

# N、Nb 合金化对 309S 奥氏体 不锈钢腐蚀性能的影响

王聪<sup>1,2</sup>, 王春妮<sup>1</sup>, 刘后龙<sup>2</sup>, 刘星辰<sup>1</sup>, 李兰云<sup>1\*</sup>, 宰伟<sup>2</sup>, 余中狄<sup>2</sup>

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065;

2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 西安 710016)

**摘要:** **目的** 以高放废液封装容器材料 309S 奥氏体不锈钢为研究对象, 通过 N、Nb 联合添加改善不锈钢在 Cl<sup>-</sup> 环境中的耐蚀性能, 并探究 N、Nb 元素对不锈钢耐蚀性能的影响机理。**方法** 采用扫描电镜、X 射线衍射、形状测量激光扫描系统、X 射线光电子能谱等手段, 对不锈钢的微观组织及钝化膜成分进行分析, 从击穿电位、极化电阻及腐蚀形貌等方面揭示了 N、Nb 元素对不锈钢耐蚀性能的影响机理。**结果** N 的添加可以促进含 Nb 钢中耐蚀的 Nb(C, N)析出以及难溶的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 腐蚀产物形成。同时, 部分 N 转化为 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 提高局部 pH, 有利于表面再钝化。因此, N、Nb 联合添加的 309S 不锈钢展现出优异的耐蚀性能。相比商用 309S 不锈钢, 添加 0.17% (质量分数) N 和 0.45% (质量分数) Nb 的不锈钢在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中击穿电位由 0.20 V 提升至 0.96 V, 自腐蚀电流密度从  $2.529 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> 减小到  $0.793 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>。6%FeCl<sub>3</sub>-0.16%HCl (质量分数) 溶液浸泡腐蚀 120 h 后, N、Nb 联合添加的不锈钢点蚀坑数目最少, 平均表面粗糙度 ( $S_a$ )、最大点蚀坑宽度 ( $W_{max}$ ) 和最大点蚀坑深度 ( $D_{max}$ ) 均最小, 展现出良好的耐蚀性能; 仅添加 Nb 不添加 N 的不锈钢其击穿电位略低于 309S 不锈钢,  $S_a$  最大, 点蚀坑向纵深方向扩展严重。**结论** N、Nb 联合添加能有效抑制点蚀坑的萌生与扩展, 显著提高不锈钢耐腐蚀性能, 而单独添加 Nb 效果较差。

**关键词:** 309S 不锈钢; N、Nb 联合添加; 腐蚀性能; 协同作用

**中图分类号:** TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)22-0082-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.22.007

## Effect of N and Nb Alloying on Corrosion Properties of 309S Austenitic Stainless Steel

WANG Cong<sup>1,2</sup>, WANG Chunni<sup>1</sup>, LIU Houlong<sup>2</sup>, LIU Xingchen<sup>1</sup>, LI Lanyun<sup>1\*</sup>, ZAI Wei<sup>2</sup>, YU Zhongdi<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China;

2. Xi'an Rare Metal Materials Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

**ABSTRACT:** 309S austenitic stainless steel is one of the candidate materials for the canisters to store high-level waste. However, the corrosion resistance of 309S austenitic stainless steel makes it difficult to meet a design life of 100 years in the groundwater environment containing a Cl<sup>-</sup>.

收稿日期: 2023-11-27; 修订日期: 2024-04-07

Received: 2023-11-27; Revised: 2024-04-07

基金项目: 预研项目 (Y2102S); 西安市博士后创新基地项目 (RC2207)

Fund: Pre-Research Project (Y2102S); Xi'an Postdoctoral Innovation Base Project (RC2207)

引文格式: 王聪, 王春妮, 刘后龙, 等. N、Nb 合金化对 309S 奥氏体不锈钢腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(22): 82-91.

WANG Cong, WANG Chunni, LIU Houlong, et al. Effect of N and Nb Alloying on Corrosion Properties of 309S Austenitic Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2024, 53(22): 82-91.

\*通信作者 (Corresponding author)

The corrosion resistance of 309S austenitic stainless steel was improved by adding N and Nb, and the differences in microstructure and corrosion resistance of experiment steel with different N and Nb contents were compared and analyzed. The microstructure and passivation film composition of the stainless steel were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Shape Measurement Laser Microscopy System (SMLMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effect of N and Nb on material corrosion resistance was discussed.

Electrochemical tests were carried out at the Gamry-Reference 3 000 workstation. A three-electrode system was used as an electrolytic cell. The potentiodynamic polarization curve of the sample was measured by the potentiodynamic method. After the open circuit potential stabilized, the test was performed at a scanning rate of 0.33 mV/s and a test interval of  $-1.0$  to  $1.5$  V (vs.SCE). The impedance spectrum of the sample was measured by the potentiostatic method. The amplitude was 10 mV, and the test interval was 0.01~100 kHz. ZView fitted the impedance spectrum. The polarization curve results showed that the pitting electricity of 2# and 4# samples increased from 0.20 V of the original 1# sample to 0.50 V and 0.96 V after addition of N and Nb. The impedance spectra showed that the arc of capacitive reactance increased obviously after N and Nb were added. Corrosion loss tests were performed according to ASTM standard G31-72. The sample was cut into  $24\text{ mm} \times 18\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ , and then soaked in a container containing 6wt.%  $\text{FeCl}_3$ -0.16wt.% HCl solution at  $35\text{ }^\circ\text{C}$  for 120 h. During the 120 h soaking period, after sampling, ultrasonic cleaning with 20vol.%  $\text{HNO}_3$  for 60 min was performed to remove the corrosion products. The surface roughness of 3# stainless steel increased to 4.43 times after corrosion, and the maximum depth of the pitting pit increased by a factor of 1.59. After addition of N and Nb, the maximum width and depth of the pitting pit decreased to 41% and 2%, respectively. The XPS results showed that  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  passivation film was formed, and  $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$  was precipitated to inhibit the initiation and growth of pitting pits in 309S austenitic stainless steels. N may be involved in forming  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , which helps stabilize the passivation film. This finding is important for studying the effect of N on the composition of the passivation film. The partial conversion of N to  $\text{NH}_4^+$  to increase the local pH value of the solution jointly improves the ability of stainless steels to resist  $\text{Cl}^-$ , thereby improving the corrosion resistance of 309S austenitic stainless steel. It is proved that the combined addition of N and Nb significantly improves the corrosion resistance of 309S austenitic stainless steel.

**KEY WORDS:** 309S austenitic stainless steel; combined addition of N and Nb; corrosion resistance; synergistic effect

随着我国核电快速发展,核燃料循环过程中会产生大量高水平放射性废液<sup>[1-2]</sup>。玻璃固化工艺技术<sup>[3]</sup>是世界上唯一工业化处理高放废液的方法<sup>[4]</sup>。玻璃固化过程中,一般将氧化物添加剂加入高放废液中,经高温熔融至  $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$  后浇灌到封装容器中,因此封装容器需具备一定的高温力学性能。随后,该封装容器进行地质处理。在长时间地质处理期间,封装容器会与含  $\text{Cl}^-$  ( $0.6\text{ mol/L}$ <sup>[2]</sup>) 地下水接触,金属容器可能会因点蚀而破裂,造成放射性核素泄露,污染水环境。309S 奥氏体不锈钢具有优异的耐热和耐蚀性能,已成为高放废液玻璃固化用不锈钢封装容器的材料之一<sup>[5-8]</sup>。世界各国学者研究了地下水环境中的核废料玻璃与碳钢、不锈钢等之间的腐蚀相互作用,结果表明 Fe 的腐蚀产物会加速玻璃的腐蚀。目前,商用不锈钢无法满足玻璃固化用封装容器 100 年的设计年限,因此比利时开发了 316H Mo,法国在 309S 基础上开发了 NS24 不锈钢<sup>[2,9-10]</sup>,而我国目前暂无相关技术研究。封装容器是阻止玻璃废物体中放射性元素泄露的关键屏障,因此有必要进一步改善不锈钢的耐点蚀性能。

提高钢的耐点蚀性能的合金元素主要有 Mo、W 和 N,其中 Mo 和 W 价格昂贵,N 的价格低廉<sup>[11-13]</sup>。

一些学者发现通过适量的 N 元素添加可以提高材料的耐点蚀性<sup>[14-17]</sup>。Newman 等<sup>[18]</sup>发现在 HCl 溶液中 316L 奥氏体不锈钢中的 N 原子可以在钝化膜表面富集,同时结合  $\text{H}^+$  溶解形成氨,干扰了点蚀坑的萌生。R F A 研究提出,N 主要作用在于促进钝化膜的再钝化过程以及抑制点蚀坑的生长<sup>[19]</sup>。Wang 等<sup>[20]</sup>研究了高 N 奥氏体不锈钢在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中耐腐蚀性能的影响,结果表明随着 N 含量 (质量分数) 从 0.63% 增加到 0.86%,试验钢浸泡 30 d 后的腐蚀速率由  $3.87 \times 10^{-3}\text{ mm/a}$  降低到  $2.27 \times 10^{-3}\text{ mm/a}$ ,凹坑的深度和宽度均有所减小;其次,随着 N 含量的增加,钝化膜中氧化铬的比例增加,钝化膜的稳定性提高。此外,一些研究表明添加少量的 Nb 元素也能改善钢的耐蚀性能。Kim 等<sup>[21]</sup>研究发现钝化膜中 Nb 元素以氧化物形式存在,其氧化物可以增强钝化膜的稳定性,并降低点蚀坑萌生的可能。Erneman 等<sup>[22]</sup>表明 Nb 是一种强碳、氮化物形成元素,可以抑制在晶界处形成富铬相 (如  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) 阻止贫铬区的形成,从而提高钢的抗晶间腐蚀能力和抗点蚀能力。Bai 等<sup>[23]</sup>研究了含 Nb 奥氏体不锈钢在 3.5% (质量分数) NaCl 环境中的点蚀行为,研究发现 Nb 的添加有利于钝化膜形成,抑制点蚀坑的萌生。此外,含 Nb 钢腐

蚀过程中会形成难溶的富 Nb 产物, 部分覆盖坑底, 进一步抑制点蚀坑的生长。

迄今为止, 关于不锈钢的耐腐蚀性能已有大量研究, 但大都集中在 N 或 Nb 单独添加对耐点蚀性能的影响, 而关于 N、Nb 联合添加对 309S 不锈钢耐腐蚀性能的影响国内外研究鲜有报道, 为此本文研究了不同成分 309S 不锈钢在 3.5% (均以质量分数计) (0.61 mol/L) NaCl 溶液以及 6%FeCl<sub>3</sub>-0.16%HCl (均以质量分数计) 溶液中的腐蚀行为, 结合不锈钢的微观组织和钝化膜成分分析, 从电化学性能、腐蚀形貌、腐蚀速率等方面揭示 N、Nb 联合添加对不锈钢耐点蚀性能的影响机理。

## 1 实验

### 1.1 材料

本文共选用 4 种不同 N、Nb 添加含量的 309S 不锈钢。1#钢是由太钢生产的商用 6 mm 热轧固溶退火 309S 不锈钢, 3#钢在 309S 不锈钢基础上将 N 含量(质量分数)降为 0%仅添加 0.25% (质量分数) Nb。2#、4#钢在 309S 不锈钢基础上将 N、Nb 含量(质量分数)分别调整至 0.17% N、0.25% Nb 和 0.17% N、0.45% Nb, 化学成分如表 1 所示。采用真空感应炉冶炼得到 2#~4#钢铸锭, 经过 1 200 °C 保温 3 h 后锻造造成 40 mm 厚板坯, 并在 1 200 °C 保温 2 h 后, 在二辊可逆热轧实验机上经 7 道次轧制成 3 mm 厚热轧板, 开轧温度为 1 150 °C, 终轧温度为 800 °C, 轧后空冷。为消除富 Cr 相析出, 避免富 Cr 相对不锈钢耐腐蚀性能的影响, 将热轧板进行固溶退火处理, 退火温度 1 150 °C, 退火时间 1 h, 固溶处理后立即淬火。

表 1 309S 不锈钢化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 309S stainless steel  
wt. %

Samples	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Nb	Fe
1#	0.055	0.32	1.42	22.27	12.1	0.068	—	Bal.
2#	0.058	0.54	1.51	22.54	12.83	0.171	0.25	Bal.
3#	0.004	0.58	1.53	22.42	12.36	0.005	0.25	Bal.
4#	0.061	0.52	1.56	22.35	12.21	0.170	0.45	Bal.

将固溶退火板切割成 12 mm×8 mm×3 mm 金相样, 用 240#—2000#水砂纸依次打磨, 再用 2.5 μm 金刚石抛光膏进行抛光, 最后使用 3 g CuSO<sub>4</sub>+40 mL HCl+10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+50 mL H<sub>2</sub>O 溶液进行金相腐蚀, 腐蚀时间为 3 min。采用 X 射线衍 (XRD, Mini Flex600, 日本) 对实验钢进行物相分析, 并采用扫描电镜 (SEM, SU6600, 韩国) 对腐蚀前试样的形貌进行表征, 同时用其附带的 EDS 分析析出相化学成分。实验后腐蚀产物膜的化学成分由 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ThermoFisher ESCALAB 250Xi, 美国) 测

试得到, 去除腐蚀产物后用形状测量激光显微系统 (SMLMS, VK-150K, 日本) 观察点蚀坑形貌、粗糙度及最大点蚀坑尺寸等。

### 1.2 方法

将固溶退火过后的试样切割成 10 mm×10 mm×3 mm 的样品, 打磨后再用环氧树脂封样等待凝固脱模, 保证只露出 1 cm<sup>2</sup> 的工作面。然后将工作面用 240#—2000#水砂纸依次打磨抛光, 再用去离子水及无水乙醇洗净并烘干备用。采用 Gamry-Reference 3000 型电化学工作站测试动电位极化曲线和电化学阻抗谱, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。电化学测试体系为三电极体系, 参比电极、辅助电极和工作电极分别为饱和 KCl 甘汞电极 (SCE)、铂电极和被测试样, 测试前先在开路电位 (OCP) 下测量 60 min, 以确保测试系统稳定。电化学阻抗谱 (EIS) 在 OCP 下进行, 测试区间为 0.01~100 kHz, 激励信号幅值为 10 mV, 测试结果用 ZView 拟合。极化曲线扫描速率为 0.33 mV/s, 测试区间为 -1.0~1.5 V。

根据 ASTM 标准 G31-72<sup>[24]</sup>进行腐蚀浸泡试验。将试样切割成 24 mm×18 mm×3 mm, 依次打磨抛光后在 35 °C 条件下浸入盛有 6%FeCl<sub>3</sub>-0.16%HCl 溶液的容器中浸泡 120 h, 取样后用 20% (体积分数) HNO<sub>3</sub> 超声清洗 60 min 以去除腐蚀产物。腐蚀后表面形貌、平均表面粗糙度数值 (*S<sub>a</sub>*)、轮廓线扫描结果 (在本试验中对应于最大点蚀坑宽度 (*W<sub>max</sub>*) 和深度 (*D<sub>max</sub>*)), 均由上述 SMLMS 系统观察得到。

## 2 结果

### 2.1 微观组织

不同 N、Nb 含量的实验钢腐蚀前的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知, 不锈钢退火板主要由 γ-Fe 奥氏体峰组成。其中, 从 1#试样中可以观察到较弱的 δ-Fe 高温铁素体相峰存在, 经计算 δ-Fe 相占总量

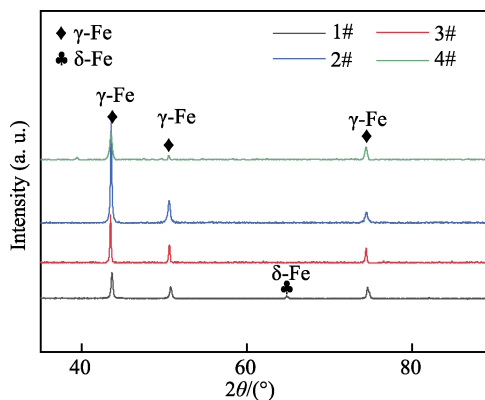


图 1 实验钢腐蚀前 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of experiment steel before corrosion

的 3.46%。2#~4#钢中均由单一的  $\gamma$ -Fe 奥氏体相组成。图 2 为不锈钢腐蚀前组织形貌 SEM 照片, 1#钢中组织由  $\gamma$ -Fe 和  $\delta$ -Fe 组成, 3#钢与 1#钢组织基本相同, 但 3#钢中  $\delta$ -Fe 相含量更少。2#和 4#钢中未发现  $\delta$ -Fe

相 (如图 2b 和图 2d), 除了基体  $\gamma$ -Fe 组织外还存在第二相, 经 EDS 分析为 Nb(C, N)相, 如图 3 所示。相比于 2#钢, 4#钢中 Nb(C, N)相沿着轧制方向析出, 且数量更多、尺寸较大。

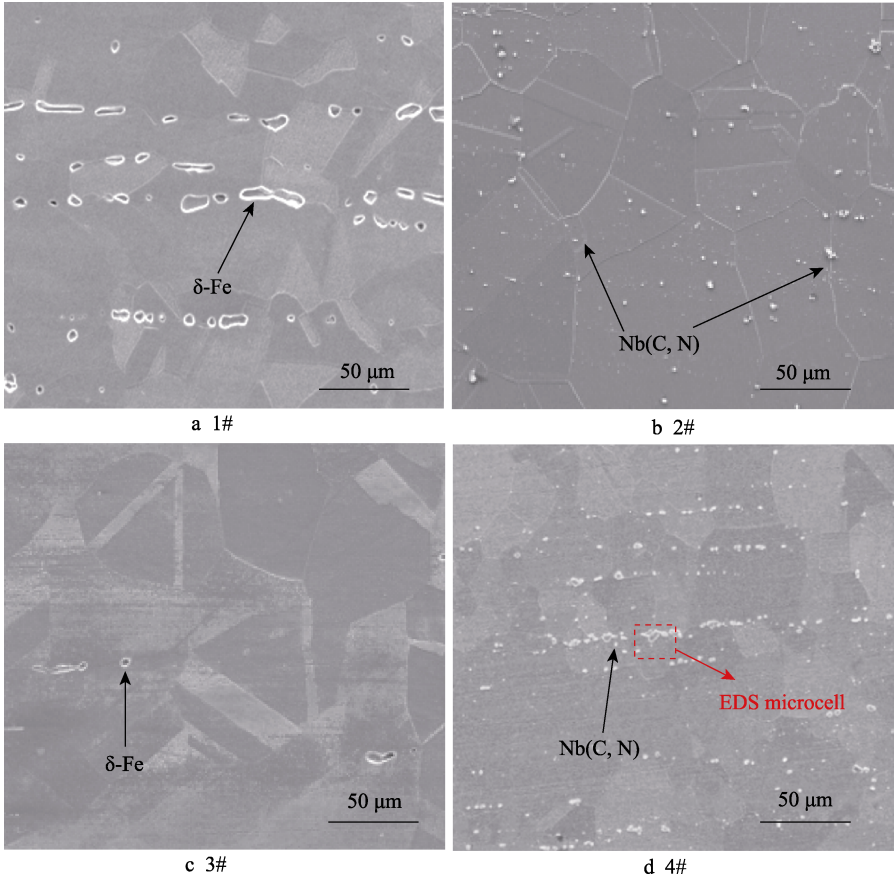


图 2 不同 N、Nb 含量的实验钢组织形貌  
Fig.2 Microstructure of experiment steel with different N and Nb contents

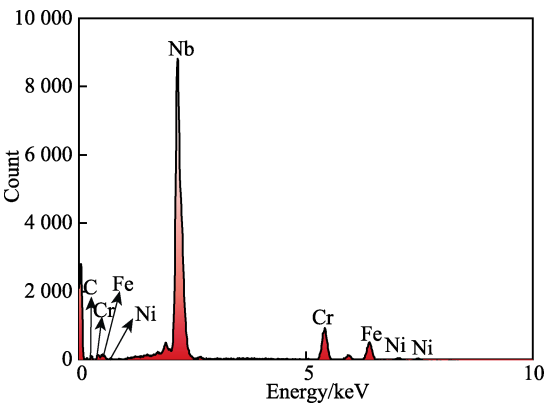


图 3 Nb(C, N)析出相 EDS 图谱  
Fig.3 EDS atlas of Nb(C, N) precipitated phase

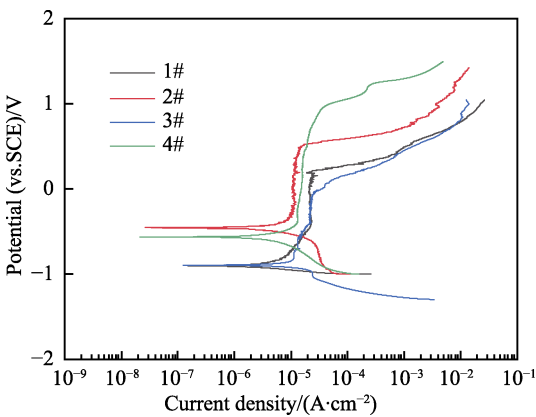


图 4 4 种实验钢动电位极化曲线  
Fig.4 Potentiodynamic polarization curves for four experiment steel

2.2 动电位极化曲线

图 4 为添加不同 N、Nb 含量不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。表 2 为采用 Tafel 外推法拟合后对应的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 及自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 数据。击穿电位为腐蚀电流密度随阳极极化

电位升高而开始快速增大时的电位。从表 2 拟合数据来看: 1#钢击穿电位仅为 0.20 V, 2#钢提高 N 含量并添加 0.25% (质量分数) Nb, 击穿电位提高到 0.50 V, 自腐蚀电流密度由减小到  $1.262\times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, 表明 N、Nb 联合添加可提高不锈钢耐腐蚀性能。3#钢与 2#钢



相比没有添加 N, 自腐蚀电流密度增大为 2# 钢的 2.13 倍, 击穿电位甚至减小为负值, 可见 N 元素对钢的耐蚀性能有着重要的积极影响。此外, 与 2# 钢相比, 4# 钢添加了更多的 Nb 元素, 击穿电位提高了 0.46 V, 自腐蚀电流密度进一步减小, 这表明当 N 含量达到一定量时, 随着 Nb 含量的增加, 钢的耐腐蚀性能越优异。目前, 单独添加 N 或者 Nb 的不锈钢的击穿电位都在 0.3~0.5 V 范围内<sup>[25-28]</sup>, 与本实验结论相比, 更加证实了 N、Nb 元素的联合添加对耐腐蚀性能有显著的积极影响。

图 5 为不同 N、Nb 含量的不锈钢极化后腐蚀形貌。图 5a 为 1# 不锈钢极化后的表面形貌, 其点蚀坑数量多, 且相比 2#、4# 钢点蚀坑更大, 深度更深。不加 N 仅添加 Nb 的 3# 钢极化后的形貌如图 5c 所示, 其表面点蚀坑大小向纵深方向扩展较为严重。N、Nb 联合的 2# 和 4# 不锈钢极化后表面形貌如图 5b、5d 所示, 点蚀坑数量较少, 点蚀坑尺寸也明显小于 1# 钢, 可见 N、Nb 联合添加的不锈钢具有更加优异的耐蚀性能。

## 2.3 EIS 测试

为了进一步研究 N、Nb 元素对不锈钢耐蚀性能

的影响, 图 6 给出不同 N、Nb 含量实验钢在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱和对应等效电路图。在图 6a 中, 容抗弧半径大小可以表征材料的耐腐蚀性, 即容抗弧半径大小与耐腐蚀性成正比。从图 6a 可以明显看出 4# 不锈钢的弧半径最大, 表明 N、Nb 元素联合添加能显著提高钢的耐蚀性能。通常认为低频终端处阻抗模值越大, 耐蚀性越好。如图 6b 所示, 在 Bode 阻抗模值图中, 对比 1# 和 2# 钢, 2# 钢模量值显著提高, 表明 N、Nb 的联合手段有效, 使不锈钢耐蚀性有所提高。而 3# 钢与 1# 钢相比虽然添加了 Nb 但降低了 N 含量, 其终端模量值略微降低, 证明仅添加 Nb 对腐蚀性能无明显改善作用, N 的协同在整个腐蚀机制中起良性作用。4# 钢与 1# 及 2# 钢相比 Nb 含

表 2 不同 N、Nb 含量下 309S 不锈钢的  $E_{\text{corr}}$ ,  $J_{\text{corr}}$  和  $E_b$  值  
Tab.2  $E_{\text{corr}}$ ,  $J_{\text{corr}}$ , and  $E_b$  of 309S stainless steel  
with different N and Nb contents

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_b/\text{V}$
1#	-0.900	$2.529\times 10^{-7}$	0.20
2#	-0.455	$1.262\times 10^{-7}$	0.50
3#	-0.897	$2.685\times 10^{-7}$	-0.07
4#	-0.563	$0.793\times 10^{-7}$	0.96

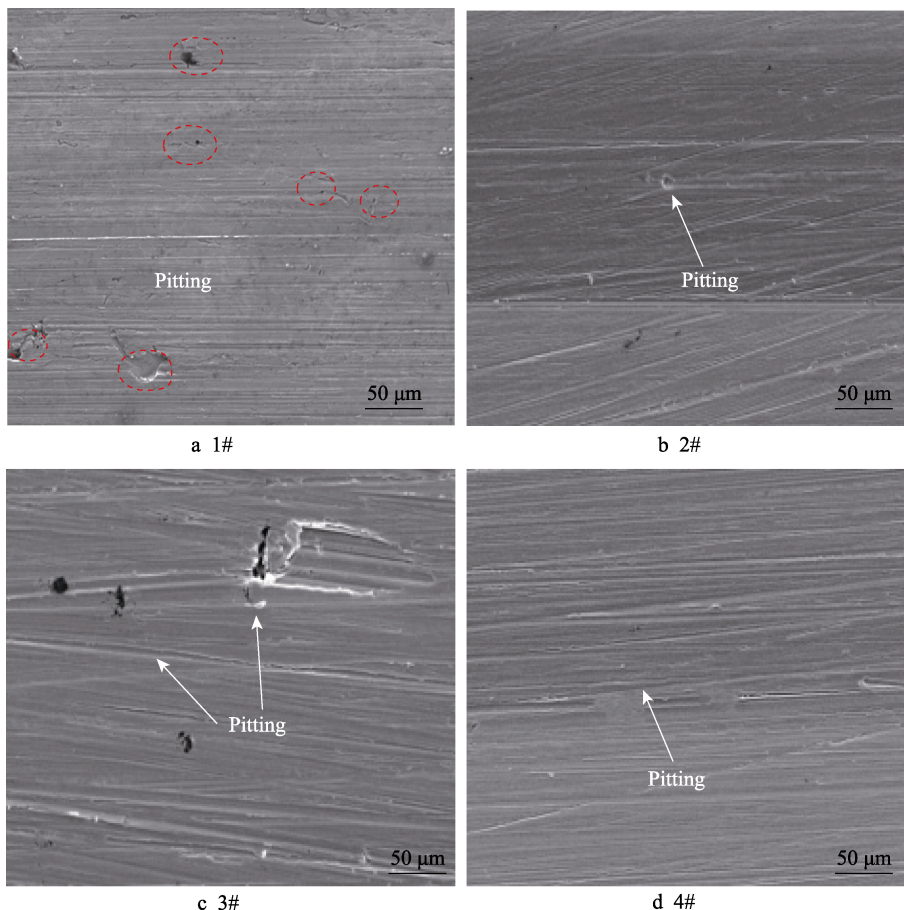


图 5 实验钢极化后腐蚀形貌  
Fig.5 Corrosion morphologies of experiment steel after polarization

量更高, 终端模量值也最高, 这说明 Nb 含量的增加与终端模量值大小呈正相关。如图 6c 所示, 在 Bode 相位角图中, 曲线的最大值均小于 90°, 这表明电化学界面相对于理想电容出现了偏差。2#和 4#不锈钢的相角图在较宽的频率范围内接近 70°, 这意味着二者的钝化膜相对稳定。2#、3#钢可以看出明显有 2 个时间常数, 而 1#和 4#钢则是 1 个时间常量。然而, 考虑到表面缺陷或元素偏聚引起的不均匀性会导致 2 个时间常量叠加为 1 个时间常量, 因此电化学阻抗参数可以由图 6d 的等效电路拟合。

通过等效电路拟合得到的主要电化学参数见表 3,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$  为钝化膜电阻,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻。 $R_f$  与钝化膜/溶液界面处的电容响应有关,  $R_{ct}$

与金属/溶液界面处形成的双层电层中的电荷转移反应有关。其中,  $R_{ct}$  值与腐蚀速率成反比, 即  $R_{ct}$  值越大腐蚀速率越小。N、Nb 联合添加后的 2#、4#钢  $R_{ct}$  值明显更大, 故 N、Nb 联合使不锈钢更耐腐蚀。使用恒相元 ( $CPE$ ) 描述双层电容 ( $CPE_{dl}$ ) 和薄膜电容 ( $CPE_f$ ),  $n_{dl}$  和  $n_f$  分别为其拟合参数。( $CPE_f$ ) 代表钝化膜的电容特性, ( $CPE_{dl}$ ) 代表双层电容的电容特性。此外,  $R_p$  值代表极化电阻,  $R_p=R_{ct}+R_f$ 。一般来说, 极化电阻越大耐腐蚀性能越好。通过表 3 拟合的数据对比可知: N、Nb 联合后 2#及 4#不锈钢  $R_p$  值明显更高, 分别为 1 031  $k\Omega\cdot cm^2$  和 1 052  $k\Omega\cdot cm^2$ 。因此, 可以更加明确 N、Nb 添加产生的联合机制对钢的耐腐蚀性能有明显的改善作用, 这与极化曲线结果一致。

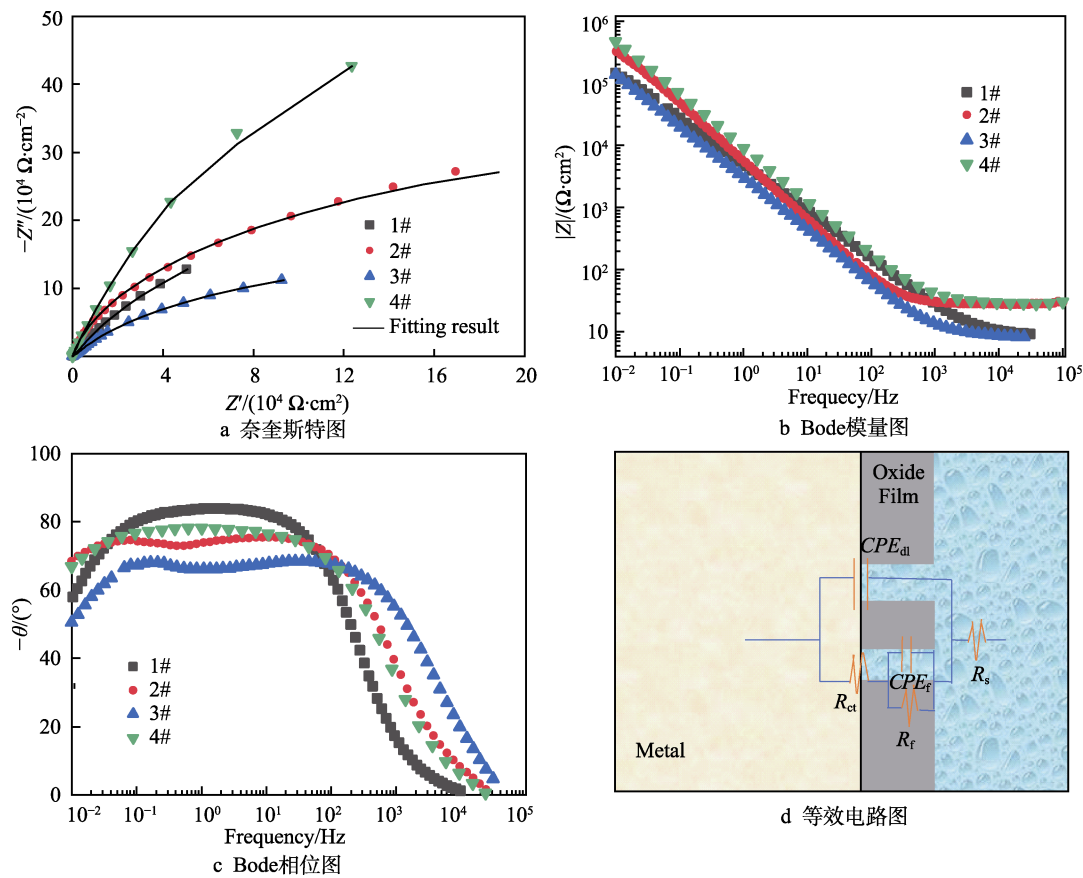


图 6 实验钢在 3.5% NaCl 溶液中的电化学测试图  
Fig.6 Electrochemical test chart of experiment steel in 3.5wt.% NaCl solution: a) Nyquist;  
b) Bode-impedance modulus; c) Bode-phase angle plots; d) equivalent circuit

表 3 实验钢的拟合电化学元件参数  
Tab.3 Fitting electrochemical parameters of the experiment steel

Samples	$R_s/$ ( $\Omega\cdot cm^2$ )	$R_f/$ ( $k\Omega\cdot cm^2$ )	$CPE_f/$ ( $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{n_f}$ )	$n_f$	$R_{ct}/$ ( $k\Omega\cdot cm^2$ )	$CPE_{dl}/$ ( $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{n_{dl}}$ )	$n_{dl}$	$R_p/$ ( $k\Omega\cdot cm^2$ )
1#	8.420	815.830	$6.518\times 10^{-5}$	0.85	42.460	$1.139\times 10^{-5}$	0.91	858
2#	27.990	555.430	$3.156\times 10^{-5}$	0.94	475.162	$1.721\times 10^{-5}$	0.84	1 031
3#	8.601	360.201	$4.006\times 10^{-5}$	0.79	13.423	$1.169\times 10^{-5}$	0.83	374
4#	31.980	184.502	$2.200\times 10^{-5}$	0.86	868.192	$2.301\times 10^{-5}$	0.79	1 053

## 2.4 浸泡腐蚀试验

为了清楚观察点蚀坑萌生及扩展情况,采用 SMLMS 进行表征。图 7 分别为 6%FeCl<sub>3</sub>-0.16%HCl 溶液中浸泡 120 h 后 1#~4#试验钢原始点蚀坑形貌图和轮廓线扫描结果。其中,平均粗糙度值 ( $S_a$ ) 由小

到大为 4#<2#<1#<3#。表 4 为 4 种钢最大点蚀坑的宽度及深度值。3#不锈钢表面粗糙度是 1#钢的 4.43 倍,最大点蚀坑深度相比 1#钢增大 1.59 倍;相比 1#钢,2#、4#实验钢最大点蚀坑宽度分别减小 31%和 59%,深度分别减小 82%和 98%,4#钢的粗糙度仅为 1#钢的 1%。可见,N、Nb 联合添加有益于改善不锈钢耐蚀性能。

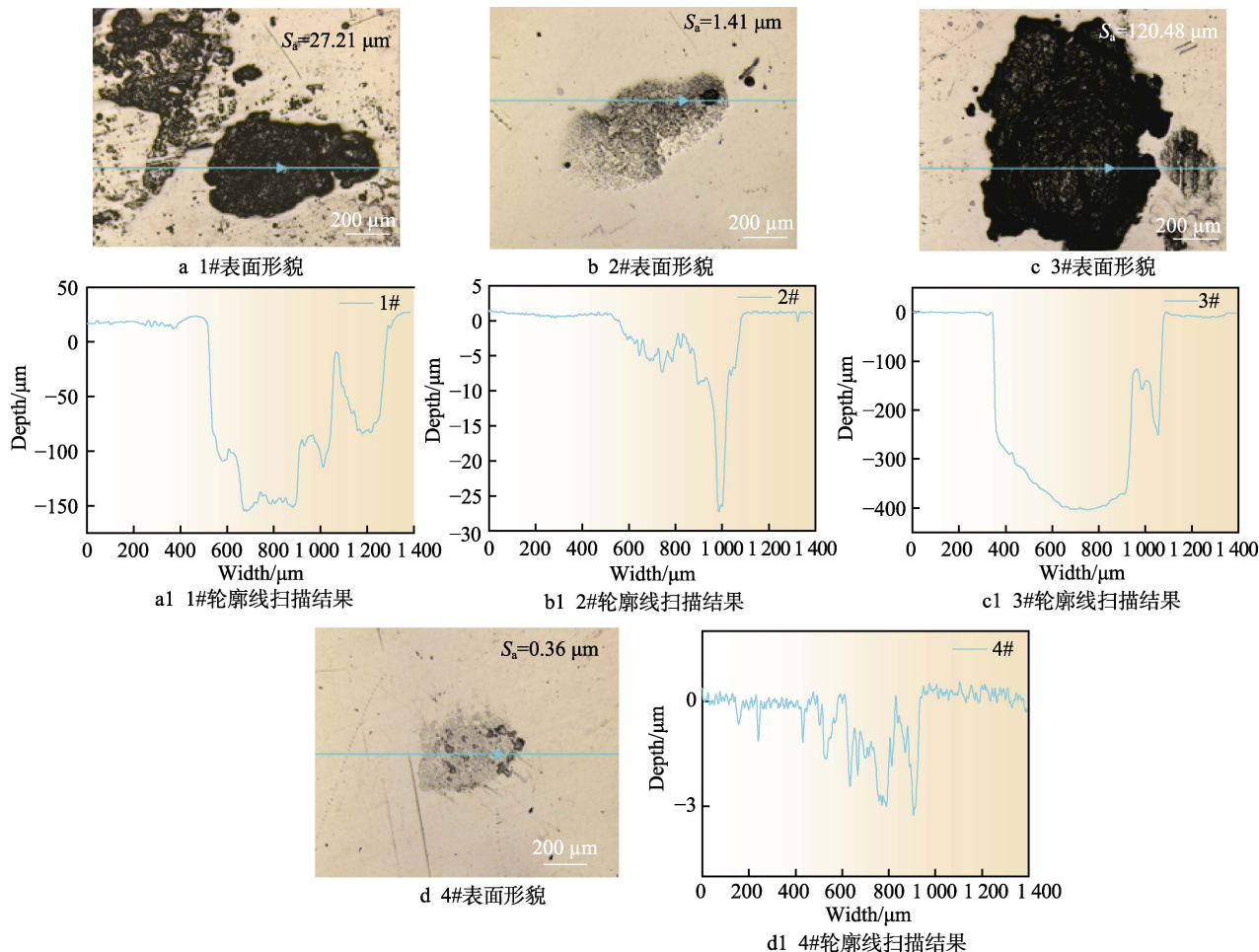


图 7 实验钢在 6%FeCl<sub>3</sub>-0.16% HCl 溶液中浸泡 120 h 后表面形貌及轮廓线测量结果

Fig.7 Surface morphology and contour measurement results of experiment steel soaked in 6 wt.%FeCl<sub>3</sub>-0.16 wt.%HCl solution for 120 h: a)–d) surface morphology of 1#–4# steel; a1)–d1) contour measurement results of 1#–4# steel

表 4 实验钢最大点蚀坑深度及宽度值  
Tab.4 Maximum pitting pit depth and width of experiment steel

Samples	Maximum pitting pit width $W_{\max}/\mu\text{m}$	Maximum pitting pit depth $D_{\max}/\mu\text{m}$
1#	835.48	155.21
2#	577.88	27.23
3#	752.34	402.42
4#	342.10	3.26

## 2.5 浸泡腐蚀试样钝化膜 XPS

为了阐述 N、Nb 元素对不锈钢的腐蚀机理,对浸泡 120 h 后试样表面的钝化膜进行 XPS 分析。从图 8a 和图 8d 可以看出 Fe 元素以 4 种形式存在,分别为 Fe、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOH,通过面积占比可以看

出 Fe 元素除了以 Fe 基体形式存在外,经腐蚀后主要以 FeOOH 形式存在。从图 8b 可以看出 4#钢中 Nb 以 2 种形式存在,一种是以析出相 Nb(C, N)的形式存在,另一种是生成 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 钝化膜附着在试样表面,可初步推断 Nb(C, N)及 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的存在对不锈钢耐腐蚀性能有较大贡献。图 8c 的 N 1s 光谱中有 2 种分峰: NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (401.5eV<sup>[29]</sup>) 和 N (399.5eV)。从图 8b 和图 9a 可以看出 2#和 4#不锈钢均有 Nb(C, N)及 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在钝化膜中,但 2#钢中 2 种物相的峰强度较低,这是由于 2 种钢中 Nb 含量不同所导致的。图 9b 中 3#钢表面并无任何 Nb 元素存在,2#和 3#钢的成分差异主要在 N 含量上,钝化膜成分差异可以归功于 N 元素的作用,可见 N 元素添加能促进不锈钢表面形成 Nb(C, N)及 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。



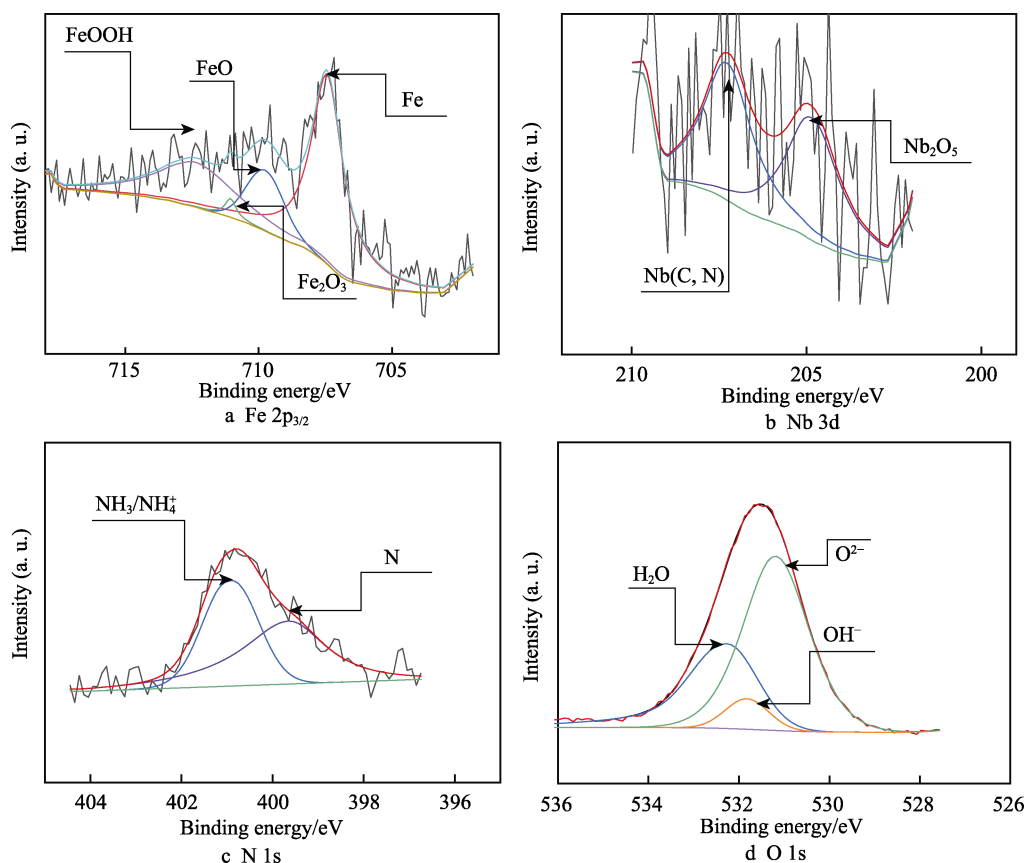


图 8 4#钢在 6%FeCl<sub>3</sub>-0.16% HCl 中浸泡 120 h 后 XPS 结果  
Fig.8 XPS results of 4# steel soaked in 6wt.% FeCl<sub>3</sub>-0.16wt.% HCl solution for 120 h

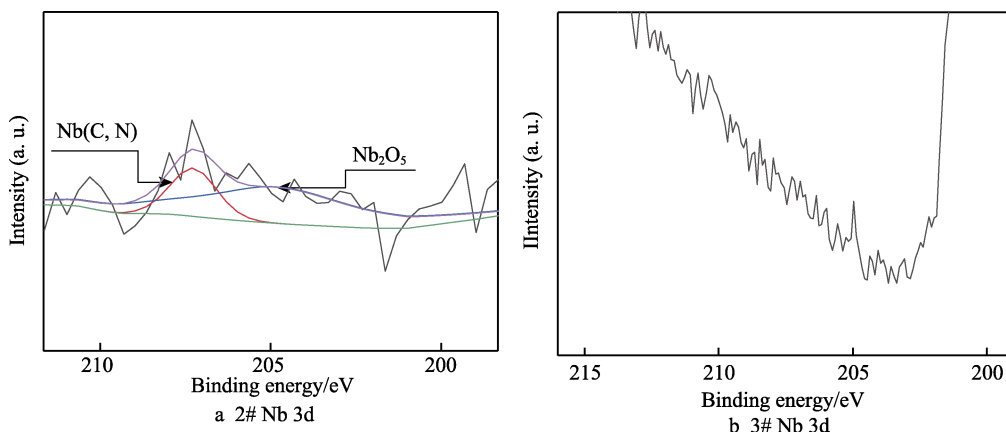


图 9 2#、3#钢在 6% FeCl<sub>3</sub>-0.16% HCl 中浸泡 120 h 后 Nb-XPS 结果  
Fig.9 Nb-XPS results of 2# and 3# steel soaked in 6wt.% FeCl<sub>3</sub>-0.16wt.% HCl solution for 120 h

### 3 讨论

由腐蚀前微观组织(图 2)和实验钢化学成分(表 1)组成可知, 1#和 3#钢中 N 含量较低, 而 2#和 4#钢中 N 含量较高, N 是  $\gamma$ -Fe 稳定元素, 因此 1#和 3#钢中出现少量  $\delta$ -Fe 析出, 而 2#和 4#钢中未发现  $\delta$ -Fe 相。此外, 可以看到与 2#钢中 Nb 含量相同的 3#钢, 其组织中未发现 Nb(C, N)相, 可知 N 的添加会促进 Nb(C, N)相的析出。相比 2#不锈钢, 4#钢中 Nb(C, N)析出更多且更粗大, 这是因为 4#钢中 Nb 含量是 2#

钢的 2 倍, 促进了 Nb(C, N)相析出。

由图 2 微观组织和图 8、图 9 的 XPS 分析结果可知, N 元素添加可以促进含 Nb 不锈钢中形成 Nb(C, N)相以及 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 腐蚀产物。同时, N 在钢的表面会形成 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (如图 8c 所示)。N、Nb 联合添加的不锈钢在电化学性能方面及浸泡腐蚀试验中均表现出优异的耐腐蚀性能, 这可能与 N、Nb 添加的不锈钢中形成 Nb(C, N)相、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 腐蚀产物以及表面形成的 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 有关。

N、Nb 联合添加对 309S 不锈钢耐腐蚀性能的影响机理如图 10 所示。一般情况下不锈钢中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

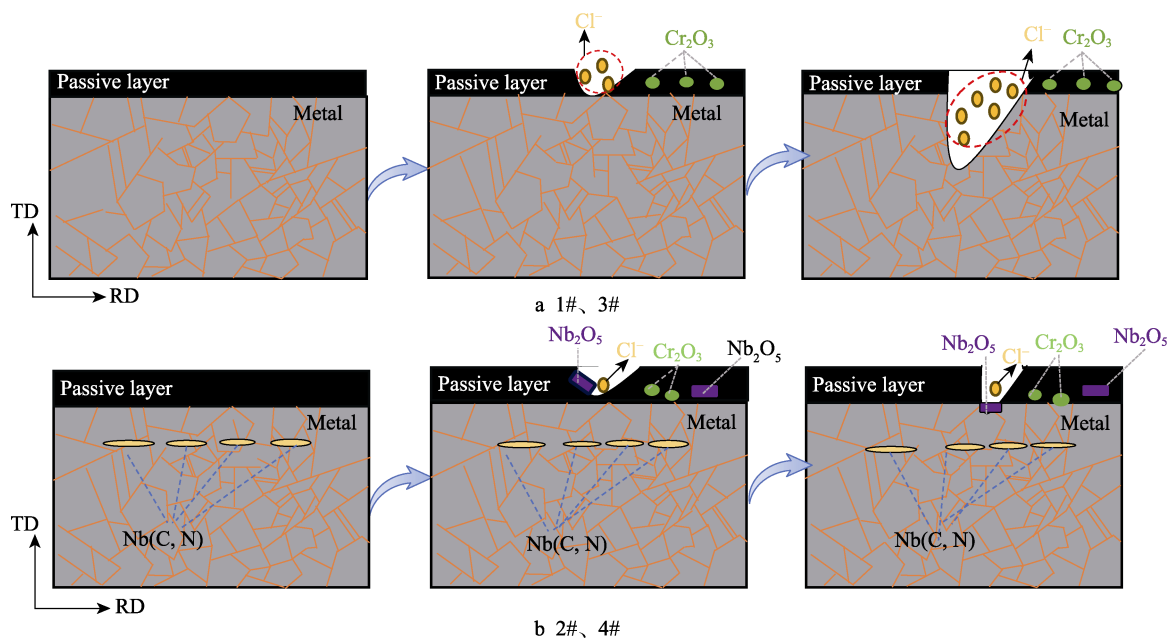
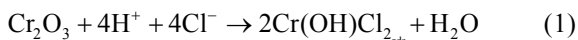


图 10 不同 N、Nb 含量的 309S 不锈钢腐蚀机理图

Fig.10 Corrosion mechanism diagram of 309S stainless steels with different N and Nb contents

存在于钝化膜内部,根据 PDM 理论,Cl<sup>-</sup>接触钝化膜后与钝化膜中的阴离子之间存在竞争性吸附。Cl<sup>-</sup>的吸附使得钝化膜/溶液界面上的阳离子空位被 Cl<sup>-</sup>所取代,且金属氧化物转化为可溶性氯化物,给钝化膜造成较强的破坏性<sup>[30]</sup>。由于 6% FeCl<sub>3</sub>-0.16% HCl 溶液为酸性,因此这一过程有 H<sup>+</sup>的参与<sup>[31]</sup>:

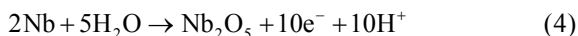


这一过程使钝化膜遭到破坏,Cl<sup>-</sup>随之穿透钝化膜并侵蚀基体,并伴随着基体发生水解,由于 Fe 基体水解产生 H<sup>+</sup>,促使基体/膜界面酸化,使钝化膜发生全面破裂,从而引起点蚀。然而,钢中部分 N 可以溶解在水溶液中并形成 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,表达式如下<sup>[32]</sup>:



由于 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>呈弱碱性,这将会使局部 pH 值提高,保护了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的完整性,有利于不锈钢表面的再钝化,因此,相较于 3#钢,其余 3 种含 N 钢展现出了良好的耐点蚀性能。

含 Nb 钢中 Nb 与溶液会发生如下反应<sup>[33]</sup>:



由于含 N 钢生成 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>需要消耗一定的 H<sup>+</sup>,因此会推动反应向正向进行,促进 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的生成。钝化膜大多为非晶与纳米晶的混合膜,非晶与纳米晶界面具有有一种特殊的晶界,为 Cl<sup>-</sup>的运输提供了便捷通道从而破坏钝化膜,而完全的非晶钝化膜会展现较好的耐蚀性能<sup>[34]</sup>,由于 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>恰好是一种非晶结构<sup>[35]</sup>,这将增加钝化膜的非晶性质从而提高钝化膜的耐腐蚀性能。除此之外,N 的添加有利于含 Nb 不锈钢中 Nb(C, N)相析出,Nb(C, N)本身耐蚀性较好,可以占

据表面位点,有效抵挡 Cl<sup>-</sup>侵蚀,间接提高不锈钢的耐点蚀性能。因此,N、Nb 联合添加的不锈钢展现了良好的耐蚀性能,且随着 Nb 元素适量增加,耐蚀性能更好。

## 4 结论

1) 309S 不锈钢中添加 0.17%N 和 0.45%Nb 后击穿电位由 0.20 V 提高到 0.96 V,腐蚀电流密度由 2.529×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>减小到 0.793×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>,极化电阻由 858 kΩ·cm<sup>2</sup>增大到 1 053 kΩ·cm<sup>2</sup>,增强了钝化膜的稳定性,提高了不锈钢的耐点蚀性能。

2) 在 6%FeCl<sub>3</sub>-0.16%HCl 溶液中浸泡 120 h 后,添加 0.17%N 和 0.45%Nb 的不锈钢最大点蚀坑宽度及深度较 309S 不锈钢分别减小了 59%、98%,N、Nb 联合的不锈钢展现出优异的耐点蚀性能。

3) N 对 309S 不锈钢耐腐蚀性能的影响体现在多方面,钢中 N 可在溶液中形成 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,消耗 H<sup>+</sup>并促进 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的生成。N、Nb 协同作用可产生更多 Nb(C, N)相,并在钝化膜中生成更多的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>使钝化膜更为稳定,可有效抑制点蚀坑的萌生和扩展。N、Nb 元素联合作用可显著提高不锈钢耐腐蚀性能。

## 参考文献:

- [1] GUO X, GIN S, LEI P, et al. Self-accelerated Corrosion of Nuclear Waste Forms at Material Interfaces[J]. Nature Materials, 2020, 19(3): 310-316.
- [2] GUO X, GIN S, FRANKEL G S. Review of Corrosion Interactions Between Different Materials Relevant to



- Disposal of High-level Nuclear Waste[J]. *Npj Materials Degradation*, 2020, 4: 34.
- [3] 李玉松, 张生栋, 鲜亮, 等. CIAE 高放废液固化技术研发进展[J]. *原子能科学技术*, 2020, 54: 126-136.  
LI Y S, ZHANG S D, XIAN L, et al. Progress in Research and Development of Vitrification Technology for High-level Radioactive Liquid Waste at CIAE [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2020, 54: 126-136.
- [4] 徐凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(7): 481-488.  
XU K. Review of International Research Progress on Nuclear Waste Vitrification[J]. *Materials China*, 2016, 35(7): 481-488.
- [5] XU Q, GAO K, LV W, et al. Effects of Alloyed Cr and Cu on the Corrosion Behavior of Low-alloy Steel in a Simulated Groundwater Solution[J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 114-124.
- [6] KIM G Y, JANG J, LEE M, et al. Corrosion Behaviors of SS316L, Ti-Gr.2, Alloy 22 and Cu in KURT Groundwater Solutions for Geological Deep Disposal[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2022, 54(12): 4474-4480.
- [7] 梁莹, 张慧霞, 郝福耀, 等. 新型高强不锈钢在海水中的腐蚀行为研究[J]. *装备环境工程*, 2022, 19(7): 93-99.  
LIANG Y, ZHANG H X, HAO F Y, et al. Corrosion Behavior of New High Strength Stainless Steel in Seawater[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2022, 19(7): 93-99.
- [8] 邢佳, 刘承志, 李爱民, 等. S31254 超级奥氏体不锈钢高温氧化行为及涂层防护研究[J]. *包装工程*, 2023, 44(7): 286-293.  
XING J, LIU C Z, LI A M, et al. High-temperature Oxidation Behavior and Coating Protection of S31254 Super Austenitic Stainless Steel[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(7): 286-293.
- [9] GUO X, GIN S, LEI P, et al. Reply to: How Much does Corrosion of Nuclear Waste Matrices Matter[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(9): 962-963.
- [10] ALLAHKARAM S R, BORJALI S, KHOSRAVI H. Investigation of Weldability and Property Changes of High Pressure Heat-Resistant Cast Stainless Steel Tubes Used in Pyrolysis Furnaces after a Five-year Service[J]. *Materials & Design*, 2012, 33: 476-484.
- [11] NAYAK S K, FARIDI M A, GOPI M, et al. Fe-based Metallic Glass Composite Coatings by HVOF Spraying: Influence of Mo on Phase Evolution, Wear and Corrosion Resistance[J]. *Materials Characterization*, 2022, 191: 112149.
- [12] SUN P, WANG D, SONG W, et al. Influence of W Content on Microstructure and Corrosion Behavior of Laser Cladded Inconel 718 Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 452: 129079.
- [13] WU H, CHEN D, WANG Q, et al. Synergistic Mechanism of Nitrogen Addition and Dissolution on the Corrosion Behavior of Diamond-like carbon Films on HP13Cr Stainless Steel Surface[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 128: 109282.
- [14] FENG H, JIANG Z, LI H, et al. Influence of Nitrogen on Corrosion Behaviour of High Nitrogen Martensitic Stainless Steels Manufactured by Pressurized Metallurgy[J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 288-300.
- [15] TSENG C M, LIOU H Y, TSAI W T. The Influence of Nitrogen Content on Corrosion Fatigue Crack Growth Behavior of Duplex Stainless Steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 344(1/2): 190-200.
- [16] BAYOUMI F M, GHANEM W A. Effect of Nitrogen on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel in Chloride Solutions[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(26): 3311-3314.
- [17] CHUKWUIKE V I, RAJALAKSHMI K, BARIK R C. Surface and Electrochemical Corrosion Analysis of Niobium Oxide Film Formed in Various Wet Media[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2021, 4: 100079.
- [18] NEWMAN R C, SHAHRABI T. The Effect of Alloyed Nitrogen or Dissolved Nitrate Ions on the Anodic Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Hydrochloric Acid[J]. *Corrosion Science*, 1987, 27(8): 827-838.
- [19] JARGELIUS-PETTERSSON R F A. Electrochemical Investigation of the Influence of Nitrogen Alloying on Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(8): 1639-1664.
- [20] WANG G H, JIANG Y Q, GUO C A. Effect of Nitrogen Content on the Corrosion Resistance of High-nitrogen Austenitic Stainless Steel for Nonmagnetic Drill Collar in a Harsh Service Environment[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, 17(6): 220656.
- [21] KIM Y, BUCHHEIT R G. A Characterization of the Inhibiting Effect of Cu on Metastable Pitting in Dilute Al-Cu Solid Solution Alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(7): 2437-2446.
- [22] ERNEMAN J, SCHWIND M, LIU P, et al. Precipitation Reactions Caused by Nitrogen Uptake during Service at High Temperatures of a Niobium Stabilised Austenitic Stainless Steel[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(14): 4337-4350.
- [23] BAI G, LU S, LI D, et al. Influences of Niobium and Solution Treatment Temperature on Pitting Corrosion Behaviour of Stabilised Austenitic Stainless Steels[J]. *Corrosion Science*, 2016, 108: 111-124.
- [24] ZHAO H, XIE L, XIN C, et al. Effect of Molybdenum Content on Corrosion Resistance and Corrosion Behavior of Ti-Mo Titanium Alloy in Hydrochloric Acid[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 34: 105032.
- [25] WANG Z, ZHENG J, ZHANG X. The Effect of Niobium Doping on the Corrosion Resistance of Stainless Steel Coatings[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, 17(10): 221042.

(下转第 126 页)

- on the Assembly Quality of Bolts[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2024, 45(1): 29-32.
- [27] JIA B, WAN Q, YAN L, et al. Tribological Properties and Machine Learning Prediction of FeCoCrNiAlN High Entropy Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 477: 130341.
- [28] 王桃英, 陈泽. 浅析摩擦系数对螺栓连接稳定性的影响[J]. *工程机械与维修*, 2020(S1): 61-64.  
WANG T Y, CHEN Z. Analysis of the Influence of Friction Coefficient on the Stability of Bolt Connection [J]. *Construction Machinery & Maintenance*, 2020(S1): 61-64.
- [29] 单美乐. 阳极氧化对 CFRP/铝合金螺栓连接件耐蚀性能的影响[D]. 成都: 西南交通大学, 2020.  
SHAN M L. Effect of Anodizing on the Corrosion Resistance of CFRP/Aluminum Alloy Bolted Joints[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020.
- [30] 中国国家标准化管理委员会. 紧固件机械性能螺栓、螺钉和螺柱: GB/T 3098.1—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
China National Standardization Administration. Mechanical Properties of Fasteners-Bolts, Screws and Studs: GB/T 3098.1—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- 
- (上接第 91 页)
- [26] DAI J, LI H B, FENG H, et al. Revealing Significant Effect of Nitrogen on Prolonging Pitting Corrosion Lifetime of Martensitic Stainless Steel by Modelling Approach[J]. *Corrosion Science*, 2022, 203: 110369.
- [27] ZHU L Y, CUI Z Y, CUI H Z, et al. The Effect of Applied Stress on the Crevice Corrosion of 304 Stainless Steel in 3.5wt.% NaCl Solution[J]. *Corrosion Science*, 2022, 196: 110039.
- [28] SALEHI M, YEGANEH M, HEIDARI R B, et al. Comparison of the Microstructure, Corrosion Resistance, and Hardness of 321 and 310s Austenitic Stainless Steels after Thermo-Mechanical Processing[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 31: 103638.
- [29] DAI J, FENG H, LI H B, et al. Nitrogen Significantly Enhances Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel in Thiosulfate-chloride Solution[J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108792.
- [30] MACDONALD D D. The History of the Point Defect Model for the Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(4): 1761-1772.
- [31] WANG Z B, HU H X, ZHENG Y G. Synergistic Effects of Fluoride and Chloride on General Corrosion Behavior of AISI 316 Stainless Steel and Pure Titanium in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions[J]. *Corrosion Science*, 2018, 130: 203-217.
- [32] HA H, JANG H, KWON H, et al. Effects of Nitrogen on the Passivity of Fe-20Cr Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 48-53.
- [33] NAM N D, KIM J G. Effect of Niobium on the Corrosion Behaviour of Low Alloy Steel in Sulfuric Acid Solution[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3377-3384.
- [34] ZHANG B, WANG J, WU B, et al. Unmasking Chloride Attack on the Passive Film of Metals[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2559.
- [35] SHIH C J, TSAI M H, CHEN Y C, et al. Investigation of the Dynamic Interaction between Dopants and Oxygen Vacancies in Amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Simulation and Experimental Study[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 298: 116891.