

重大工程装备

不锈钢电化学钝化中铈盐的协同作用

胡杰珍, 胡欣, 耿保玉, 邓培昌*, 杨靖荣

(广东海洋大学 湛江市海洋工程及装备腐蚀与防护重点实验室, 广东 湛江 524088)

摘要: **目的** 以传统电化学钝化理论为基础, 开发高效、环保 304 不锈钢电化学钝化方法, 研究硝酸铈对 304 不锈钢电化学钝化膜耐蚀性能的影响。**方法** 通过在 1 mol/L 的硝酸钠溶液中分别添加 0~20 g/L 的硝酸铈, 利用恒电位极化, 制备带有钝化膜的不锈钢样品。采用开路电位 (OCP)、动电位扫描、电化学阻抗 (EIS) 等电化学方法, 结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析研究不同钝化膜的耐蚀性能和钝化膜的组成。**结果** 当硝酸铈质量浓度为 15 g/L 时, 不锈钢的开路电位达到最大值 0.189 V, 此时的自腐蚀电位最大, 为 -0.24 V, 自腐蚀电流密度最小, 为 3.61×10^{-5} mA/cm², 阻抗值也最大, 为 2.48×10^6 Ω·cm²。XPS 分析结果表明, 加入 15 g/L 硝酸铈时, 不锈钢钝化膜中, Cr 的氧化物含量增加, 同时也发现了 Ce 的氧化物的存在。**结论** 以硝酸钠溶液为电解质溶液, 对 304 不锈钢进行电化学钝化时, 向硝酸钠溶液添加适量硝酸铈可以拓宽钝化膜中铬的传输通道, 使钝化膜中铬的分布均匀化、钝化膜致密化。

关键词: 电化学钝化; 304 不锈钢; 硝酸钠; 钝化膜; 铈盐; 耐蚀性

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2025)03-0112-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.03.013

Coordination of Cerium Salts in Electrochemical Passivation of Stainless Steel

HU Jiezhhen, HU Xin, GENG Baoyu, DENG Peichang*, YANG Jingrong

(Key Laboratory of Corrosion and Protection of Ocean Engineering Equipment, Guangdong Ocean University, Guangdong Zhanjiang 524088, China)

ABSTRACT: Based on the traditional electrochemical passivation theory, the work aims to develop an efficient and environment-friendly electrochemical passivation method for 304 stainless steel and study the effect of cerium nitrate on corrosion resistance of electrochemical passivation film of 304 stainless steel. A stainless steel sample with passivation film was prepared through constant potential polarization by adding 0-20 g/L cerium nitrate into 1 mol/L sodium nitrate solution. The corrosion resistance and composition of different passivation films were studied by means of open-circuit potential (OCP), dynamic potential scanning, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). When the concentration of cerium nitrate was 15 g/L, the open-circuit potential of stainless steel reached the maximum value of 0.189 V, the self-corrosion potential was up to -0.24 V, the self-corrosion current density dropped to 3.61×10^{-5} mA/cm² and the impedance was up to 2.48×10^6 Ω·cm². By XPS analysis, when 15 g/L cerium nitrate was added, the oxide content of Cr in passivation film

收稿日期: 2024-10-18; 修订日期: 2024-11-22

Received: 2024-10-18; Revised: 2024-11-22

基金项目: 广东省自然科学基金 (2021A1515012129)

Fund: The Natural Science Foundation of Guangdong Province China (2021A1515012129)

引文格式: 胡杰珍, 胡欣, 耿保玉, 等. 不锈钢电化学钝化中铈盐的协同作用[J]. 装备环境工程, 2025, 22(3): 112-119.

HU Jiezhhen, HU Xin, GENG Baoyu, et al. Coordination of Cerium Salts in Electrochemical Passivation of Stainless Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(3): 112-119.

*通信作者 (Corresponding author)

of stainless steel increased, and the oxide of Ce was also found. In the electrochemical passivation of 304 stainless steel with sodium nitrate solution as electrolyte solution, the transport channel of chromium in the passivation film can be widened by adding cerium nitrate to sodium nitrate solution, the distribution of chromium in the passivation film is homogenized and the passivation film is densified.

KEY WORDS: electrochemical passivation; 304 stainless steel; sodium nitrate; passivation films; cerium salts; corrosion resistance

304 不锈钢具有良好的力学性能和耐蚀性能,被广泛应用于建筑、汽车和航空航天等多个行业^[1-2]。不锈钢在大气中暴露,其表面会形成一层薄薄的氧化膜,当氧化膜受到破坏,不锈钢就会形成新的氧化膜,故此不锈钢具有良好的耐蚀性能^[3-5]。然而不锈钢受卤素离子、pH 值、温度等环境因素的影响,会发生局部腐蚀,局部腐蚀会大幅影响不锈钢的材料性能^[6-8]。常采用钝化处理技术对不锈钢进行表面处理,从而达到提高耐蚀性的目的^[9-12]。

Santos 等^[13]将不锈钢浸泡在 50%硝酸溶液后,有效地提高了不锈钢的点蚀电位。这种钝化方法是利用强酸的强氧化性和强酸性去掉不锈钢表面的铁与铁的氧化物,达到铬在不锈钢表面富集的目的^[14]。林昌健等^[15]以硝酸溶液为介质,通过电化学钝化处理技术,不仅提高了不锈钢的耐蚀性,生成的钝化膜还更稳定。然而这些钝化方法,需要以硝酸为钝化液,其酸液对人体有害,且污染环境,对操作人员和废液的处理要求较高。为了改善这一现象,以酸性较弱的有机酸为主的钝化工艺随之出现。柠檬酸能够去除不锈钢表面的 Fe,而双氧水对不锈钢氧化膜的形成有促进作用^[16]。有学者基于柠檬酸钝化得到了不同的工艺配方,发现经过处理后的不锈钢的耐蚀性能都得到了提高,为不锈钢柠檬酸钝化提供了方法^[17-18]。有机酸钝化不但符合环保要求,还能形成高质量钝化膜,但是钝化前的酸洗处理要求严格,不易操作。

在研究和开发新的钝化剂时,人们发现以稀土金属盐作为添加剂时,有助于成膜和提高钝化膜的耐蚀性^[19],同时具有无毒、无污染、清洁、高效等优点。习小军等^[20]发现,在不锈钢中添加铈存在一个最佳量,此时不锈钢的耐蚀性最高。Liu 等^[21]研究了添加稀土金属后的不锈钢在浓硫酸溶液中的钝化行为,添加稀土金属减少了钝化膜的缺陷,提高了钝化膜的保护性能,但这种利用熔铸法添加稀土金属的方式需要进行高温处理,增加了操作难度。刘榛等^[22]将 X70 碳钢浸泡在含硝酸铈的钝化液中钝化 2 h 后,发现适量的稀土铈盐可以增加钝化膜的致密性,形成自愈性修复。黄凤祥等^[23]发现,将不锈钢浸泡在含稀土金属

盐的溶液中,不锈钢的耐蚀性就会提高。王祥丽等^[24]发现,硝酸体系中,加入硝酸盐会使 304 不锈钢自腐蚀电位升高。王成等^[25]发现,304 不锈钢经过含有硝酸盐的硫酸溶液处理后,形成的钝化膜的膜层结合紧密。刘希武等^[26]发现,在钝化液中加入 NaNO_3 可以一定程度上提高 304 不锈钢的耐蚀性。这些研究为在硝酸钠溶液中添加稀土金属盐并应用于不锈钢钝化处理提供了理论依据与实践参考。

本文以添加不同浓度硝酸铈盐的硝酸钠溶液为电解质溶液,利用恒电位极化的方式对 304 不锈钢进行电化学钝化,以期形成一种绿色、环保、可控的新型不锈钢钝化方法。利用开路电位 (OCP)、动电位扫描 (LSV)、电化学交流阻抗谱 (EIS) 以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等分析手段,研究添加 Ce^{3+} 后不锈钢表面钝化膜的耐蚀性和组成结构,探讨铈元素对不锈钢钝化膜的影响,实现在中性硝酸钠溶液中对不锈钢的电化学钝化,通过添加适量硝酸铈提升钝化膜的致密性。利用 XPS 分析揭示了钝化膜组成变化,建立了铈盐协同作用机理模型,对不锈钢钝化技术改进具有指导意义,对钝化膜理论研究具有支持作用。

1 试验

1.1 材料与样品制备

本试验中使用的材料为商用 304 不锈钢,其化学成分见表 1。将试样加工成 10 mm×10 mm×5 mm 后制备成电极,预留工作面积 1 cm²,打磨、抛光后,用无水乙醇、去离子水进行超声波清洗,冷风吹干后保存在密闭的干燥器中备用。

1.2 不锈钢电化学钝化

电化学钝化电解质溶液为含硝酸铈 (0~20 g/L) 的 1 mol/L 的硝酸钠溶液。利用电化学工作站 (武汉科思特 CS350),以 304 不锈钢试样为工作电极,Pt 片为辅助电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,用恒电位极化方式进行钝化,极化电位 (vs. SCE) 为 0.5 V,极化时间 1 h。

表 1 304 不锈钢的化学成分组成 (质量分数, %)
Tab.1 Chemical composition of 304 stainless steel (mass fraction, %)

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N	Fe
0.08	2.00	0.035	0.020	0.75	18.0~20.0	8.0~10.5	0.10	Margin

1.3 电化学性能测试方法

采用三电极体系(同上),结合开路电位(OCP)、动电位扫描(LSV)、电化学交流阻抗谱(EIS)3种方法对钝化304不锈钢进行电化学性能测试,分析其钝化膜的性能。OCP和EIS测试的电解质溶液为3.5%氯化钠溶液,LSV测试的电解质溶液为含硝酸铈(0~20 g/L)的1 mol/L的硝酸钠溶液。OCP、EIS和LSV测试依次进行,OCP测试时间为600 s;EIS的扰动电压为±10 mV,测试频率为 10^{-2} ~ 10^5 Hz;LSV的扫描范围为-1.5~1.5 V,扫描速率1 mV/s。

1.4 元素组成分析

利用X射线光电子能谱仪(XPS,Thermoescalab 250XI型)分析钝化304不锈钢钝化膜元素组成及元素价态。

2 结果及分析

2.1 硝酸铈浓度对开路电位的影响

在1 mol/L的硝酸钠溶液中添加不同浓度的硝酸铈后,钝化不锈钢的开路电位随硝酸铈浓度的变化曲线如图1所示。随着硝酸铈浓度的升高,钝化304不锈钢开路电位逐渐正移。当硝酸铈浓度达到15 g/L时,开路电位最高,304不锈钢的腐蚀速率最低,腐蚀倾向最小。文献[27-30]研究认为,钝化不锈钢OCP可以定性分析不锈钢钝化膜的耐蚀性,OCP与不锈钢钝化膜耐蚀性成正比。在硝酸铈质量浓度 ≤ 15 g/L时,不锈钢OCP随硝酸铈浓度增大均匀升高,说明硝酸铈对提高304不锈钢钝化膜耐蚀性具有正向作用,且硝酸铈的作用具有量的累积效应。当硝酸铈质量浓度 > 15 g/L时,不锈钢OCP随硝酸铈浓度增大而降低,说明过多的硝酸铈已不利于钝化膜耐蚀性的提

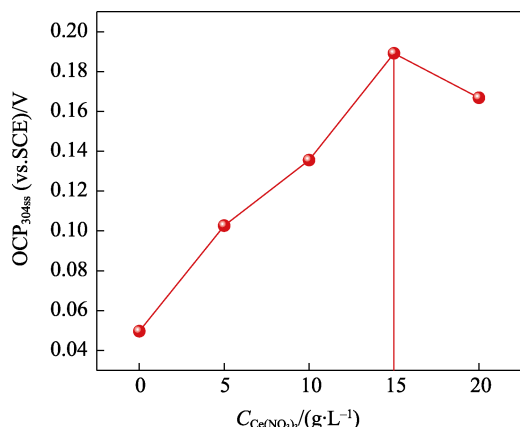


图1 钝化304不锈钢OCP随电化学钝化电解质溶液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的变化

Fig.1 Variation of OCP of passivated 304 stainless steel with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ concentrations in electrochemical passivation electrolyte solution

高。由此可以判断,在对304不锈钢电化学钝化中,向1 mol/L的硝酸钠的电解质溶液中加入硝酸铈,可以影响304不锈钢钝化膜,在较宽的浓度范围(0~15 g/L)内,对提高钝化膜的耐蚀性具有正向作用。

2.2 硝酸铈浓度对304不锈钢钝化膜性能的影响

304不锈钢在含不同浓度硝酸铈溶液中的动电位极化曲线如图2a所示,钝化304不锈钢的维钝电流密度 J_p 和自腐蚀电位 E_{corr} 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度关系如图2b、c所示。可以看出,腐蚀电位随着溶液中硝酸铈浓度的升高正移,表明304的腐蚀倾向降低。在钝化区内,维钝电流密度随着硝酸铈浓度提高,维钝电流密度先缓慢降低、再快速增大,在硝酸铈质量浓度达到15 g/L时,维钝电流密度达到最小值。钝性金属的维钝电流密度愈小,钝化膜的稳定性、致密性越高。硝酸铈浓度在0~15 g/L范围内,维钝电流随硝酸铈浓度呈降低趋势,说明 Ce^{3+} 离子进入了钝化膜,并弥补了钝化膜的缺陷,使钝化膜致密化;当硝酸铈质量浓度超过15 g/L时,进入钝化膜的 Ce^{3+} 离子过多,形成了新的钝化膜缺陷。

电化学钝化304不锈钢在含不同浓度的硝酸铈的硝酸钠溶液中的阻抗图谱如图3所示。Chumlyakov等^[31]指出,合金的耐腐蚀性能与容抗弧有关,半径越大,耐蚀性越好。从阻抗图谱中可以看出,在整个测量频率内,各电化学阻抗谱都呈现单一的容抗弧,且随着硝酸铈含量的增加,阻抗谱半径先变大、后变小。表明随着硝酸铈含量的增加,304不锈钢表面的钝化膜的稳定性和保护性逐渐升高。在硝酸铈的质量浓度为15 g/L时,达到了最大。最大相位角随着硝酸铈浓度的增大向低频方向移动也说明了这一点。

由于双电层的电阻远小于钝化膜的电阻,但其电容远大于钝化膜的电容,因此双电层的电容弧被忽略^[32-33]。因此,用图4所示的等效电路分析电化学阻抗谱(见表2)。其中, R_s 为溶液电阻, $\text{CPE}(Q_f)$ 为钝化膜电容, R_f 为钝化膜电阻。存在弥散效应的情况下,可通过式(1)来计算 $\text{CPE}(Q)$ 的阻抗值。

$$Z_Q = (j\omega)^{-n} / Y_0 \quad (1)$$

式中: Y_0 为导纳模量; ω 为角频率; n 为弥散指数^[34]。

从表2中可以看出,在硝酸铈质量浓度为15 g/L时,钝化304不锈钢的 R_f 最大为 $2.48 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, R_f 随着 Ce^{3+} 浓度先增大、后变小,说明钝化膜耐蚀性先变大、后变小。随着 Ce^{3+} 浓度的变化,不锈钢钝化膜的电容值先降后升,由于钝化膜厚度与其电容成反比^[35],说明不锈钢钝化膜膜层先变厚、后变薄。弥散指数 n 先增大、后减小,说明 Ce^{3+} 浓度的增加不仅使不锈钢钝化膜增厚,还降低了钝化膜的粗糙度^[36]。当硝酸铈质量浓度超过15 g/L时, Ce^{3+} 对304

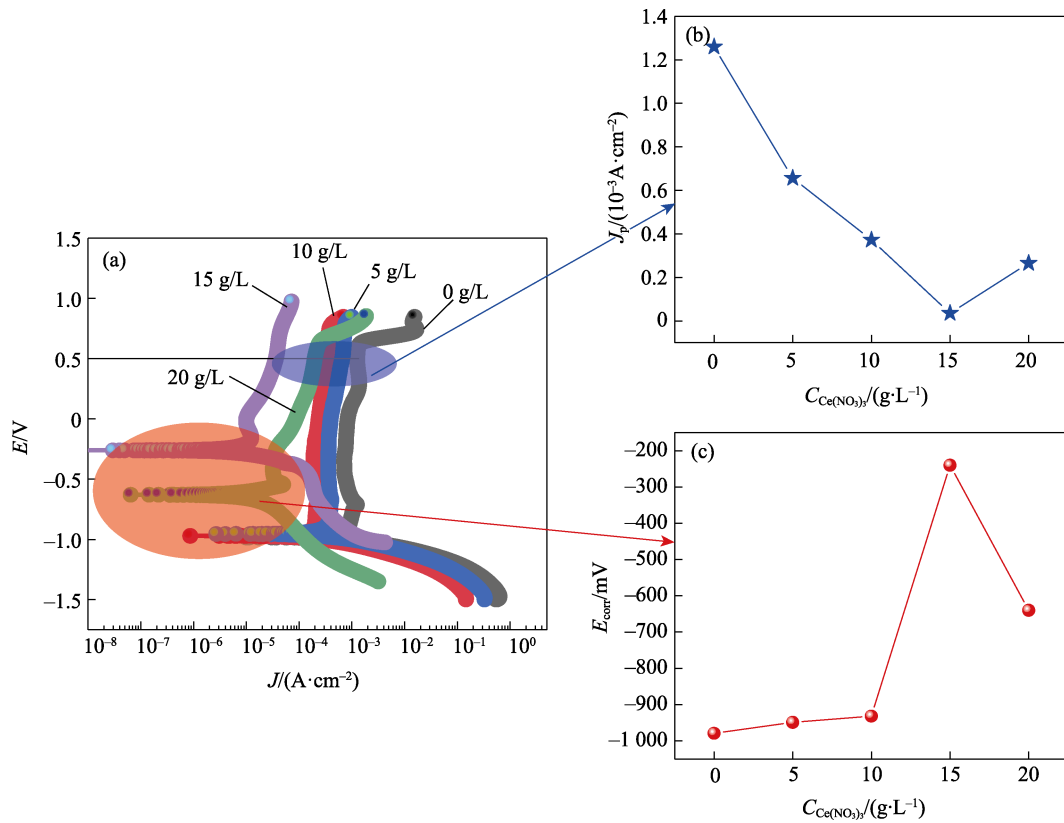


图 2 304 不锈钢在含不同 $Ce(NO_3)_3$ 浓度的 1 mol/L $NaNO_3$ 中的 (a) 钝化曲线、(b) 维钝电流密度 J_p 和 (c) 自腐蚀电位 E_{corr} 随 $Ce(NO_3)_3$ 浓度的变化曲线
 Fig.2 Passivation curves of 304 stainless steel in 1 mol/L $NaNO_3$ containing different $Ce(NO_3)_3$ concentrations (a), plot of 304 stainless steel dimensional passivation current density J_p (b) and self-corrosion potential E_{corr} as a function of $Ce(NO_3)_3$ concentrations (c)

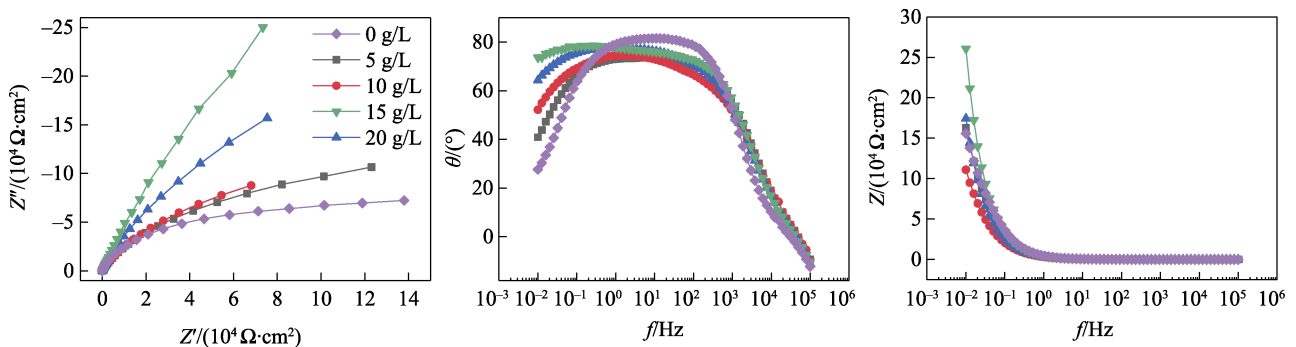


图 3 在含不同 $NaNO_3$ 浓度的 1 mol/L $NaNO_3$ 中电化学钝化 304 不锈钢的 EIS 图谱
 Fig.3 EIS mapping of electrochemically passivated 304 stainless steel in 1 mol/L $NaNO_3$ containing different $Ce(NO_3)_3$ concentrations

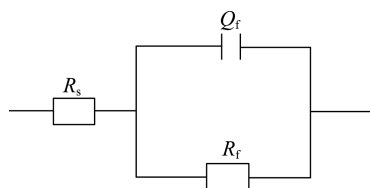


图 4 等效拟合电路
 Fig.4 Equivalent fitted circuits

表 2 等效电路各参数值
 Tab.2 Parameters of the equivalent circuit

Conc of $Ce(NO_3)_3/(g \cdot L^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$\frac{Q_r}{Y_0/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^n)}$	n	$R_r/(\Omega \cdot cm^2)$
0	1.717	1.64×10^{-4}	0.86	1.53×10^5
5	4.463	8.61×10^{-5}	0.87	1.80×10^5
10	5.823	7.54×10^{-5}	0.87	1.86×10^5
15	4.528	4.41×10^{-5}	0.88	2.48×10^6
20	4.859	5.54×10^{-5}	0.87	6.64×10^5

不锈钢便不再具有正向作用, 与开路电位和动电位极化测试结果具有较好的一致性。

2.3 硝酸铈浓度对元素组成的影响

2种条件下电化学钝化304不锈钢钝化膜XPS全谱图和钝化膜中金属离子的含量如图5所示。从全谱图中可以看出,在钝化膜中,主要元素包含O、Cr、Fe等。在含有硝酸铈溶液中生成的钝化膜中检测出了Ce元素,说明Ce元素参与了304不锈钢钝化膜的形成。此外,在含15 g/L的硝酸铈的溶液中,不锈钢的钝化膜中Cr 2p的峰强明显增强。

一般来说,XPS图谱中金属离子组分主要与钝化膜中的信息有关^[37]。从图4可以看出,不同条件下,钝化膜中的阳离子的富集程度和种类都不同。Fe在

不同条件下电化学钝化304不锈钢钝化膜中所占的比例都是最大,而Cr的含量有很大区别。在0 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的条件下,电化学钝化304不锈钢表面钝化膜中,除了具有Fe和Cr外,并没有发现其他阳离子的存在。在含15 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的条件下,电化学钝化304不锈钢表面钝化膜中Cr的含量增加,表明Cr在表面膜中大量富集,对其耐蚀性起主导作用。此外,膜中也含有Ce的存在,Ce⁴⁺的含量最多,Ce³⁺次之,表明Ce元素参与了304不锈钢钝化膜的形成,因此可以推测Ce元素对提高304不锈钢的耐蚀性有很大作用。

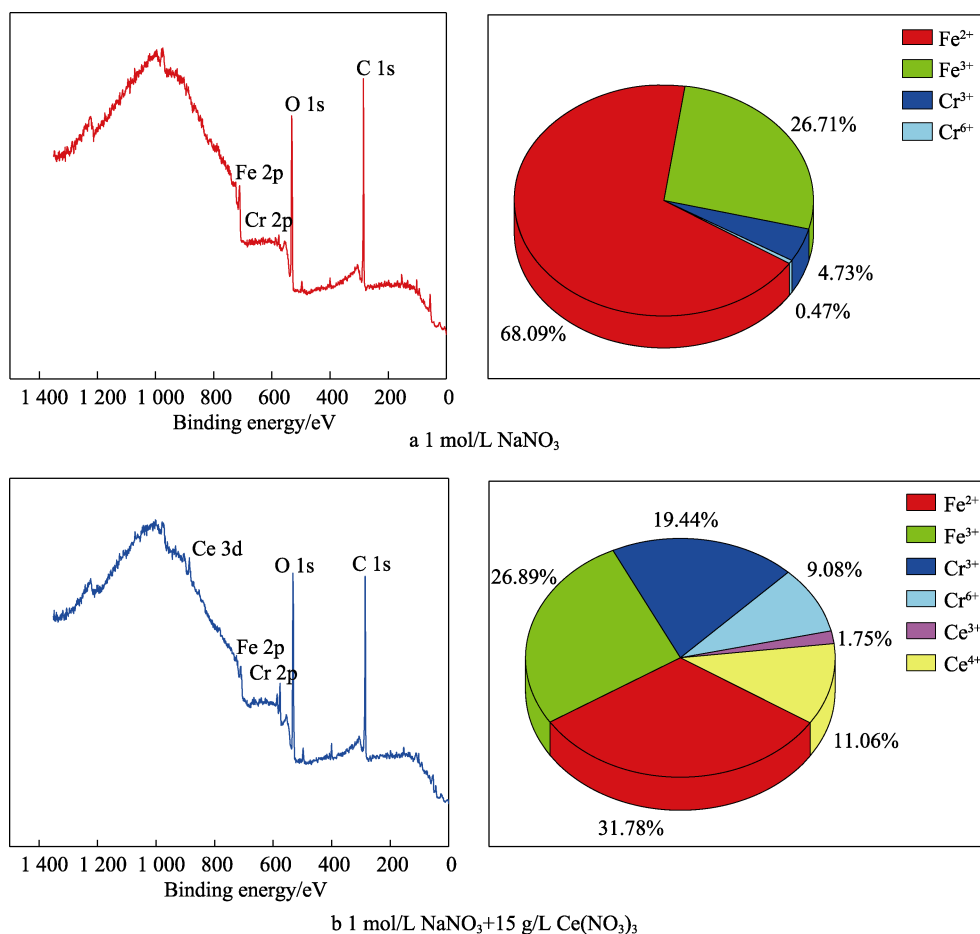


图5 电化学钝化304不锈钢钝化膜XPS全谱图及钝化膜中金属离子的含量图

Fig.5 XPS full spectrum of electrochemically passivated 304 stainless steel passivation film and content of metal ions in the passivation film

2.4 铈盐在304不锈钢电化学钝化中钝化膜致密化机理探索

由于稀土元素特殊的外层电子结构和较大原子半径,当它们渗入金属后,基体点阵扩张,从而增加了扩散通道(如晶界、位错或连续界面)的密度,提高了铬在基体中的扩散速度,使得Cr能够更快地迁移到不锈钢表面,并氧化形成氧化膜^[38-40]。在恒电位极

化的过程中,Ce³⁺被氧化为Ce⁴⁺,起到了增强缓蚀性能的作用^[41]。同时,由于 $r(\text{Ce}^{4+})=87\text{ pm}<r(\text{Ce}^{3+})=102\text{ pm}$,Ce⁴⁺原子核对外层电子的吸引作用更强^[42],这可能会使Ce或其化合物能够牢固吸附基体表面,从而增强保护膜与金属基体的结合力。铈离子的作用机制如图6所示。Ce⁴⁺的强氧化性可以将Fe²⁺(FeO)氧化为更加致密的Fe³⁺(Fe₂O₃),填补膜层中的缺陷,提高了耐蚀性^[43]。

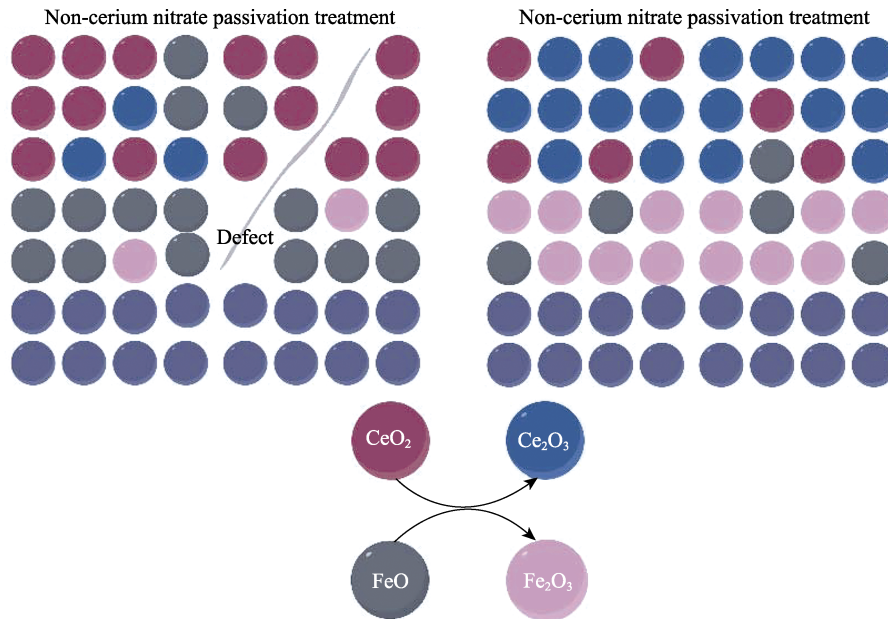


图 6 铈盐使 304 不锈钢钝化膜致密化机理

Fig.6 Densification mechanism of 304 stainless steel passivation film by cerium salt

3 结论

1) 在中性的 1 mol/L NaNO₃ 溶液中, 304 不锈钢经 0.5 V 恒电位极化可以形成钝化膜。

2) 在 1 mol/L NaNO₃ 溶液中, 添加适量的 Ce(NO₃)₃ 可以使电化学钝化 304 不锈钢的钝化膜致密化, Ce(NO₃)₃ 的最佳加入量为 15g/L。

3) 在 304 不锈钢电化学钝化过程中, Ce³⁺ 进入钝化膜并部分被氧化为 Ce⁴⁺, 拓宽了 Cr 离子向钝化膜表面传输通道, 使钝化膜中 Cr 分布均匀化。

4) Ce⁴⁺ 的氧化作用增加了钝化膜中 Fe₂O₃ 含量, 使钝化膜致密化。

参考文献:

- [1] PANG M H, ZHAI S J, HU Y K, et al. Tribological Properties of 304 Stainless Steel with Rainwater Corrosion[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 297: 127329.
- [2] LI K J, SUN L, CAO W K, et al. Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in Secondary Water Supply System[J]. Corrosion Communications, 2022, 7: 43-50.
- [3] FREIRE L, CATARINO M A, GODINHO M I, et al. Electrochemical and Analytical Investigation of Passive Films Formed on Stainless Steels in Alkaline Media[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(9): 1075-1081.
- [4] MESQUITA T J, CHAUVEAU E, MANTEL M, et al. A XPS Study of the Mo Effect on Passivation Behaviors for Highly Controlled Stainless Steels in Neutral and Alkaline Conditions[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 90-97.
- [5] ABREU C M, CRISTÓBAL M J, LOSADA R, et al. Comparative Study of Passive Films of Different Stainless Steels Developed on Alkaline Medium[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(17/18): 3049-3056.
- [6] BURSTEIN G T, MOLONEY J J. Cyclic Thermometry[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(10): 1037-1041.
- [7] NEWMAN R. Pitting Corrosion of Metals[J]. The Electrochemical Society Interface, 2010, 19(1): 33-38.
- [8] FREIRE L, CARMEZIM M J, FERREIRA M G S, et al. The Electrochemical Behaviour of Stainless Steel AISI 304 in Alkaline Solutions with Different pH in the Presence of Chlorides[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(14): 5280-5289.
- [9] 林泽泉, 郭志, 林斌, 等. 核电厂不锈钢设备电化学钝化技术[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(7): 605-608.
LIN Z Q, GUO Z, LIN B, et al. Electrochemical Passivation Technique for Stainless Steel Equipment in Nuclear Power Plant[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(7): 605-608.
- [10] 张强, 孔韦海, 万章, 等. 不同钝化工艺对 S22053 不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2020, 53(6): 115-120.
ZHANG Q, KONG W H, WAN Z, et al. Effects of Different Passivation Processes on Corrosion Behavior of S22053 Stainless Steel[J]. Materials Protection, 2020, 53(6): 115-120.
- [11] 滕琳琳, 陈永君, 钟嘉彬, 等. 增强不锈钢表面耐蚀性的研究进展[J]. 辽宁科技大学学报, 2021, 44(5): 328-340.
TENG L L, CHEN Y J, ZHONG J B, et al. Research Progress on Corrosion Resistance Enhancement of Stainless Steel[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2021, 44(5): 328-340.
- [12] 张瑜, 孔令真, 路伟, 等. 在硝酸溶液中不锈钢表面钝化膜的电化学特性[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(12): 906-911.

- ZHANG Y, KONG L Z, LU W, et al. Electrochemical Properties of Passive Film on Stainless Steel Surface in Nitric Acid Solution[J]. *Corrosion & Protection*, 2018, 39(12): 906-911.
- [13] DOS SANTOS A G Jr, BIEHL L V, ANTONINI L M. Effect of Chemical Passivation Treatment on Pitting Corrosion Resistance of AISI 410 and 17-4 PH Stainless Steels[J]. *Materials and Corrosion*, 2017, 68(8): 824-830.
- [14] 韩向利. 不锈钢储罐的酸洗钝化[J]. *中小企业管理与科技(下旬刊)*, 2009(1): 243.
- HAN X L. Acid Pickling Passivation of Stainless Steel Storage Tank[J]. *Management & Technology of SME*, 2009(1): 243.
- [15] 林昌健, 茅禹, 田昭武. 电化学改性不锈钢钝化膜的耐蚀机理研究 I. 钝化膜的化学组分、结构及表面缺陷特征[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1992, 12(3): 205-212.
- LIN C J, MAO Y, TIAN Z W. Nature of Corrosion Resistance for the Electrochemically Modified Passive Film of 18-8 Stainless Steel I. The Characteristics of Chemical Composition, Structure and Chemical Heterogeneity of the Passive Film[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1992, 12(3): 205-212.
- [16] 唐亚陆, 汪文兵. 不锈钢柠檬酸钝化工艺研究[J]. *表面技术*, 2008, 37(5): 68-70.
- TANG Y L, WANG W B. Study on the Citric Acid Passivation for Stainless Steel[J]. *Surface Technology*, 2008, 37(5): 68-70.
- [17] 李桂菊, 冀倩儒, 蔡永凯, 等. 柠檬酸环境友好钝化液配方研究[J]. *天津科技大学学报*, 2012, 27(1): 48-51.
- LI G J, JI Q R, CAI Y K, et al. Research of Environmentally Friendly Passivation Using Citric Acid Formulations[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2012, 27(1): 48-51.
- [18] 陈亮, 丁毅, 李水清, 等. 317 不锈钢环保型钝化工艺及其性能的研究[J]. *电镀与环保*, 2013, 33(6): 20-22.
- CHEN L, DING Y, LI S Q, et al. A Study of an Environment-Friendly Passivation Process for 317 Stainless Steel and Its Performance[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2013, 33(6): 20-22.
- [19] 杨胜奇. 稀土在金属表面处理工艺中的应用技术(5)——稀土对氯化钾镀锌层及三价铬钝化膜耐蚀性的影响[J]. *材料保护*, 2008, 41(7): 75-77.
- YANG S Q. Applied Technology for Rare Earths in Surface Treatment of Metals V—Effect of Rare Earths on Corrosion Resistance of Zinc Coating from Potassium Chloride Bath and Passivation Coating of Chromium[J]. *Materials Protection*, 2008, 41(7): 75-77.
- [20] 习小军, 杨树峰, 李京社, 等. 含铈 304 不锈钢夹杂物改性及耐腐蚀性能优化[J]. *钢铁*, 2020, 55(1): 20-26.
- XI X J, YANG S F, LI J S, et al. Inclusion Modification and Corrosion Resistance Optimization of 304 Stainless Steel Containing Cerium[J]. *Iron & Steel*, 2020, 55(1): 20-26.
- [21] LIU X, JU D C, CHEN L. Effect of Rare Earth Metals on Passivation Behavior of UNS S31803 Duplex Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 421: 135644.
- [22] 刘榛, 李顺灵, 普晓玲, 等. 稀土铈盐钝化对 X70 碳钢大气腐蚀行为的影响[J]. *材料保护*, 2021, 54(10): 24-28.
- LIU Z, LI S L, PU X L, et al. Effect of Rare Earth Cerium Salt Passivation on the Atmospheric Corrosion Behavior of X70 Carbon Steel[J]. *Materials Protection*, 2021, 54(10): 24-28.
- [23] 黄凤祥, 满瑞林, 胡俊利, 等. 镧和铈对不锈钢着色膜耐蚀性的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2012, 31(9): 17-20.
- HUANG F X, MAN R L, HU J L, et al. Effects of Lanthanum and Cerium on Corrosion Resistance of Colored Film on Stainless Steel[J]. *Electroplating & Finishing*, 2012, 31(9): 17-20.
- [24] 王祥丽, 吴继宗, 谈树苹, 等. 304 奥氏体不锈钢在硝酸溶液体系中的电化学腐蚀行为[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(3): 223-226.
- WANG X L, WU J Z, TAN S P, et al. Electrochemical Corrosion of 304 Austenitic Stainless Steel in Nitric Acid Solutions[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2017, 39(3): 223-226.
- [25] 王成, 江峰, 王福会. 304 不锈钢在硝酸盐及硫酸溶液中的钝化[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(6): 334-336.
- WANG C, JIANG F, WANG F H. Passivation of 304 Stainless Steels by Nitrate and Sulfuric Acid Solution[J]. *Corrosion Science and Technology Protection*, 2003, 15(6): 334-336.
- [26] 刘希武, 赵小燕, 崔新安, 等. 304L 不锈钢在硝酸-硝酸钠环境中的腐蚀研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2018, 38(6): 543-550.
- LIU X W, ZHAO X Y, CUI X A, et al. Corrosion Behavior of 304L Stainless Steel in Nitric Acid-Sodium Nitrate Solutions[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2018, 38(6): 543-550.
- [27] 王庆顺, 关鹤, 张瑜. 304 不锈钢在 FeCl₃ 溶液中腐蚀行为的电化学研究[J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 2018, 30(5): 350-355.
- WANG Q S, GUAN H, ZHANG Y. Electrochemical Study of Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in FeCl₃ Solution[J]. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*, 2018, 30(5): 350-355.
- [28] 朱敏, 朱涛, 陈明, 等. 2507 双相不锈钢在 SO₂ 污染模拟海水中的腐蚀行为[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(5): 587-593.
- ZHU M, ZHU T, CHEN M, et al. Corrosion Behavior of 2507 Duplex Stainless Steel in Simulated SO₂-Polluted Seawater[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(5): 587-593.
- [29] YUE Y Y, LIU C J, SHI P Y, et al. Passivity of Stainless Steel in Sulphuric Acid under Chemical Oxidation[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2018,

- 53(3): 173-182.
- [30] MULIMBAYAN F, MENA M G. Electrochemical Investigation of the Effects of Acid Concentration and Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior of Austenitic Low-Nickel Stainless Steels in Citric Acid[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2016, 835: 115-120.
- [31] CHUMLYAKOV Y I, KIRIEVA I V, KOROTAIEV A D, et al. Mechanisms of Plastic Deformation, Hardening, and Fracture in Single Crystals of Nitrogen-Containing Austenitic Stainless Steels[J]. *Russian Physics Journal*, 1996, 39(3): 189-210.
- [32] LI Y, CHENG Y F. Passive Film Growth on Carbon Steel and Its Nanoscale Features at Various Passivating Potentials[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 144-153.
- [33] 王竹, 冯喆, 张雷, 等. 电化学方法在不锈钢腐蚀研究中的应用现状及发展趋势[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(5): 549-556.
- WANG Z, FENG Z, ZHANG L, et al. Current Application and Development Trend in Electrochemical Measurement Methods for the Corrosion Study of Stainless Steels[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(5): 549-556.
- [34] 王竹. 奥氏体不锈钢在 H_2S 环境下的腐蚀行为与钝化膜演化研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- WANG Z. Study on Corrosion Behavior and Passive Film Evolution of Austenitic Stainless Steel in H_2S Environment[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [35] 吕乃欣, 刘开平, 尹成先, 等. HCO_3^- 对超级 13Cr 马氏体不锈钢钝化行为及点蚀行为的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(5): 36-42.
- LYU N X, LIU K P, YIN C X, et al. Effect of HCO_3^- on Passivation and Pitting Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(5): 36-42.
- [36] POPOVA A, SOKOLOVA E, RAICHEVA S, et al. AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(1): 33-58.
- [37] ZHANG S D, WANG Z M, CHANG X C, et al. Identifying the Role of Nanoscale Heterogeneities in Pitting Behaviour of Al-Based Metallic Glass[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(9): 3007-3015.
- [38] 邝钜焱, 朱恒祥. 稀土硝酸盐、亚硝酸钠和钼酸钠磷化对不锈钢表面的改善作用[J]. *稀土*, 2007, 28(1): 92-95.
- KUANG J C, ZHU H X. Improvement of Stainless Steel Surface by Phosphatisation with Addition of La, Ce, Na Nitrate and Na Molybdate[J]. *Chinese Rare Earths*, 2007, 28(1): 92-95.
- [39] 黎文献, 刘圣才. 铈对铬在镍中扩散速率的影响[J]. *湖南冶金*, 1992, 20(4): 14-15.
- LI W X, LIU S C. Effect of Cerium on Diffusion Rate of Chromium in Nickel[J]. *Hunan Metallurgy*, 1992, 20(4): 14-15.
- [40] 卢亚轩, 高景海, 刘万生, 等. Ce对Ni-Cr-Cu合金抗氧化性的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1982, 2(2): 20-28.
- LU Y X, GAO J H, LIU W S, et al. The Effect of Cerium on the Oxidation Resistance of Ni-Cr-Cu Alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1982, 2(2): 20-28.
- [41] 朱艳华. 变价稀土—钼酸盐协同缓蚀体系的制备及其相关机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2014.
- ZHU Y H. Study on Preparation and Related Mechanism of Synergistic Corrosion Inhibition System of Variable Valence Rare Earth-Molybdate[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014.
- [42] 李梅, 柳召刚, 吴锦绣, 等. 稀土元素及其分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 30-34.
- LI M, LIU Z G, WU J X, et al. Rare Earth Elements and Their Analytical Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 30-34.
- [43] 安宏泽. 碳钢钢筋含铈钝化膜的构筑及其耐蚀机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2021.
- AN H Z. Construction of Cerium-Containing Passivation Film for Carbon Steel Reinforcement and Its Corrosion Resistance Mechanism[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2021.