

# 化学蚀刻 304 不锈钢表面结构研究

张永成, 卢建树

(浙江工业大学 材料化学实验, 杭州 310014)

**摘要:** 目的 研究化学蚀刻 304 不锈钢表面结构类型、形成过程及其应用。方法 以 304 不锈钢为对象, 以  $\text{FeCl}_3$  系溶液为蚀刻剂, 采用化学蚀刻的工艺, 通过表面分析和 SEM 等手段, 研究化学蚀刻的过程以及表面结构的类型。结果 在 40 °C 常压下, 250 g/L  $\text{FeCl}_3$  中使 304 不锈钢表面光滑的盐酸用量( $y$ )与硝酸用量( $x$ )满足一定的关系:  $y = 19.37 + 0.13x \pm 0.5, x \leq 120 \text{ mL/L}$ ;  $y = -8.67 + 0.62x \pm 0.5, x \geq 130 \text{ mL/L}$ 。溶液中  $\text{Cl}^-$  含量是影响蚀刻后不锈钢表面的平整度的主要因素。结论 改变蚀刻溶液性质可以改变蚀刻后 304 不锈钢表面形成的结构。

**关键词:** 304 不锈钢; 化学蚀刻; 表面结构

中图分类号: TG176

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0122-05

## Surface Structure Studies on 304 Stainless Steel after Chemical Etching

ZHANG Yong-cheng, LU Jian-shu

(Materials and Chemistry Laboratory, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the structure type, formation process and applications of 304 stainless steel after chemical etching. **Methods** The etching rule of 304 stainless steel was found by chemical etching in etching agent of  $\text{FeCl}_3$  solutions. The types of the surface structure and the forming process were studied by surface analysis and SEM. **Results** The law was in line with the following equation about the hydrochloric acid dosage ( $y$ ) to smoothen the surface of 304 stainless steel along with the changes in nitric acid concentration( $x$ ):  $y = 19.37 + 0.13x \pm 0.5, x \leq 120 \text{ mL/L}$ ;  $y = -8.67 + 0.62x \pm 0.5, x \geq 130 \text{ mL/L}$ . The content of  $\text{Cl}^-$  in etching solution was the major influencing factor for the surface roughness of the stainless steel after etching. **Conclusion** Changing the solution property could alter the surface structure of 304 stainless steel after etching.

**KEY WORDS:** 304 stainless steel; chemical etching; surface structure

不锈钢耐蚀性优良、金属质感强、美观耐用,被广泛应用于工业生产。对于不锈钢蚀刻技术,人们从感光胶、曝光设备、蚀刻剂、光刻机以及蚀刻方法和蚀刻过程等方面进行了细致的研究<sup>[1-6]</sup>。图文蚀刻及漏

网蚀刻在不锈钢蚀刻技术中得到普遍应用<sup>[7]</sup>,并形成了包括丝网印刷、激光光刻、反应离子刻蚀、纳米压印等在内的一系列工艺。

不锈钢蚀刻后的表面结构与钢种及蚀刻液、蚀刻

收稿日期: 2014-10-01; 修订日期: 2014-12-18

Received: 2014-10-01; Revised: 2014-12-18

作者简介: 张永成(1988—),男,河南信阳人,硕士,主要从事金属蚀刻技术研究。

**Biography:** ZHANG Yong-cheng(1988—), Male, from Xinyang, Henan, Master, Research focus: metal etching technology.

**通讯作者:** 卢建树(1962—),男,浙江兰溪人,教授,主要从事先进金属材料及功能陶瓷材料的合成、制备和表征以及金属腐蚀与防护研究。

**Corresponding author:** LU Jian-shu(1962—), Male, from Lanxi, Zhejiang, Professor, Research focus: synthesis, preparation and characterization of advanced metal materials and functional ceramic materials, metal corrosion and protection.

方法有关<sup>[8-11]</sup>。本文以 304 不锈钢为主要基材,以 FeCl<sub>3</sub> 系溶液(主要含 FeCl<sub>3</sub>,HNO<sub>3</sub>,HCl 及添加剂)为蚀刻剂,对蚀刻后 304 不锈钢表面结构的规律进行研究,并分析其形成原因。

1 实验

试片基材为 304 不锈钢,成分见表 1。试片尺寸

为 10 mm×50 mm×1.2 mm。试片依次经过除油、酸洗、称量、活化、蚀刻。蚀刻剂为去离子水配制的一定浓度的 FeCl<sub>3</sub> 系蚀刻溶液,在恒温箱里保温待用。将处理好的 304 不锈钢片放入蚀刻剂进行蚀刻,一定时间后取出试样清洗干燥。

在光学显微镜下观察蚀刻后的特征并拍照,用 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜观察试样表面微观形貌,分析蚀刻液对表面形貌的影响。

表 1 304 不锈钢的成分  
Tab.1 The components of 304 stainless steel

元素	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Fe
质量分数/%	0.07	1.00	2.00	18.00	8.00	0.03	0.04	余量

2 结果与讨论

2.1 硝酸与盐酸比对蚀刻的影响

常压下,恒温 40 ℃,蚀刻时间为 10 min,FeCl<sub>3</sub> 质量浓度为 250 g/L,可测得随硝酸用量  $x$  变化与使 304 不锈钢表面光滑的盐酸用量  $y$  的关系,如图 1 所示。在 FeCl<sub>3</sub> 系蚀刻溶液中,由于硝酸和盐酸配比不同,蚀刻后 304 不锈钢表面结构不同。在曲线上方,304 不锈钢表面呈现光滑、平整。在曲线下方,304 不锈钢表面呈现粗糙、均匀色差。由于光滑度不同,光滑面反光,粗糙面呈灰白色。经 Origin 拟合后,得到二者变化的关系式:当  $x \leq 120$  mL/L 时,  $y = 19.37 + 0.13x \pm 0.5$ ; 当  $x \geq 130$  mL/L 时,  $y = -8.67 + 0.62x \pm 0.5$ ,曲线在 120 ~ 130 mL/L 发生突变。

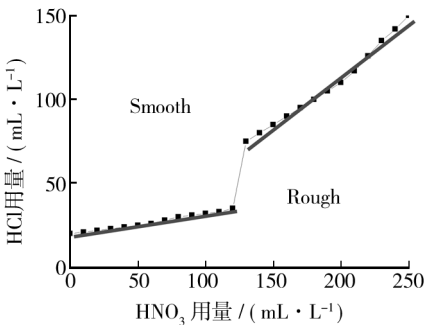


图 1 不同硝酸盐酸比对 304 不锈钢表面的结构影响  
Fig.1 The impact of the different ratio of nitric acid and hydrochloric acid on the surface structure of 304 stainless steel

线会明显向下移动,即 304 不锈钢经过蚀刻后变得平整光滑的趋势加强。这说明,磷酸可以使不锈钢表面更加平整,硫脲、苯并三氮唑有一定的缓蚀作用,使不锈钢孔蚀缓解,全面蚀刻可以更好的进行。

图 2 为不同硝酸与盐酸配比下,不锈钢蚀刻后的表面 SEM 照片。由于硝酸与盐酸配比不同,微观结构有很大区别,图 2b 布满 150 ~ 300 μm 的花菜状结

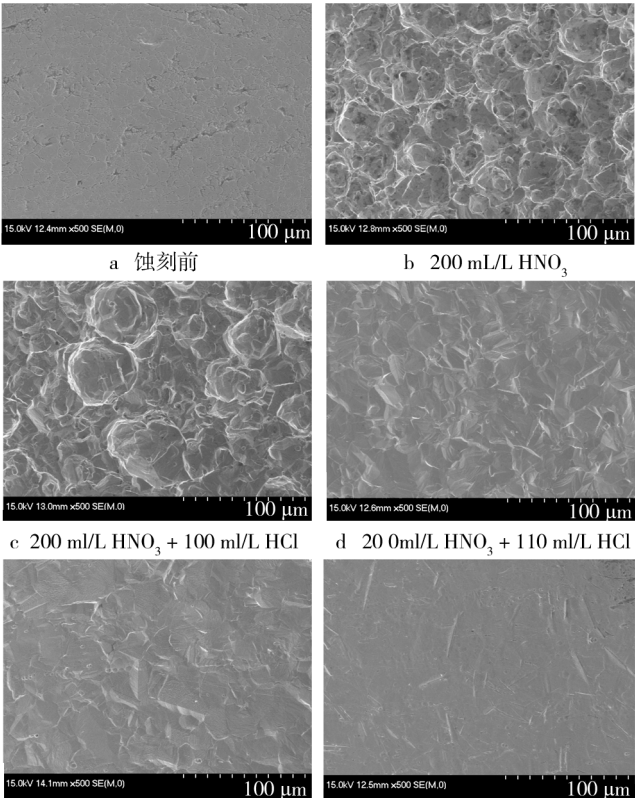


图 2 304 不锈钢化学蚀刻前后的 SEM 形貌  
Fig.2 SEM images of 304 stainless steel after chemical etching

实验表明,加入少量磷酸、硫脲和苯并三氮唑,曲

构,图 2c 中这种结构开始减少,图 2d 和图 2e 中已经看不到花菜状结构,但是也能看到其微观的不平整,而图 2f 中表面没有高低不平的结构,十分平整。由图 2b—2f,表面变得越来越光滑平整。原因可以从其蚀刻配方上看出:图 2b 和图 2c 的配方落在图 1 曲线下方,而图 2c 的配方更靠近曲线;图 2d 和图 2e 的配方落在图 1 曲线上方;图 2f 的配方受添加剂的影响,落在图 1 曲线下方,蚀刻后表面平整。与图 1 所示规律一致。

2.2 蚀刻机理分析

2.2.1 点蚀发生的原因

不锈钢的稳定性是相对的,在一定条件下,当其表面的含 Cr 复杂氧化物(氢氧化物钝化膜)破坏后,就会发生腐蚀<sup>[12-14]</sup>。其次,如图 3 所示,不锈钢表面的其他缺陷如氧化物夹杂点等一般是腐蚀微电池的阳极区,所以易形成氯离子侵蚀。这些位置就是空蚀形核的位置<sup>[15-16]</sup>。同时由于  $\phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ ,  $\phi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ ,  $\phi^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74 \text{ V}$ ,  $\phi^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$ ,从电极电位上看,不锈钢能够被腐蚀。当加入硝酸后由于硝酸的氧化性很强,对不锈钢的氧化还原电位较高,使不锈钢表面的蚀刻大大加剧,使其表面的缺陷被完全的暴露,从而蚀刻在各个方向上并不均匀,宏观上表现为粗糙,SEM 照片下表现为有许多微凹坑连成一片。

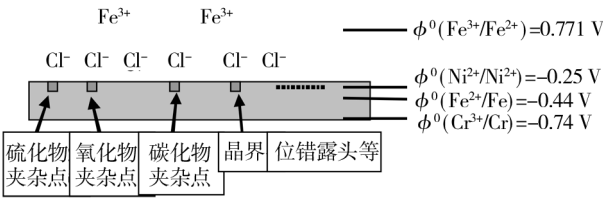


图 3 304 不锈钢能被 FeCl<sub>3</sub> 蚀刻示意

Fig. 3 Etching principle of 304 stainless steel by FeCl<sub>3</sub>

2.2.2 Cl<sup>-</sup>对蚀刻表面结构的影响

在 40 ℃ 下 250 g/L FeCl<sub>3</sub> 蚀刻液和 250 g/L FeCl<sub>3</sub>+200 ml/L HNO<sub>3</sub> 蚀刻液中加入 NaCl 时,当加入量分别达到 50 g/L,35 g/L 时,304 不锈钢经过蚀刻后表面没有凹坑出现。这与盐酸的加入量增多,表面变平滑一致。说明 Cl<sup>-</sup>对不锈钢蚀刻表面结构影响很大<sup>[17-20]</sup>,高浓度的 Cl<sup>-</sup>与 Fe<sup>3+</sup>形成了络合物 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>分布在溶液中,同时与生成的 Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>形成络合物 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>和 NiCl<sub>4</sub><sup>-</sup>,腐蚀后的金属离子迅速与之络合水

解,表面不会产生氧化膜,Cl<sup>-</sup>缺少选择性攻击的部位,从而使反应全面进行。

2.2.3 溶液性质的影响

表 2 为温度和时间对蚀刻的影响,在实验中不同的配方见表 3,时间和温度的增加都能够对样品蚀刻后的表面结构造成一定的影响。时间可以使化学蚀刻的效果累积,温度提高能够提高化学反应的速率,使蚀刻速度大大提高。

表 2 温度和时间对蚀刻的影响

Tab.2 Influence of temperature and time on etching

时间 /min	温度 /℃	配方一	配方二	配方三
10	40	点蚀	粗糙	光滑
	50	点蚀增多	粗糙加大	光滑
60	40	点蚀增多增大	条纹状凹坑	光滑
	50	点蚀更多更大	条纹状凹坑增多	光滑

表 3 蚀刻液配方

Tab. 3 Etching liquid formula

配方	FeCl <sub>3</sub> 用量 /(g · L <sup>-1</sup> )	HNO <sub>3</sub> 用量 /(mL · L <sup>-1</sup> )	HCl 用量 /(mL · L <sup>-1</sup> )
一	250		
二	250	200	50
三	250	200	150

蚀刻后 304 不锈钢表面主要形成的结构,与溶液的性质有关,FeCl<sub>3</sub> 作为主要的氧化剂,硝酸作为增速剂,加快反应的同时也使 304 不锈钢蚀刻表面变得粗糙。盐酸不仅能在一定程度上稳定蚀刻速度,还能调控蚀刻后 304 不锈钢表面结构,三者不同的配比决定了溶液性质。溶液性质决定了 304 不锈钢表面形成的结构,当添加一些其他物质时,会对溶液的性质照成一定的影响。当溶液性质改变时,蚀刻后的表面结构也会相应的发生改变,如图 2f 所示。

2.3 实际应用的探索

不锈钢蚀刻后表面产生的粗糙面,实际上是微纳米结构,如上述图 2b 中产生的微米级花菜状结构,在花菜状结构内部还有一些纳米级的结构,其特殊的粗糙结构,经过氟硅烷溶液处理后,表面能大大降低,可形成超疏水表面。如图 4 所示,其接触角达到了 157.8°。同时,作为模板,将聚合物通过热塑或者其他方法将其阳面复制<sup>[21-22]</sup>,从而得到仙人球一样的

表面,即微米结构中有纳米结构,从而可构建聚合物超疏水表面。

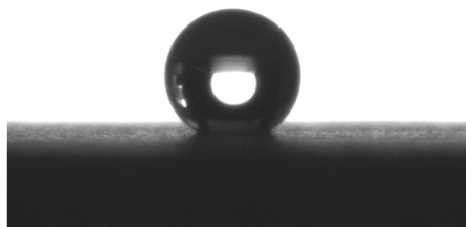


图4 不锈钢的超疏水表面

Fig. 4 Super hydrophobic surface of stainless steel

不锈钢蚀刻后表面产生的光滑面,对于有些产品来说,在增加其装饰性的同时,也很好地突出了不锈钢的金属质感。大部分不锈钢蚀刻后还要进行镀镍,电泳涂漆等。比较光洁的表面会使涂覆的效果更好。

### 3 结语

不锈钢种类繁多,表面结构复杂。通过一定的技术手段控制其表面形成的微纳结构具有一定的难度,其应用价值有很大的开发空间。笔者通过化学蚀刻的方法,研究了不锈钢在  $\text{FeCl}_3$  系蚀刻液中的蚀刻规律。在不同配比的溶液中可以得到表面不同粗糙度的不锈钢。对于其在超疏水、装饰件等上的应用做了一定的探索。

### 参考文献

- [1] KEHAGIAS N, REBOUD V. Stamp Replication for Thermal and UV Nanoimprint Lithography Using a UV-sensitive Silsesquioxane Resist [J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86(4/6): 776—778.
- [2] KALAISELVI S M P, TAN T L, TALEBITAHER A, et al. Optimization of Neon Soft X-rays Emission from 200J Fast Miniature Dense Plasma Focus Device: A potential Source for Soft X-ray Lithography [J]. *Physics Letters A*, 2013, 377(18): 1290—1296.
- [3] SANGEETHA R, KUMAR R, DOBLE M, et al. Barnacle Cement: an Etchant for Stainless Steel 316L [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 79(2): 524—530.
- [4] CHOI D G, YU H K, YANG S M. 2D Nano/Micro Hybrid Patterning Using Soft/Block Copolymer Lithography [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 24(1): 213—216.

- [5] 傅玉婷, 巴俊洲, 蒋亚雄, 等. 不锈钢蚀刻速率影响因素研究 [J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(2): 34—36.  
FU Yu-ting, BA Jun-zhou, JIANG Ya-xiong, et al. Influencing Factors on Etching Rates of Stainless Steel [J]. *Plating and Finishing*, 2010, 32(2): 34—36.
- [6] 李佳, 李德良, 莫凌. 硝酸型酸性蚀刻液蚀刻工艺的研究 [J]. *表面技术*, 2010, 39(3): 87—89.  
LI Jia, LI De-liang, MO Ling. Study on Nitrate Acidic Etcher [J]. *Surface Technology*, 2010, 39(3): 87—89.
- [7] 杨丁. 金属蚀刻工艺及实例 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.  
YANG Ding. *Metal Etching Process and Instance* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2010.
- [8] TAKASHI M. Basic Characteristics of an Electrochemical Etching of Ni-Fe Containing Corrosion Resistant Alloys [J]. *Sensors and Actuators A*, 2004, 114: 536—542.
- [9] LUO K Y, YAO H X. Surface Textural Features and Its Formation Process of AISI 304 Stainless Steel Subjected to Massive LSP Impacts [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2014, 55: 136—142.
- [10] SADEGHIAN M, SHAMANIAN M, SHAFYEI A. Effect of Heat Input on Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Joints between Super Duplex Stainless Steel and High Strength Low Alloy Steel [J]. *Materials & Design*, 2014, 60: 678—684.
- [11] TSAI Wen-ta, CHEN Jhen-rong. Galvanic Corrosion between the Constituent Phases in Duplex Stainless Steel [J]. *Corrosion Science*, 2007(3): 3659—3668.
- [12] RYAN M P, WILLIAM D E, CHATER R J. Why Stainless Steel Corrodes [J]. *Nature*, 2002, 415(6873): 770—774.
- [13] 邵惕洋, 王斌, 周冬梅. 316L 不锈钢在高含氯离子乙二醇中的腐蚀行为 [J]. *表面技术*, 2011, 40(4): 45—47.  
SHAO Ti-yang, WANG Bin, ZHOU Dong-mei. Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in High Chloride Ion Ethylene Glycol [J]. *Surface Technology*, 2011, 40(4): 45—47.
- [14] NEWMAN R C. Dissolution and Passivation Kinetics of Stainless Alloys Containing Molybdenum I: Coulometric Studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo Alloys [J]. *Corrosion Science*, 1985(5): 331—339.
- [15] SMIALOWSKI Z, SZKLARASKA M, RYCHINK A. Effect of Sulphide Inclusions in a Commercial Stainless Steel [J]. *Corrosion Science*, 1969, 9: 123.
- [16] FORCHHAMMER P, ENGELL H J. Untersuchungen Über Den Lochfraß an Passiven Austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlösungen [J]. *Werkstoffe und Korrosion*, 1969, 20: 1.
- [17] TIAN Wen-ming, DU Nan, LI Songmei, et al. Metastable Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution



- [J]. Corrosion Science, 2014, 85: 372—379.
- [18] YUAN Shao-jun, LIANG Bin, ZHAO Yu, et al. Surface Chemistry and Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-reducing Bacteria [J]. Corrosion Science, 2013, 74: 353—366.
- [19] 谢建丽, 金凯峰, 蒋晓斌, 等. 带锈碳钢在稀 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 55—59.  
XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin, et al. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl Solution [J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 55—59.
- [20] NA Mi. Use of Inkjet Printing to Deposit Magnesium Chloride Salt Patterns for Investigation of Atmospheric Corrosion of 304 Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3114—3121.
- [21] 吴勃, 周明, 李宝家, 等. 飞秒激光结合水热法制备不锈钢高粘附超疏水表面[J]. 功能材料, 2013, 44(24): 3658—3662.  
WU Bo, ZHOU Ming, LI Bao-jia, et al. Fabrication of Stainless Steel Surface with High Adhesive Superhydrophobicity by Femtosecond Laser Combined Hydrothermal Method [J]. Function Materials, 2013, 44(24): 3658—3662.
- [22] 林飞云, 冯杰, 黄明达, 等. 基于不锈钢模板热压微模塑构建聚乙烯超疏水表面[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(2): 211—214.  
LIN Fei-yun, FENG Jie, HUANG Ming-da, et al. Fabricating Polyethylene Superhydrophobic Surfaces by Thermal Replica Molding Using Etched Stainless Steel Surfaces as Templates [J]. Journal of Functional Polymers, 2010, 23(2): 211—214.

(上接第 95 页)

- [12] 田晓东, 王利捷, 郑文鹏. TC4 钛合金表面辉光离子渗 Mo 渗 S 复合处理涂层的组织和摩擦学性能[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 4—6.  
TIAN Xiao-dong, WANG Li-jie, ZHENG Wen-peng. Microstructure and Tribological Properties of Coatings Prepared by Glow Plasma Deposition Mo and S on TC4 Titanium Alloy [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 4—6.
- [13] 李昂, 王华明. 激光熔敷 NiTi/Ni<sub>3</sub>Ti 金属间化合物复合材料涂层组织及耐磨性[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 87—90.  
LI Ang, WANG Hua-ming. Microstructure and Wear Resistance of Laser Clad NiTi/Ni<sub>3</sub>Ti Intermetallic Composite Coating [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(5): 87—90.

(上接第 116 页)

- [12] IM J S, JANG J S, LEE Y S. Synthesis and Characterization of Mesoporous Electrospun Carbon Fibers Derived from Silica Template [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 15(6): 914—918.
- [13] SANDLER J, SHAFFER M S P, WINDLE A H. Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties [J]. Polymer, 1999, 40(21): 5967—5971.
- [14] BANTHIA N, YAN C, SAKAI K. Impact Resistance of Fiber Reinforced Concrete at Subnormal Temperature [J]. Cement Concrete Composites, 1998, 20(5): 393—404.
- [15] YAN H, SUN W, CHEN H. Effect of Silica Fume and Steel Fiber on the Dynamic Mechanical Performance of High-strength Concrete [J]. Cement Concrete Research, 1999, 29(3): 423—426.
- [16] 王闯, 李克智, 李贺军. 短碳纤维在不同分散剂中的分散性[J]. 精细化工, 2007, 24(1): 1—4.  
WANG Chuang, LI Ke-zhi, LI He-jun. The Dispersivity of Short Carbon Fibers in Different Dispersants [J]. Fine Chemicals, 2007, 24(1): 1—4.
- [17] CAO J, CHUNG D D L. Improving the Dispersion of Steel Fibers in Cement Mortar by the Addition of Silane [J]. Cement Concrete Research, 2001, 31(2): 309—311.
- [18] AIMIN X, CHANDRA S. Influence of Polymer Addition on the Rate of Carbonation of Portland Cement Paste [J]. Internet Cement Composites Lightweight Concrete, 1988, 10(1): 49—52.