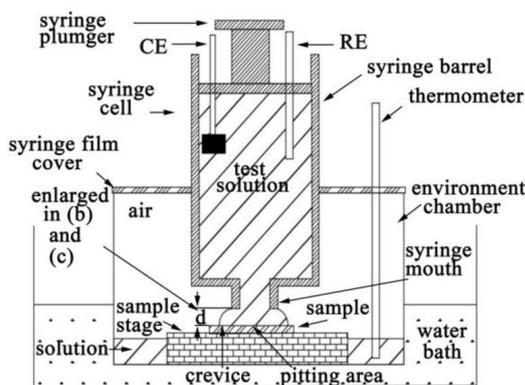


图 1 针筒装置结构图

Fig. 1 The schematic diagram of syringe device

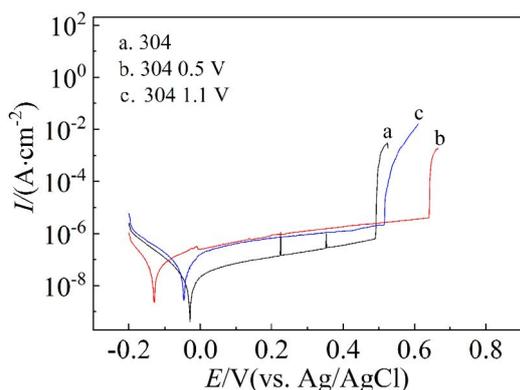


图2 空白对照组、0.5 V 钝化后以及 1.1 V 过钝化后 304 不锈钢样品在 3.5wt.% 氯化钠溶液中测量得的点蚀极化曲线

Fig. 2 Pitting polarization curves of 304 stainless steel samples in 3.5wt.% sodium chloride solutions measured without, and with 0.5 V passivation or 1.1 V trans-passivation treatments

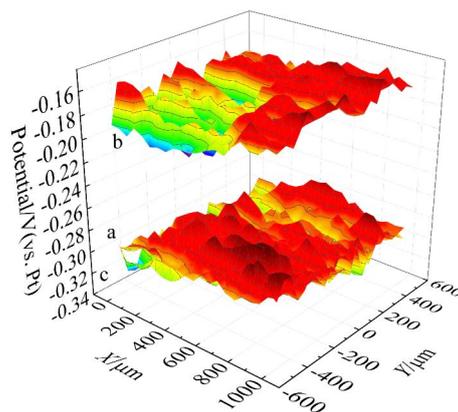


图3 304 不锈钢样品在不同处理后的 SKP 结果图:(a) 为无处理 304 不锈钢样品的 SKP 结果,(b) 为 0.5 V 钝化处理后 304 不锈钢样品的 SKP 结果,(c) 为 1.1 V 过钝化处理后 304 不锈钢样品的 SKP 结果

Fig. 3 SKP results for 304 stainless steel samples without and with different treatments: (a) without treatment; (b) with 0.5 V passivation treatment; (c) with 1.1 V trans-passivation treatment

样品表面都具有一定保护能力,表面还未发生明显腐蚀所致,此时三组表面状态差异就较小;而随着电位增大,电流上升后,膜层开始修复和破坏过程,三者的表面性质差异才开始显露.在极化曲线上还出现了一些电流暂态现象,这可能是由于外界噪音干扰等因素所导致的.

2.2 关于腐蚀前后样品表面活性变化的讨论

为了进一步了解不锈钢表面膜层的性能,了解 304 不锈钢在腐蚀前后表面状态的变化,并解释钝化与过钝化处理对样品在腐蚀前后性能变化的影响,我们进行了如下实验:将腐蚀过程分为三个阶段,即腐蚀还未开始时、临界腐蚀状态、腐蚀发生后(点蚀产生)这三个阶段,然后分别进行了上文中三种样品在三个腐蚀阶段中的表面 SKP 电位测试(本文将没有经过极化实验的样品认定为是腐蚀发生前的状态,当样品在极化实验中电流密度达到 $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的状态认定是腐蚀临界状态,当样品在极化实验中电流密度达到 $800 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的状态认定是腐蚀发生后的阶段).为了避免产生的点蚀坑形貌对 SKP 结果的影响,我们选取的测试区域都是在腐蚀区域里且临近点蚀坑(但不是点蚀坑上)的区域.

第一组为:对空白无处理、0.5 V 钝化以及 1.1 V 过钝化的三组 304 不锈钢样品进行 SKP 实验,所得结果如图 3 所示.第二组为:对空白无处理、

0.5 V 钝化以及 1.1 V 过钝化后的这三种样品先进行了极化实验,使电流密度达到 $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后立即停止,再进行 SKP 实验,所得结果如图 4 所示.第三组为:对空白无处理、0.5 V 钝化以及 1.1 V 过钝化后的这三种样品先进行了极化实验,使电流密度达到 $800 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后立即停止,再进行 SKP 实验,所得结果如图 5 所示.对同一个样品而言,图中颜色偏橙红的区域代表这一部分区域 SKP 电位更偏向正方向,而颜色偏青紫的区域代表这一部分区域 SKP 电位更趋于负方向.

对图 3 的 SKP 实验结果进行统计分析,可以发现这三种情况下样品表面 SKP 的平均电位是不同的.通过计算可得,空白对照组表面的 SKP 平均电位^[12-13]为 -0.299 V ,0.5 V 钝化处理后样品的 SKP 平均电位为 -0.179 V ,1.1 V 过钝化处理后样品的 SKP 平均电位为 -0.300 V .由此可以发现,空白对照组和 1.1 V 过钝化处理后样品的 SKP 平均电位结果很接近,而 0.5 V 钝化处理后样品的 SKP 平均电位绝对值最小,数值更加趋于正方向.

由 SKP 相关文献^[14-16]可得,SKP 测试结果实质上代表了材料表面功函数的情况,金属表面的 SKP 电位与它的腐蚀电位有线性关系,在一定的条件下,它在某种程度上代表了该种材料的活性,SKP 电位越负,侧面代表材料表面活性越强,

因此 SKP 结果可以让研究者们了解到材料表面的状态. 根据实验结果, 本文在此部分可以得到如下结论: 0.5 V 恒电位极化后的 304 不锈钢表面活性相对较低, 而 1.1 V 恒电位极化后的 304 不锈钢表面的活性与未处理时接近, 这与前面部分极化曲线结果相符合.

对图 4 的 SKP 实验结果进行分析比较, 可以发现, 相比较前一组实验结果, 这一组实验中的三种样品表面 SKP 平均电位的差异有所减小, 三者的结果是较为接近的. 空白对照组样品表面 SKP 平均电位为 -0.191 V , 0.5 V 钝化处理后样品表面 SKP 平均电位为 -0.163 V , 1.1 V 过钝化处理后样品表面 SKP 平均电位为 -0.175 V , 说明三者经历极化临界电流实验后, 表面活性状态开始接近了.

对图 5 的 SKP 实验结果进行分析统计可得, 此时三者表面 SKP 平均电位十分接近, 空白对照组样品表面 SKP 平均电位为 -0.135 V , 0.5 V 钝化处理后样品表面 SKP 平均电位为 -0.102 V , 1.1 V 过钝化处理后样品表面 SKP 平均电位为 -0.114 V . 此时三者表面呈现出明显的腐蚀形态, 表面 SKP

平均电位比较接近, 说明三者此时表面活性状态很相似.

综合上述结果, 我们做出以下推论: 在第一组中, 三种样品由于最初的表面处理不同, 导致三者表面膜层所呈现的性质不同, 因而活性不同. 0.5 V 钝化处理后的样品表面活性最低, 钝性相对较强, 对应样品表面耐蚀性最强, 而 1.1 V 过钝化处理后的样品与空白对照组的样品表面活性较强, 两者较为相近, 钝性较弱, 对应两者的耐蚀性也较弱, 因此在第一组 SKP 实验中所呈现的结果为 0.5 V 钝化处理后样品 SKP 结果较正, 活性较低, 而其余两者 SKP 结果则较负, 活性较高.

在第二组中, 在含氯离子苛刻溶液中经历较强的阳极极化后, 样品表面膜开始临近临界破裂状态, 小部分面积出现一些活性点(此时还不是点蚀), 但大部分面积仍处于钝化状态. 此时 SKP 实验测试区域应包括了大部分潜在的、较强的钝性膜和小部分潜在的活性点, 而在测试时很有可能小部分活性点的信息被大部分钝性区的信息所掩盖, 使我们最终得到的是大部分钝性区的信息. 同

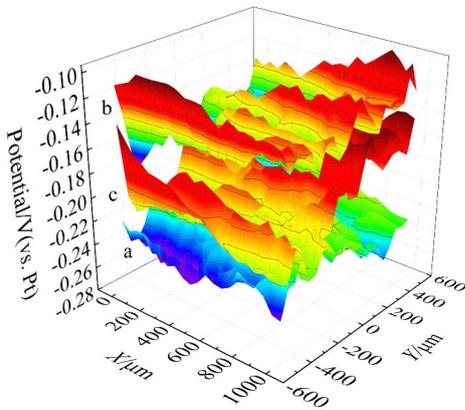


图 4 304 不锈钢样品经过不同处理后再进行极化曲线实验, 当电流到达 $100\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ 后立即停止, 然后所测得的 SKP 结果图, (a) 为无处理 304 不锈钢样品的 SKP 结果, (b) 为 0.5 V 钝化处理后 304 不锈钢样品的 SKP 结果, (c) 为 1.1 V 过钝化处理后 304 不锈钢样品的 SKP 结果

Fig. 4 SKP results for 304 stainless steel samples without and with different treatments after the polarization tests that stopped until the current density reached $100\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$, (a) without treatment, (b) with 0.5 V passivation treatment, (c) with 1.1 V trans-passivation treatment

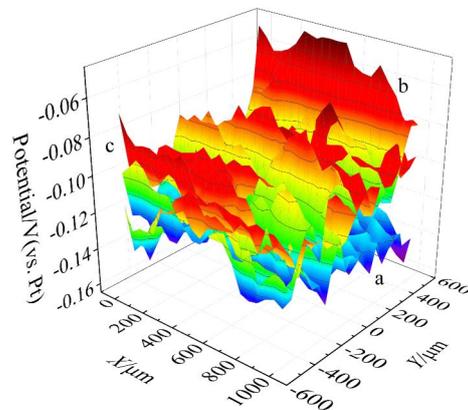


图 5 304 不锈钢经过不同处理后再进行极化曲线实验, 当电流到达 $800\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ 后立即停止, 然后所测得的 SKP 结果图, (a) 为无处理 304 不锈钢样品的 SKP 结果, (b) 为 0.5 V 钝化处理后 304 不锈钢样品的 SKP 结果, (c) 为 1.1 V 过钝化处理后 304 不锈钢样品的 SKP 结果

Fig. 5 SKP results for 304 stainless steel samples without and with different treatments after the polarization tests that stopped until the current density reached $800\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$, (a) without treatment, (b) with 0.5 V passivation treatment, (c) with 1.1 V trans-passivation treatment

时由所得 SKP 结果可知,此时样品表面钝性区整体钝性较强,说明这时的钝化区整体还处于一个非常稳定状态,甚至比腐蚀开始前钝性更强,这可能是由于此时小部分活性点成为了潜在的阳极,而大部分钝性区成为了潜在的阴极,被“保护”了,因而所呈现的是较强的钝性特征.同时由于测量区域中活性点数量较腐蚀开始前的要少,有一部分活性点在较强阳极极化过程中消失了,SKP 电位的分散性变小,三者差异进一步减小.

在第三组中,随着实验的进行,表面膜层破裂直至最终点蚀的形成,但此时实验观测的区域不是在腐蚀区域中,而是在没有发生腐蚀的区域.由 SKP 结果可得,第三组样品 SKP 平均电位相比前两组更加趋于正方向,说明其钝性或稳定性比前两组更好,这可能是由于这部分区域在此时已经成为了完全的阴极区,被点蚀阳极区所保护,呈现出钝性增强的特征.另外在最终点蚀产生后,SKP 测量区域内由于大部分活性点或成为点蚀或在发展过程中消失了,所剩的活性点很少,三者表面膜层状态基本一样,使三者呈现的 SKP 电位最终趋

于一致.

2.3 表面 SEM 形貌结果

为进一步了解样品表面细节信息,本文将空白对照组、0.5 V 钝化后以及 1.1 V 过钝化后的样品进行 SEM 形貌扫描,所得形貌如图 6 所示.

由图 6 中 SEM 形貌结果可得,文中三种不同处理的样品其表面形貌有很大差异.对于空白对照组样品,其表面并无特殊现象,呈现一般打磨抛光后的痕迹.而 0.5 V 钝化处理后的样品表面明显产生了一层疑似细密颗粒状的膜层,可能正是由于此膜层对样品表面产生了一定的保护能力,样品的耐蚀性才得以提高.而由图 6(C)可得,1.1 V 过钝化处理后的样品其表面产生了裂缝,可能是这些裂缝的存在大大削弱了样品的耐蚀性,才使样品表面活性增强.有关过钝化产生微裂缝的现象,目前尚无其他文献中报道^[17-19],同时所产生的腐蚀形貌也比较特殊,因此本文将对此进行一定的研究讨论.

图 7 所示为 1.1 V 过钝化处理后样品在进行点蚀模拟实验之后的局部形貌.如图 7(A)、(B)中

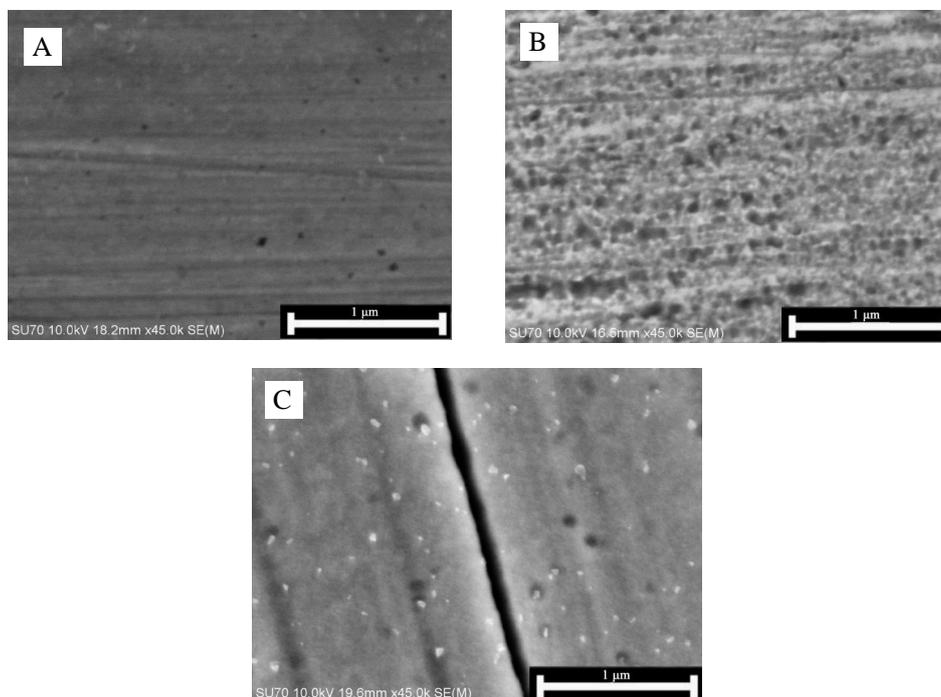


图 6 经不同手段处理后,304 不锈钢样品所对应的 SEM 图,(A)对应无处理 304 不锈钢表面形貌(放大倍数为 45 K 倍),(B)对应 0.5 V 钝化处理后 304 不锈钢表面形貌(放大倍数为 45 K 倍),(C)对应 1.1 V 过钝化处理后 304 不锈钢表面形貌放大倍数为 45 K 倍)

Fig. 6 SEM images for the 304 stainless steel samples without and with different treatments, (A) without treatment, (B) with 0.5 V passivation treatment, (C) with 1.1 V trans-passivation treatment

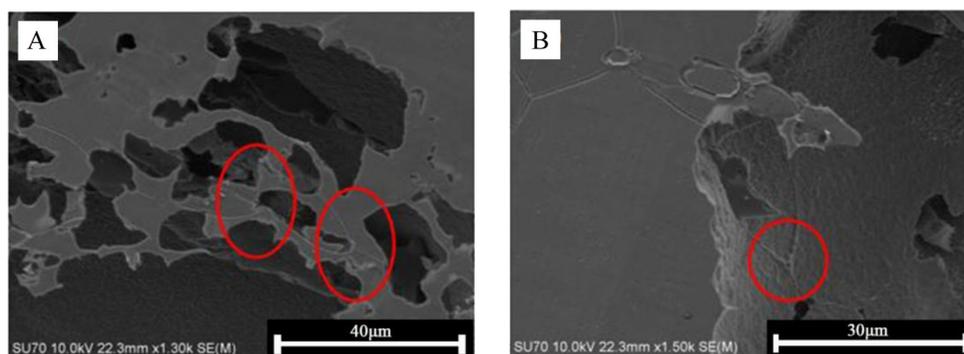


图 7 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中进行过 1.1 V 过钝化处理的样品再在 $3.5 \text{ wt.} \%$ 氯化钠溶液中进行点蚀极化曲线测量实验后产生的腐蚀形貌

Fig. 7 Corrosion morphologies of samples with 1.1 V trans-passivation treatment in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution after the pitting polarization test in $3.5 \text{ wt.} \%$ sodium chloride solution

红圈区域所示, 在点蚀形貌上可以清晰地看到裂缝遗留的痕迹. 由图 7(A)可以发现, 整个腐蚀形貌呈现镂空状态, 尤其是在裂缝交叉处更是清晰地呈现了镂空腐蚀的形貌, 而在单条裂缝附近却还保留了部分表面未完全腐蚀的区域. 相比单条裂缝, 腐蚀似乎更容易在裂缝交叉处引起.

根据 R.C. Newman 等学者的相关研究^[20], 我们推测在腐蚀过程中, 这些裂缝尤其是交叉处的裂缝活性较高, 外界溶液率先进入这些缝隙中并开始腐蚀过程. 由于其较为特殊的封闭环境, 这些缝隙中的溶液 pH 值快速下降, 成分改变, 腐蚀进一步加快, 并逐渐向深处以及侧向发展, 而样品表面在裂缝附近区域的膜层处于过钝化状态, 对表面有一定的保护能力, 腐蚀速度较慢, 表层最终形成特有的镂空腐蚀形貌, 如图 7 所示. 但是为何样品表面会产生这样的裂缝, 这种裂缝是否是沿着晶界产生等种种问题, 仍有待进一步研究.

3 结 论

钝化处理后的不锈钢样品耐蚀性相对较好, 无处理和过钝化处理后的样品耐蚀性相对较差. 钝化处理后的不锈钢表面较为粗糙; 过钝化处理后的不锈钢表面膜有类似裂缝的缺陷. 过钝化样品表面活性增强, 耐点蚀性能下降, 同时产生了特殊的镂空腐蚀形貌.

参考文献(References):

[1] Wang X Y(汪轩义), Wu Y S(吴荫顺), Zhang L(张琳), et al. The research progress of passive film on stainless steel [J]. Materials Report(材料导报), 1999, 3: 13-14+33.

[2] Frankel G S, Sridhar N. Understanding localized corrosion [J]. Materials Today, 2008, 11(10): 38-44.

[3] Guillaumin V, Schmutz P, Frankel G S. Characterization of corrosion interfaces by the scanning Kelvin probe force microscopy technique[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(5): B163-B173.

[4] Li T, Swanson O J, Frankel G S, et al. Localized corrosion behavior of a single-phase non-equimolar high entropy alloy[J]. Electrochimica Acta, 2019, 306: 71-84.

[5] Hakiki N E, Boudin S, Rondot B, et al. The electronic-structure of passive films formed on stainless-steels [J]. Corrosion Science, 1995, 37(11): 1809-1822.

[6] Santamaria M, Huerta D, Piazza S, et al. The influence of the electronic properties of passive films on the corrosion resistance of Mo-Ta alloys - a photoelectrochemical study [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1366-1375.

[7] Ferreira M G S, Belo M D, Hakiki N E, et al. Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and Alloy 600[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2002, 13(4): 433-440.

[8] Xu H S, Wang L, Sun D B, et al. The passive oxide films growth on 316L stainless steel in borate buffer solution measured by real-time spectroscopic ellipsometry[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 367-373.

[9] Ye C Q(叶陈清), Hu R G(胡融刚), Hou R Q(侯瑞青), et al. Localized corrosion behavior of sensitized 304 stainless steel by scanning reference electrode technique[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(6): 507-511.

[10] Song G. Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels[J]. Corrosion Science, 2005, 47(8): 1953-1987.

[11] Song G L, Cao C N, Lin H C. The stability of the

- transpassive film on 304 stainless steel with post-treatment[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(1): 165-169.
- [12] Nazarov A, Thierry D. Application of volta potential mapping to determine metal surface defects[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(27): 7689-7696.
- [13] Yasakau K A, Salak A N, Zheludkevich M L, et al. Volta potential of oxidized aluminum studied by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(18): 8474-8484.
- [14] Stratmann M, Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers - I. Verification of the experimental technique[J]. *Corrosion Science*, 1990, 30(6): 681-696.
- [15] Rohwerder M, Turcu F. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 290-299.
- [16] Wang Y H(安英辉), Dong C F(董超芳), Xiao K(肖葵), et al. Progress of application of Kelvin probe technique in studies on electrochemistry[J]. *Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术)*, 2008, 20(6): 440-444.
- [17] Arjmand F, Adriaens A. Microelectrochemical investigation of the effect of cathodic polarisation on the corrosion resistance of 304L stainless steel in a 1 M NaCl solution [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(9): 8007-8019.
- [18] Deng S F, Wang S B, Wang L Y, et al. Influence of chloride on passive film chemistry of 304 stainless steel in sulphuric acid solution by glow discharge optical emission spectrometry analysis[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(2): 1106-1117.
- [19] Hakiki N E. Comparative study of structural and semi-conducting properties of passive films and thermally grown oxides on AISI 304 stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(9): 2688-2699.
- [20] Ernst P, Newman R C. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(5): 927-941.

Pitting Behaviors of Passivated and Trans-Passivated 304 Stainless Steel

SHEN Jing¹, WANG Zi-ming¹, ZHENG Da-jiang¹, SONG Guang-ling^{1,2,3*}

(1. *Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 3. *School of Mechanical and Mining Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Queensland 4072, Australia*)

Abstract: In order to further understand the passivation and trans-passivation behaviors of 304 stainless steels, the samples were pretreated under different polarization potentials and their corrosion behaviors were investigated. It was found that the pitting potential of the untreated sample was the same as that of the sample treated with 1.1 V trans-passivation potential, while the pitting potential of the sample treated with 0.5 V passivation treatment was the highest. This observation was further verified by the SKP results. According to SEM observations, the surface of the untreated sample preserved a polishing morphology, while the surface of the 0.5 V passivation treated sample was covered by a passivation film decorated with small corrosion particles, performing good corrosion resistance. However, cracks appeared on the surface of the 1.1 V trans-passivation treated sample, leading to severe localized corrosion of the matrix and resulting in the deterioration of the trans-passivation film.

Key words: passivation; trans-passivation; pitting; stainless steel