

SO₄²⁻浓度对含Cl⁻溶液中304 不锈钢腐蚀损伤影响

苏建文^{1,2}, 董小平^{1,2,3*}, 高腾远^{1,2}, 张昭卿^{1,2}, 孙振铎^{1,2}, 苏丹丹^{1,2}

(1. 河北大学机械设计制造及其自动化系, 河北 保定 071002; 2. 保定市新能源车辆动力工程技术研究中心, 河北保定 071002; 3. 河北省新能源汽车动力系统轻量化技术创新中心(筹), 河北 保定 071002)

摘要: 为了研究SO₄²⁻对含有0.7 mol/L Cl⁻溶液中304不锈钢腐蚀损伤的影响, 采用声发射技术与形貌观察技术分别测试试样腐蚀过程中产生的声信号和腐蚀前后试样表面形貌。结果表明: 在Cl⁻/SO₄²⁻溶液中, 随着SO₄²⁻浓度的增加, 304不锈钢腐蚀过程产生的AE信号相对能量与幅度较大值、撞击累积数曲线斜率、持续时间等参数先减小后增加; 腐蚀坑与龟裂块状的腐蚀产物数量先减少后增加, 由龟裂腐蚀产物引起的表面疏松程度先紧密后疏松。试样腐蚀损伤发生的时间因SO₄²⁻离子浓度不同, 0、0.10、0.25和0.40 mol/L时试样损伤发生的时间段分别为腐蚀的前中期、前期、后期以及全程时间段。腐蚀损伤程度由强到弱的顺序为0 mol/L > 0.40 mol/L > 0.10 mol/L > 0.25 mol/L。综合试样腐蚀形貌与声发射参数, 在本试验范围内, 对于含0.7 mol/L Cl⁻溶液中, 为了减轻304不锈钢腐蚀发生, 添加SO₄²⁻离子的适宜浓度为0.25 mol/L。

关键词: 304 不锈钢; 含Cl⁻溶液; 点蚀损伤; SO₄²⁻浓度; 形貌; 声发射参数

中图分类号: TF76, TG172

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)01-0165-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.01.025

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of SO₄²⁻ concentration on corrosion damage of 304 stainless steel in Cl⁻ solution

Su Jianwen^{1,2}, Dong Xiaoping^{1,2,3*}, Gao Tengyuan^{1,2}, Zhang Zhaoqing^{1,2}, Sun Zhenduo^{1,2}, Su Dandan^{1,2}

(1. Department of Mechanical Design, Manufacturing and Automation, Hebei University, Baoding 071002, Hebei, China; 2. Baoding New Energy Vehicle Power Engineering Technology Research Center, Hebei University, Baoding 071002, Hebei, China; 3. Hebei Technology Innovation Center for Lightweight of New Energy Vehicle Power System, Hebei University, Baoding 071002, Hebei, China)

Abstract: In order to investigate the effect of SO₄²⁻ on the corrosion damage of 304 stainless steel in a solution containing 0.7 mol/L Cl⁻, acoustic emission technology and morphology observation technology were used to test the acoustic signal generated during the corrosion process and the surface morphology of the sample before and after corrosion, respectively. In the Cl⁻/SO₄²⁻ solution, with the increase of SO₄²⁻ concentration, the parameters such as relative energy and amplitude of AE signal generated during the corrosion process, the slope of cumulative number of impacts and duration time, as well

收稿日期: 2020-11-12

基金项目: 河北省自然科学基金(E2018201235)资助项目; 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2019209); 保定市科技计划项目(2074P019)。

作者简介: 苏建文(1996—), 男, 河北沧州人, 硕士研究生, 主要从事金属腐蚀、防护及其声发射检测研究, E-mail: 465024564@163.com。*通讯作者: 董小平(1974—), 男, 四川广安人, 博士, 副教授, 主要从事金属腐蚀、防护及其无损监测、氢能材料研究, E-mail: dxp0316@163.com。

as the number of corrosion pits and the number of cracked massive corrosion products firstly decrease and then increase. The degree of surface looseness caused by cracked corrosion products is firstly tight and then loose with the increase of SO_4^{2-} concentration. The time period of sample corrosion damage is different due to the concentration of SO_4^{2-} ions. The time periods for sample damage at 0, 0.10, 0.25, and 0.40 mol/L concentrations are the early and mid-term, early, late and full time periods of corrosion, respectively. The order of SO_4^{2-} ion concentration influencing the degree of corrosion damage from heavy to light is 0 mol/L > 0.40 mol/L > 0.10 mol/L > 0.25 mol/L. In this study, after evaluating sample corrosion morphology and acoustic emission parameters, appropriate concentration of SO_4^{2-} ions of 0.25 mol/L can effectively reduce the corrosion of 304 stainless steel in a 0.7 mol/L Cl^- solution.

Key words: 304 stainless steel, containing Cl^- solution, pitting corrosion, SO_4^{2-} concentration, morphology, acoustic emission parameters

0 引言

304 不锈钢因具有良好的力学性能、加工性能和优异的耐全面腐蚀性能而被广泛地应用于海上装置,如轮船、海上油气设备、海水淡化装置等。尽管如此,304 不锈钢在含有 Cl^- 的溶液中极易发生局部腐蚀,如点蚀、腐蚀磨损与应力腐蚀等^[1-3],在腐蚀处具有腐蚀物覆盖、隐蔽性强、极易应力集中等特点,一旦任其发展,势必导致构件穿孔,甚至发生断裂失效,安全隐患极大^[4-5]。鞠云^[6]等研究表明,较高 Cl^- 浓度导致 304 不锈钢表面钝化膜的溶解,当 Cl^- 浓度达到 0.3 mol/L 时,其表面钝化膜完全溶解,304 不锈钢表面发生腐蚀。张思齐等^[7]发现,在 3.5%NaCl 溶液中,阴阳面积比低于 64 时,随着阴极面积增加,阳极腐蚀溶解速率增加;当阴阳面积比大于 64 时,随着阴极面积增加,阳极腐蚀速率趋于平缓,约为无外加阴极时的 2.2 倍。曾群锋等^[8]报道,在含有 24.54 g/L NaCl 和 11.10 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的人工海水环境和 5、15 N 载荷作用下,304 不锈钢的腐蚀磨损交互作用,发生机械去钝化-化学再钝化的动态过程。同时,其表面发生马氏体相变,该相变引起电偶腐蚀,加剧腐蚀。当载荷为 5 N 时,其腐蚀磨损率为 $0.195 \text{ mm}^3/\text{d}$,其中腐蚀加速磨损速率占 68.7%;载荷为 15 N 时,总磨损速率明显增加,纯磨损占主导,腐蚀加速磨损速率仅占 39.1%。此外,文献^[9-10]报道, PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} 等添加到 0.1 mol/L Cl^- 溶液中,使 316 L 不锈钢表面上因腐蚀形成的亚稳小孔的形核速率和生长速率降低,延缓了表面点蚀的形成。不同离子抑制小孔形核的作用大小顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 。

一般地,腐蚀损伤过程中采用在线、原位监测对保障构件安全运行至关重要,同时获取腐蚀过程

的直接证据,有利于探索腐蚀机理。如 Zhang 等^[11]研究发现,304 不锈钢高温高压水应力腐蚀开裂的声发射(acoustic emission, 简写 AE)信号具有两种波形:爆发型和连续型,前者信号来源于裂纹扩展残余韧带撕裂,后者信号来源于裂纹尖端塑性变形。裂纹扩展速率 y 与声发射信号累积撞击速率 x 之间存在线性关系 $y = 3.51 \times 10^{-3}x - 4.98082 \times 10^{-4}$ 。刘金娥等^[12]采用声发射技术监测了 6%(质量分数)的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 304 不锈钢的腐蚀情况,时间持续 24 h。研究发现,腐蚀产生的声发射信号频率主要集中在 70 ~ 130 kHz,信号幅度值主要集中在 30 ~ 50 dB;由能量计数随时间变化可知,该腐蚀过程分为三个阶段:腐蚀时间低于 9 h 时,腐蚀速率增加幅度比较缓慢,腐蚀时间在 9 ~ 13 h 时,相比之下,腐蚀速率明显加速增加,但在 13 ~ 24 h,腐蚀速率增加减缓,趋于一个稳定值。声发射检测技术与非原位检测技术相比较,如扫描电镜观察法,它可以在线和原位监测试样的腐蚀状况,实时获取因腐蚀产生的声发射信号,从而得到相关参数,研究这些参数的规律及特性,可以定量判断 304 不锈钢的腐蚀状况和腐蚀阶段,获得相应的特征参量,这为工业现场声发射监测的应用提供借鉴。但该技术监测过程中,传感器与试件耦合必须良好,同时噪声不能进入探测系统,否则监测不精确。而扫描电镜观察法只能定性观察与分析不同阶段的腐蚀情况,属于非原位非在线延时测试方法。

基于以上,根据文献研究^[13-16]结果:当 NaCl 溶液浓度在 0.01 ~ 1.48 mol/L,随浓度的增加,试样表面腐蚀物数量有增加的,也有减少的,点蚀坑深度与数量变化规律不一致。在该情况下,笔者为了更好地探究 SO_4^{2-} 的抑制作用效果,以接近上述浓度区间的平均值 0.7 mol/L NaCl 水溶液为基础溶液,然后

添加不同浓度的 SO_4^{2-} 离子配制腐蚀溶液, 研究在该溶液下 304 不锈钢发生的腐蚀损伤行为, 探索减弱 304 不锈钢发生腐蚀的适宜 SO_4^{2-} 离子浓度, 同时分析出不同 SO_4^{2-} 离子浓度下试样发生腐蚀损伤的时间段以及相应的声发射特征, 这为工业上使用的 304 不锈钢发生腐蚀的预防提供试验依据。

1 试验材料与方法

冷加工 304 不锈钢成分(质量分数)为: C: 0.04%, Si: 0.62%, Mn: 1.52%, Cr: 19.52%, Ni: 9.0%, S: 0.025%, P: 0.025%, Fe 剩余, 太原钢铁集团有限公司生产。采用线切割机(型号: DK7740)获得 4 块长条板状(尺寸 30 mm×90 mm×3 mm)试样, 将该 4 块试样一端表面用 600[#]砂纸分别进行打磨, 然后用南大 704 硅橡胶密封, 裸露 2 cm×2 cm 面积, 试样的背面同样用硅橡胶密封, 如图 1 所示, 再用酒精脱脂棉将测试表面清理干净待测。

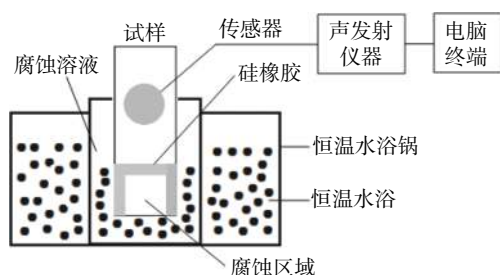


图 1 304 不锈钢点腐蚀试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of spot corrosion test device used in this study

对未腐蚀的试样进行制样抛光, 随后采用 1 g $\text{FeCl}_3+2\text{ mL HCl}+12\text{ mL H}_2\text{O}$ 侵蚀液进行表面侵蚀, 使用光学显微镜(OM, 9XB-PC 型)观察其显微组织。采用该型号光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 800-07334 型)观察腐蚀前后试样的表面形貌。

用去离子水配制摩尔百分比浓度为 0.70 mol/L NaCl 水溶液, 然后在此基础溶液中加入 0.10、0.25、0.40 mol/L SO_4^{2-} 配制成 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液。把上述制备的 4 块长条板状试样分别置于不同浓度的溶液中, 在烧杯中, 溶液位置低于硅橡胶密封位置, 但高于 2 cm×2 cm 裸露位置, 腐蚀时间为 1.5 h, 按照国家标准推荐性文件(GB/T 39534—2020)进行试验。从腐蚀开始直至腐蚀结束期间分别耦合 VS150-RIC 型传感器(参数: 中心频率 150 kHz, 内置前置放大器)进行探测, 该传感器连接 AMSY-5 型全波形声发射仪(参数: 信号幅度值 0~100 dB,

波形采样率 10 MHz, 峰值幅度及门槛为 0.375 dB, 上升时间和持续时间最大精度为 200 ns)实时记录腐蚀期间产生的声信号, 从而获得声信号数量、相对能量、撞击数、幅度、持续时间等参数。点腐蚀试验装置如图 1 所示。试验时为了保证传感器与试样紧密接触, 用真空油脂进行耦合, 并用橡皮筋与透明胶固定, 保证数据接收完整。试样腐蚀过程中声发射信号采集阈值设为 23.8 dB, 测试环境温度为 30 ℃。

2 试验结果与讨论

2.1 304 不锈钢的显微组织

图 2 为 304 不锈钢的光学显微组织。由图 2 可知, 304 不锈钢的显微组织由晶粒取向不同的 α' 板条马氏体、亚稳相 ϵ 和残留奥氏体 γ 组成。 α' 板条马氏体的形成主要归因于, 当含碳量低于 0.2% 时钢中马氏体以板条状存在, 该马氏体中存在大量位错, 其密度高达 $(0.3 \sim 0.9) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [17]; 在 α' 板条马氏体中存在部分网格状的 ϵ 马氏体, 它为塑性变形时, γ 转变为 α' 马氏体的中间相。在残留奥氏体 α' 晶粒内存在几乎平行的滑移线, 同时还有孪晶(见图 2 白色短线处), 这是由于协调变形形成的。

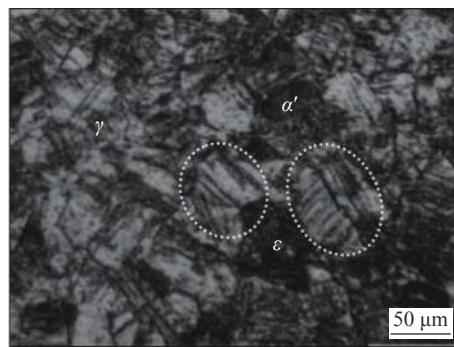


图 2 冷加工的 304 不锈钢光学显微组织

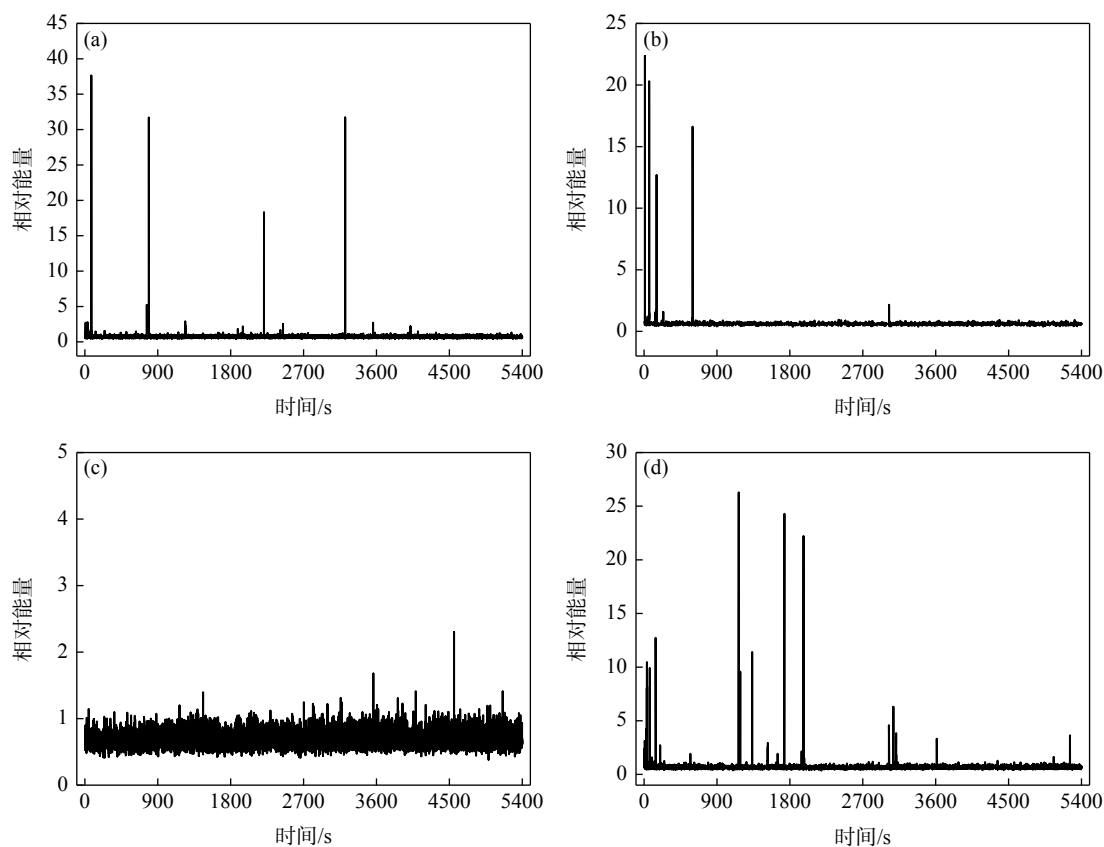
Fig. 2 Optical microstructure of as-cold working 304 stainless steel

2.2 腐蚀后 AE 信号的响应行为

图 3 为不同 SO_4^{2-} 浓度下 304 不锈钢腐蚀试验过程中 AE 信号相对能量随时间的变化。由图 3 获得试样腐蚀过程中声发射信号数量及占比, 列于表 1。由图 3 可知, 试样腐蚀过程产生 AE 信号的初始时间因浓度不同而不同, 当 SO_4^{2-} 浓度为 0、0.10、0.25 和 0.40 mol/L 时, 该时间分别为 1.175、1.054、1.574 和 1.023 s。结合图 3 和表 1, 试样腐蚀过程中产生的 AE 信号相对能量、信号数量因 SO_4^{2-} 浓度不同而不同。AE 信号相对能量低于 2 的占绝

大多数,不同时间段中占比均超过 99%;在此指出,在 0.25 mol/L SO_4^{2-} 溶液中,0 ~ 3 600 s 时间段产生的所有 AE 信号的相对能量均低于 2。相比

0 mol/L SO_4^{2-} 离子溶液,其它浓度的 SO_4^{2-} 离子溶液中试样腐蚀过程产生的 AE 信号数量相对较少。



(a) 0 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.25 mol/L; (d) 0.40 mol/L

图 3 不同 SO_4^{2-} 浓度下 304 不锈钢腐蚀试验过程中 AE 相对能量随时间的变化

Fig. 3 Change of AE relative energy with time during corrosion test of 304 stainless steel under different SO_4^{2-} concentration

表 1 试样腐蚀过程中声发射信号数量及占比

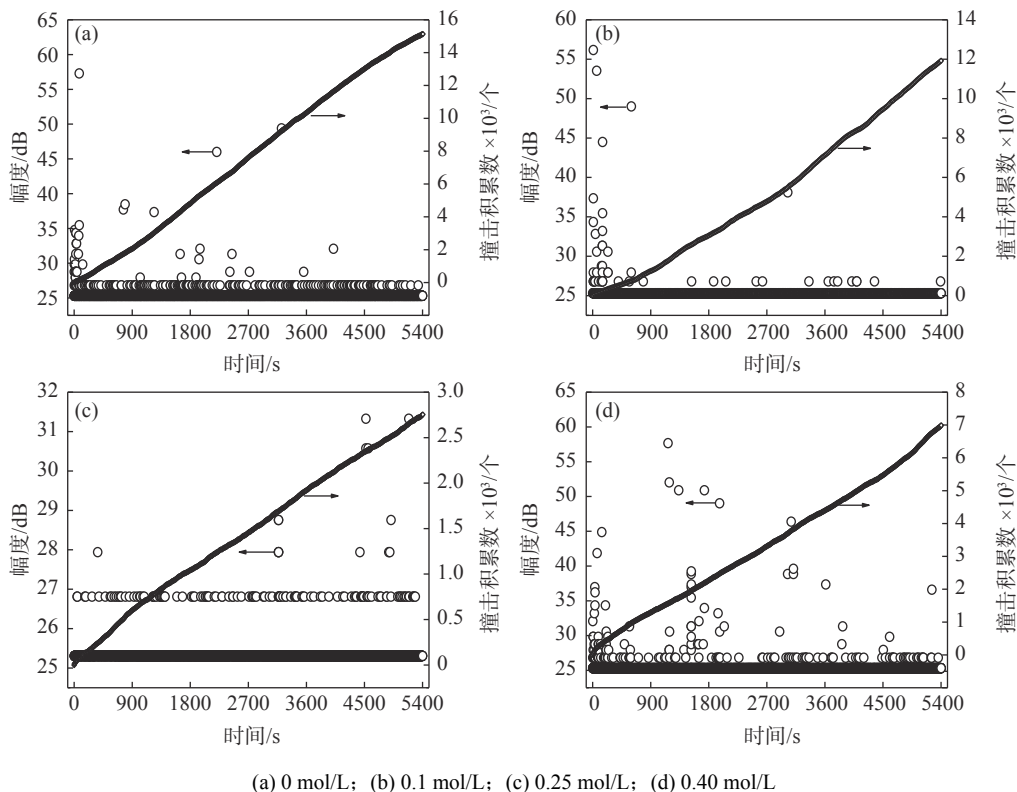
Table 1 The number and proportion of acoustic emission signals during sample corrosion

SO_4^{2-} 浓度/(mol·L ⁻¹)	腐蚀时间/s	AE 信号撞击积累数/个	AE 信号幅度/dB	信号相对能量占比/%		
				<2	2 ~ 10	>10
0	0 ~ 1 800	15 123	4 794	99.833	0.125	0.042
	1 800 ~ 3 600		5 529	99.910	0.054	0.036
	3 600 ~ 5 400		4 800	99.958	0.042	
0.1	0 ~ 1 800	3 015	1 307	99.617	0.077	0.306
	1 800 ~ 3 600		877	99.886	0.114	
	3 600 ~ 5 400		831	100.000		
0.25	0 ~ 1 800	11 857	3 008	100.000		
	1 800 ~ 3 600		4 058	100.000		
	3 600 ~ 5 400		4 791	99.979	0.021	
0.40	0 ~ 1 800	6 959	2 253	99.112	0.666	0.222
	1 800 ~ 3 600		2 130	99.718	0.235	0.047
	3 600 ~ 5 400		2 576	99.922	0.078	

AE 信号相对能量较大值存在的时间段因 SO_4^{2-} 离子浓度不同而不同: 当 SO_4^{2-} 离子浓度为 0 mol/L 时, 相对能量较大值断续分布在 0 ~ 3 600 s 时间段: 37.656(对应时间: 79.253 s, 下同)、31.720 (789.71 s)、18.339(2 211.08 s)、31.720(3 214.21 s); 当 SO_4^{2-} 离子浓度为 0.1 mol/L 时, 相对能量较大值断续分布在 0 ~ 1 800 s 时间前段: 22.340(10.262 s)、20.310(62.600 s)、12.676(154.020 s)、16.620(599.242 s); 当 SO_4^{2-} 离子浓度为 0.25 mol/L 时, 相对能量较大值仅分布在 3 600 ~ 5 400 s 时间段, 且只有一个较大值的声信号, 其相对能量仅为 2.998(4 557.57 s); 当 SO_4^{2-} 离子浓度为 0.40 mol/L 时, 相对能量较大值断续分布在试验阶段: 相对能量较大值的 AE 信号数量为 12 个, 10 以上的相对能量有: 10.470(35.340 s)、12.73(142.420 s)、26.289(1 167.950 s)、24.297(1 732.02 s)、22.227(1 967.83 s)。因此, 由以上可知, 与 0 mol/L SO_4^{2-} 离子溶液相比, 0.10、0.25 和 0.40 mol/L SO_4^{2-} 离子溶液中试样腐蚀产生的 AE 信号相对能量较大值相对较低。0.25 mol/L 时 AE 信号的相对能量较大值相对最低, 数量最少。腐蚀损伤程度由重到轻的 SO_4^{2-} 离子浓度顺序为 0 mol/L > 0.40 mol/L > 0.10 mol/L > 0.25 mol/L。另外, 试样腐蚀损伤发生

的时间因 SO_4^{2-} 离子浓度不同, 0、0.10、0.25 和 0.40 mol/L 浓度时试样损伤发生的时间段分别为腐蚀的前中期、前期、后期以及全程时间段。

根据 AE 信号的幅度与撞击积累数, 可动态表征试样在腐蚀过程中的损伤状况。图 4 为不同 SO_4^{2-} 浓度下 AE 幅度和撞击积累数随时间变化曲线。根据图 4 获得试样的 AE 信号幅度值占比, 列于表 2。由图 4 可知, 在不同 SO_4^{2-} 浓度下, 较大的 AE 信号幅度值分布不同。当 SO_4^{2-} 浓度为 0、0.10 mol/L 时, 较大 AE 信号幅度值主要集中于 0 ~ 1 800 时间前段; 当 SO_4^{2-} 浓度为 0.25 mol/L 时, 较大 AE 信号幅度值主要集中于 3 600 ~ 5 400 时间中段; 当 SO_4^{2-} 浓度为 0.40 mol/L 时, 较大 AE 信号幅度值在试验时间段均有集中, 但大多数集中于 0 ~ 1 800 s 的前段和后段。大于 30 dB 的 AE 信号数量与 SO_4^{2-} 浓度有关: 当 SO_4^{2-} 浓度为 0、0.10、0.25 和 0.40 mol/L 时, AE 信号数量分别为 4、5、2 和 13 个, AE 信号幅度较大值及对应时间分别为 57.290 dB/79.253 s、56.161 dB/10.262 s、31.326 dB/4 522.360 s、57.667 dB/1 167.950 s。由表 2 可知, 幅度值低于 30 dB 的 AE 信号数量占比较大, 而幅度值大于 30 dB 的 AE 信号数量占比均低于 1%。



(a) 0 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.25 mol/L; (d) 0.40 mol/L

图 4 不同 SO_4^{2-} 浓度下 AE 幅度和撞击积累数随时间变化

Fig. 4 Changes of AE amplitude and cumulative number of impacts with time under different SO_4^{2-} concentrations

表 2 试样的 AE 信号幅度值和持续时间占比
Table 2 Proportion of AE signal amplitude and duration of the sample

SO ₄ ²⁻ 浓度/(mol·L ⁻¹)	腐蚀时间/s	信号幅度值占比 /%			持续时间占比 /%	
		<30 dB	30 ~ 40 dB	>40 dB	<100 μs	>100 μs
0	0 ~ 1 800	99.708	0.271	0.021	99.791	0.209
	1 800 ~ 3 600	99.910	0.054	0.036	99.801	0.199
	3 600 ~ 5 400	99.979	0.021		99.896	0.104
0.10	0 ~ 1 800	98.746	0.868	0.386	99.614	0.386
	1 800 ~ 3 600	99.890		0.110	100.000	
	3 600 ~ 5 400	100.000			100.000	
0.25	0 ~ 1 800	100.000			99.100	0.100
	1 800 ~ 3 600	100.000			99.877	0.123
	3 600 ~ 5 400	99.958	0.042		99.937	0.063
0.40	0 ~ 1 800	98.935	0.799	0.266	99.068	0.932
	1 800 ~ 3 600	99.596	0.314	0.090	99.624	0.376
	3 600 ~ 5 400	99.884	0.116		99.845	0.155

对 0.0、0.10、0.25 和 0.40 mol/L SO₄²⁻ 浓度下撞击积累数随时间的变化曲线进行线性拟合, 拟合方程分别如下式(1)~(4):

$$f(t) = 0.002\,96t - 0.415\,81$$

$$R^2 = 0.998\,89 \quad (1)$$

$$f(t) = 0.002\,25t - 0.793\,4$$

$$R^2 = 0.990\,79 \quad (2)$$

$$f(t) = 4.932\,3 \times 10^{-4}t + 0.124\,71$$

$$R^2 = 0.998\,04 \quad (3)$$

$$f(t) = 0.001\,2t + 0.130\,75$$

$$R^2 = 0.997\,57 \quad (4)$$

式中, t 为腐蚀时间, s; $f(t)$ 为 AE 信号撞击积累数, 个, R^2 为 R 平方值(在 0~1), 它越接近 1 时, 其拟合度越好。从拟合直线可知, 每一浓度下, AE 信号的撞击积累数均呈线性增加, 但增加的幅度不同。由直线斜率可知, 与 0 mol/L SO₄²⁻ 离子相比, 0.10、0.25、0.40 mol/L SO₄²⁻ 的溶液中, AE 信号撞击积累数曲线的斜率相对较小; 同时随着 SO₄²⁻ 浓度增加, 拟合直线斜率先减小后增加。在 SO₄²⁻ 浓度为 0.25 mol/L 时, 其拟合直线斜率相对较小, 斜率越小, 试样腐蚀强度越弱。因此, 由 AE 幅度值和撞击积累数曲线斜率可知, 试样腐蚀程度由弱到强对应的 SO₄²⁻ 浓度顺序依次为 0.25 mol/L、0.10 mol/L、0.40 mol/L 和 0 mol/L。

图 5 为 AE 信号持续时间-幅度-腐蚀时间关系。并将图 5 获得持续时间占比列于表 2。由图 5 和表 2 可知, 幅度值较大者的 AE 信号的持续时间较长。持续时间低于 100 μs 的 AE 信号占比较大, 而大于 100 μs 的 AE 信号占比极低, 均低于 1%。在 0、0.10、0.25 mol/L 和 0.40 mol/L SO₄²⁻ 浓度溶液中, AE 信号

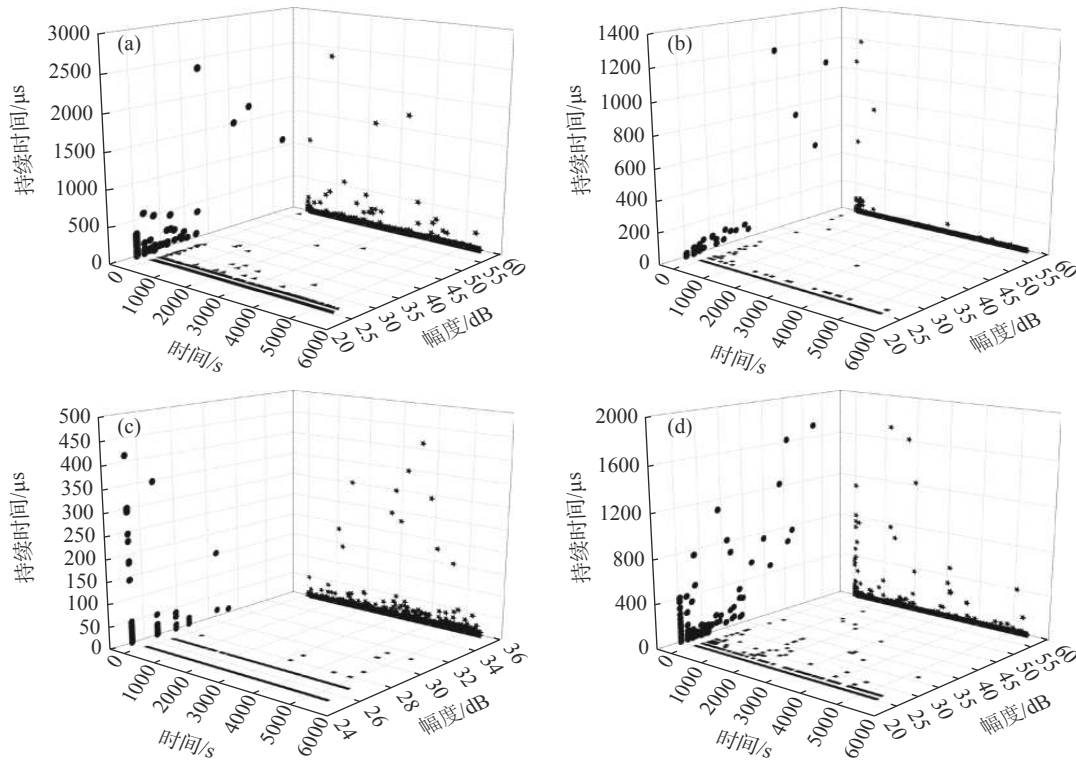
持续时间大于 1 000 μs 的数量分别为 4、2、0 和 4 个, 持续时间较大值及对应时间分别为 2 368.000 μs/789.712 s、1 185.600 μs/154.021 s、412.6 μs/3 561.010 s 和 1 708.000 μs/1 167.950 s。相比之下, AE 信号产生的持续时间较大值由小到大的 SO₄²⁻ 浓度顺序分别为 0.25、0.10 mol/L 和 0.40、0 mol/L。

2.3 讨论

由以上 AE 参数可知, 在本试验测试时间内, 304 不锈钢腐蚀产生的 AE 信号由强到弱的溶液中 SO₄²⁻ 浓度顺序为 0 mol/L > 0.40 mol/L > 0.1 mol/L > 0.25 mol/L SO₄²⁻。这主要是归因于腐蚀前后试样表面形貌改变。由图 6 可知, 腐蚀前, 试样表面经砂纸打磨后存在深度、宽度不同的磨痕, 磨痕间近似平行, 同时表面存在少量微小坑, 这是打磨时机械作用导致的。腐蚀后, 在不同 SO₄²⁻ 浓度下, 试样表面均发生腐蚀, 腐蚀分布不均匀, 其数量以及尺寸与 SO₄²⁻ 浓度有关。具体变化如下: 随着 SO₄²⁻ 浓度增加, 腐蚀坑数量先减少后增加。对于 0、0.10、0.40 mol/L SO₄²⁻ 浓度下, 腐蚀坑数量多且大多数腐蚀坑相连, 相比之下, 0.25 mol/L SO₄²⁻ 浓度时, 试样腐蚀尺寸小、数量少且不连接。在 0 mol/L SO₄²⁻ 溶液中, 腐蚀后试样表面腐蚀程度较为严重: 腐蚀坑深度、宽度较大; 腐蚀产物沉积于腐蚀坑边缘, 这归因于 304 不锈钢中 Fe、Cr、Ni 等金属溶解, 形成了含有碳、氧的腐蚀产物^[18]; 此外, 试样表面没有裸露的原始磨痕; 对比之下, 在 0.10、0.25 和 0.40 mol/L SO₄²⁻ 溶液中, 试样腐蚀后, 表面的腐蚀程度明显减轻: 腐蚀坑的宽度和深度尺寸减小, 同时都裸露出不同面积的原始磨痕。同时, 对比不同 SO₄²⁻ 溶液浓度

下的试样腐蚀状态发现, 0.10 和 0.40 mol/L 溶液下试样表面的腐蚀数量比 0.25 mol/L SO_4^{2-} 溶液下试样多; 0.10 mol/L SO_4^{2-} 溶液下的试样表面腐蚀坑宽度比 0.40 mol/L SO_4^{2-} 溶液下试样大; 0.25 mol/L SO_4^{2-} 溶液下的试样表面腐蚀坑宽度不一, 但小尺寸的腐蚀坑所占比例较大; 另外, 试样的表面磨痕数量由少到多的 SO_4^{2-} 浓度顺序为 0.25 mol/L > 0.40 mol/L >

0.10 mol/L。由 SEM 形貌(图 7)可知, 腐蚀产物以龟裂块状沿着磨痕分布, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, 龟裂块状的腐蚀产物数量先减少后增加, 因龟裂腐蚀产物引起的表面疏松程度先紧密后疏松。在测试浓度下, 0.25 mol/L SO_4^{2-} 溶液中试样表面腐蚀产物相对较少, 表面还存在少量原始磨痕, 其表面紧密程度相对较高。



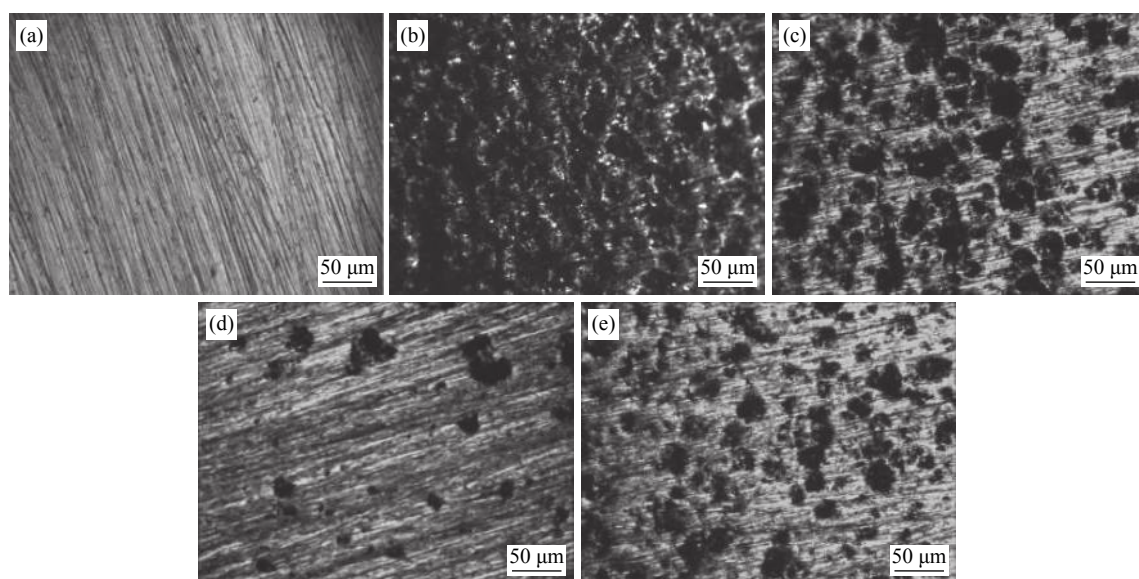
(a) 0 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.25 mol/L; (d) 0.40 mol/L

图 5 AE 信号持续时间-幅度-腐蚀时间关系

Fig. 5 Relationship between AE signal duration and amplitude-time

除此之外, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, 304 不锈钢的腐蚀损伤先降低后增加, 这主要归因于, 根据文献 [19–20]: SO_4^{2-} 加入到含有 Cl^- 溶液中, 它会阻碍试样腐蚀的发生, 但也会促进腐蚀的发展, 加速或抑制与 SO_4^{2-} 浓度有关。在含有 Cl^- 溶液中, 腐蚀发生步骤为 Cl^- 的吸附、吸附 Cl^- 与钝化膜中的金属离子形成氯化物、氯化物迅速溶解。在只含有 Cl^- 溶液中, Cl^- 均匀吸附于 304 不锈钢表面, 致使钝化膜快速溶解, 腐蚀严重; 在 SO_4^{2-} 与 Cl^- 共存的溶液中, 吸附在 304 不锈钢表面的 Cl^- 被置换, 不锈钢表面 Cl^- 数量减少, 不易引起 Cl^- 在不锈钢表面局部区域集中, 因此, 不锈钢表面的腐蚀的敏感性降低。但当 SO_4^{2-} 浓度继续增加, 腐蚀坑内的含有 SO_4^{2-} 的腐蚀膜被破裂, Cl^- 再次聚集于并覆盖于坑口, 致使腐蚀形核速率和生长速率^[16], 腐蚀现象严重。

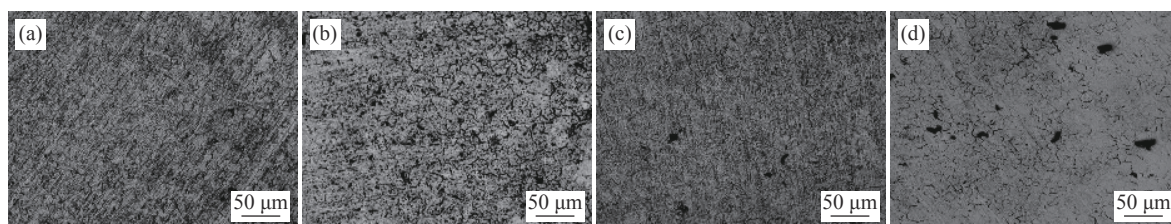
基于以上, 声发射检测技术与 SEM、OM 微观形貌观察法结合研究 304 不锈钢的腐蚀状况, 实现了模拟原位与非原位研究的相互补充, 避免了单一测试法获取试验数据的局限性, 如, SEM 和 OM 法只能观察某一时间节点的腐蚀形貌, 不能获得 304 不锈钢腐蚀期间的状况。相比其它无损检测技术, 如超声波检测技术(需要对检测试样施加超声波经过试样, 然后反射回收获取相应的信息), 声发射检测技术利用探测器检测试样因腐蚀而发出的声音经过放大器而获取信号, 操作简单, 信号容易获取, 这在工业上检测 304 不锈钢的腐蚀以及相应的预防有利于实现。在本研究中, 304 不锈钢因腐蚀产生的声发射信号数量较多, 今后运用数理统计法进行统计分析和聚类分析, 以便深入探究 304 不锈钢在本实验配置的溶液中腐蚀机理以及相应的声发射特征。



(a) 腐蚀前; (b) 0 mol/L; (c) 0.1 mol/L; (d) 0.25 mol/L; (e) 0.40 mol/L

图 6 腐蚀前后试样表面形貌

Fig. 6 Morphologies of the sample surface before and after corrosion



(a) 0 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.25 mol/L; (d) 0.40 mol/L

图 7 腐蚀后试样表面的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphologies of the sample surface after corrosion

3 结论

1) 在 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 溶液中, 304 不锈钢腐蚀过程产生的声发射特征参数, 如 AE 信号的相对能量、幅度较大值、撞击累计数直线斜率、持续时间随着 SO_4^{2-} 浓度增加而先减小后增加。

2) 在不同 SO_4^{2-} 浓度下, 腐蚀后的试样表面均发生腐蚀, 腐蚀分布不均匀, 其数量以及尺寸与 SO_4^{2-} 浓度有关。随着 SO_4^{2-} 浓度增加, 腐蚀坑的数量先减少后增加; 龟裂块状的腐蚀产物数量先减少后增加,

由龟裂腐蚀产物引起的表面疏松程度先紧密后疏松。

3) 腐蚀损伤程度由重到轻的顺序为 $0 \text{ mol/L} > 0.40 \text{ mol/L} > 0.10 \text{ mol/L} > 0.25 \text{ mol/L}$ 。试样腐蚀损伤发生的时间因 SO_4^{2-} 离子浓度不同, 0、0.10、0.25 和 0.40 mol/L 浓度时试样损伤发生的时间段分别为腐蚀的前中期、前期、后期以及腐蚀时间段。

4) 综合试样腐蚀形貌与声发射参数, 在本试验范围内, 在含 0.7 mol/L Cl^- 溶液中, 为了减轻 304 不锈钢腐蚀发生, 添加 SO_4^{2-} 离子的适宜浓度为 0.25 mol/L。

参考文献

- [1] Cheng C Q, Klinkenberg L I, Ise Y, *et al.* Pitting corrosion of sensitised type 304 stainless steel under wet-dry cycling condition[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 217-226.
- [2] Naeem M, Javed I, Zakaullah M, *et al.* Enhanced wear and corrosion resistance of AISI-304 steel by duplex cathodic cage plasma treatment[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 34-45.
- [3] Wang X H, Yang Z L, Wang Z, *et al.* The influence of copper on the stress corrosion cracking of 304 stainless steel[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 492-498.

- [4] Mukahiwa K, Bertali G, Burke M G, *et al.* The beneficial effect of surface carbon coating on stress corrosion cracking of type 304 austenitic stainless steels in high temperature water[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158: 77–82.
- [5] Peng Y W, Chen C M, Li X Y, *et al.* Effect of low-temperature surface carburization on stress corrosion cracking of AISI 304 austenitic stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 328: 420–427.
- [6] Ju Yun, Zhu Weidong, Wang Pengcheng. Electrochemical corrosion behavior of 304 stainless steel dilute hydrochloric acid[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(6): 53–55.
(鞠云, 朱维东, 王鹏程. 304 不锈钢在稀盐酸中的电化学腐蚀行为[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(6): 53–55.)
- [7] Zhang Siqi, Du Nan, Wang Meifeng, *et al.* Effect of cathode area on stable pitting growth rate of 304 stainless steel in 3.5%NaCl solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2018, 38(6): 551–557.
(张思齐, 杜楠, 王梅丰, 等. 阴极面积对 3.5%NaCl 溶液中 304 不锈钢稳态腐蚀生长速率的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2018, 38(6): 551–557.)
- [8] Zeng Qunfeng, Xu Yating, Lin Naiming. Tribocorrosion behaviors of 304 stainless steel in artificial seawater[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 194–202.
(曾群锋, 许雅婷, 林乃明. 304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损行为研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 194–202.)
- [9] Shi Huiying, Tang Xingming, Zuo Yu. Effect of PO_4^{3-} on pitting nucleation of 304 stainless steel in chloride solutions[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2013, 33(1): 36–40.
(石慧英, 唐幸明, 左禹. PO_4^{3-} 对 304 不锈钢在氯离子水溶液中微小孔腐蚀形核过程的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2013, 33(1): 36–40.)
- [10] Wang Haitao, Zhao Jingmao, Zuo Yu, *et al.* The effects of some anions on metastable pitting of 316 L stainless steel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2002, 2(4): 202–206.
(王海涛, 赵景茂, 左禹, 等. 几种阴离子对 316 L 不锈钢亚稳态孔蚀行为的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 2(4): 202–206.)
- [11] Zhang A, Wu X Q, Tan J B, *et al.* In-situ monitoring of stress corrosion cracking of 304 stainless steel in high-temperature water by analyzing acoustic emission waveform[J]. *Corrosion Science*, 2019, 146: 90–98.
- [12] Liu Jin'e, Duan Quan, Yang Xu. Acoustic emission testing of the pitting corrosion of 304 stainless steel[J]. *Nondestructive Testing*, 2017, 39(3): 60–63.
(刘金娥, 段权, 杨旭. 304 不锈钢点腐蚀的声发射检测[J]. *无损检测*, 2017, 39(3): 60–63.)
- [13] Pang Yanrong, Dong Xiaoping, Chen Jiayi, *et al.* Characterization of acoustic emission in corrosion process of 304 stainless steel in NaCl solution[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(2): 214–218.
(庞艳荣, 董小平, 陈家熠, 等. NaCl 溶液中 304 不锈钢腐蚀过程的声发射特征[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(2): 214–218.)
- [14] Yang Liqing, Zhang Chao, Xiao Junsheng. Effect of NaCl solution concentration on acoustic emission feature during corrosion of 304 stainless steel[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2014, 35(12): 184–189.
(杨立清, 张超, 肖俊生. NaCl 溶液浓度对 304 不锈钢腐蚀过程的声发射特征影响[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(12): 184–189.)
- [15] Yang Ruicheng, Bi Haijuan, Niu Shaorui, *et al.* Influence of temperature and mass fraction of Cl^- on pitting corrosion resistance of 304 stainless steel[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2010, 36(5): 5–9.
(杨瑞成, 毕海娟, 牛绍蕊, 等. 温度和 Cl^- 质量分数对 304 不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2010, 36(5): 5–9.)
- [16] Du Lan, Tian Wenming, Zhao Qing, *et al.* Pitting corrosion dynamics and mechanisms of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(7): 807–814.
(杜楠, 田文明, 赵晴, 等. 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的点蚀动力学及机理[J]. *金属学报*, 2012, 48(7): 807–814.)
- [17] Pan Jinsheng, Tong Jianmin, Tian Minbo. Fundamentals of materials science (Revised edition)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012.
(潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础(修订版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012.)
- [18] Peng Wenshan, Hou Jian, Ding Kangkang. Corrosion behavior of 304 stainless steel in deep sea environment[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2019, 39(2): 145–150.
(彭文山, 侯健, 丁康康. 深海环境中 304 不锈钢腐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(2): 145–150.)
- [19] Niu Libin, Nakada Kensuke. Effect of chloride and sulfate ions in simulated boiler water on pitting corrosion behavior of 13 Cr steel[J]. *Corrosion Science*, 2015, 96: 171–177.
- [20] Aouina N, Balbaud-Célrier F, Huet F, *et al.* Initiation and growth of a single pit on 316 L stainless steel: influence of SO_4^{2-} and ClO_4^- anions[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 274–281.

实习编辑 梁光芬

编辑 杨冬梅