

表面状态对核级 316LN 不锈钢电化学腐蚀行为的影响

郭跃岭^{1,2)}, 韩恩厚^{1,2)}✉, 王俭秋²⁾

1) 北京科技大学国家材料服役安全科学中心, 北京 100083

2) 中国科学院金属研究所中国科学院核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016

✉ 通信作者, E-mail: ehhan@imr.ac.cn

摘 要 表征了打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢表面的粗糙度、表面残余应变和表面电子功函数的分布,并研究了打磨态和机械抛光态样品在硼酸盐溶液中电化学腐蚀行为的差异。与机械抛光态 316LN 不锈钢相比,打磨处理后样品表面较为粗糙,且表面的微观残余应变较大,近表面产生约 50 μm 的加工硬化层。表面粗糙度和微观应变的增加引起打磨态表面电化学活性的增大,从而促进 316LN 不锈钢在硼酸盐溶液中腐蚀。机械抛光处理降低了表面钝化膜的载流子密度(供体和受体),并增大了钝化膜的阻抗,提高了钝化膜的致密性和保护性,能够有效抑制金属的进一步腐蚀。

关键词 不锈钢; 钢腐蚀; 表面状态; 电化学

分类号 TG142.71; TG174.1

Effects of surface state on the electrochemical corrosion behavior of nuclear grade 316LN stainless steel

GUO Yue-ling^{1,2)}, HAN En-hou^{1,2)}✉, WANG Jian-qiu²⁾

1) National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

✉ Corresponding author, E-mail: ehhan@imr.ac.cn

ABSTRACT Differences between the ground and mechanically polished 316LN stainless steel were characterized on the surface topography, surface residual strain and electron work function. The electrochemical behavior of the stainless steel was investigated in a borate buffer solution. The ground 316LN stainless steel is featured by a rougher surface with scratches along the grinding direction. Compared with the mechanically polished sample, a thicker cold-worked layer ($\sim 50 \mu\text{m}$) is imparted by surface grinding, indicating that the residual strain on the ground surface is much higher. The ground surface is more electrochemically active and exhibits a larger corrosion rate in the borate buffer solution, because of its rougher surface topography and a higher residual strain. The passive film on the mechanically polished sample is more compact and protective, due to the decrease of acceptor and donor density and the increase of total impedance of the passive film.

KEY WORDS stainless steel; steel corrosion; surface states; electrochemistry

材料服役的可靠性是保障核电站安全运行的重要因素。金属的腐蚀始于接触环境材料表面,因而不同表面状态的金属可能表现出不同的腐蚀和应力腐蚀开裂(SCC)性能。据报道^[1],核电站现场曾发现材料腐蚀常常发生在一些非正常表面,如表面凹坑和打

磨位置。对于主管道和蒸汽发生器等核电站构件而言,在生产最后阶段,一般需要机加工、打磨和抛光处理,并且在制造和安装的过程中很可能在表面产生磨损和划伤等非正常表面,引入不同程度的冷加工变形,可能会造成材料腐蚀性能的改变,因此有必要研究

表面状态对金属腐蚀性能的影响机制。

不同的表面处理工艺可能会引起材料表面粗糙度^[1]、近表面显微组织结构^[2-4]和应力/应变状态^[5-7]的不同,从而引起其腐蚀敏感性的改变。Li 等^[8]研究发现纯铜在 NaCl 溶液中的腐蚀速度随粗糙度的增加而增大。Zhang 等^[9]研究认为,与电解抛光相比,打磨处理促进样品表面富 Cr 氧化膜的快速形成,降低了金属在高温高压水中的氧化速率。Wang 等^[10]研究认为机加工过程中产生的表面划伤是高温高压水中应力腐蚀开裂 S 裂纹优先萌生的位置。高压水射流喷丸技术(WJP)通过在金属表面引入残余压应力而起到降低应力腐蚀开裂敏感性的作用,并且高压水射流喷丸技术已经应用在实际运行的核电站中^[11-13]。

目前国内外关于表面状态对不锈钢在含氯离子等介质中电化学行为的影响已经有了大量的研究^[14,15],Zuo 等^[16]研究认为亚稳态点蚀小孔的形核速率随打磨态不锈钢表面粗糙度的增加而增加,这与其表面划痕的几何形状(宽高比)有关。Meng 等^[17]研究指出 690TT 合金表面划伤的引入,使得其在 25 ℃、0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中的自腐蚀电位负向移动,点蚀电位降低,从而增大了材料的点蚀敏感性。

然而,实际核电站一回路水中氯离子的含量非常低,正常水化学环境下发生点蚀的可能性很小,所

以非常有必要研究表面状态对核电主管道用不锈钢在不含氯离子环境中腐蚀行为的影响机制。本文通过制备不同表面状态的样品(打磨态和机械抛光态),研究了不同表面状态样品在硼酸盐溶液中的电化学行为的差异,以探讨表面状态对金属腐蚀敏感性的影响机制。

1 实验方法

1.1 样品制备与表征

实验材料采用核电主管道用材 316LN 奥氏体不锈钢,其化学成分如表 1 所示。样品准备之前在 1070 ℃ 下进行固溶处理,保温 10 h 后水冷处理,以消除材料内部的残余应力和残余应变。

利用电子背散射衍射技术(EBSD)观察 316LN 不锈钢的显微组织和微观残余应变。电子背散射衍射技术样品的制备:利用水砂纸逐级打磨至 2000[#];再用金刚石抛光膏逐级机械抛光至 1.5 μm;最后进行电解抛光处理,抛光液为 20% HClO₄ + 80% CH₃COOH。电解抛光的参数为:直流 25 V,2 A,20 ~ 25 s。利用扫描电镜(FEI XL30FEG SEM)进行电子背散射衍射扫描,由背散射电子 Kikuchi 衍射花样得到的晶体取向信息,样品台与水平面倾斜 70°,扫描步长为 7 μm,采用由 TSL 公司提供的 OIM (orientation image microscopy) 软件分析实验数据。

表 1 316LN 不锈钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of 316LN stainless steel

C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	Cu	S	P	Fe
0.010	17.07	12.87	2.21	0.12	1.35	0.26	0.06	0.003	0.023	余量

分别制备两组不同表面状态的试样:第一组样品进行 240[#]水砂纸打磨处理;第二组样品用水砂纸逐级打磨至 2000[#],再用粒度为 2.5 μm 的金刚石抛光膏进行机械抛光处理。然后超声清洗吹干后备用。两种不同表面状态样品的表面形貌观察由扫描电镜完成,三维形貌观察由 MicroXAM-3D 型三维光学干涉形貌仪完成。

Carlsson 和 Larsson^[18]证明材料的应变硬化程度与其显微硬度有良好的对应关系。为比较打磨态和抛光态样品的表面残余应变,利用 Leco AMH 43 型显微硬度计测量样品截面的努氏硬度(HK)分布,同时表征样品表面冷加工硬化层的厚度。选择样品的截面为测试面(测定之前进行机械抛光处理),测定载荷 98 mN,保持时间 15 s,相邻两个测试点的距离至少 10 μm,测试点的位置如图 1 所示,测量完成后根据长对角线的长度确定硬度值(长对角线是短对角线的 7.114 倍)。

电子功函数是真空能级和费米能级间的能量差,对金属表面的物理化学变化非常敏感,可作为表征金

属腐蚀的一个重要参数^[19]。本文利用扫描开尔文探针显微镜(SKPM)检测探针和样品表面接触电势差(V_{CPD}), V_{CPD} 与电子功函数的关系为

$$\Phi_{\text{sample}} - \Phi_{\text{tip}} = V_{\text{CPD}} \cdot e.$$

式中 Φ_{sample} 和 Φ_{tip} 分别为样品和探针的电子功函数,且 Φ_{tip} 为定值, e 为电子电荷。扫描开尔文探针显微镜的测量由 MultiMode III D 型扫描探针显微镜完成;开尔文探针为 Bruker 公司提供的 MESP 型探针,表面镀有钴铬合金;采用二次扫描技术测量样品 V_{CPD} 信息,即可得到样品表面不同位置处的电子功函数。

1.2 电化学实验

电化学实验样品尺寸均为 10 mm × 10 mm × 4 mm。首先用钎焊的方法将导线焊在样品背面,再用环氧树脂镶嵌,并留出 10 mm × 10 mm 的实验面。电化学实验之前,将暴露的实验面分别进行 240[#]打磨和机械抛光处理。所有样品均用去离子水和乙醇溶液冲洗干净,然后吹干备用。

电化学实验在 PARSTAT 2273 电化学工作站上进

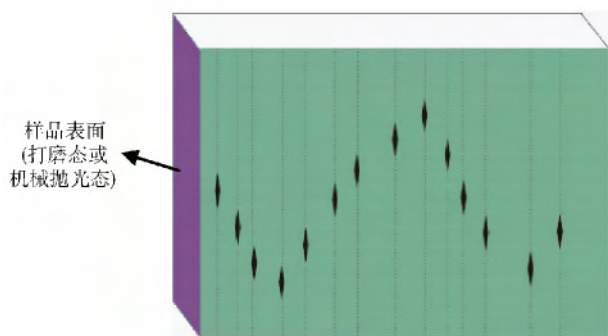


图1 截面显微硬度测试点的分布图

Fig.1 Sketch of the microhardness testing sites on the cross-sectional surface

行,实验温度为 25 °C,采用三电极体系电解池,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),本文的电位均相对于饱和甘汞电极而言。实验溶液为自然条件下(未除氧)的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的硼酸盐溶液。实验溶液采用分析纯级别的药品和去离子水配置而成,pH 值为 8.76 (25 °C)。动电位极化曲线的测量前,工作电极先在 -1.0 V 恒电位极化 10 min,以除去工作电极表面在空气中形成的氧化膜,随后在开路电位(OCP)下稳定约 20 min 可得到样品在实验溶液中的自腐蚀电位。动电位极化从开路电位以下 0.050 V 开始扫描至过钝化区域,扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。另取新鲜样品,待完成阴极极化后,在 0.4 V 下恒电位极化 40 min,以在样品表面生成稳定的钝化膜,待开路电位稳定后进行电化学交流阻抗(EIS)的测量。电化学交流阻抗测量的频率区间为 10 kHz 至 0.1 Hz,交流幅值为 10 mV,测量结束后用 Zsimpwin 软件进行拟合。电化学交流阻抗结束后进行

Mott-Schottky (M-S) 曲线的测量,曲线测试频率为 1000 Hz,扫描电位区间为 $-0.7 \sim 0.8 \text{ V}$ 。为避免电位的改变对电极表面氧化膜造成影响,电位阶跃速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。假设忽略 Helmholtz 层的电容,则测量的电容等于空间电荷电容。根据 Mott-Schottky 分析理论^[12],n 型和 p 型半导体的空间电荷电容分别表示为:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_D} \left(E - E_{\text{FB}} - \frac{kT}{e} \right), n \text{ 型半导体}; \quad (1)$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_A} \left(E - E_{\text{FB}} - \frac{kT}{e} \right), p \text{ 型半导体}. \quad (2)$$

式中, N_D 和 N_A 分别是氧化膜中的供体和受体浓度, e 是电子电荷($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$), ε 是氧化膜介电常数, ε_0 是真空介电常数($8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), k 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为热力学温度, E 是外加电位, E_{FB} 是平带电位。根据式(1)和式(2), C^{-2} 与 E 具有线性关系,对于不锈钢而言,可以假定 $\varepsilon = 12$,室温下 kT/e 约为 25 mV,通常可忽略不计^[13]。通过曲线的斜率得到载流子密度(N_A 和 N_D),通过曲线与电位轴的截距确定平带电位 E_{FB} 。

2 实验结果

2.1 显微组织

316LN 不锈钢的显微组织如图 2。图 2(a) 是晶粒平均取向差(GAM),其中黑色线代表晶界。可以看出材料内部残余应变较小且分布较为均匀,统计出的平均晶粒尺寸为 $157.2 \mu\text{m}$ 。图 2(b) 表示 [001] 方向的反极图(IPF),表明材料内部晶粒取向均匀,不存在明显的晶体学织构。

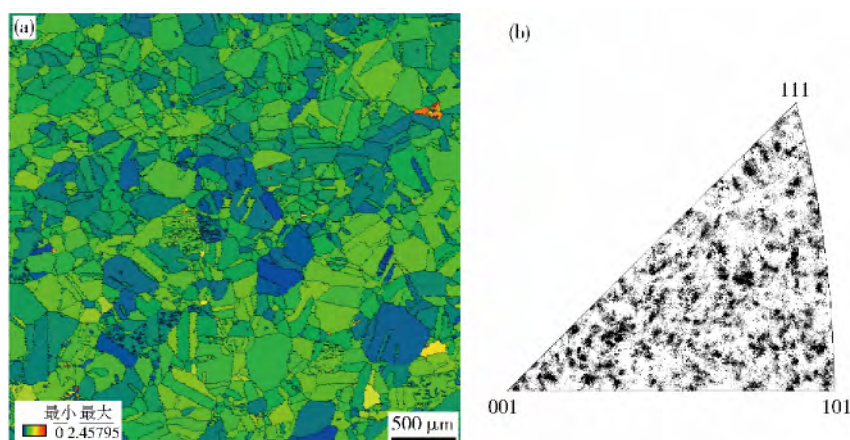


图2 316LN 不锈钢的显微组织。(a) 晶粒平均取向差;(b) [001] 反极图

Fig.2 Microstructure of 316LN stainless steel: (a) GAM mapping; (b) [001] IPF mapping

2.2 表面形貌与截面硬度

图 3 和图 4 分别是两种表面状态样品的平面形貌和三维形貌观察的结果。两种样品的表面形貌明显不

同:打磨态样品表面的划痕非常明显,由大量相互平行的“峰”和“谷”构成,划痕两侧存在较多的挤出物,表明样品表面发生较为剧烈的塑性变形;机械抛光态样

品表面则非常平整,不存在明显的划痕. H 值表示的是表面“峰”和“谷”的高度差,即 H 能够反映出表面粗

糙度的大小. 从图 4 中可明显看出打磨态样品的粗糙度远大于抛光态表面.

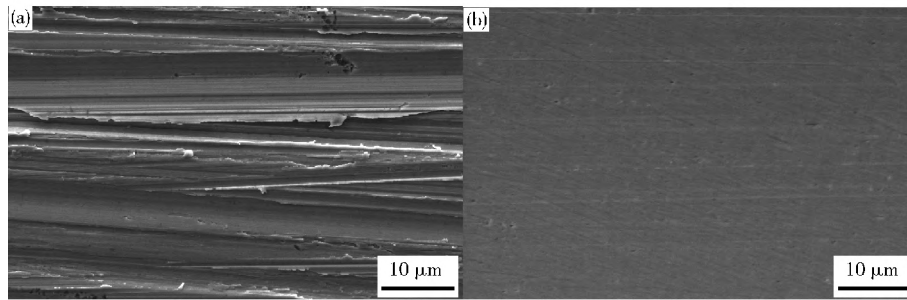


图 3 316LN 不锈钢的表面形貌. (a) 打磨态; (b) 机械抛光态

Fig. 3 Surface morphologies of 316LN stainless steel: (a) ground; (b) mechanically polished

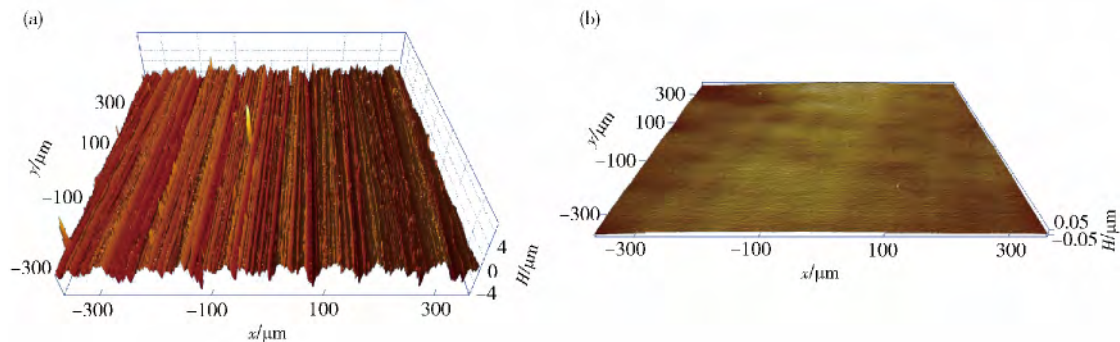


图 4 不同表面状态 316LN 不锈钢的三维形貌图. (a) 打磨态; (b) 机械抛光态

Fig. 4 Three-dimensional surface topographies of 316LN stainless steel: (a) ground; (b) mechanically polished

图 5 是打磨态和机械抛光态样品截面显微硬度测量的结果. 结果表明: 打磨态样品表面存在加工硬化层, 随着距打磨表面距离的增加硬度逐渐减小, 最后硬度值趋于稳定; 而机械抛光态样品截面的硬度值均在一个范围内波动. 打磨处理引起位错等缺陷密度的增加而起到加工硬化的作用, 金属在最外表面的加工硬化程度较高, 因而其硬度也较大, 当超出其影响范围后, 硬度值便会稳定在基体水平. 同时, 可以粗略的估计打磨态样品表面的加工影响层的厚

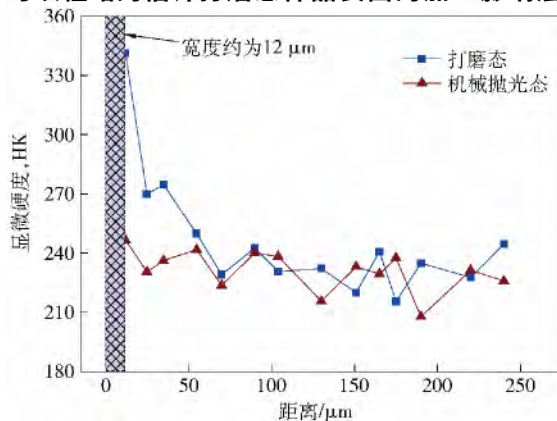


图 5 打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢截面显微硬度的分布

Fig. 5 Microhardness (HK) on the cross-sectional surfaces of the ground and mechanically polished samples

度约为 $50 \mu\text{m}$, 而机械抛光态样品表面的加工影响层较薄 ($< 12 \mu\text{m}$).

打磨态和机械抛光态样品表面扫描开尔文探针显微镜的测量结果如图 6 所示. 由扫描开尔文探针显微镜直接得到的是样品与探头的表面接触电势差 V_{CPD} , 可以间接反映出样品表面电子功函数的信息. 打磨态样品表面的电子功函数分布不均匀, 电子功函数越小, 电子越容易逸出, 表明其电化学活性越高; 机械抛光态的样品表面的电子功函数较为均匀, 各个位置处的电子功函数相差不大. 打磨态样品表面的粗糙度较大且表面微观应变也较大, 这可能是导致其电子功函数分布不均匀的主要原因^[2,14]. 电子功函数反映出打磨态和机械抛光态样品电化学反应的不同, 与其电化学反应也密切相关.

2.3 电化学腐蚀行为

2.3.1 动电位极化

图 7 是动电位极化曲线测量的结果. 打磨态和机械抛光态样品的自腐蚀电位分别为 -0.183 V 和 -0.232 V , 表明打磨态样品的自腐蚀电位略低于机械抛光态样品 (相差约 50 mV). 同时可以看出 316LN 不锈钢在硼酸盐溶液中均有很宽的维钝区间, 在稳定的钝化区间, 样品表面生成保护性的钝化膜, 随着电位的升高, 金属离子继续被氧化成为更高价态的化合物, 更

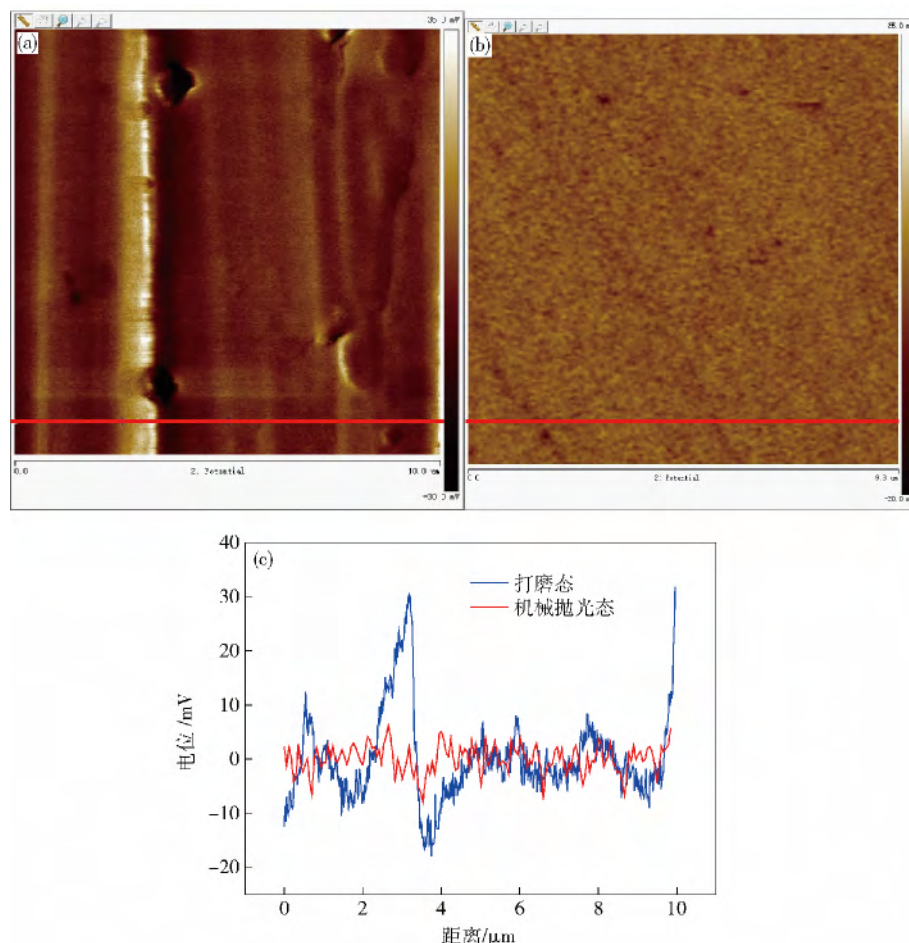


图6 316LN 不锈钢表面扫描开尔文探针显微镜测量结果. (a) 打磨态; (b) 机械抛光态; (c) 为图(a)和(b)中电位沿红色直线的变化趋势
Fig.6 SKPM measurements of 316LN stainless steel: (a) ground; (b) mechanically polished; (c) potential distribution along red lines plotted in Fig. (a) and (b)

高的电位会导致钝化膜的破坏, 腐蚀加剧. 两种样品的钝化电位和过钝化电位均相差不大, 表明样品的表面状态对 316LN 不锈钢的钝化区间没有明显的影响; 但相对于机械抛光态样品, 打磨态样品的维钝电流密度更大, 即腐蚀速率更大.

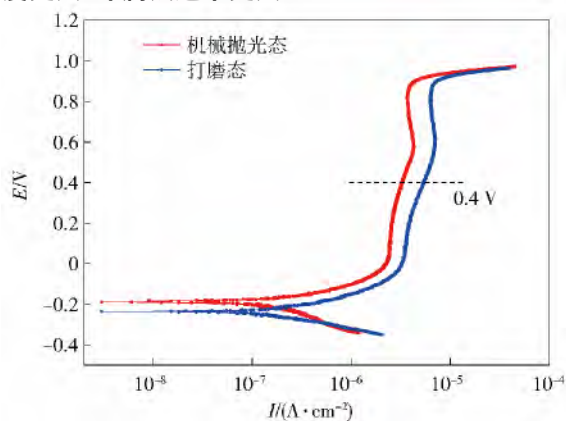


图7 打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢在硼酸盐中的动电位极化曲线

Fig.7 Potentialdynamic polarization curves of the ground and mechanically polished 316LN stainless steel in the borate buffer solution

2.3.2 电化学交流阻抗测量

图8和图9分别是打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢表面钝化膜电化学交流阻抗测量的 Nyquist 图和 Bode 图, 其中 Z 表示阻抗, $|Z|$ 表示阻抗的模值. 可以明显看出机械抛光样品表面钝化膜的阻抗

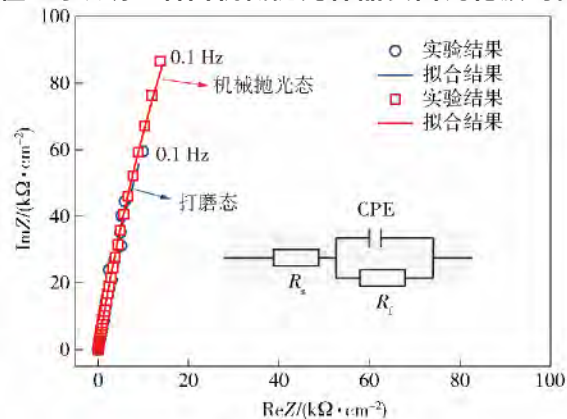


图8 打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢在硼酸盐溶液中生成钝化膜的 Nyquist 图

Fig.8 Nyquist diagram of the passive films on the ground and mechanically polished 316LN stainless steel in the borate buffer solution

值较大,钝化膜的保护性更好. 根据相关文献^[3], 电化学交流阻抗的等效电路如图 8 所示,其中 R_s 为溶液电阻,CPE 代表常相位角元件, n 为弥散指数($n = 0$,表示电阻; $n = 1$,表示纯电容), R_f 为膜层电阻. 各元件拟合的参数列于表 2. 电化学交流阻抗拟合的

结果表明:这两种表面状态样品的 n 值相差不大,表明这两种样品的拟合电路中 CPE 元件偏离理想电容的程度基本一致;然而机械抛光态样品表面钝化膜的膜层电阻 R_f 更大,保护性能更好,与动电位极化曲线测量的结果一致.

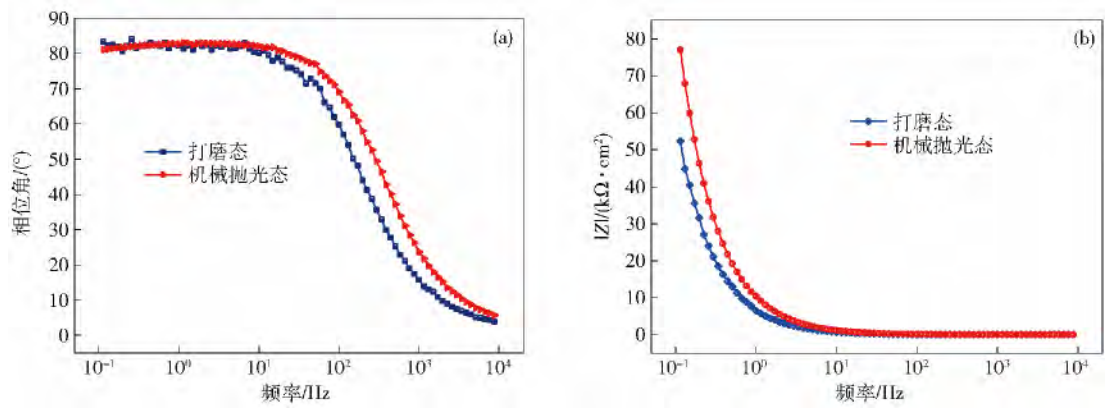


图 9 打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢在硼酸盐溶液中生成钝化膜的 Bode 图. (a) 相位角; (b) 阻抗的模值 $|Z|$

Fig. 9 Bode diagram of the passive films on the ground and mechanically polished 316LN stainless steel in the borate buffer solution: (a) phase angle; (b) $|Z|$ value

表 2 316LN 不锈钢在溶液中表面钝化膜的等效电路拟合结果
Table 2 Fitting results of the equivalent circuit of the passive film on 316LN stainless steel in the borate buffer solution

表面状态	$R_s /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE / ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	$R_f /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
打磨态	41.02	2.714×10^{-5}	0.9331	1.016×10^6
机械抛光态	37.01	1.763×10^{-5}	0.9282	1.652×10^6

2.3.3 M-S 曲线

打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢在硼酸盐溶液中的 M-S 曲线测量的结果如图 10 所示. 根据式 (1) 和式 (2), 当电位介于位于 I 区 ($-0.45 \sim 0.25 \text{ V}$) 时, 曲线的斜率为正, 表明在此电位区域内, 316LN 不锈钢

表面的钝化膜具有 n 型半导体性质; 当电位介于 II 区 ($0.25 \sim 0.55 \text{ V}$) 时, 曲线的斜率为负, 表明在此电位区域内, 316LN 不锈钢表面的钝化膜具有 p 型半导体性质. 随电位的增加, 钝化膜的半导体性质发生改变, 这可能是由于样品表面钝化膜的成分和结构发生变化所引起的^[3]. 同时可以看出, 打磨态和机械抛光态样品的 E_{FB} 相差不大, 表明表面状态对钝化膜的 E_{FB} 没有明显的影响. 根据 M-S 曲线得到样品钝化膜中施主 (N_D) 和受主 (N_A) 的浓度, 如图 10(b) 所示. 施主浓度 N_D 和受主浓度 N_A 都是在 10^{21} cm^{-3} 左右, 这与其他文献^[3] 报道相一致. 同时可以看出打磨态样品表面钝化膜中的施主浓度 N_D 约为机械抛光态样品的 2 倍, 受主浓度 N_A 约为机械抛光态样品的 1.7 倍.

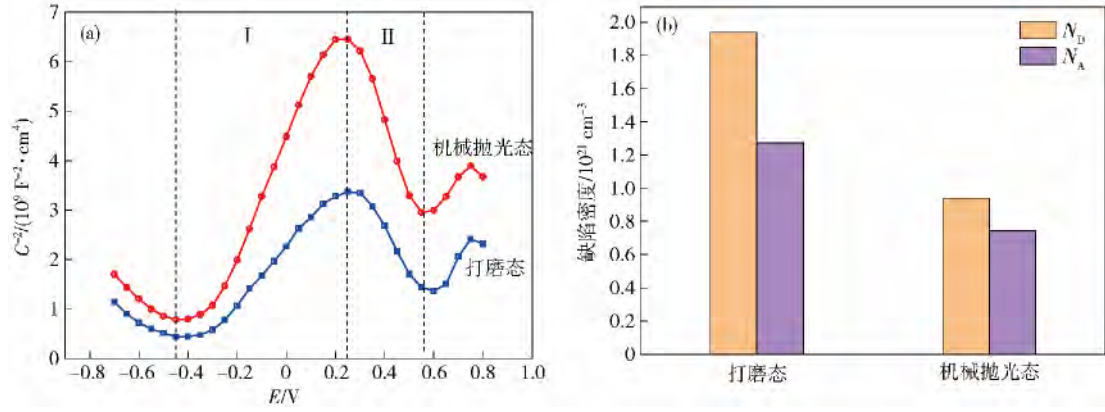


图 10 打磨态和机械抛光态 316LN 不锈钢在硼酸盐溶液中生成钝化膜分析结果. (a) M-S 曲线; (b) 钝化膜缺陷密度

Fig. 10 Analysis results of the passive films on the ground and mechanically polished 316LN stainless steel in the borate buffer solution: (a) M-S curves; (b) defect densities

3 分析和讨论

打磨态与机械抛光态 316LN 不锈钢的表面形貌和表面微观应变明显的不同(图 3 ~ 图 5), 这可能是导致腐蚀速率不同的主要原因. Li 等^[9] 研究认为打磨态样品表面的波峰位置处的电子功函数比波谷的小, 电子更容易逸出而与环境介质反应, 其腐蚀速率也较大. Lee 等^[14] 认为波谷位置的几何结构影响了腐蚀过程中活性离子的扩散, 从而影响了腐蚀速率. 打磨态样品表面较为粗糙, 电化学活性位置也较多(图 6), 同时表面闭塞的几何结构可能会引起溶液中化学介质的浓缩, 导致其腐蚀速率较大. 同时, 相关文献^[8,14] 表明, 塑性变形增加了金属表面的微观残余应变, 提供了更多的电化学活性位置, 产生了力学-化学的交互作用, 从而促进了金属的腐蚀. 打磨态样品表面产生约 50 μm 的加工硬化层, 即近表面存在较高的残余应变, 同时位错和滑移带等缺陷的密度也较高^[9], 这些位置的电化学活性较高, 是腐蚀优先发生的位置. 另外, 打磨态表面较大的应力/应变梯度促进了原子或离子的扩散而增大了其腐蚀的速率. 总而言之, 打磨处理改变了 316LN 不锈钢的表面粗糙度和表面微观应变, 从而引起其腐蚀速率的增加.

在硼酸盐溶液体系下, 不锈钢在阳极极化的过程中, 表面可能会形成 n-型氧化膜(Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等) 和 p-型氧化膜(Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 和 NiO 等)^[13]. 钝化膜生成后, 外界环境中的氧必须透过钝化膜到达金属/钝化膜界面, 同时金属离子也必须穿过钝化膜到达钝化膜/溶液界面. Macdonald 等提出用点缺陷模型(point defect model, PDM)^[17] 解释膜内电场作用下点缺陷的迁移, 它与钝化膜生长/破裂的微观机制有关. 根据点缺陷模型, 316LN 不锈钢在硼酸盐溶液体系下表面钝化膜中存在大量的点缺陷, 如填隙正离子、氧空位(供体)和正离子空位(受体). 打磨态样品表面钝化膜中的供体和受体的浓度均高于机械抛光态的样品(图 10), 表明打磨处理改变了膜层的电子结构, 引起钝化膜内点缺陷浓度的增加, 降低了钝化膜的致密性, 因而氧和金属离子在钝化膜内的扩散较快, 表现出较大的腐蚀速率. Lee 等^[13] 也研究表明, 随钝化膜内的供体和受体浓度的增加, 钝化膜的保护性降低.

钝化膜的保护性主要取决于膜中的富 Cr 氧化物, 而膜中的大颗粒的富 Fe 氧化物则基本不提供保护作用^[13]. 打磨态 316LN 不锈钢表面钝化膜的受体浓度较大(图 10), 即 Cr 元素的正离子空位浓度较大, 而 Cr 元素的正离子空位的形成与 Cr 的氧化物在碱性硼酸盐溶液中溶解有关^[13], 表明在硼酸盐溶液中, 打磨态表面钝化膜中更多的 Cr_2O_3 等富 Cr 氧化物发生溶解, 降低了钝化膜的保护性^[13].

张志明等^[19] 研究发现打磨态样品表面的零电荷电位(PZC)要比抛光态样品高, 说明溶液中的 OH^- 、 BO_3^{3-} 等负离子更容易吸附在打磨态样品表面. 根据扫描开尔文探针显微镜的测量结果(图 6), 打磨态样品表面电子功函数的分布表现出很大的不均匀性, 即打磨态表面不同位置处的电化学活性不同, 而 BO_3^{3-} 等负离子和 H_2O 优先在电化学活性高的位置吸附. 考虑到钝化膜/溶液处的肖脱基缺陷对反应, 吸附的负离子降低了氧空位的活度, 同时与氧空位反应生成更多的氧和正离子空位, 使得钝化膜/溶液界面处的正离子空位浓度增加^[18,20], 随后正离子空位扩散并积累在氧化膜/金属界面, 超过一定浓度后就会引起局部钝化膜的脱落, 降低钝化膜的保护性.

电化学交流阻抗是以小振幅的正弦波电势为扰动信号, 使电极系统产生近似线性关系的响应, 能得到更多的电极过程动力学信息和电极界面(钝化膜/溶液界面和钝化膜/金属界面)的结构信息. 根据混合导体模型(MCM), 电极系统的阻抗为^[21]

$$Z = \left(\frac{j\omega}{C_b^{-1} + C_{F/S}^{-1}} + \frac{1}{Z_0} + \frac{1}{Z_M} \right)^{-1} \quad (3)$$

式中, Z 是整个体系的阻抗, Z_M 是由于正离子空位的产生和迁移所引起的阻抗, Z_0 是由于氧空位浓度的产生和迁移所引起的阻抗, C_b 钝化膜的介质电容, $C_{F/S}$ 是双电层电容, ω 是角频率. 根据式(3)及相关文献^[13,21] 可以定性地看出, 受体和供体浓度越大, 整个体系的阻抗越小. 根据 M-S 曲线测量的结果(图 10), 打磨态样品表面钝化膜的 N_A 和 N_D 值较大, 降低了整个体系的阻抗(图 8 和图 9), 从而增大了打磨态样品的腐蚀速率.

4 结论

(1) 打磨态 316LN 不锈钢表面存在大量的划痕, 粗糙度较大, 且在材料近表面形成一层约 50 μm 厚的加工硬化层, 而机械抛光态 316LN 不锈钢表面较为平整, 近表面的加工硬化层也非常薄. 打磨态表面的电子功函数分布不均匀, 电子功函数的改变与表面形貌和表面微观应变有关.

(2) 打磨处理增大了 316LN 不锈钢表面的电化学活性以及在硼酸盐溶液中的腐蚀速率, 主要归因于其较大的表面粗糙度和较高的残余应变程度.

(3) 机械抛光处理降低了 316LN 不锈钢钝化膜内供体和受体的浓度, 且增大了钝化膜的阻抗值, 从而提高了其在硼酸盐溶液中表面钝化膜的保护性.

参 考 文 献

- [1] Staehle R W, Gorman J A. Quantitative assessment of submodes of stress corrosion cracking on the secondary side of steam generator tubing in pressurized water reactors: Part 1. *Corrosion*, 2003,

- 59(11) : 931
- [2] Li W, Li D Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior. *Acta Mater*, 2006, 54(2) : 445
 - [3] Ghosh S, Kumar M K, Kain V. High temperature oxidation behavior of AISI 304 L stainless steel: effect of surface working operations. *Appl Surf Sci*, 2013, 264: 312
 - [4] Acharyya S G, Khandelwal A, Kain V, et al. Surface working of 304 L stainless steel: impact on microstructure, electrochemical behavior and SCC resistance. *Mater Charact*, 2012, 72: 68
 - [5] Zhang Z, Wang J Q, Han E H, et al. Characterization of different surface states and its effects on the oxidation behaviors of Alloy 690TT. *J Mater Sci Technol*, 2012, 28(4) : 353
 - [6] Wang S, Shoji T, Kawaguchi N. Initiation of environmentally assisted cracking in high-temperature water. *Corrosion*, 2005, 61(2) : 137
 - [7] Morinaka R, Hasegawa K, Fukaya M, et al. Field experience of water jet peening application on BWR reactor internals with cracked surfaces // 2012 20th International Conference on Nuclear Engineering and the ASME 2012 Power Conference. Anaheim, 2012: 241
 - [8] Hashimoto T, Osawa Y, Itoh S, et al. Long-term stability of residual stress improvement by water jet peening considering working processes. *J Pressure Vessel Technol*, 2013, 135(3) : 31601
 - [9] Zuo Y, Wang H, Xiong J. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel. *Corros Sci*, 2002, 44(1) : 25
 - [10] Meng F, Wang J Q, Han E H, et al. Effects of scratching on corrosion and stress corrosion cracking of Alloy 690TT at 58 °C and 330 °C. *Corros Sci*, 2009, 51(11) : 2761
 - [11] Carlsson S, Larsson P L. On the determination of residual stress and strain fields by sharp indentation testing: Part I. theoretical and numerical analysis. *Acta Mater*, 2001, 49(12) : 2179
 - [12] Gomes W P, Vanmaekelbergh D. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: review and recent developments. *Electrochim Acta*, 1996, 41(7) : 967
 - [13] Lü J, Luo H. Effects of strain and strain-induced α' -martensite on passive films in AISI 304 austenitic stainless steel. *Mater Sci Eng C*, 2014, 34: 484
 - [14] Li W, Li D Y. Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces. *Appl Surf Sci*, 2005, 240(1) : 388
 - [15] Feng Z, Cheng X, Dong C, et al. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Corros Sci*, 2010, 52(11) : 3646
 - [16] Lee S M, Lee W G, Kim Y H, et al. Surface roughness and the corrosion resistance of 21Cr ferritic stainless steel. *Corros Sci*, 2012, 63: 404
 - [17] Macdonald D D, Sun A. An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22. *Electrochim Acta*, 2006, 51(8) : 1767
 - [18] Lee J, Yoon S. Effect of nitrogen alloying on the semiconducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels. *Mater Chem Phys*, 2010, 122(1) : 194
 - [19] Zhang Z M, Wang J Q, Han E H, et al. Effects of surface condition on corrosion and stress corrosion cracking of Alloy 690TT. *J Chin Soc Corros Prot*, 2011, 31(6) : 441
- (张志明, 王俭秋, 韩恩厚, 等. 表面状态对 690TT 合金腐蚀及应力腐蚀行为的影响. *中国腐蚀与防护学报*. 2011, 31(6) : 441)
- [20] Park K, Ahn S, Kwon H. Effects of solution temperature on the kinetic nature of passive film on Ni. *Electrochim Acta*, 2011, 56(3) : 1662
 - [21] Bojinov M, Cattarin S, Musiani M, et al. Evidence of coupling between film growth and metal dissolution in passivation processes. *Electrochim Acta*, 2003, 48(28) : 4107