

## 409L 铁素体不锈钢的表面钝化膜性能

王伟明 程晓波 赵伟锋  
(宝钢股份不锈钢分公司, 上海 200431)

**摘要** 用辉光光谱仪(GDS)、扫描电镜(SEM)和X-射线光电子能谱仪(XPS)分析了经20% HNO<sub>3</sub>, 58℃ 0~60 min 钝化的409L冷轧不锈钢(%:0.017C, 11.50Cr, 0.17Ti)表面钝化膜的性能, 并通过盐雾试验得出钝化膜厚度对耐蚀性的影响。结果表明, 当钝化时间为10 min时, 钝化膜厚度达到最大值48 nm; 当钝化时间为3 min时, 钝化膜厚度为40 nm, 试样表面氮化物完全被钝化膜覆盖, 膜中Cr的氧化物含量最多, 耐蚀性最好。

**关键词** 409L 铁素不锈钢 钝化膜 耐蚀性

## Properties of Surface Passivating Film of Ferritic Stainless Steel 409L

Wang Weiming, Cheng Xiaobo and Zhao Weifeng  
(Stainless Steel Branch, Baoshan Iron and Steel Co, Shanghai 200431)

**Abstract** The properties of surface passivating film of cold rolled stainless steel 409L (%: 0.017C, 11.50Cr, 0.17Ti) passivated in 20% HNO<sub>3</sub> solution at 58℃ for 0~60 min have been analyzed by using glow discharge emission spectrometry (GDS), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the effect of passivating film thickness on its corrosion resistance has been got by salt spray test. Results showed that with passivating for 10min, the passivating film thickness was up to maximum 48 nm; and with passivating for 3 min, the passivating film thickness was 40 nm, the surface nitrides of sample were completely covered by passivating film and the content of chromium oxide was most with best corrosion resistance.

**Material Index** Ferritic Stainless Steel 409L, Passivating Film, Corrosion Resistance

铁素体不锈钢在氧化性介质中表面能迅速生成致密和稳定的钝化膜, 而且具有自修复功能<sup>[1]</sup>。不锈钢的耐腐蚀性主要依靠表面钝化膜, 如果膜不完整或有缺陷, 不锈钢仍会腐蚀, 工业上通常要对不锈钢做酸洗钝化处理, 目的之一就是要保证不锈钢表面形成优质的钝化膜<sup>[2]</sup>。研究发现, 随钢中铬含量的增加, 钢的耐蚀性提高, 当钢中铬含量≥12%后, 就能达到不锈的效果<sup>[3]</sup>。409L属低铬铁素体不锈钢, Cr含量在11%~12%。生产使用过程中发现, 如果钝化处理不当, 在表面遇水或用手摸的情况下, 表面会出现发黑的痕迹, 影响产品的表面质量。

### 1 试验方法

试验材料采用宝钢股份不锈钢分公司生产的409L不锈钢热轧板卷, 在宁波宝新不锈钢公司冷轧成1.2 mm薄板, 成分如表1所示。采用线切割加工成25 mm×15 mm和10 mm×10 mm大小试样,

试样抛光后放入干燥器备用。

将抛光好试样用20%的HNO<sub>3</sub>钝化, 温度58℃, 钝化时间分别为0、1、3、5、10、30、60 min。钝化后用去离子水冲洗试样表面, 然后用酒精冲洗, 吹风机吹干, 放入干燥器备用。

使用宝钢股份不锈钢分公司辉光光谱仪GDS (Glow Discharge Emission Spectrometry) 测量不同时间表面钝化膜厚度, 扫描电子显微镜SEM (Scanning Electron Microscopy) 观察不同厚度钝化膜表面形貌, X射线光电子能谱XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析钝化膜中元素价态, 最后采用宝钢股份不锈钢分公司盐雾试验箱对不同钝化时间试样进行中性盐雾试验, 试验标准GB/T10125-1997, 试验温度35℃, 溶液为5% NaCl。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 不同钝化时间表面钝化膜形貌及厚度

俄歇电子能谱(AES)法和X射线光电子能谱(XPS)法都可用于不锈钢的表面分析, 从而确定不锈钢的耐蚀能力, 钝化层厚度的测定方法之一就是找到铁和氧示踪轨迹的交叉点<sup>[4]</sup>。按此方法用GDS测得不同钝化时间表面钝化膜厚度如图1所

表1 试验钢409L的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test steel 409L / %

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ti	N
0.017	0.29	0.52	<0.001	0.022	11.50	0.17	0.009 1

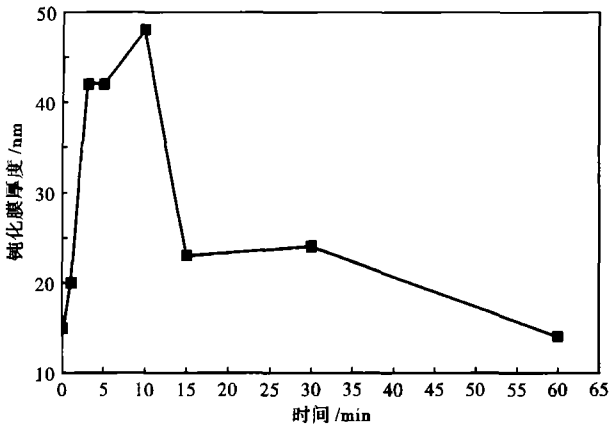


图 1 钝化时间对钝化膜厚度的影响

Fig. 1 Effect of passivating time on passivating film thickness

示。钝化膜厚度呈先增加后减小趋势,空气中自然钝化时,其厚度为 15 nm;当钝化时间在 3 ~ 10 min 时钝化膜厚度明显增加,在钝化时间为 10 min 时,钝

化膜厚度达到最大值 48 nm。随后,随着时间增加钝化膜厚度减小,当钝化时间增加到 60 min 时,钝化膜厚度和空气中自然形成钝化膜厚度相差不大。

钝化不同时间表面形貌和能谱如图 2 和图 3 所示。在试样表面均观察到 TiN 夹杂的存在,当钝化时间在 1 ~ 5 min 时,随着钝化时间的增加,试样表面夹杂物轮廓逐渐变得模糊;当钝化时间为 3 min 时,表面夹杂物轮廓不明显,夹杂物基本已经被钝化膜完全覆盖(图 3b 所示)。随后,随着钝化时间的增加,试样表面出现晶界,当时间增加到 30 min 时,其大部分晶界已经显现,呈明显的过钝化现象。由此推测,钝化时间在 3 ~ 10 min,钝化膜厚度在 42 ~ 48 nm 时,其钝化效果最好。

### 2.2 不同钝化时间表面钝化膜 XPS 分析

根据试验效果,选取钝化时间为 0、1、10、30 min 的试样做 XPS 分析,分析钝化膜中 Cr 和 Fe 的存在

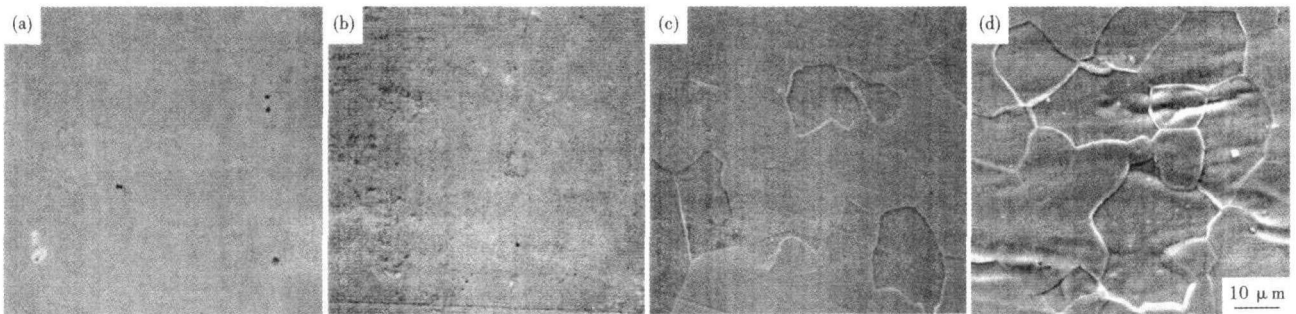


图 2 钝化膜表面形貌,钝化时间/min:(a)0;(b)3;(c)10;(d)30

Fig. 2 Morphology of passivating film surface, passivating time/min: (a) 0; (b) 3; (c) 10; (d) 30

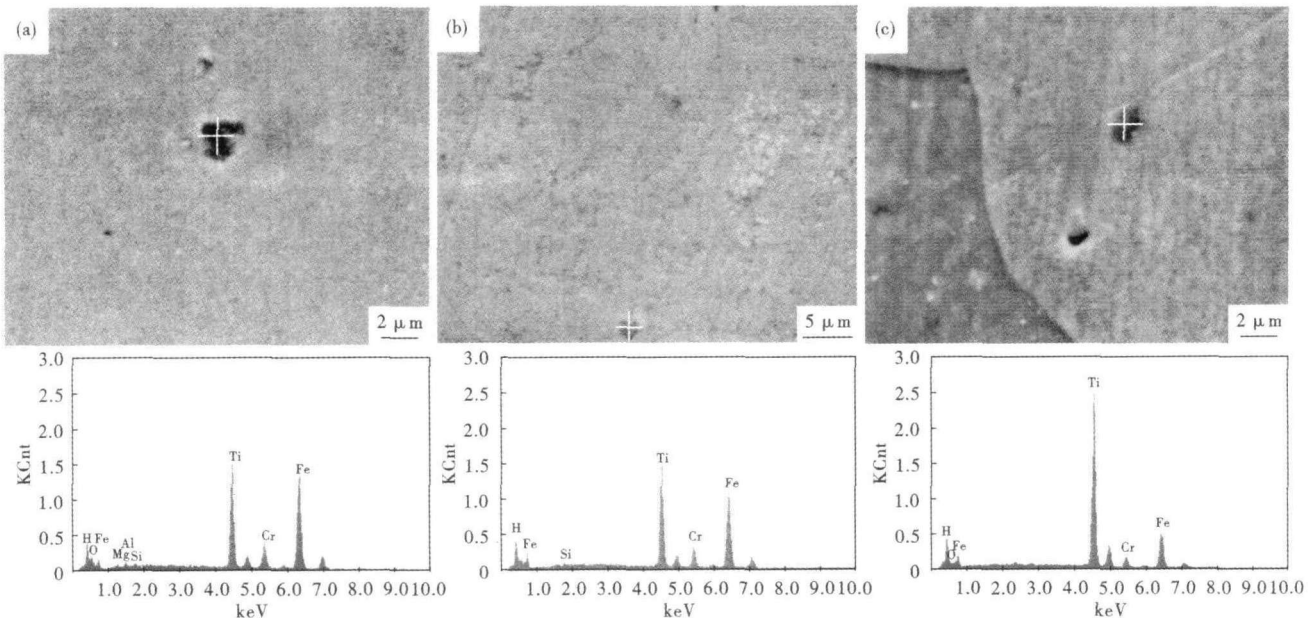


图 3 钝化膜表面析出物形貌和能谱分析,钝化时间/min:(a) 0; (b) 3; (c) 30

Fig. 3 Morphology of surface precipitates of passivating film and energy spectrum analysis, passivating time/min: (a) 0; (b) 3; (c) 30

形式,结果如图4和图5所示。图4表明钝化膜中Fe元素的存在形式,由图4可知,空气中自然钝化试样,其出现明显的 $\text{Fe}^{2+}$  (709.4 eV)的峰值,说明其钝化膜中含有铁的氧化物。经过硝酸钝化的试样,都未出现明显的 $\text{Fe}^{2+}$ 的峰,其钝化膜中的Fe元素主要以Fe原子(707 eV)的形式存在<sup>[5]</sup>。图5表明钝化膜中Cr元素的存在形式,由图5可知,未经硝

酸钝化试样Cr以 $\text{Cr}^{3+}$  (576.3 eV、577.3 eV)的形式存在,经过硝酸钝化后钝化膜中出现了零价Cr (574.4 eV),并且其 $\text{Cr}^{3+}$ 的峰值高于未钝化试样,由此说明,经硝酸钝化提高了钝化膜中Cr氧化物的含量。对比不同钝化时间的试样可以发现,随着钝化时间的延长, $\text{Cr}^{3+}$ 峰值先增加后减小,说明随着钝化时间的延长,钝化膜中Cr的氧化物含量先增加后

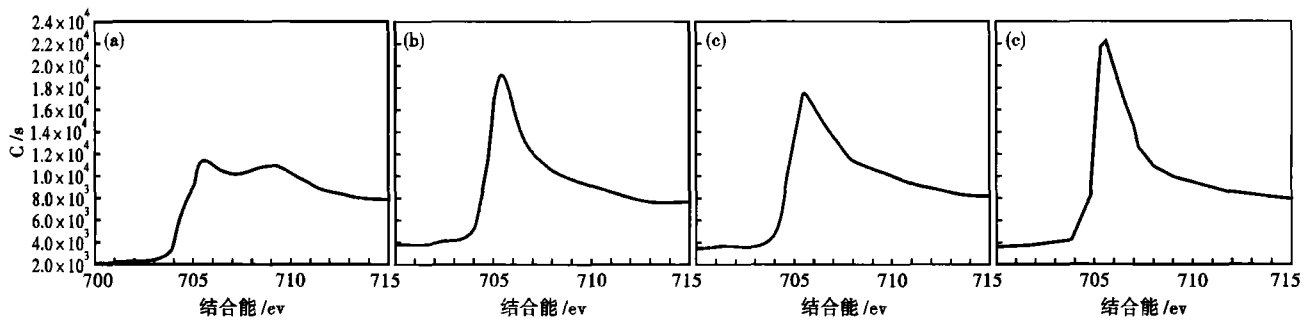


图4 钝化膜中Fe元素XPS谱线,钝化时间/min:(a) 0;(b) 1;(c) 10;(d) 30

Fig. 4 XPS characteristic spectrum line of Fe in passivating film, passivating time/min: (a) 0; (b) 1; (c) 10; (d) 30

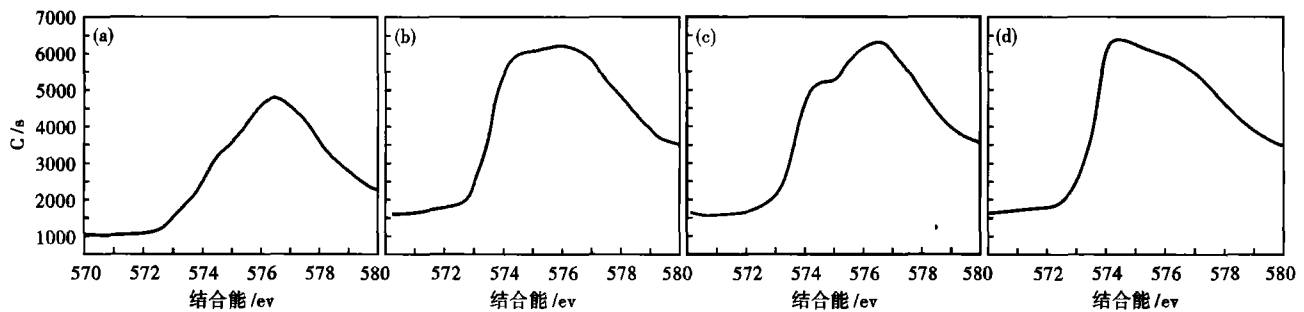


图5 钝化膜中Cr的XPS谱线,钝化时间/min:(a) 0;(b) 1;(c) 10;(d) 30

Fig. 5 XPS characteristic spectrum line of Cr in passivating film, Passivating time/min: (a) 0; (b) 1; (c) 10; (d) 30

减小。

### 2.3 盐雾试验结果分析

选取钝化时间为0、3、10、30 min 4个试样进行盐雾试验。当实验进行2天时,钝化时间30 min 试样锈蚀明显,0 min 试样在边缘处发生少量锈蚀,3 min 和10 min 试样无明显变化。当实验进行5天时,10 min 试样开始出现个别锈点,3 min 试样无明显变化。在随后的一段时间内,除30 min 试样锈蚀较严重外,其他3个试样锈蚀程度无明显变化。当实验进行36天后取出,结果得出:试样耐腐蚀性能由好到坏依次是:3、10、0、30 min。

### 3 结论

(1)采用20%  $\text{HNO}_3$ 、58  $^{\circ}\text{C}$  钝化液,钝化膜厚度随钝化时间的增加呈先增加后减小的趋势,在钝化3~10 min 时间内达到最大值。当钝化时间为3 min 时试样表面平整,析出物基本被完全覆盖。

(2)经硝酸钝化后,钝化膜中Cr氧化物含量要高于未钝化样;且随着钝化膜厚度的增加,其Cr的氧化物含量增加。

(3)盐雾试验表明,钝化3 min 时钝化效果最好,其耐蚀性能较好。

### 参考文献

- 1 陆世英,张廷凯,康喜范. 不锈钢. 北京:原子能出版社,1995
- 2 余存焯. 不锈钢设备及零部件酸洗钝化技术. 清洗世界,2004,20(1):20
- 3 陆世英. 不锈钢概论. 北京:中国科学技术出版社,2007
- 4 张孝福. 不锈钢的表面分析. 太钢译文,2003(1):7
- 5 Zhang Zhonghua. XPS Analysis of Passive Film Formed on the G3 Nickel-base Alloy Tubing Under Corrosive Conditions. Baosteel Technical Research,2008,2(2):11

王伟明(1965-),男,工程师,1986年上海冶金专科学校毕业,铁素体不锈钢产品研发。

收稿日期:2008-09-29