

1999-08-28

A Study Self_Passivation of Passivie Film of Stainless Steel in Vinylon Aldehyde Solution

Sifu Hu

Chuanbi Xu

Zhuqiu Cheng

Recommended Citation

Sifu Hu, Chuanbi Xu, Zhuqiu Cheng. A Study Self_Passivation of Passivie Film of Stainless Steel in Vinylon Aldehyde Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(3): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.3193

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss3/17>

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.

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,在工业生产的过程中,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 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 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^- 浓度较低的情况下,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

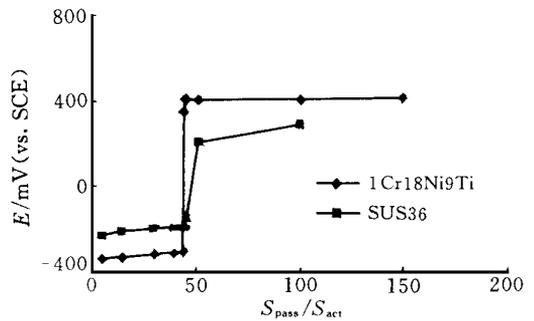


图 1 1Cr18Ni9Ti 和 SUS36 不锈钢的钝态-活态面积比与电偶电位的关系

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

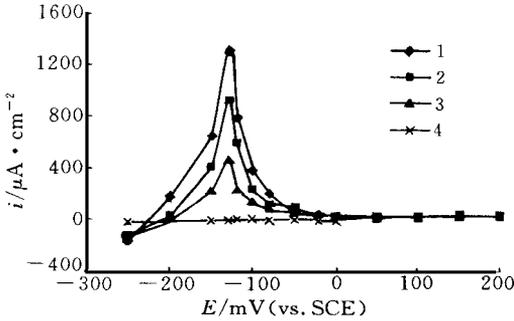


图 2 SUS 36 不锈钢在醛化液不同组分中的极化曲线

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

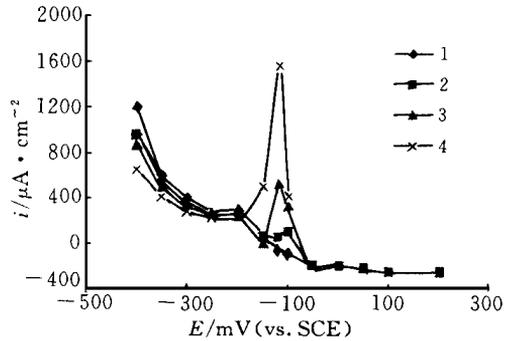


图 3 SUS 36 不锈钢在不同 Cl^- 浓度醛化液中的极化曲线

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^- / $mg \cdot L^{-1}$ with different concentrations of Cl^-

- 1) 60 , 2) 240 , 3) 720 , 4) 1200

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 $C_{Fe^{3+}} 35.4 \text{ mg/L}$ 、 $C_{Cl^-} 240 \text{ mg/L}$ 、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。

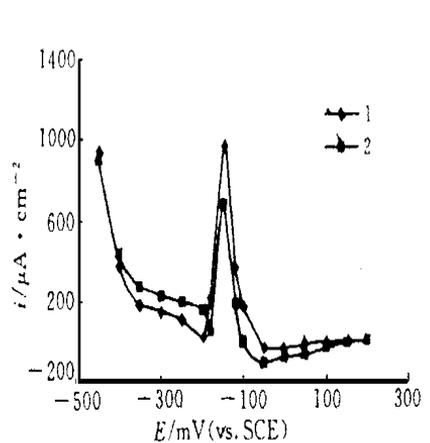


图 4 SUS 36 不锈钢在不同 Fe^{3+} 浓度醛化液中的极化曲线

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+} / $mg \cdot L^{-1}$ 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. Corrosion 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