

典型不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究

李超^{1,2}, 吴恒^{1,2}, 张波^{1,2}, 盖德胜^{1,2}

(1.青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071;

2.钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 目的 研究 316L 和 2205 在淡化海水中的耐腐蚀性能, 并研究水处理药剂对不锈钢耐蚀性的影响。方法 采用电化学试验、慢应变速率拉伸试验、扫描电镜等方法。结果 在淡化海水中, 316L 临界点蚀温度为 42.7 °C, 加入药剂后为 70.2 °C; 2205 的临界点蚀温度大于 85 °C。2205 耐缝隙腐蚀性能明显好于 316L, 药剂对 2205 也具有一定的缓蚀作用。316L 和 2205 在 50 °C 淡化海水中具有高应力腐蚀抗力。结论 316L 不适合直接在淡化海水中应用, 但适合在加入药剂的淡化海水中使用; 2205 适合在淡化海水中应用。

关键词: 淡化海水; 不锈钢; 点蚀; 缝隙腐蚀; 应力腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.013

中图分类号: TJ04; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0067-05

Corrosion Resistance of Stainless Steel in Desalinated Seawater

LI Chao^{1,2}, WU Heng^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}, GAI De-sheng^{1,2}

(1.Qingdao NCS Testing & Corrosion Protection Technology Co., Ltd., Qingdao 266071, China

2.Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Central Institute for Iron and Steel, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To study the corrosion resistance of 316L and 2205 stainless steel in desalinated seawater and explore influences of water treatment agentia on corrosion resistance of stainless steel. **Methods** Electrochemical test, slow strain rate tensile test, SEM, etc. were adopted. **Results** The critical pitting temperature of 316L in desalinated seawater was 42.7 °C. It was 70.2 °C after agentia was added; the critical pitting temperature of 2205 was higher than 85 °C. The crevice corrosion resistance property of 2205 was better than 316L. The agentia also had corrosion inhibition effect on 2205. Both 316L and 2205 had high stress corrosion resistance in desalinated seawater at 50°C. **Conclusion** 316L is not suitable to be used in desalinated seawater directly, but is suitable to be used in desalinated seawater with agentia; 2205 is suitable to be used in desalinated seawater.

KEY WORDS: desalinated seawater; stainless steel; pitting; crevice corrosion; stress corrosion

近年来,淡水资源日益紧缺,淡化海水在滨海地区工业领域的应用比例逐渐增大^[1],循环冷却水是淡化海水重要的工业用途之一。因海水淡化技术不同,生产出的淡化海水腐蚀性差异很大,其中反渗透淡化海水因具有低硬度、低碱度、高电导率和高 Cl⁻ 浓度等特点^[2],腐蚀性很强。有研究表明,常温下淡化海

水对碳钢的腐蚀性甚至超过海水^[3-4]。在工况条件下,淡化海水循环冷却水的温度通常在 50 °C 左右,最高不超过 70 °C。在循环冷却过程中,淡化海水中离子浓度最高浓缩到 3~4 倍,腐蚀性更强。因此,使用淡化海水作循环冷却水后,很多碳钢换热设备发生了严重的腐蚀问题。虽然加入具有缓蚀功能的水处理

药剂可以在一定程度上减缓碳钢的腐蚀,但碳钢腐蚀率仍比较大,且药剂控制精度一旦出现偏差,仍会发生各种腐蚀事故。因此,使用耐蚀性更好的材料才是解决问题的最佳途径。

不锈钢具有良好导热性能和耐蚀性,广泛应用于淡水换热器,部分牌号在海水环境中也有成功的应用^[5-6],但在淡化海水中的耐蚀性研究较少^[7-9]。文中选择 316L 和 2205 两种典型不锈钢作为研究对象,通过电化学、慢应变速率拉伸试验等方法研究不锈钢在淡化海水循环水中的耐蚀性,并研究水处理药剂对不锈钢耐蚀性的影响,为使用淡化海水冷却设备的选材提供试验数据支持。

1 试验方法

试验材料分别为 316L 和 2205 不锈钢,其化学成分见表 1,试验介质为天津某工厂使用的淡化海水循环冷却水,其主要水质参数见表 2,水处理剂添加要求见表 3。

表 1 试验材料合金元素成分 %

	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cr	N	Fe
316L	0.03	0.92	1.92	0.04	0.028	2.52	11.75	17.25	—	Rem
2205	0.03	0.98	1.80	0.028	0.002	2.8	5	22	0.15	Rem

表 2 试验介质主要水质参数 (25 °C)

pH值	电导率/ ($\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$)	盐度/%	溶解氧/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl ⁻ 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
8.67	1.277	0.64	6.82	350

表 3 水处理药剂添加要求

药剂质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	钙硬度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	碱硬度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	调节后 pH 值
160	75	200	8.5

注:钙硬度和碱硬度均以 CaCO_3 计算。

电化学试验均由 EG&G 2273 电化学工作站完成,由工作电极、饱和甘汞电极和铂电极组成三电极体系,工作电极为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 试样焊接铜导线后用环氧树脂封固形成。试验表面用水砂纸逐级打磨至 1000#,依次用丙酮和去离子水清洗,用吹风机吹干,干燥 24 h 后待用。

临界点蚀温度试验起始温度为 15 °C,开路电位稳定 10 min 后开始加热,保持试验溶液升温速度在 $(1\pm 0.3)\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,同时对工作电极进行 700 mV 阳极极化(文中电位均为相对于饱和甘汞电极电位)。当腐蚀电流密度持续上升至 $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,并持续增长

1 min 后停止试验。腐蚀电流密度为 $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的温度为材料的临界点蚀温度。

点蚀特征电位通过循环伏安曲线测得,工作电极开路电位稳定后,以 $2\text{ mV}/\text{s}$ 的速度从开路电位正向扫描,316L 扫描 900 mV 后回扫至原开路电位,2205 扫描 2000 mV 后回扫至原开路电位。缝隙腐蚀再钝化电位测量主要按照 GB/T 13671—92 进行,三电极体系恒温稳定 1 h 后开始测量缝隙腐蚀再钝化电位,初始诱发腐蚀电位选择 800 mV。应力腐蚀试验采用慢应变速率拉伸(SSRT),试验设备为 LETRY 慢拉伸试验机,拉伸速率为 $1\times 10^{-6}/\text{s}$,试验介质为淡化海水循环冷却水,空白对照试验介质为甘油,试样为哑铃型棒状拉伸试样。除临界点蚀温度试验外,其他试验温度均为 50 °C。

2 试验结果

2.1 临界点蚀温度

316L 和 2205 在淡化海水循环水中的临界点蚀温度曲线如图 1 所示。在淡化海水循环水中,316L 的临界点蚀温度约为 42.7 °C,而工况状态下循环水的温度为 50 °C。用 316L 制造的换热设备会发生点蚀事故,不适合使用。在淡化海水循环水中加入水处理剂后,316L 的临界点蚀温度升高至 70.2 °C,说明药剂对 316L 有缓蚀作用,此时 316L 可以用于制造换热设备。

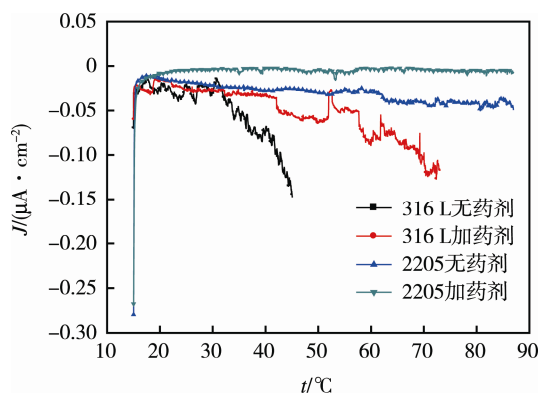


图 1 316L 和 2205 在淡化海水中的临界点蚀温度曲线

从图 1 可以看出,无论是否加入药剂,2205 的临界点蚀温度均大于 85 °C,其耐点蚀性能明显优于 316L。加入药剂后,2205 在相同温度下的腐蚀电流更低,说明药剂对 2205 也具有一定的缓蚀作用。

2.2 点蚀特征电位

为进一步研究两种不锈钢的耐点蚀性能,分别测量 316L 和 2205 的循环伏安曲线,如图 2 所示。由循环伏安曲线得到 316L 和 2205 的点蚀特征电位,见表 4。

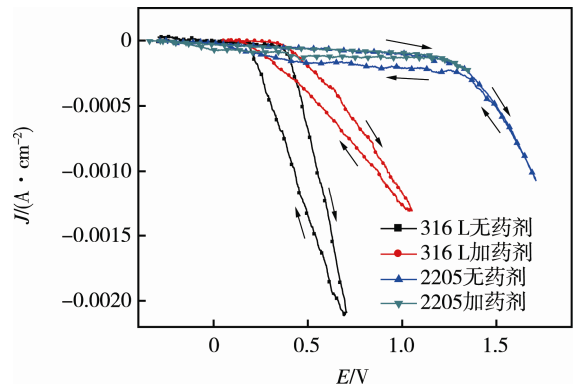


图 2 316L 和 2205 在淡化海水中的循环伏安曲线

表 4 316L 和 2205 在淡化海水中的点蚀特征电位

材料和介质	E_b/V	E_{pr}/V	$(E_b-E_{pr})/V$
316L无药剂	0.36	0.18	0.19
316L加药剂	0.37	0.19	0.19
2205无药剂	1.15	1.11	0.05
2205加药剂	1.15	1.10	0.06

从表 4 可以看出，在淡化海水循环水中，2205 的击穿电位 E_b 远远高于 316L，且 2205 的保护电位 E_{pr} 与击穿电位 E_b 差值很小。在循环伏安曲线中， E_b 表征钝化膜稳定性；不锈钢腐蚀电位高于 E_b 时，钝化膜开始发生破坏，发生点蚀。点蚀保护电位 E_{pr} 表征钝化膜修复能力，腐蚀电位低于 E_{pr} 时钝化膜自我修复，完成再钝化，点蚀停止发展。当不锈钢腐蚀电位在 E_{pr} 和 E_b 之间时，已有点蚀继续增长，但不会有新的点蚀发生。因此，2205 比 316L 更难发生点蚀，即使某种条件下发生了点蚀，也很容易通过再钝化使点蚀停止发展。

从表 4 还可以看出，加入水处理药剂后，2205 和 316L 的点蚀特征电位变化都不大，但循环伏安曲线滞后环的面积有所减小。这说明水处理药剂使两种不锈钢的耐点蚀性能有一定提高，具有一定的缓蚀作用。

2.3 缝隙腐蚀电位

缝隙腐蚀性能也是不锈钢耐蚀性指标之一。根

据 GB/T 13671—1992 《不锈钢缝隙腐蚀电化学试验方法》，无药剂和加入水处理药剂后 316L 在淡化海水循环水中的耐缝隙腐蚀电位分别为 0.15，0.35 V，无药剂和有药剂时 2205 在淡化海水循环水中的耐缝隙腐蚀电位都大于 0.80 V。由此可知，316L 的缝隙腐蚀电位较低，加入药剂后缝隙腐蚀电位有明显提高，再次证明药剂对 316L 具有缓蚀作用。与 316L 相比，不管是否加入药剂，2205 缝隙腐蚀电位均明显高于 316L，说明 2205 的耐缝隙腐蚀性能也明显优于 316L。

2.4 应力腐蚀性能

图 3 是 316L 和 2205 的应力-应变曲线，可以看出，在三种不同的试验介质中，同种不锈钢的应力-应变曲线形状基本一致。与惰性介质的甘油相比，同种不锈钢在腐蚀性介质中的抗拉强度几乎不变，断裂应变变化也不明显，说明 316L 和 2205 在淡化海水介质中应力腐蚀敏感性不大。

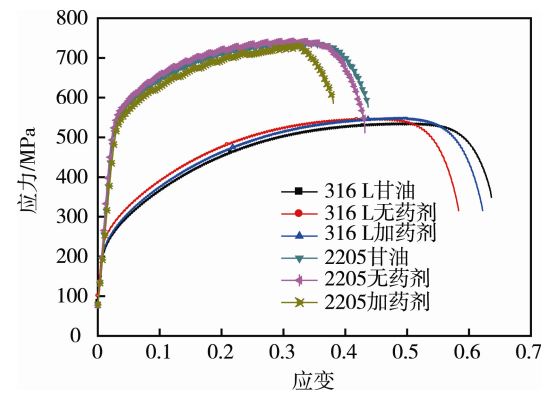


图 3 不锈钢在不同试验介质中的应力-应变曲线

观察两种不锈钢在淡化海水中的拉伸断口，见图 4 和图 5。两种不锈钢试样有明显径缩，断面以韧窝为主，呈典型的韧性断裂特征，再次证明两种不锈钢在淡化海水中的应力腐蚀敏感性非常低。

为进一步表征 316L 和 2205 在不同腐蚀介质中的应力腐蚀性能，通过延伸率 δ 和断面收缩率 ψ 计算其

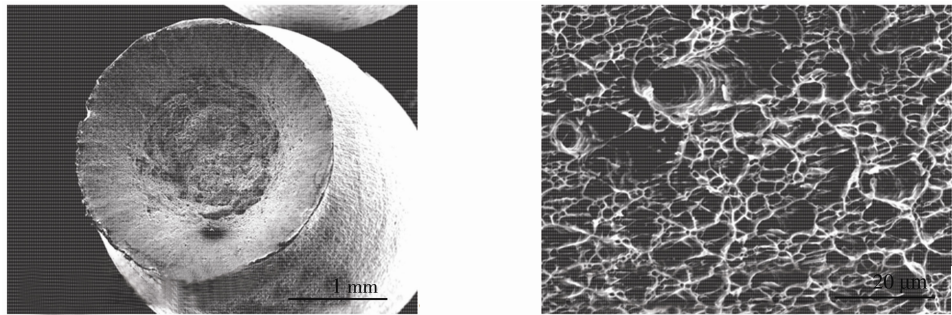


图 4 316L 拉伸断口 SEM 形貌

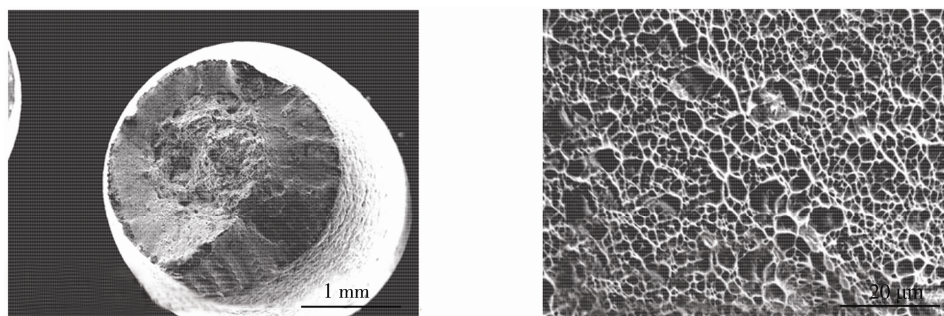


图5 2205拉伸断口SEM形貌

应力腐蚀敏感性指数 $F(\delta)$ 和 $F(\psi)$, 见表5。从表5看出, 两种材料在无药剂淡化海水和加药剂淡化海水中应力腐蚀敏感性指数都很小, 均小于20, 属于高应力腐蚀抗力^[10]。

表5 不锈钢在不同腐蚀介质中的应力腐蚀敏感性指数

材料和介质	$F(\delta)$	$F(\psi)$
316L无药剂	3.04	1.95
316L加药剂	0.31	1.38
2205无药剂	4.06	4.86
2205加药剂	1.03	0.96

应力-应变曲线、断口形貌和应力腐蚀敏感性指数均表明, 无论是否加入水处理药剂, 316L和2205在海水淡化体系中均具有良好耐应力腐蚀性能。

3 讨论

从试验结果看出, 在淡化海水体系中, 2205耐蚀性能明显优于316L, 这与两种材料的成分差异有关。在不锈钢的合金元素中, Cr, Mo, N都能够提高其耐蚀性能。在不锈钢中, 一定含量的Cr能够在不锈钢表面形成一层富Cr的钝化膜, 这层膜使不锈钢在很多环境中具有较正的电位和很低的腐蚀率, 使不锈钢具有钝化能力^[11]。在Cr的协同作用下, Mo能够进一步提高不锈钢的钝化性能, 从而提高不锈钢的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能, 这种作用在淡化海水等含氯化物环境中更加明显^[10]。N也能够提高不锈钢耐蚀性, 在不锈钢局部发生点蚀时, N可以形成 NH_4^+ 或 NO_3^- , 吸收点蚀孔中产生的 H^+ , 抑制不锈钢点蚀的自催化作用^[12], 从而提高不锈钢的耐蚀性。

在不锈钢耐点蚀性能的比较中, 经常用耐点蚀当量PRE评估不锈钢在海水中的耐蚀性^[13]。奥氏体不锈钢耐点蚀当量 $=w_{\text{Cr}}+3.3w_{\text{Mo}}+30w_{\text{N}}$; 铁素体+奥氏体双相不锈钢耐点蚀当量 $=w_{\text{Cr}}+3.3w_{\text{Mo}}+16w_{\text{N}}$ 。不锈钢的PRE值越大, 其在海水环境中的耐点蚀和缝隙腐蚀性能越好。有研究表明, 在海水中, PRE小于25的铸造不锈钢在海水中严重的点蚀和缝隙腐蚀,

PRE大于35的不锈钢表现了良好的耐蚀性^[13]。

根据表1计算试验用316L和2205的耐点蚀当量, 316L的耐点蚀当量为25.5, 2205为33.64。从计算结果看, 2205的PRE虽然明显大于316L, 但仍小于35, 因此, 两种不锈钢均不适合直接应用在 Cl^- 含量较高的海水中。与海水相比, 淡化海水的 Cl^- 浓度显著降低, 而 Cl^- 浓度对不锈钢腐蚀性能有显著影响^[14-15]。有研究表明, 当溶液中 Cl^- 质量浓度从21240 mg/L降为300 mg/L时, 316L不锈钢的临界点蚀温度从28℃升为95℃^[14], 耐蚀性能大幅度提升。因此, 在淡化海水中, 316L和2205具有比海水中更好的耐点蚀性能, 其中2205可以直接在淡化海水中使用。在加入具有缓蚀作用水处理药剂后, 耐蚀性相对较差的316L也可以使用。

两种材料微观组织结构不同也是导致其耐蚀性差异的一个重要原因。316L是典型的奥氏体不锈钢, 而2205是双相不锈钢。双相不锈钢中铁素体和奥氏体两相都具有一定的含量, 两种组织晶粒相互包围, 其中某一相的薄弱区域发生腐蚀时也不会连接形成网络, 第二相的存在对裂纹的扩展具有一定的抑制作用。相对于更容易发生局部腐蚀的奥氏体组织, 铁素体电位更低, 在一定程度上也可以起到牺牲阳极的作用。因此, 2205比316L具有更好的耐蚀性能。

4 结论

1) 在淡化海水循环水中, 316L具有良好的耐应力腐蚀性能, 但会发生点蚀, 不适合直接应用。

2) 加入水处理剂后, 316L的耐点蚀性能和耐缝隙腐蚀性能显著提高, 可在淡化海水循环水中使用。

3) 2205不锈钢的耐点蚀性能和耐缝隙腐蚀性能均明显优于316L, 并具有高应力腐蚀抗力, 无论是否加入水处理剂都可以在淡化海水循环水使用。

参考文献:

- [1] 于振记. 海水淡化水在循环冷却水中的应用[J]化工科技市场, 2010, 33(12): 18—19.

- [2] 胡家元, 曹顺安, 谢建丽. 锈层对海水淡化一级反渗透产水中碳钢腐蚀行为的影响[J]. 物理化学学报, 2012, 28(5): 1153—1162.
- [3] 李敬, 刘桂昌, 王玮, 等. 碳钢在反渗透水中的耐蚀性研究[J]. 广州化工, 2009, 37(4): 95—97.
- [4] 刘国新, 屈世栋. 淡化海水补水管道的腐蚀与防护[J]. 石油化工设备技术, 2014, 35(1): 32—35.
- [5] 张忠梅, 张建丽, 李延兵, 等. 低温多效蒸馏海水淡化蒸发器腐蚀研究[J]. 机电产品开发与创新, 2015, 28(4): 9—11.
- [6] 车俊铁, 姬忠礼, 黄俊华. 不锈钢管道焊接处海水腐蚀失效分析与机理研究[J]. 材料导报, 2008, 22(S3): 313—316.
- [7] 李超, 李志超, 吴恒, 等. 典型金属在淡化海水中的腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4): 326—329.
- [8] 吴恒, 王佳, 李超, 等. 321 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(3): 209—212.
- [9] 吴恒, 肖桂学, 李超, 等. 不同温度淡化海水中 304 不锈钢的耐蚀性[J]. 材料保护, 2015, 48(6): 45—47.
- [10] R·温斯顿·里维. 尤利格腐蚀手册[M]. 杨武等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 446, 835.
- [11] 吴玮巍, 蒋益明, 廖家兴, 等. 0Cr25Ni7Mo4、316 和 304 不锈钢临界点蚀温度研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 285—288.
- [12] 袁志钟, 戴起勋, 程晓农, 等. 氮在奥氏体不锈钢中的作用[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2002, 23(3): 71—74.
- [13] 黄桂桥, 尤建涛. 耐海水腐蚀不锈钢暴露 22 年的局部腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 25(增刊): 5—7.
- [14] 吴玮巍, 蒋益明, 廖家兴, 等. Cl⁻ 离子对 304、316 不锈钢临界点蚀温度的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 27(1): 16—19.
- [15] 张金忠, 谢俊峰, 宋文文, 等. Cl⁻ 浓度对 316L 点蚀行为的影响[J]. 天然气与石油, 2012, 30(1): 71—73.