冷轧塑变 304 不锈钢在稀硫酸中的 腐蚀电化学行为

来维亚¹,秦国民²,杜小英³,付安庆¹

(1.石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室,西安 710077;2.中国石油天然气股份 有限公司 大庆石化分公司,黑龙江 大庆 163714;3.中国石油天然气股份有限公司 长庆石化分公司, 陕西 咸阳 712000)

摘要:目的 通过测试不同厚度冷轧塑变 304 不锈钢试样在 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的腐蚀电化学行为,研究 腐蚀速率随位错密度、马氏体含量、残余压应力的变化规律。方法 试样板材原始厚度为 5 mm,制备的冷 轧试样的厚度分别为 4.5、4.0、3、2.5、2.0、1.0 mm。采用 X 射线衍射法测量不同厚度试样的残余奥氏体 含量,再求差值,得到马氏体体积分数。通过 X 射线应力测定仪测量不同厚度试样表面的残余压应力。利 用 IM6ex 电化学工作站测试不同厚度试样的极化曲线、阻抗谱和电化学噪声,电化学噪声采用不相关的三 电极电解池体系。通过电化学测试,对不同厚度冷轧塑变试样的腐蚀电化学行为进行系统研究。结果 随着 冷轧厚度的递减,马氏体含量和残余压应力增加,冷轧试样马氏体含量最大值在 45%左右,残余压应力最 大值接近 600 MPa。经电化学测试,随着冷轧厚度递减,腐蚀速率先是增加,随后又降低,腐蚀速率峰值为 7.7×10⁻⁴ A/cm²,最小值为 3.2×10⁻⁴ A/cm²。对冷轧厚度为 4.0、3.0、1.0 mm 的无塑变试样进行电化学噪声时 域曲线、频域曲线测试分析,腐蚀速率变化趋势与极化曲线、阻抗谱测试结果一致。结论 随着冷轧厚度递 减,位错密度增大,马氏体含量增加,加速了冷轧塑变试样的腐蚀。冷轧厚度很薄时,较高残余压应力与 晶体取向削弱了位错密度、马氏体含量对腐蚀的影响,从而降低了腐蚀速率。

关键词:冷轧;304 不锈钢;腐蚀;电化学 中图分类号:TG172 文献标识码:A 文章编号:1672-9242(2021)08-0078-09 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.08.014

Electrochemical Behavior of Cold Rolled 304 Stainless Steel in Dilute Sulfuric Acid Solution

LAI Wei-ya¹, QIN Guo-min², DU Xiao-ying³, FU An-qing¹

(1.State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, Xi'an 710077, China; 2.Daqing Petrochemical Company, CNPC, Daqing 163714, China; 3.Changqing Petrochemical Company, CNPC, Xianyang 712000, China)

收稿日期: 2021-06-04; 修订日期: 2021-07-17

Equipment environmental engineering, 2021, 18(8): 078-086.

Received: 2021-06-04; Revised: 2021-07-17

基金项目:中石油科学研究与技术开发项目(2019D-2311)

Fund: Petro China Scientific Research and Technology Development Project (2019D-2311)

作者简介:来维亚(1967—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为腐蚀与防护。

Biography: LAI Wei-ya (1967-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: corrosion and protection.

引文格式: 来维亚, 秦国民, 杜小英, 等. 冷轧塑变 304 不锈钢在稀硫酸中的腐蚀电化学行为[J]. 装备环境工程, 2021, 18(8): 078-086. LAI Wei-va, QIN Guo-min, DU Xiao-ying, et al. Electrochemical behavior of cold rolled 304 stainless steel in dilute sulfuric acid solution[J].

ABSTRACT: The purpose of this paper is to test the electrochemical behavior of cold rolled 304 stainless steel samples with different thickness in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution, and study the corrosion rate changing with dislocation density, martensite content and residual compressive stress. The original thickness of the plate was 5 mm, and the thickness of the cold-rolled sample was 4.5 mm, 4.0 mm, 3 mm, 2.5 mm, 2.0 mm and 1.0 mm, respectively. X ray diffraction method is used to measure residual austenite content in the different thicknesses of sample, and seeking difference worth to martensite volume fraction. X ray stress meter is used to measure the thicknesses of different sample surface residual compressive stress. IM6ex electrochemical workstation is used to test polarization curve, impedance spectrum and electrochemical noise of samples with different thicknesses. The electrochemical noise is made up of unrelated three-electrode electrolytic cell system. Corrosion electrochemical behavior of cold rolled plastic specimens with different thicknesses is systematically studied by electrochemical test. With the decrease of the cold rolling thickness, the martensite content and residual compressive stress increases. The maximum martensite content and residual compressive stress of the cold rolling sample are approximately 45% and 600 MPa respectively. According to electrochemical test, as the thickness of cold rolling decreases, the corrosion rate first increases and then decreases, with the peak corrosion rate of 7.7 $\times 10^{-4}$ A/cm² and the minimum value of 3.2×10^{-4} A/cm². After testing and analyzing the electrochemical noise time-domain curve and frequency-domain curve of the non-plastic specimens with a thickness of 4.0 mm, 3.0 mm and 1.0 mm, the corrosion rate variation trend is consistent with the polarization curve and impedance spectrum test results. With the decrease of cold rolling thickness, dislocation density and martensite content increase, the corrosion of cold rolling specimen is accelerated. When the cold rolling thickness is very thin, the higher residual compressive stress and crystal orientation weaken the influence of dislocation density and martensite content on corrosion, thus reducing the corrosion rate. KEY WORDS: cold rolled; 304 stainless steel; corrosion; electrochemistry

室温下冷轧奥氏体不锈钢随着冷轧压下率的增 大,残余压应力、位错密度、塑变诱发的马氏体的体 积分数也同时增高,在酸性环境中塑变后的奥氏体不 锈钢,耐蚀性降低^[1-4]。有部分学者认为,在含氯离 子的酸性介质中,冷轧不锈钢的孔蚀电位,随着压下 率的变化,存在极值现象^[5-6]。当然,孔蚀电位不能作 为判断冷轧塑变 304 SS 腐蚀行为的唯一判据。研究表 明,冷轧到一定的压下率反而会抑制局部腐蚀的发生, 用马氏体含量的增加不能得到很好的解释,这说明腐 蚀与位错的排列方向以及晶体的取向有关[7-10]。就位 错来说,一方面,位错的增值与堆积会增大局部应力 产生的几率,会产生因塑变而引起的金属表面的化学 不均匀性,导致局部腐蚀的发生[11-14];另一方面,大 的塑性变形后,位错会重新排列,形成均匀的栅格状, 反而会降低局部腐蚀发生的几率[15]。电化学噪声技术 用于合金腐蚀研究的理论基础以及试验方法早有报 道^[16-19],但用于奥氏体不锈钢酸性腐蚀的研究较少。 对冷轧塑变不锈钢腐蚀的电化学研究,学者们主要还 是运用极化曲线法。本文的目的是运用极化曲线法、 阻抗谱法以及电化学噪声技术 3 种方法,系统研究 304 SS 冷轧后不同厚度试样的腐蚀电化学特性,通过 测试曲线及数据,对其腐蚀电化学特性进行分析研究。

1 试验

1.1 试样制备

对 400 mm×100 mm×5 mm 304 SS 板条, 经过

1050 ℃恒温,30 min 固溶处理,并在水中快速冷却, 形成单一的奥氏体组织,再进行350 ℃低温退火,消 除残余应力。板条冷轧面及冷轧方向是L长程面,如 图1所示。不锈钢板条冷轧一次成形,压下率分别为 10%、20%、40%、50%、60%、80%。制备的试样的 厚度分别为4.5、4.0、3、2.5、2.0、1.0 mm。从冷轧 板条切割下来的试样,经打磨后,用高分子树脂密封, 只留1 cm²的试验面积。锡焊铜导线接头严格密封, 铜导线绝缘层为塑料。





1.2 表面马氏体与残余应力测试

表面形变诱发马氏体含量测量采用残余奥氏体测量方法。利用 X-350A 型日本理光 X 射线衍射仪进行残奥测试,再求差值,得到马氏体体积分数。辐射源为 Crka, X 光管高压为 27.0 kV,电流为 7.0 mA, $\Phi=\Psi=0^\circ$ 。马氏体 2 θ 扫描起始角为 169.00°,扫描终止角为 142.00°,扫描步距为 0.20°,计数时间为 0.50 s。 奥氏体 2*θ* 扫描起始角为 134.00°, 扫描终止角为 123.00°, 扫描步距为 0.10°, 计数时间为 1.00 s。

表面残余应力测试设备为 X-350A 型 X 射线应 力测定仪。测量方法采用侧倾固定 Ψ 法,定峰方法 为交相关法。辐射源为 Crkα, 衍射晶面为(211), Ψ 为 0°、24.2°、35.3°、45.0°,应力常数为 – 318 MPa/(°)。 其他测试参数与残余奥氏体测量方法一致。

1.3 电化学测试系统

电化学测量采用三电极测试系统,工作电极为冷 轧试样外表面,暴露面积为10 mm×10 mm,参比电 极使用饱和甘汞电极(SCE),辅助电极采用矩形 Pt 片,尺寸为20 mm×20 mm×0.5 mm,与铜导线连接, 并用高分子树脂密封绝缘。Pt 片表面与冷轧表面在溶 液中正对,这样电流密度能够保持均匀分布,消除测 试偏差。饱和甘汞电极(SCE)鲁金毛细管外径与内 径稍小于其外径的细长橡胶管相连(橡胶管不含炭 黑),这样胶管端部可在工作电极与Pt片间自由取向。 电化学测量均使用德国 Kronach 生产的 IM6eX ZAHNER Elektrik 电化学工作站。极化曲线恒电位测 量扫描速率为0.5 mV/s。EIS 测量在开路电位下进行, EIS 测量频率范围是10 mHz~100 kHz,正弦激励信号 为5 mV。

利用德国 IM6ex 电化学工作站测试电化学噪声 曲线。测试方法:电化学工作站经 NProbe 测试盒和 电极导线与电解池相连,采用不相关的三电极电解池 体系,冷轧 304 SS 为工作电极,两个完全相同的工 作电极分别与工作电极连接线和传感电极连接线相 连,参比电极为饱和甘汞电极,与参比电极连接线相 连。同时记录随着时间变化的电流和电位,采样间隔 为 0.05 s,每组测试时间为 40 min,测试温度为 (25±1)℃。

2 结果与讨论

2.1 马氏体含量与残余应力随冷轧厚度的 变化

不同冷轧厚度试样表面所含马氏体的体积分数 见图 2。从曲线的变化可看出,随着厚度的递减,马 氏体体积分数增加。研究表明,随着压下率的递增, 304 SS 的抗拉强度、屈服强度以及硬度均呈上升趋势,只是不同阶段上升的程度不同,位错密度以及形 变诱发的马氏体含量也呈上升趋势,冷轧过程是一个 加工硬化过程。形变诱发马氏体会造成奥氏体不锈钢 表面的电化学不均匀性,在酸性溶液中,对腐蚀有促 进作用。从图 2 可以看到,厚度为 1 mm 时,表面形 变诱发的马氏体体积分数已高达 45%左右。



图 2 不同冷轧厚度表面马氏体体积分数 Fig.2 Volume fraction of martensite on surface with different cold rolled thicknesses

残余压应力随厚度变化的曲线见图 3。可以看出,随着厚度的递减, *L* 方向残余压应力值与 *T* 方向残余压应力值均增大,冷轧塑变量越大,残余压应力值越高。



图 3 残余压应力随厚度变化曲线

Fig.3 Curve of residual compressive stress changing with thickness: a) L direction; b) T direction

2.2 极化曲线

室温下 304 SS 在稀硫酸溶液中不同厚度试样的 极化曲线如图 4 所示。从图 4 中曲线可知,开路电位

(自腐蚀电位)为-0.420~-0.410 V。图 4 给出了厚度 为 4.0、3、2.0、1.0 mm 试样的阳极极化曲线,在线 性极化区计算得到的腐蚀电流密度 *J*_{corr-1} 列于表 1。 从表 1 数据可看到,随着厚度递减,腐蚀电流密度先 是增加,随后降低,表明腐蚀电流密度与冷轧塑性变 形后的微观组织密切相关。

2.3 电化学阻抗谱

不同厚度试样在稀硫酸溶液中暴露 36 h 后,测得的电化学阻抗谱 Nyquist 图见图 5。阻抗谱表现为 2 个容抗弧,第一个容抗弧代表双电层电子转移电阻和电容,第二个容抗弧代表已腐蚀和破坏的钝化膜再钝化后形成表面的电阻与电容。通过电化学阻抗谱可得到的极化电阻 *R*p随厚度的变化曲线,如图 6 所示。 *R*p值随着厚度的减小先减小、后增大,这说明腐蚀电流也是先增大、后减小,这与极化曲线得到的结论相似。Nyquist 图的等效电路见图 7,其数学表达式见式 (1)。表1给出了等效电路的拟合数据以及阻抗谱得 到的瞬时腐蚀电流密度 *J*corr-2。



图 4 不同厚度试样的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of samples with different thicknesses

表 1 不同厚度下等效电路各元件的拟合数据 Tab.1 Fitting data of equivalent circuit components with different thicknesses

<i>H</i> /mm	$E_{\rm corr}/{\rm mV}$	$C_{\rm b}/\mu{ m F}$	$R_{\rm b}/\Omega$	$Q_{\rm d}/\mu{ m F}$	$R_{\rm t}/\Omega$	п	$R_{\rm s}/\Omega$	$R_{\rm p}/\Omega$	$J_{\rm corr-2}/$ (×10 ⁻⁴ A·cm ⁻²)	$\frac{J_{\rm corr-1}}{(\times 10^{-4} \rm A \cdot cm^{-2})}$
4.5	-417			150.20	87.50	0.810	0.390	87.50	5.9	—
4.0	-418	98.3	10.40	220.30	71.60	0.811	0.380	82.00	6.2	6.4
3.0	-420	114.5	12.20	270.40	54.20	0.814	0.374	66.40	7.7	7.6
2.5	-415	90.4	14.22	235.10	71.60	0.813	0.380	85.90	6.0	—
2.0	-410	81.6	72.50	224.5	82.10	0.812	0.380	154.60	3.3	3.9
1.0	-409	85.7	74.60	198.80	84.85	0.813	0.375	159.45	3.2	3.5



Fig.5 Impedance spectra at different thicknesses

高密度紧密排列的晶面簇能够提高金属的耐化 学浸蚀性,并能改善金属的钝化与再钝化能力。随着 冷轧后厚度的递减,在大塑变量时,不管是奥氏体还 是形变马氏体相,其晶体取向趋于一致。M. Istvan^[20] 在研究形变马氏体对奥氏体不锈钢材料力学性能的 影响时认为,当冷轧压下率越高,其组织结构呈现纤 维化的程度越高,晶体取向沿冷轧方向趋于一致。再 者,残余应力的存在形式是三维的,冷轧试样 S 方向 的残余压应力随着变形量的递增也增大,该方向的残 余压应力对减缓大变形量下试样的腐蚀有积极作用,其类 似于表面喷丸产生的压应力。不同厚度 304 SS 冷轧表 面微观结构的 TEM 显微照片见图 8。图 8a 是厚度为 4 mm 的透射照片,可看到滑移面与位错塞积群。图 8b 是厚度为 1 mm 的透射照片,能够看到大量的位错



图 6 不同厚度下的极化电阻 Fig.6 Polarization resistance at different thicknesses



*R*s:溶液电阻,*Q*d:双电层电容,*R*t:双电层电阻,
 *C*b:再钝化表面电容,*R*b:再钝化表面电阻

图 7 含 2 个容抗弧的阻抗谱等效电路

Fig.7 Impedance spectrum equivalent circuit with two capacitive reactance arcs



a 4 mm



b 1 mm

图 8 不同厚度 304 SS 表面微观结构的 TEM 显微照片 Fig.8 TEM micrograph of surface microstructure of 304 SS with different thicknesses

环分布在马氏体相中,照片中比较暗的部位是位错塞 积群。

从极化曲线和阻抗谱测试结果可以得到这样的 结论:随着厚度的递减,位错密度的增大和马氏体含 量的增加,加速了冷轧试样的腐蚀。在厚度很薄时, 晶体取向沿冷轧方向趋于一致,较高残余压应力的作 用,削弱了位错密度、马氏体含量对腐蚀的影响。这 两个因素对抑制腐蚀起到了主导作用,从而降低了腐 蚀速率。当然,在较大的塑性变形后,位错重新排列, 形成均匀的位错环栅格状结构,对降低腐蚀速率也起 到一定的作用。

2.4 不同厚度下腐蚀电化学噪声

电化学噪声时域分析包含电位与电流的原始噪

声以及噪声电阻 *R*_n。电化学噪声时域数据的统计分 析,能够很好地反映腐蚀现象及其机理。电化学噪声 电阻 *R*_n的定义为:电位噪声标准偏差(*S*_v)与电流噪 声标准偏差(*S*_i)的比值^[16]。

$$S_{v} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (E_{i} - \overline{E})^{2}}$$
(2)

$$S_{i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (I_{i} - \overline{I})^{2}}$$
(3)

将测量得到的信号扣除直流部分,即电位的平均 值 \overline{E} =0,电流的平均值 \overline{I} =0,由噪声电阻定义得:

$$R_{\rm n} = \frac{S_{\nu}}{S_i} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^n (E_i - \overline{E})^2}}{\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^n (I_i - \overline{I})^2}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^n (E_i)^2}{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^n (I_i)^2}} \quad (4)$$

式中: S_v 为电位噪声标准偏差, V; S_i 电流噪声标准偏差, A; E_i 为电位噪声瞬时值, V; \overline{E} 为电位噪声平均值, V; I_i 为电流噪声瞬时值, A; \overline{I} 为电流噪声平均值, A;

2.4.1 时域分析

不同厚度 304 SS 试样在室温 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶 液中的电化学噪声时域图见图 9。

固溶处理并消除残余应力后,无塑变试样在稀硫 酸溶液中暴露 36 h, 1035~1040 s 时的电位与电流原 始噪声见图 9a,此时的腐蚀电位为-410 mV。从图 9a 中可以看出,每一个电位的峰值都有与其相对应的电 流峰值。电位的幅值约为 0.033 mV,电流的最大幅 值约为 0.18 μA,该值不考虑直流漂移部分。从电位 和电流噪声的幅值来看,电位幅值较小,开路电位较 稳定,虽然电流幅值较大,但其平均值较小,约为 0.10 μA。由此可粗略判定无塑变 304 SS 试样表面处 于均匀腐蚀阶段,钝化膜比较完整,其对应的阻抗谱 应为第一象限内的一个大容抗弧。

图 9b 是厚度为 4 mm 的 304 SS 试样在 1035~ 1040 s 的电位与电流原始噪声,此时的腐蚀电位是 -418 mV。从图 9b 中可以看出,电位的幅值约为 18 mV,电流的最大幅值约为 0.14 μA,该值同样不 考虑直流漂移部分。从电位和电流噪声的幅值来看, 厚度为 4 mm 试样,其电位幅值较大。与无塑变试样 比较,该试样表面电位波动较大,可判定厚度 4 mm 试样表面可能出现微电池,处于非均匀腐蚀阶段,钝 化膜可能存在破裂与修复的瞬态往复阶段,其对应的 阻抗谱应为第一象限内的 2 个容抗弧。

图 9c 是厚度 3 mm 试样在 1035~1040 s 的电位与 电流原始噪声。其噪声谱若去除直流部分,与图 9b 很相似。其腐蚀电位是-420 mV,电位幅值约为 19 mV,电流幅值约为 0.16 μA。从电位和电流噪声



图 9 室温 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中不同厚度试样的电化学噪声时域图 Fig.9 Electrochemical noise time domain diagram of samples with different thickness in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at room temperature: a) no plastic deformation; b) the thickness of 4 mm; c) the thickness of 3 mm; d) the thickness of 1 mm



图 10 室温 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中不同厚度试样的电化学噪声电阻时域图

Fig.10 Time domain diagram of electrochemical noise resistance of samples with different thickness in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution at room temperature: a) no plastic deformation; b) the thickness of 4 mm; c) the thickness of 3 mm; d) the thickness of 1 mm

的幅值来看,3、4 mm 试样的电位幅值相近。可判 定厚度 3 mm 试样表面也会出现微电池,处于非均 匀腐蚀阶段,其对应的阻抗谱应为第一象限内的 2 个容抗弧。

图 9d 是厚度 1 mm 试样在 1035~1040 s 的电位与 电流原始噪声。其噪声谱若去除直流部分,与图 9a 很相似。其腐蚀电位为-410 mV,电位幅值约为 0.044 mV,电流幅值约为 0.07 μA。从电位和电流噪 声的幅值来看,1 mm 试样与无塑变试样的电位幅值 相近,电流幅值也相近。可判定厚度 1 mm 试样表面 处于均匀腐蚀阶段。与其对应的阻抗谱为第一象限内 的 2 个容抗弧,但第二容抗弧直径较大。

不同厚度的 304 SS 试样在室温 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电化学噪声电阻时域图见图 10。固溶处理 并消除残余应力后,无塑变试样在稀硫酸溶液中暴露 36 h 开始计时得到的 0~2500 s 的噪声电阻 R_n 见图 10a,其波动区间为 $2.4 \times 10^8 \sim 2.8 \times 10^8 \Omega_{\circ}$ 图 10b—d 分 别是厚度为 4、3、1 mm 试样对应的噪声电阻 R_n ,波 动区间分别为 2500~ $3.5 \times 10^4 \Omega_{\circ}$ 2500~ $5.8 \times 10^3 \Omega_{\circ}$ $3.5 \times 10^4 \sim 7.5 \times 10^4 \Omega_{\circ}$ 由 R_n 的波动范围可知,无塑变试 样基本处于钝态; 1 mm 试样发生了均匀腐蚀; 4、 3 mm 试样可能发生了局部腐蚀,但肯定是非均匀腐 蚀,是否发生了局部腐蚀,还要看功率谱密度(Power Spectral Density, PSD)曲线的高频段斜率的大小。厚 度为 1 mm 时, R_p 值反而增大,而电化学噪声电阻 R_n 与线性极化电阻 R_p 的变化规律相同,所以噪声电 阻 R_n 和极化电阻 R_p 一样,与腐蚀电流密度成反比。 这些现象及其电化学参量的变化规律,与减薄量较大 试样的微观结构相关。

2.4.2 频域分析

不同厚度的 304 SS 试样在室温 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电流噪声功率谱密度曲线见图 11。如图 11a 所示,无塑变试样的高频段直线斜率为-2.86,频率 为 0 时的腐蚀电流密度为 8.33×10⁻⁶ A/cm²; 4 mm 试 样高频段直线斜率为-1.60,频率为 0 时的腐蚀电流 密度为 8.10×10⁻⁵ A/cm²,如图 11b 所示。3 mm 试样 高频段的直线斜率为-1.88,频率为 0 时的腐蚀电流 密度为 1.66×10⁻⁴ A/cm²,如图 11c 所示。1 mm 试样 高频段的直线斜率为-2.63,频率为 0 时的腐蚀电流 密度为 1.30×10⁻⁵ A/cm²,如图 11d 所示。频率为 0 时, 腐蚀电流密度的变化是:从无塑变到厚度 3 mm 试 样,电流密度增大,即腐蚀速率递增;在大塑变量 下,如厚度 1 mm 时,电流密度反而减小,即腐蚀 速率减小。电流噪声功率谱密度曲线高频段斜率的



图 11 室温 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中不同厚度试样的电流噪声功率谱密度曲线(PSD) Fig. 11 Current noise power spectral density curve (PSD) of samples with different thickness in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at room temperature: a) no plastic deformation; b) the thickness of 4 mm; c) the thickness of 3 mm; d) the thickness of 1 mm

绝对值越大,说明试样基本处于均匀腐蚀状态,腐 蚀速率较低;绝对值越小,说明试样处于局部腐蚀 阶段,腐蚀速率较高。

通过对冷轧试样电化学噪声的时域分析和频域 分析表明,时域分析与频域分析是统一、一致的。上 述分析得出的腐蚀速率变化趋势与极化曲线、阻抗谱 测试结果一致。

2.5 SEM 形貌

厚度为 4、1 mm 试样在稀硫酸中腐蚀 36 h 后的 扫描电镜照片见图 12。从图 12 中可以看出,试样表 面的晶界已闭合。4 mm 试样腐蚀后的滑移线是交错



分布的,平行的滑移线应该属于一个晶粒。1 mm 试 样已看不到明显的晶界,而且每个晶粒的滑移线趋于 一个方向排列,形成了纤维状组织,已无法分辨奥氏 体组织与马氏体组织。这样的纤维状组织与较高的残 余压应力均有减缓腐蚀的作用。

奥氏体不锈钢在室温下冷轧诱发形变为马氏体, 使塑变后试样的耐蚀性降低。在酸性环境中,冷轧塑 变过程中,位错密度增大对耐蚀性的减弱不可忽视。 在冷轧塑变过程中,冷轧压下率若较小,此时位错密 度与马氏体含量对腐蚀加速起主要作用;冷轧压下率 若较大,晶体取向的一致性与高残余压应力对腐蚀起 到抑制作用。



图 12 冷轧塑变后稀硫酸中腐蚀 36 h 的扫描电镜照片 Fig.12 Scanning electron microscopy (SEM) images of 36 h corrosion in dilute sulfuric acid after cold-rolled molding

3 结论

1)极化曲线与阻抗谱研究表明,不同厚度冷轧 塑变 304 不锈钢在室温 0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的腐 蚀速率先是随着冷轧厚度的减小而增大,而在大塑变 量下反而减小。

2)冷轧 304 不锈钢试样腐蚀电化学噪声时域分 析与频域分析研究表明,腐蚀速率变化趋势与极化曲 线、阻抗谱测试结果一致。

3)随着冷轧厚度的递减,位错密度增大,马氏体含量增加,加速了冷轧塑变试样的腐蚀。冷轧厚度 很薄时,较高残余压应力与晶体取向削弱了位错密 度、马氏体含量对腐蚀的影响,从而降低了腐蚀速率。

参考文献:

- HAANAPPEL V A C, STROOSNIJDER M F. Influence of mechanical deformation on the corrosion behavior of AISI 304 stainless steel obtained from cooking utensils[J]. Corrosion, 2001, 57(6): 557-565.
- [2] SMAGA M, WALTHER F, EIFLER D. Deformation-induced martensitic transformation in metastable

austenitic steels[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 483-484: 394-397.

- [3] RAVI KUMAR B, SINGH R, MAHATO B, et al. Effect of texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel[J]. Materials characterization, 2005, 54(2): 141-147.
- [4] ROBIN A, MARTINEZ G A S, SUZUKI P A. Effect of cold-working process on corrosion behavior of copper[J]. Materials & design, 2012, 34: 319-324.
- [5] KAMACHI MUDALI U, SHANKAR P, NINGSHEN S, et al. On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels[J]. Corrosion science, 2002, 44(10): 2183-2198.
- [6] MILAD M, ZREIBA N, ELHALOUANI F, et al. The effect of cold work on structure and properties of AISI 304 stainless steel[J]. Journal of materials processing technology, 2008, 203(1-3): 80-85.
- [7] KOCKS U F, MECKING H. Physics and phenomenology of strain hardening: The FCC case[J]. Progress in materials science, 2003, 48(3): 171-273.
- [8] WANG Jia-mei, LU Hui, ZHANG Le-fu, et al. Effects of dissolved gas and cold work on the electrochemical behaviors of 304 stainless steel in simulated PWR primary

```
water[J]. CORROSION, 2017, 73(3): 281-289.
```

- [9] WANG Jia-mei, ZHANG Le-fu. Effects of cold deformation on electrochemical corrosion behaviors of 304 stainless steel[J]. Anti-corrosion methods and materials, 2017, 64(2): 252-262.
- [10] KAIN V, CHANDRA K, ADHE K N, et al. Effect of cold work on low-temperature sensitization behaviour of austenitic stainless steels[J]. Journal of nuclear materials, 2004, 334(2-3): 115-132.
- [11] GIRARDIN P Y, FRIGERIO A, BERTHOD P. Modification of the corrosion properties of a model Fe-8Ni-18Cr steel resulting from plastic deformation and evaluated by impedance spectroscopy[J]. ISRN corrosion, 2012, 2012: 1-6.
- [12] CHOUTHAI S S, ELAYAPERUMAL K. Texture dependence of corrosion of mild steel after cold rolling[J]. British corrosion journal, 1976, 11(1): 40-43.
- [13] JAFARI E. Corrosion behaviors of two types of commercial stainless steel after plastic deformation[J]. Journal of materials science & technology, 2010, 26(9): 833-838.
- [14] TANHAEI S, GHEISARI K, ALAVI ZAREE S R. Effect of cold rolling on the microstructural, magnetic, mechanical, and corrosion properties of AISI 316L austenitic stainless steel[J]. International journal of minerals, metal-

lurgy, and materials, 2018, 25(6): 630-640.

- [15] PEGUET L, MALKI B, BAROUX B. Effect of austenite stability on the pitting corrosion resistance of cold worked stainless steels[J]. Corrosion science, 2009, 51(3): 493-498.
- [16] TAN Y J, BAILEY S, KINSELLA B. The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA)[J]. Corrosion science, 1996, 38(10): 1681-1695.
- [17] BERTOCCI U, GABRIELLI C, HUET F, et al. Noise resistance applied to corrosion measurements: I. theoretical analysis[J]. Journal of the electrochemical society, 1997, 144(1): 31-37.
- [18] BERTOCCI U, GABRIELLI C, HUET F, et al. Noise resistance applied to corrosion measurements: II. experimental tests[J]. Journal of the electrochemical society, 1997, 144(1): 37-43.
- [19] MANSFELD F, LEE C C. Discussion of "the monitoring of the formation and destruction…"[J]. Corrosion science, 1997, 39(6): 1141-1143.
- [20] MÉSZÁROS I, PROHÁSZKA J. Magnetic investigation of the effect of α'-martensite on the properties of austenitic stainless steel[J]. Journal of materials processing technology, 2005, 161(1-2): 162-168.