

# 奥氏体不锈钢表面改性层耐蚀性实验研究\*

## II. 3% NaCl 溶液中 $E$ -pH 图

雷明凯

(大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

朱雪梅

(大连铁道学院材料科学与工程系, 大连 116028)

**摘要** 等离子体源离子渗氮 1Cr18Ni9Ti 不锈钢获得的峰值氮含量为 32%, 深度为 13  $\mu\text{m}$  的单相高氮面心相 ( $\gamma_N$ ) 表面改性层, 与原始不锈钢相比较, 在 3%NaCl 溶液中的  $E$ -pH 图具有扩大的热力学稳定区、完全钝化区, 以及缩小的不完全钝化区、孔蚀区。在  $\text{pH}<0.4$  时,  $\gamma_N$  相改性层发生与原始不锈钢相同的均匀腐蚀; 在  $\text{pH}=0.4\text{—}3$  时,  $\gamma_N$  相改性层孔蚀击穿电位增高, 耐孔蚀性能改善; 在  $\text{pH}=4\text{—}11$  时,  $\gamma_N$  相改性层完全不发生孔蚀, 耐孔蚀性能显著优于原始不锈钢; 在  $\text{pH}>11$  时,  $\gamma_N$  相改性层与原始不锈钢相同, 均不发生孔蚀。

**关键词** 奥氏体不锈钢, 等离子体源离子渗氮, 表面改性, 孔蚀,  $E$ -pH 图

**中图分类号** TG174, TG142

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)10-1085-05

## CORROSION RESISTANCE OF MODIFIED SURFACE LAYER ON AUSTENITIC STAINLESS STEEL

### II. $E$ -pH Diagram in 3% NaCl Solution

LEI Mingkai

Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

ZHU Xuemei

Department of Materials Science and Engineering, Dalian Railway Institute, Dalian 116028

Correspondent: LEI Mingkai, professor, Tel: 0411-4707255, Fax: (0411)4708116, E-mail: mklei@dlut.edu.cn

Manuscript received 1999-04-19, in revised form 1999-07-12

**ABSTRACT** The potential  $E$ -pH diagram of the 13  $\mu\text{m}$ -thick  $\gamma_N$  phase layer with a peak of nitrogen concentration of 32%, which formed on the 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel nitrided at 380  $^{\circ}\text{C}$  by plasma source ion nitriding, has been obtained in 3% NaCl solutions. The diagram has the extended immunity and perfect passivity zones and the narrowed imperfect passivity and pitting zones, compared with that of original stainless steel. In 3% NaCl solutions with  $\text{pH}<0.4$ , the general corrosion resistance was observed for either the  $\gamma_N$  phase layer or the original stainless steel. With enhancing the pH from 0.4 to 3 the improved pitting corrosion resistance was detected for the  $\gamma_N$  phase layer due to the increase of pitting breakdown potential. When the pH was between 4—11, no pitting corrosion was observed for the  $\gamma_N$  phase layer, whose corrosion resistance was markedly better than that of original stainless steel. After increasing the pH over 11, both the  $\gamma_N$  phase layer and the original stainless steel did not produce the pitting corrosion.

**KEY WORDS** austenitic stainless steel, plasma source ion nitriding, surface modification, pitting corrosion,  $E$ -pH diagram

等离子体源离子渗氮 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢获得了耐磨损腐蚀复合改性的工程表面<sup>[1,2]</sup>。研究表明, 单相的

高氮面心相 ( $\gamma_N$ ) 表面改性层在 0.5%—6% NaCl 溶液中的耐孔蚀性能显著优于原始不锈钢; 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中具有相当于原始不锈钢的耐均匀腐蚀性能。  $\gamma_N$  相的氮含量影响其耐孔蚀性能, 但对其耐均匀腐蚀性能则无明显影响<sup>[3]</sup>。此前不同表面改性方法获得的  $\gamma_N$  相改性层的耐蚀性难以统一<sup>[4-6]</sup>, 奥氏体不锈钢表面形成的  $\gamma_N$  相改性层的耐蚀性及其机制的系统研究未见报道。  $E$ -pH 图作为一种有

\* 国家自然科学基金资助项目 59771060

收到初稿日期: 1999-04-19, 收到修改稿日期: 1999-07-12

作者简介: 雷明凯, 男, 1963年生, 教授, 博士

效的工具,为金属材料腐蚀行为的预测创造了条件<sup>[7,8]</sup>. 本文报道等离子体源离子渗氮 1Cr18Ni9Ti 不锈钢获得的  $\gamma_N$  相表面改性层在 3% NaCl 溶液中的  $E$ -pH 图,以系统研究  $\gamma_N$  相的孔蚀性能.

## 1 实验方法

1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢试样的制备,等离子体源离子渗氮处理的工艺参数均同文献<sup>[3]</sup>. 获得的峰值氮含量(原子分数,下同)为 32%,深度为 13  $\mu\text{m}$  的单一高氮面心相  $\gamma_{N,h}$ (本文以  $\gamma_N$  表示)表面改性层用于腐蚀电化学测试. 表 1 给出了实验用不同 pH 值的缓冲溶液成分. 这些缓冲溶液的最终体积为 1000 mL,均以分析纯化学试剂加蒸馏水配制,用分析纯 NaCl 调节至 3% 的 Cl 离子含量. 实验采用微机控制的 EG & G PAR 273 型恒电位仪与绘图仪,三电极系统,以饱和甘汞电极(SCE)与铂电极分别作参比电极与辅助电极. 测量时,试样电极先在溶液中稳定 10 min,测出稳定的腐蚀电位,再从低于腐蚀电位 100 mV 的起始电位,以 0.5 mV/s 的速度对试样进行循环极化扫描.

表 1 电化学腐蚀实验缓冲溶液成分和 pH 值  
Table 1 The test solutions and the pH of the solutions

pH	Buffer solution
0.4	0.5 mol/L HCl (41.7 mL)
1	0.2 mol/L KCl (250.0 mL)+0.2 mol/L HCl (670.0 mL)
2	0.2 mol/L KCl (250.0 mL)+0.2 mol/L HCl (65.0 mL)
3	0.1 mol/L $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (500.0 mL)+ 0.1 mol/L HCl (223.0 mL)
5	0.1 mol/L $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (500.0 mL)+ 0.1 mol/L NaOH (226.0 mL)
7	3% NaCl (1000 mL)
9	0.025 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (500.0 mL)+ 0.1 mol/L HCl (46.0 mL)
11	0.05 mol/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (500.0 mL)+ 0.1 mol/L NaOH (41.0 mL)
12	0.2 mol/L KCl (250.0 mL)+0.2 mol/L NaOH (60.0 mL)
13	0.2 mol/L KCl (250.0 mL)+0.2 mol/L NaOH (660.0 mL)

## 2 实验结果

### 2.1 在不同 pH 值的 3%NaCl 溶液中的循环极化曲线

等离子体源离子渗氮 1Cr18Ni9Ti 不锈钢获得的  $\gamma_N$  相改性层和原始不锈钢,在 pH=0.4—13 的 3% NaCl 溶液中的循环极化曲线基本可以分以下 4 种类型(4 种典型的循环极化曲线见图 1):

(1) 图 1a 给出了  $\gamma_N$  相改性层和原始不锈钢在 pH=0.4 的 3% NaCl 溶液中的循环极化曲线. 当电位  $E$  增至致钝电位 ( $E_{\text{cri}}$ ) 后,两种试样电流  $I$  均迅速降至一最小值,然后又随电位增高而相应升高. 极化曲线没有出现典型的钝化区. 两种试样表现均呈现严重的均匀腐蚀特征,未见明显的孔蚀孔洞.

尽管  $\gamma_N$  相改性层和原始不锈钢都没有发生完全的钝化,但是  $\gamma_N$  相改性层仍然具有较高的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和  $E_{\text{cri}}$ ,以及较低的钝化电流.

(2) 图 1b,c 分别给出了两种试样在 pH=1, 2 的 3% NaCl 溶液中的循环极化曲线. 两种试样均表现出明显的钝化形式. 在较低的电位下(低于析氧电位或过钝化电位),形成的钝化膜被 Cl 离子击穿,记录到清晰的孔蚀击穿电位 ( $E_{\text{pit}}$ ). 由于原始不锈钢的电流迅速增加,很快达到设定的极限电流值 1 mA/cm<sup>2</sup> 后,开始逆向扫描,在钝化区测得由于蚀孔重新钝化造成电流下降的特征电位,即保护电位 ( $E_{\text{prot}}$ ). 而  $\gamma_N$  相改性层的电流则增加缓慢,直至电位升至析氧电位以后才达到 1 mA/cm<sup>2</sup>,因此未能记录到  $E_{\text{prot}}$ . 两种试样表现均可见明显的孔蚀孔洞.

与原始不锈钢相比,  $\gamma_N$  相改性层的  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{cri}}$ , 维钝电位 ( $E_{\text{pass}}$ ) 和  $E_{\text{pit}}$  均明显提高,钝化区增大. 在两种 pH 值的溶液中,  $E_{\text{pit}}$  高出约 200 mV, 维钝电流降低 1—2 个数量级.

(3) 图 1d,e,f 分别给出了两种试样在 pH=3, 7, 11 的 3% NaCl 水溶液中的循环极化曲线.  $\gamma_N$  相改性层的极化曲线均无活化—钝化转变而直接进入钝化,即发生自钝化. 同时,  $\gamma_N$  相改性层的维钝电流较原始不锈钢降低了 1—2 个数量级,钝化膜的破坏发生在接近或高于析氧电位,即发生了过钝化溶解. 原始不锈钢钝化膜的破坏仍然是发生在低于析氧电位下的 Cl 离子击穿,有清晰的  $E_{\text{pit}}$  被记录下来. 原始不锈钢试样表现仍可见明显孔蚀孔洞,但  $\gamma_N$  相改性层则表现出均匀腐蚀的特征,未见明显的孔蚀孔洞.

(4) 图 1g 为两种试样在 pH=12 的 3% NaCl 溶液中的循环极化曲线. 在这种条件下,原始不锈钢与  $\gamma_N$  相改性层的钝化膜破坏均系过钝化溶解. 在较大的 pH 值时,原始不锈钢同样具有很强的钝化能力,但  $\gamma_N$  相改性层仍然具有较高的  $E_{\text{corr}}$  和很低的维钝电流.

### 2.2 $E$ -pH 图

图 2a,b 分别给出了原始不锈钢和  $\gamma_N$  相改性层在 3% NaCl 溶液中的电位  $E$ -pH 图. pH<0.4 时,两种试样都处于均匀腐蚀状态. pH=0.4 时,两种试样均表现出不完全钝化的特征,随着 pH 值的增加,开始出现活化—钝化转变. pH=0.4—3 时,两种试样均经历由均匀腐蚀—不完全钝化—完全钝化—不完全钝化—孔蚀的变化过程,但是  $\gamma_N$  相改性层的  $E_{\text{pit}}$  明显高于原始不锈钢的,因钝化膜的过钝化溶解而未记录到  $E_{\text{prot}}$ ,但本文作者认为,  $\gamma_N$  相改性层的  $E_{\text{prot}}$  亦高于原始不锈钢. 比原始不锈钢缩小的孔蚀区,表明  $\gamma_N$  相改性层具有改善了的耐孔蚀性能. pH=4—11 时,  $\gamma_N$  相改性层完全不发生孔蚀,腐蚀电位都处在完全钝化区. 而原始不锈钢仍然发生典型的钝化—孔蚀击穿过程,尽管也出现了自钝化现象,但随 pH 的增加不完全钝化区也相应增大,完全钝化区则未发生明显变化. pH>11 时,原

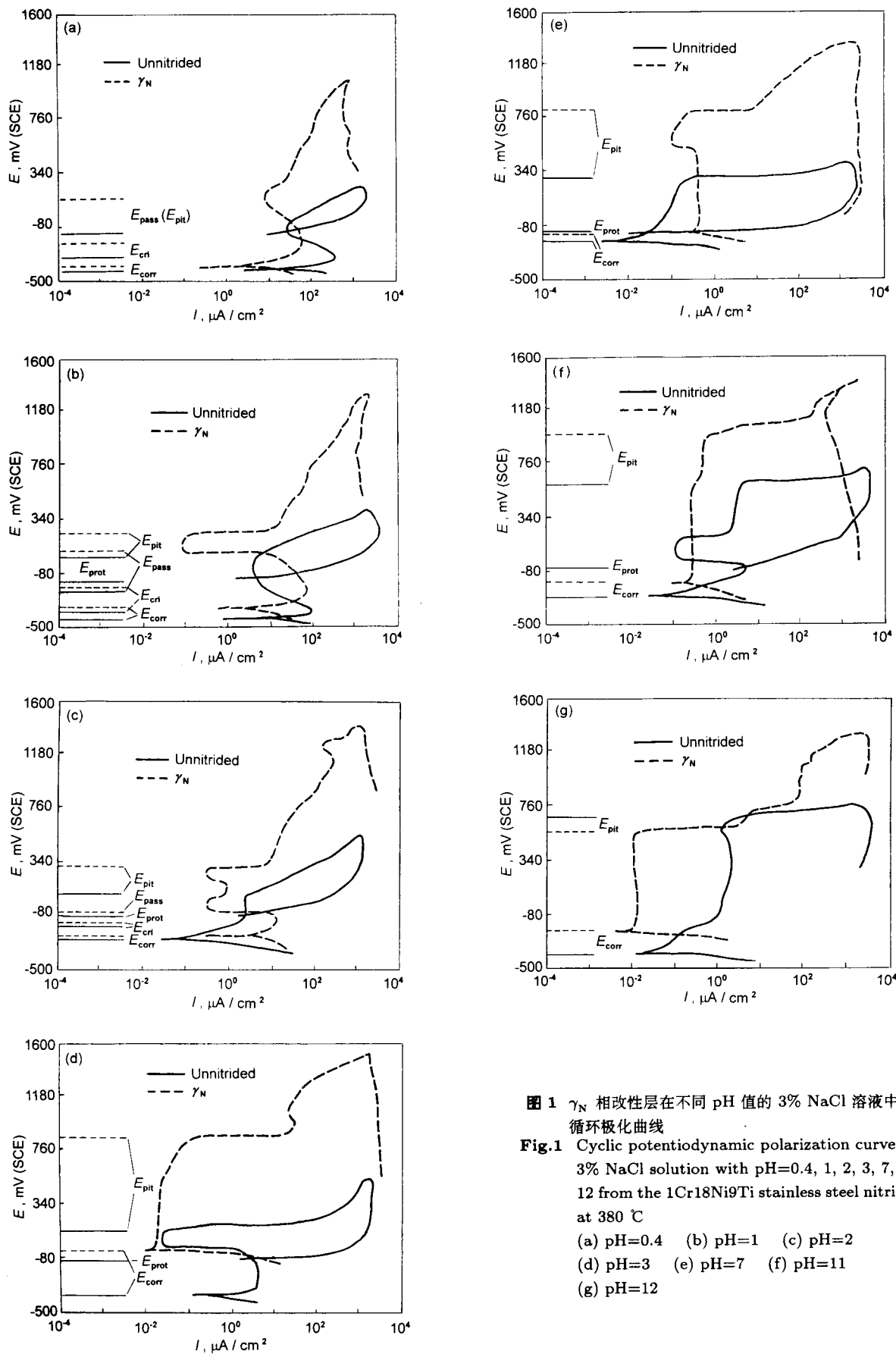


图 1  $\gamma_N$  相改性层在不同 pH 值的 3% NaCl 溶液中的循环极化曲线

Fig.1 Cyclic potentiodynamic polarization curves in 3% NaCl solution with pH=0.4, 1, 2, 3, 7, 11, 12 from the 1Cr18Ni9Ti stainless steel nitrated at 380 °C

- (a) pH=0.4 (b) pH=1 (c) pH=2
- (d) pH=3 (e) pH=7 (f) pH=11
- (g) pH=12

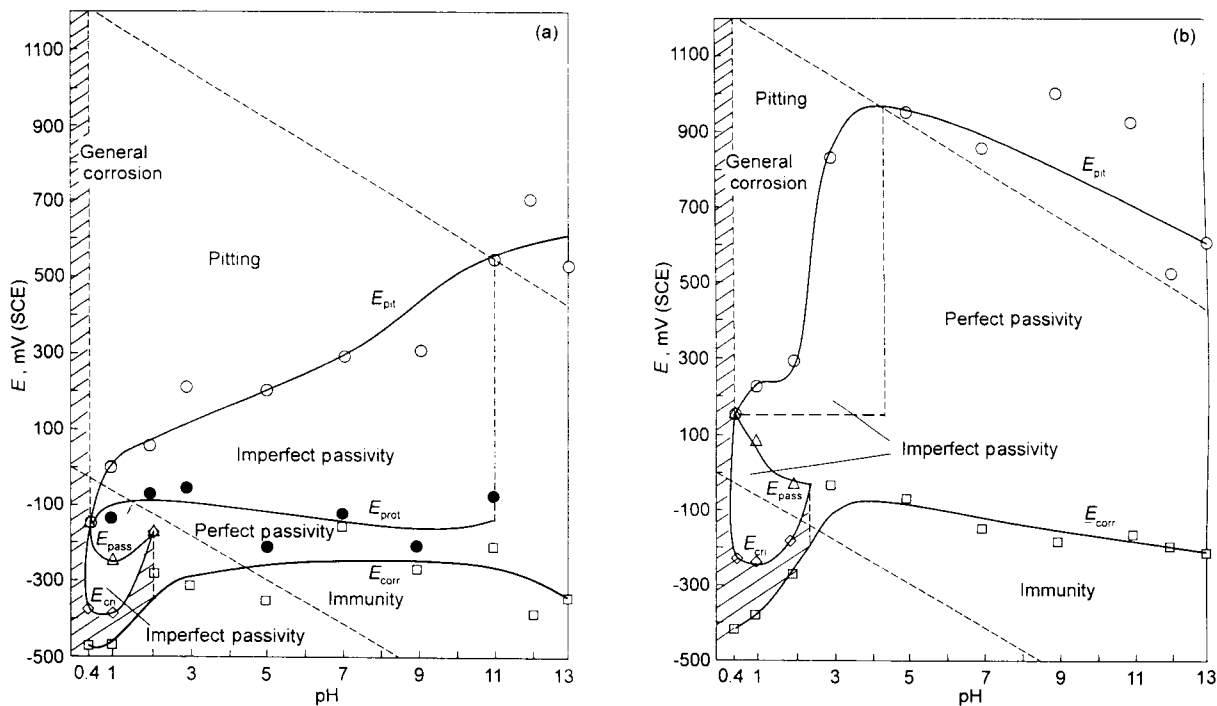


图2  $\gamma_{N,h}$  相改性层和原始不锈钢在 3% NaCl 溶液中的  $E$ -pH 图  
 Fig.2  $E$ -pH diagrams in 3% NaCl solution for the 1Cr18Ni9Ti stainless steel

○  $E_{pit}$  ●  $E_{prot}$  △  $E_{pass}$  ◇  $E_{cri}$  □  $E_{corr}$   
 (a) unnitrided (b)  $\gamma_N$  phase layer

始不锈钢与  $\gamma_N$  相改性层均表现出不发生孔蚀的特征。

### 3 讨论

等离子体源离子渗氮 1Cr18Ni9Ti 不锈钢形成的  $\gamma_N$  相改性层在 pH=0.4—13 的 3% NaCl 溶液中, 具有良好的耐孔蚀性能, 主要表现为电位  $E$ -pH 图中热力学稳定区和完全钝化区的扩大, 以及不完全钝化区和孔蚀区的缩小。但在 pH<0.4 时,  $\gamma_N$  相改性层与原始不锈钢同样发生均匀腐蚀。pH=0.4—3 时, 等离子体源离子渗氮的改性作用并不明显。同样, 在较高的 pH 值 (pH>11) 时, 由于原始不锈钢耐孔蚀性能的相应提高, 这种改性作用也相对弱化。

虽然不同表面改性方法获得的  $\gamma_N$  相改性层均表现出良好的耐孔蚀性能, 但都是在不同氮含量, 且 pH=7 的中性 NaCl 溶液中获得的<sup>[9]</sup>。等离子体源离子渗氮获得的  $\gamma_N$  相改性层在 pH=4—13 很宽的范围内, 完全不发生孔蚀, 从而解决了 Fe-Cr-Ni 系奥氏体不锈钢的高孔蚀敏感性的问题。由于  $\gamma_N$  相改性层兼备的高硬度、高耐磨性<sup>[2,3]</sup>, 所以等离子体源离子渗氮奥氏体不锈钢提供了一种可在 pH=4—13 变化的服役环境中具有耐磨损腐蚀复合性能的工程表面。

在本实验条件下  $\gamma_N$  相的峰值氮含量约为 32%。 $\gamma_N$  相改性层的优秀耐孔蚀性能与奥氏体晶格中高度过饱和溶解的氮相关。当  $\gamma_N$  相表面形成的钝化膜被 Cl 离子破坏发生溶

解时, 氮原子在电化学作用下将发生如下反应<sup>[10]</sup>



产生的  $NH_4^+$  能够抵消促进发展孔蚀的酸度和 Cl 离子的自催化作用, 阻碍阳极溶解, 致使阳极电流随电位升高而缓慢增加, 直至达到析氧电位后发生过钝化溶解。由于  $NH_4^+$  含量所限, 这种中和作用发生在一定的 pH 变化范围内。在较低 pH 值的溶液中, 由于溶液的强酸性, 有限的  $NH_4^+$  难以起到显著的抑制作用; 在较高 pH 值的溶液中, 由于溶液的强碱性,  $NH_4^+$  的作用同样被弱化; 而  $\gamma_N$  相改性层在 pH=4—11 范围内 3%NaCl 介质中对耐孔蚀性能的改善作用最为显著。

$\gamma_N$  相改性层中氮的固溶存在形式, 导致其溶解过程的顺利进行。常规等离子体渗氮处理 Fe-Cr-Ni 系奥氏体不锈钢, 渗氮层多由 CrN,  $\epsilon$ -(Fe,Cr,Ni)<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub>,  $\gamma'$ -(Fe,Cr,Ni)<sub>4</sub>N 等相组成<sup>[11,12]</sup>。低温等离子体渗氮<sup>[5,6,9]</sup>, 大束流升温离子注入<sup>[4]</sup>, 以及本实验的等离子体源离子渗氮<sup>[1,13]</sup>, 也有相应的  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  相, 氮诱发马氏体相  $\epsilon'_N$  及其相关相形成。这些 Fe-N 有序相或者马氏体相在渗氮层表面同样可以发生式 (1) 反应, 但是它们的 Fe-N 键要强于无序的  $\gamma_N$  相的 Fe-N 键, 因此氮的溶解水平相对较低。而表面氮含量直接影响着  $NH_4^+$  的含量及其中和作用, 即影响着对孔蚀发生和发展的抑制作用。所以, 不同工艺方法获得的由  $\epsilon$ ,

$\gamma'$ , 以及  $\epsilon'_N$  等相构成的改性层在一定程度上具有改善的孔蚀性能, 但是远不及  $\gamma_N$  相的改善作用. 而在较高工艺温度下形成的 CrN 相则是非常稳定的, 式 (1) 反应难以进行, 这也是 CrN 相析出带来耐孔蚀性能降低的原因之一.

#### 4 结论

(1) 等离子体源离子渗氮 1Cr18Ni9Ti 不锈钢形成的峰值氮含量为 32%, 深度为 13  $\mu\text{m}$  的单相高氮面心相 ( $\gamma_N$ ) 表面改性层, 在 3%NaCl 溶液中的电位 E-pH 图具有扩大的热力学稳定区、完全钝化区, 以及缩小的不完全钝化区、孔蚀区.

(2)  $\gamma_N$  相表面改性层在  $\text{pH}<0.4$  的 3%NaCl 溶液中, 发生与原始不锈钢相同的均匀腐蚀;  $\text{pH}=0.4-3$  时, 孔蚀击穿电位增高, 耐孔蚀性能改善;  $\text{pH}=4-11$  完全不发生孔蚀, 耐孔蚀性能显著优于原始不锈钢;  $\text{pH}>11$  时, 与原始不锈钢相同均不发生孔蚀.

衷心感谢张仲麟教授的关心和指导以及袁力江、李晓娜、周良臣、王彩虹等同志的帮助.

#### 参考文献

- [1] Lei M K, Zhang Z L. *J Vac Sci Technol*, 1995; 13A: 2986
- [2] Lei M K, Huang Y, Li Y H, Zhang Z L. *Tribology*, 1997; 17: 206  
(雷明凯, 黄岩, 李有宏, 张仲麟. 摩擦学报, 1997; 17: 206)
- [3] Lei M K, Zhu X M, Yuan L J, Zhang Z L. *Acta Metall Sin*, 1999; 35(10): 1081  
(雷明凯, 朱雪梅, 袁力江, 张仲麟. 金属学报, 1999; 35(10): 1081)
- [4] Chabica M E, Williamson D L, Wei R, Wilbur P J. *Surf Coat Technol*, 1992; 51: 24
- [5] Menthe E, Rie K-T, Schulze J W, Simson S. *Surf Coat Technol*, 1995; 74/75: 412
- [6] Yasumaru N, Tsuchida K, Saji E, Ibe T. *Mater Trans JIM*, 1993; 34: 696
- [7] Verink Jr E D, Pourbaix M. *Corrosion*, 1971; 27: 495
- [8] Yang W, Ni R-C, Hua H-Z. *Corros Sci*, 1984; 24: 691
- [9] Bell T, Sun Y. In Zhu R Z ed., *Proceedings of International Conference on Surface Science and Engineering*, Beijing: International Academic Publishers, 1995: 9
- [10] Chyou S D, Shih H C. *Corrosion*, 1991; 47: 31
- [11] Zhang Z L, Bell T. *Surf Eng*, 1985; 1: 131
- [12] Ramchandani A, Dennis J K. *Heat Treat Met*, 1988; 2: 34
- [13] Lei M K, Zhu X M, Zhang Z L. *J Mater Sci Lett*, 1999; 18: 211