

不锈钢表面“长绿斑”是怎么回事？——不锈钢卷绿斑成因分析

Research and Analysis of Green Spots on the Surface of Stainless Steel Strip

供稿|张君平¹, 王德胜¹, 周嘉晟¹, 任洪彦², 黄振园³ / ZHANG Junping¹, WANG Desheng¹, ZHOU Jiasheng¹, REN Hongyan², HUANG Zhenyuan³

内容导读

20Cr13、30Cr13、SUS430 等 400 系不锈钢卷经罩式炉退火酸洗后, 头尾表面易出现绿色斑块。这些绿斑不仅影响外观, 还会导致产品需切割报废, 造成经济损失。本文通过扫描电镜和能谱分析, 发现绿斑中普遍含有氯离子 (Cl^-), 并确定其主要成分为氯化亚铁 (FeCl_2)。研究指出, 绿斑的形成与生产、储运过程中接触含氯介质密切相关——无论是热轧工序中的冷却水, 还是海运途中接触的海水、雨水或含氯雾气, 都可能使氯离子渗入钢材表面疏松的氧化皮层, 引发点蚀, 进而在后续退火与酸洗中形成难以去除的绿色残留物。为预防绿斑产生, 建议在生产中严格控制用水的氯离子含量, 并在储存与运输中加强防潮防雨措施, 避免钢材直接暴露于含氯环境。本文通过科学分析, 为理解与解决不锈钢“绿斑”问题提供了清晰的思路与实践指导。

400 系不锈钢是一种具有良好耐应力腐蚀性、优良导热性、较低热膨胀系数以及较低冷加工硬化倾向等特点的不锈钢材料。随着全球镍资源日益紧张, 以无镍或低镍的 20Cr13、30Cr13、SUS430 为代表的 400 系不锈钢产量持续增长, 并广泛应用于家电、餐厨具、交通运输、五金、汽车、航天航空等领域。

目前, 国内不锈钢厂在生产 20Cr13、30Cr13、

SUS430 等 400 系不锈钢白皮卷 (按日本标准协会 JIS G4304—2021 标准称 NO.1 产品^[1]) 时, 在钢带的头部和尾部 30 m 范围内, 其上下表面出现了一种间断性、大小不等的绿色块状斑点 (简称绿斑) 质量缺陷。国内关于此类缺陷的公开文献资料较为缺乏, 因此本文采用扫描电镜形貌分析和能谱分析技术, 对绿斑的微观形貌和组成进行研究, 旨在分析

作者单位: 1. 山东盛阳金属科技股份有限公司, 山东 临沂 276000; 2. 沃莱迪金属材料有限公司, 云南 曲靖 655000; 3. 宝钢德盛不锈钢有限公司, 福建 福州 350000

其形成原因，并为消除绿斑缺陷提供理论指导。

生产工艺及试样

本文以 SUS430 不锈钢卷为研究对象，其生产工艺流程为：热轧黑皮卷→全氢罩式炉（BAF）退火→连续退火酸洗线（HAPL）酸洗（只酸洗不退火）→白皮卷。其中，全氢罩式炉退火为全氢保护气氛下的还原性退火；酸洗工艺采用 H_2SO_4 （180~250 g/L）预酸洗、 HNO_3 （60~120 g/L）+HF（5~20 g/L）混合酸酸洗。

采用该工艺流程生产的部分钢卷，其头、尾 30 m 范围内的上下表面出现了大小不等的绿色块状斑点（简称绿斑，见图 1）。该表面质量缺陷导致产品需要切除，造成了一定的经济损失。

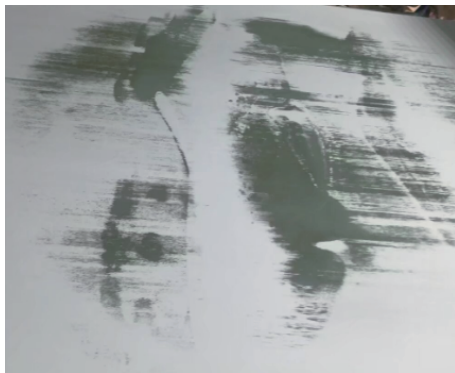


图 1 不锈钢卷表面绿斑

试样尺寸为 30 mm×30 mm，样品上的绿斑使用扫描电镜观察形貌，并利用能谱仪（EDS）进行成分分析。样品的标准化学成分如表 1 所示。

表 1 SUS430 标准化学成分（质量分数）

%

项目	C	Si	Mn	P	S
目标	0.04	0.3	0.3	0	0
实际	0.030~0.055	0.2~0.5	0.25~0.45	0~0.035	0~0.003
项目	Cr	Ni	Cu	N	Fe
目标	16.15	0	0	0.035	83.175
实际	16.10~16.50	0~0.3	0~0.1	0.025~0.045	82.012~83.395

注：目标值参考国标 GB/T 4237—2015 要求。

结果与分析

宏观及微观形貌分析

如图 1 所示，在试样钢卷头部和尾部的上下表面，可肉眼观察到深绿色斑块。将样品取样并静置 1 个月后，其表面的深绿色区域大部分逐渐转变为淡黄色斑点（见图 2）。

通过扫描电镜对绿斑集中区进行形貌分析。结果表明：在 200 倍放大倍数下，可以观察到绿斑粘附在基体表面凹坑内，见图 3(a)；进一步放大后，可观察到绿斑微观形态呈絮条状，且表面

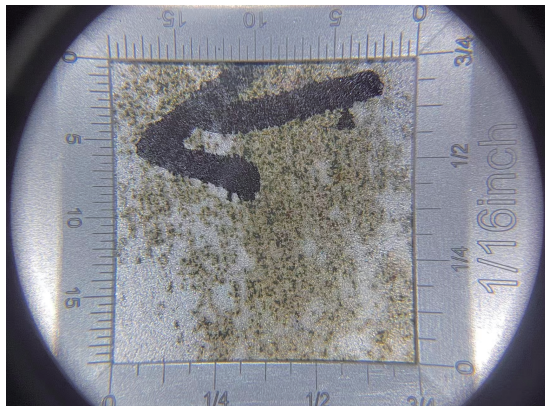


图 2 SUS430 绿斑样品静置 1 个月

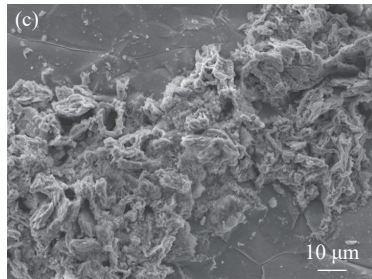
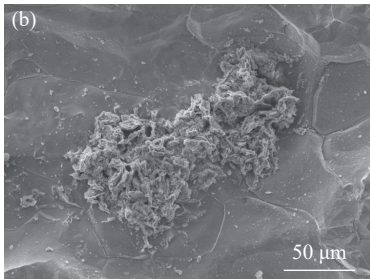
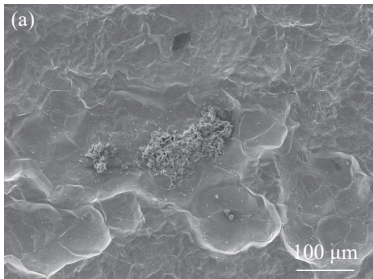


图 3 不同放大倍数下绿斑微观形貌

沟槽纵横, 结构疏松多孔, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示。

绿斑分析

对绿斑附着物采用能谱仪分析组成成分, 检测到 C、O、Si、S、Cl、Cr、Mn、Fe、Co 及 Ni 等元

素。对绿斑集中区进行面扫描分析 (图 4), 结果显示 Fe、Cr 的含量最高, 其次是 Mn, 此外还有 Ni、Si、Cl、S、P、O、C。

为进一步分析绿斑与 SUS430 基体的差别, 在 500 倍放大倍数下进行进一步的检测分析。

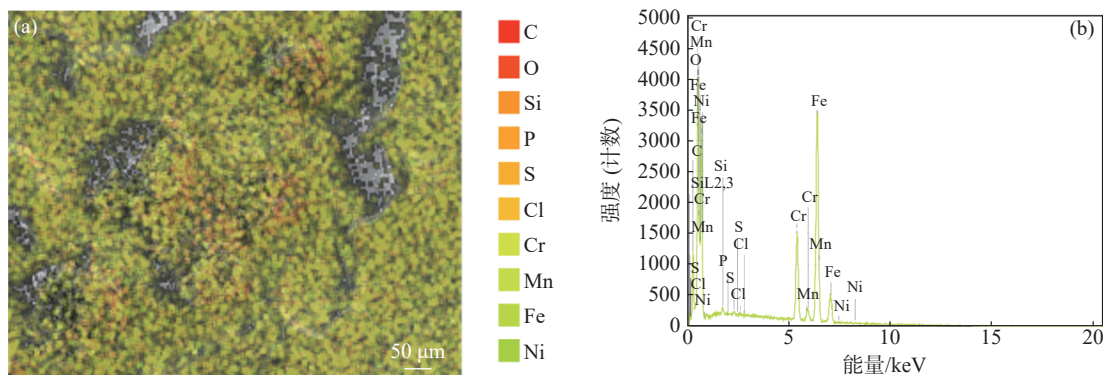


图 4 绿斑面扫描结果: (a) 绿斑元素组成; (b) 绿斑能谱

选择绿斑附近的 SUS430 基体进行能谱仪点位分析 (图 5)。检测结果显示, 其主要成分为 Fe、Cr、C、Si、Mn、S、P, 其中 C 含量过高。这可能

是黑皮卷在罩式炉退火工艺过程中, 在 H_2 还原气氛作用下, 将原热轧过程中产生晶间碳化物进行了还原, 该点位也未检测到 Cl。

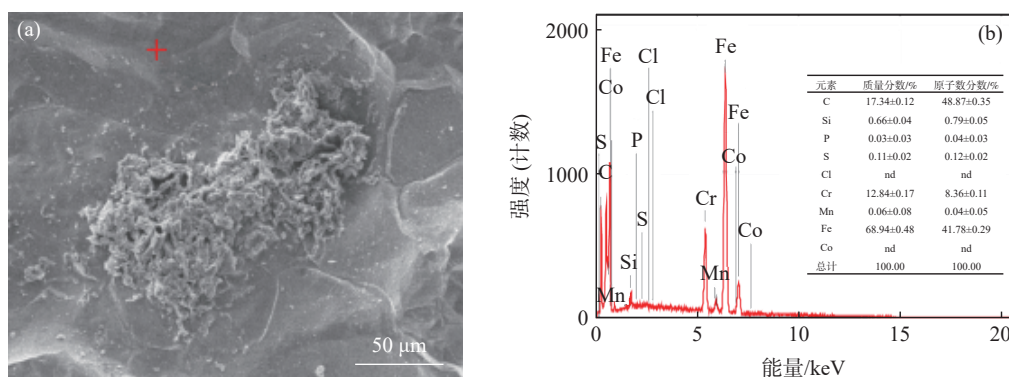


图 5 绿斑附近 SUS430 基体微观形貌及能谱: (a) 微观形貌; (b) 能谱

选取 4 个形状不一的绿斑附着物进行分析, 结果见图 6 和表 2。除 SUS430 的基本组成元素 (C、Si、Cr、Mn、Fe) 外, 在绿斑附着物中还检测到非 SUS430 钢种所含的 Cl 元素。其 Cl 元素的质量分数为 0.02%~0.24% (见表 2)。

与 SUS430 的标准化学成分^[2] 对比可知, Cl 元素非该钢种基体应有的成分元素, 且其质量分数最高达到 0.24%, 由此确定绿斑为 Cl 点蚀产生的氯化物。

绿斑形成机理分析

溯源该批产生绿斑热轧黑皮卷原料, 问题主要集中在多数外购卷和极个别自产卷。外购原料运输以海上货轮运输为主, 运输过程中未采取充分的防雨防潮措施, 到厂后其内、外圈局部可见明显的被雨水和海水淋湿、结露腐蚀生锈现象 (图 7); 而自产原料在雨季转运过程也有被雨淋湿、在仓库中易结露受潮等情况, 这与工厂在临靠海边 (直线距离 500 m 内) 有关。400 系不锈钢黑皮卷表面为疏松氧

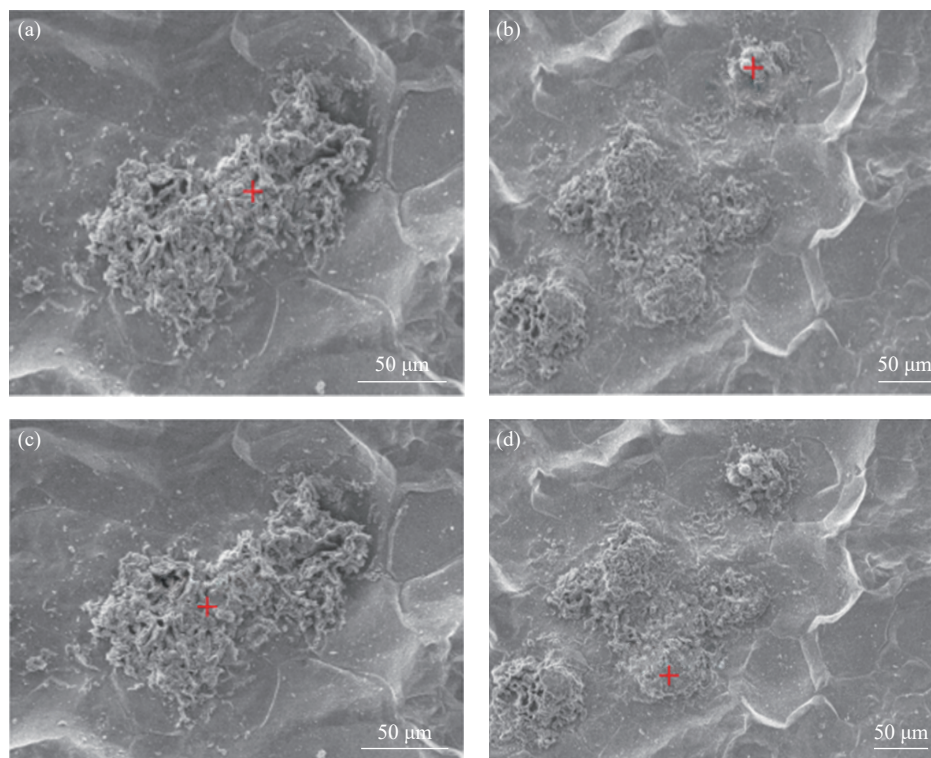


图6 不同形状 SUS430 绿斑形貌: (a) 绿斑 1[#]; (b) 绿斑 2[#]; (c) 绿斑 3[#]; (d) 绿斑 4[#]

表2 SUS430 绿斑元素成分 (质量分数)

绿斑	C	O	Si	P	S	Cl	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1 [#]	12.52	34.41	0.44	0.07	0.38	0.24	6.07	0.01	45.52	0.25	0.09
2 [#]	9.49	32.96	0.08	0.13	0.12	0.02	7.92	1.17	47.93	0.00	0.18
3 [#]	12.25	47.11	0.21	0.00	0.00	0.10	5.40	0.26	34.48	0.00	0.19
4 [#]	2.52	14.50	0.32	0.00	0.12	0.03	54.02	1.00	27.37	0.12	0.00

化皮层覆盖,并未生成钝化膜,Cl⁻较易通过带有疏松孔洞及间隙的氧化皮层间渗透到基体表面,从而引发严重的点蚀^[3];而海运的时间长达 7~10 d,进一

步加剧了点蚀。

➤ 海运不锈钢卷

海运不锈钢卷点蚀机理如下:海上水雾在钢卷表面及间隙层内结露,其中的 Cl⁻渗透过氧化皮层进入基体表面产生点蚀核;海水结露溶解的 Cl⁻与阳离子氧化剂使基体金属腐蚀电位正移至点蚀临界电位之上,点蚀核扩展成点蚀孔,导致基体金属溶解;氧化皮本身相较于基体更为疏松多孔,便于空气中的氧进入,由此进一步加剧了基体金属的溶解;阴极发生吸氧反应,随着含氧量减少,形成了氧浓差电池。

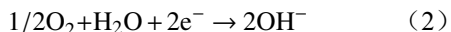
阳极溶解反应:



阴极吸氧反应:



图7 海运 400 系不锈钢热轧黑皮卷被淋湿、结露腐蚀生锈



随着孔中的金属离子持续增加，外面的 Cl^- 也会持续向内转移，从而加强腐蚀，并生成 FeCl_2 等各种氯化物，进而发生水解反应如式 (3)：



而氧化皮金属和基体金属在 HCl 介质中，进一步加剧了腐蚀^[4]。

随后进行的全氢罩式退火工艺处理，在高温（最高 860°C ）和 H_2 作用下，依据相关熔盐腐蚀机理^[5]、氯和氯化物加速腐蚀机理^[6]， Cl^- 进一步加剧了氧化皮层下基体的点蚀；而黑皮卷带钢表面的最外层氧化皮在 H_2 作用下被还原成富铁、富铬的氧化物。 H^+ 、 O^{2-} 、 Cl^- 在罩式炉高温条件下加剧腐蚀反应：



全氢罩式退火工艺处理出炉（温度约 300°C ）后，钢卷暴露在空气中冷却至常温，其层间变得松散且间隙增大，导致充分接触空气中的氧，而 Cl^- 又充当催化剂加速了氧化反应，发生了活性氧化或氯化氧化^[7-9]。

酸洗工艺主要目的是去除经全氢罩式退火工艺后的热轧钢卷表面的氧化皮层。而点蚀严重的钢卷头尾表面局部在正常酸洗条件下未能完全去除，残留下来的部分即呈现为绿斑。

➤ 自产不锈钢卷

自产不锈钢黑皮卷在热轧轧制卷取过程中，带钢头、尾会带入大量冷却水，且卷取温度高（ $\geq 750^\circ\text{C}$ ），水中含有一定浓度的 Cl^- ，其主要来源为层流冷却水；同时，因带钢头、尾部卷取张力较小，其内外圈（30 m 左右）较中间卷层会有较大的松散空间间隙，从而与空气中的氧充分接触发生点蚀。

此外，由于生产工厂靠近海边，梅雨季节空气中富含海水蒸发湿气。钢卷在转运过程中若被淋湿、受潮或结露， Cl^- 便会渗透过氧化皮层进入基体，诱发点蚀并随时间推移不断加剧；同样，全氢罩式退火工艺过程进一步加速腐蚀进程，最终导致

该部位在后续酸洗中无法被完全去除，残留下来的部分即呈现为绿斑。

绿斑色变分析

全氢罩式退火后的不锈钢黑皮卷，其被 Cl^- 严重腐蚀的基体外层在全氢罩式退火工艺 H_2 作用下被还原，形成了富铁、富铬氧化物并覆盖住坑内点蚀部分。经后续混合酸酸洗能去除基体表面常见的氧化皮层，而带有严重点蚀层的富铁、富铬氧化物因其表面致密且附着牢固，酸洗去除较为困难。

残留的带有点蚀层的富铁、富铬氧化物中含有 FeCl_2 ，该物质在酸洗过程中吸水后呈现出绿色斑点，并随残留的富铁、富铬氧化层呈现出绿色块状斑点。常温下 FeCl_2 的形态为灰绿色结晶，易吸湿，在空气中易被氧化而渐变成黄色 FeCl_3 ^[10]。

因此，判断该不锈钢绿斑主要为 Cl^- 点蚀生成 FeCl_2 ，此结论与绿斑样品放置 1 个月后由深绿色逐渐为黄色斑点的特性相符。

结束语

(1) 通过对 400 系不锈钢白皮卷（以 SUS430 钢种为例）表面绿斑质量缺陷样品进行检测，并结合生产工艺过程研究分析，证实该绿斑为 Cl^- 渗入热轧不锈钢黑皮卷氧化皮层及基体表面后，点蚀生成的 FeCl_2 ，后经进一步氧化生成黄色斑 FeCl_3 。

(2) 热轧线生产不锈钢黑皮卷工艺过程中，需严格控制工艺过程用水中的 Cl^- 浓度。

(3) 热轧不锈钢卷在储存、转运过程中，特别是海运及沿海工厂生产过程中，需采取有效措施防控含盐气雾、雨水的浸蚀，防止其在钢卷层间结露而发生严重的点蚀。

致谢：感谢北京科技大学分析检测中心孟倩、陈学娟、刘全有等老师的分析检测和技术指导。

参考文献

- [1] 日本标准协会. 热轧不锈钢板材、薄板及带材：JIS G4304—2021. 东京：日本规格协会，2021
- [2] 中国钢铁工业协会. 不锈钢热轧板和钢带：GB/T 4237—2015. 北京：中国标准出版社，2015
- [3] 顾磊明. 探秘汽车装饰不锈钢：多样外观与超强耐蚀背后的科技密码. 金属世界，2025(2)：87

- [4] 刘秀晨, 安成强, 崔作兴, 等. 金属腐蚀学. 北京: 国防工业出版社, 2002
- [5] 李广, 付一川, 喇培清, 等. 光热发电用不锈钢的熔盐腐蚀评价及机理 [J/OL]. 材料工程 (2024-04-09) [2024-10-04]. <https://link.cnki.net/urlid/11.1800.TB.20240408.1031.002>
- [6] Grabke H J, Reese E, Spiegel M. The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. *Corros Sci*, 1995, 37(7): 1023
- [7] Zahs A, Spiegel M, Grabke H J. Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400~700 °C. *Corros Sci*, 2000, 42(6): 1093
- [8] 马海涛. 高温氯盐环境中金属材料的腐蚀 [学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2003
- [9] Grégoire B, Oskay C, Meiner T M, et al. Corrosion mechanisms of ferritic-martensitic P91 steel and Inconel 600 nickel-based alloy in molten chlorides. Part I: NaCl-KCl binary system. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2020, 21(5): Art No. 110659
- [10] 姚虎卿, 管国锋. 化工辞典. 5 版. 北京: 化学工业出版社, 2014

作者简介: 张君平 (1982—), 男, 四川省南充人, 冶金工程师。就职于山东盛阳金属科技股份有限公司。2024 年毕业于北京科技大学冶金工程专业 (在职教育), 主要研究方向: 不锈钢、钛及钛合金退火酸洗工艺技术。通信地址: 山东省临沂市罗庄区山东盛阳金属科技股份有限公司; E-mail: 975225881@qq.com。