# 316L不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究

## 吴恒',侯晓薇',李超',张波'

(1. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司,山东 青岛 266071;2. 国家海洋局北海预报中心,山东 青岛 266071)

摘要:目的 评价 316L 不锈钢在淡化海水中的耐蚀性能。方法 利用电化学和慢应变速率拉伸 (SSRT),并结合扫描电镜(SEM)的方法。结果 电化学阻抗测试结果表明,随着温度的升高,材料 的耐蚀性能下降;循环伏安实验结果表明,随着温度的升高,点蚀击破电位负移;SSRT 实验结果表 明,316L 不锈钢在淡化海水中具有一定的应力腐蚀敏感性(SCC),随着温度升高,敏感性增大,在 35 ℃和50 ℃,316L 不锈钢在淡化海水中的断裂为韧性断裂,在70 ℃时,断口微观形貌呈现韧窝+ 少量准解理形貌。结论 在淡化海水中,随着温度的升高,不锈钢的耐点蚀性能下降,SCC敏感性 增强。

关键词:不锈钢;淡化海水;点蚀击破电位;慢应变速率拉伸 DOI:10.7643/issn.1672-9242.2013.06.004 中图分类号:TG172.5 文献标识码:A 文章编号:1672-9242(2013)06-0014-05

## **Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel in Desalinate Seawater**

WU Heng<sup>1</sup>, HOU Xiao-wei<sup>2</sup>, LI Chao<sup>1</sup>, ZHANG Bo<sup>1</sup>

(1. Qingdao NCS Testing & Corrosion Protection Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China;2. North China Sea Marine Forecasting Center of State Oceanic Administration, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the corrosion behavior of 316L stainless steel in desalinate seawater. **Methods** Electrochemical technique, SEM observation and slow strain rate test were used. **Results** The result of impedance indicated that the corrosion resistance decreased with the increasing temperature; The result of cyclic voltammetry indicated that the pitting potential decreased with the increasing temperature, resulting in the decreased pitting corrosion resistance; SSRT results showed that 316L stainless steel was relatively sensitive in desalinate seawater; At 35 °C and 50 °C, the fracture of 316 stainless steel was ductile fracture, and the fracture surfaces exhibited ductile fracture and quasi-cleavage at 70 °C, and the sensitivity of SCC was strengthened. **Conclusion** 316L stainless steel was relatively

收稿日期: 2013-09-12; 修订日期: 2013-10-25

**Received:** 2013–09–12; **Revised:** 2013–10–25

作者简介:吴恒(1985—),男,山东青岛人,硕士生,主要研究方向为金属的腐蚀与防护。

**Biography**: WU Heng(1985—), Male, from Qingdao, Shandong, Graduate Student, Research focus: corrosion and protection of metals.

more sensitive in desalinate seawater with the increasing temperature.

KEY WORDS: stainless steel; desalinate seawater; pitting potential; slow strain rate test

低温多效(LT-MED)海水淡化技术因技术先 进、低能耗、不易结垢腐蚀、有明显的经济效益,在海 水淡化市场中的比例日益扩大[1-2]。在仪器设备运 行中,海水自上而下直接喷淋在加热管上,受热蒸发 产生不同浓度的海水,包括淡化海水和浓缩海水,这 些含盐量不同的海水对整个海水淡化装置构成了明 显的腐蚀隐患。蒸发器壳体是覆盖在加热管外部的 大罩子,其尺寸巨大,安装时需要经过复杂的工艺, 且容易发生腐蚀问题,一旦发生严重腐蚀,将造成巨 大的经济损失<sup>13</sup>。鉴于对LT-MED海水淡化装置蒸 发器壳体材料耐蚀性的研究鲜有报道,笔者研究了 316L不锈钢作为蒸发器壳体材料在不同浓度海水 (包括淡化海水、浓缩海水)中的耐点蚀和耐应力腐 蚀性能,选取了316L不锈钢在淡化海水中的腐蚀行 为进行报道,为其在海水淡化环境中的应用提供依 据。

## 1 实验方法

实验材料为市售 316L 不锈钢,其化学成分为 (质量分数): Cr 17.14%, C 0.014%, Mn 0.80%, P 0.013%, S 0.0073%, Ni 12.58%, Si 0.60%, Fe 为余 量。电化学试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm,非工 作面一侧焊上铜导线,并用环氧树脂将试样封存在 聚四氟乙烯管中,工作面依次用 300\*—1000\*的砂纸 进行打磨,并用蒸馏水和丙酮依次清洗、吹干,放进 干燥器中保存。介质溶液为某电厂提供的淡化海水 Cl<sup>-</sup>的质量浓度为 350 g/m<sup>3</sup>, pH 值为 7.8~8.2, 电导率 为 0.85 mS/cm。电化学测试均在电化学工作站 2273 上进行,利用三电极体系测量,以加工好的 316L 不 锈钢为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电 极,石墨为辅助电极。应力腐蚀仪器是西安力创仪 器计量公司生产的 LETRY 慢拉伸试验机。

交流阻抗频率测试范围为0.1~10 MHz,交流激励信号的幅值为10 mV。分别设定试验溶液温度为35,50和70℃。

循环伏安实验是先从开路电位扫描至700 mV, 再回扫至开路电位,扫描速度设定为2 mV/s。实验 前试样浸泡时间为10min,试验介质温度分别设定为35,50,70℃。

通过慢应变速率拉伸试验(SSRT)测定316L不 锈钢在35,50,70℃淡化海水中的应力-应变曲线, 并测定在50℃甘油中的应变-应力曲线作为对照, 拉伸速度设定为3×10<sup>-5</sup>/s。拉伸棒断裂后,用扫描 电镜(SEM)对其断口形貌进行观察,并判断断裂特 征。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 电化学阻抗

不锈钢的耐腐蚀性能可以采用电化学阻抗方法 表征。Nyquist阻抗谱中极化电阻越小,腐蚀速率就 越高。316L不锈钢在不同温度淡化海水中的阻抗如 图1所示,因为阻抗图谱中只有单一的容抗弧,所以 选择如图2所示的等效电路进行拟合,其中CPE代 表界面电容,*R*,表示极化电阻,*R*,表示溶液电阻,用 阻抗拟合软件处理的数据见表1。



- 图1 316L不锈钢在不同温度淡化海水中的Nyquist图
- Fig.1 Nyquist diagram of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature



图2 316L不锈钢在淡化海水中的等效电路



表1	316I 不锈钢在不同温度淡化海水中 $R$ 和 $R$ 的拟合值
1 1 1	

Table 1 Fitting result of  $R_p$  and  $R_s$  of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

t/℃	35	50	70
$R_{\rm s}/(\Omega\cdot{ m cm}^2)$	36.68	35.41	32.91
$R_{\rm P}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$	129.980	116.740	69.488

伴随着温度的升高, *R*<sub>\*</sub>逐渐减小, 但变化不大。 *R*<sub>p</sub>随着温度升高, 也逐渐变小, 在 35 ℃时最大, 70 ℃ 时最小。温度变化是影响*R*<sub>p</sub>变化的重要原因<sup>[4]</sup>, 温度 的升高加快了活性阴离子在溶液中的移动, 活性阴 离子(如 Cl<sup>-</sup>)对不锈钢表面的侵蚀增强, 因此*R*<sub>p</sub>值在 70 ℃时最小, 在 35 ℃时最大。

#### 2.2 循环伏安曲线

316L不锈钢在不同温度淡化海水中的循环伏安曲线如图3所示,可以看出,温度升高后,点蚀击破电位(*E*<sub>b</sub>)降低。表2标明了具体的电化学参数。



图3 316L不锈钢在不同温度下淡化海水中的循环伏安曲线

Table 2
 Electrochemical parameter of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

t/℃	35	50	70	
$E_{ m b}/{ m mV}$	388	366	247	
$E_{\rm b}$ – $E_{\rm P}/{ m mV}$	243	245	190	

在循环伏安曲线图中,电流随着电位的升高而 增大,当电流密度达到100 μ A/cm<sup>2</sup>时,所对应的电 位表示为*E*<sub>b</sub>。*E*<sub>b</sub>值越大表示不锈钢表面钝化膜耐点 蚀能力越好。从图3中可以看出,温度逐渐升高后, E<sub>b</sub>呈现逐渐减小的趋势。50 ℃时的E<sub>b</sub>比35 ℃时小 22 mV,但温度升高到70 ℃时的E<sub>b</sub>相对于35 ℃时减 小了141 mV。这表明在35 ℃和50 ℃时钝化膜破坏 程度相似,而70 ℃钝化膜破坏程度较大,70 ℃时不 锈钢表面钝化膜耐点蚀能力最小。

"滞后环"可以反映已形成的点蚀的发展变化趋势,"滞后环"用 $E_b$ - $E_b$ 的数值作为指标,数值越小表明点蚀的发展趋势也就越小,即钝化膜遭到破坏后对自身的修复能力增强<sup>[5]</sup>。从表2中可以看出,在35℃和50℃时, $E_b$ - $E_b$ 的值相近,比70℃时的值大,它们的点蚀修复能力相差不大;70℃时 $E_b$ - $E_b$ 的值 较小,此时点蚀修复能力较好,表明在70℃淡化海水中,钝化膜的自我修复能力较强。表2数据表明,在35℃时 $E_b$ 的数值和 $E_b$ - $E_b$ 的数值均比70℃大,说明在该温度相较70℃时不易产生点蚀,若点蚀一旦产生,钝化膜对自身的修复能力较弱。在70℃高温时, $E_b$ 的数值和 $E_b$ - $E_b$ 的数值均较小,此时点蚀易形成,若点蚀形成后,外界影响点蚀发展的因素消失,则钝化膜对自身可以较好地进行修复,抗点蚀能力增强。

### 2.3 应力腐蚀测试

316L不锈钢在不同温度介质溶液中的应力-应 变曲线如图4所示。其中曲线a作为空白对照,为在 50℃甘油中的应力-应变曲线,它的抗拉强度为568 MPa,伸长率为71%。从图4可以看出,316L不锈钢 的抗拉强度和断裂应变在甘油中均最大。温度升高 后,抗拉强度和断裂应变的数值在淡化海水中均减 小,不同温度下的断裂应变数值相差较大。



图4 316L不锈钢在不同温度介质中的应变-应力曲线 Fig.4 Strain-stress curve of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

伸长率和抗拉强度随温度变化的趋势如图5所

Fig.3 Cyclic voltammetric curves of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

表2 316L不锈钢在不同温度介质溶液中的点蚀电化学参数

示,可以看出,温度升高后,伸长率和抗拉强度均减 小,表明温度升高后应力腐蚀敏感性增大<sup>60</sup>。



#### 图5 316L不锈钢在淡化海水中力学性能和温度的关系

Fig.5 Relationship of temperature and mechanical property of 316L stainless steel in desalinate seawater

其腐蚀电化学反应如下:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (1)

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$
<sup>(2)</sup>

钝性金属浸泡在介质溶液中,会形成一层钝化 膜,在外界应力的作用下,金属的位错发生位移,产 生的滑移台阶使金属表面钝化膜破裂,露出无保护 膜的新鲜金属。新鲜的金属相对于有钝化膜的金属 属于阳极相,有钝化膜金属作为阴极相,阴阳极形成 电偶腐蚀电池,导致钝化膜破裂的阳极区加速腐蚀, 使该区机械强度减弱,应力进一步集中和加强。在 应力的不断作用下,蚀坑底部应力再次集中,位错继 续滑移,形成新的滑移台阶,金属再次溶解。这一过 程反复进行,蚀坑发展为纵深裂纹,直至金属材料断 裂<sup>[7]</sup>。此外,CI<sup>-</sup>的存在也加速了腐蚀的发展,在较高 温度下,CI<sup>-</sup>的吸附能力增强,使不锈钢的耐点蚀性能 下降<sup>[8]</sup>。

#### 2.4 断面分析

使用扫描电镜(SEM)测定了316L不锈钢的断口 形貌,放大倍数分别为40倍和3000倍。

不同温度时316L不锈钢的电镜扫描图像如图6 所示。图6a,c,e中均可观察到较为明显的颈缩现 象,图6b,d,f中均分布着微小的韧窝组织,呈现蜂窝 状。温度升高后,在50℃和70℃时韧窝口逐渐变 大,韧窝深度也逐渐增加,表明随着温度的升高,材 料的应力腐蚀敏感性逐渐增强。在35℃和50℃的 淡化海水中,断口形貌呈现韧窝断裂,70℃时的断 口形貌为韧窝断裂+少量准解理断裂。



e 70 ℃ (×40)

f 70 ℃ (×3000)

图 6 不同温度淡化海水中时 316L 不锈钢的断口形貌 Fig.6 Fracture morphology of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

## 3 结论

1) 淡化海水对316L不锈钢具有一定的腐蚀性, 随温度升高,点蚀电位逐渐降低,耐点蚀性能下降, 腐蚀速率加快。

2)随着温度的升高,316L不锈钢在淡化海水中 的应力腐蚀敏感性增强。

#### 参考文献:

- BERNARD W, FRANCES W. Energy Recovery Technology Interface between Production of Energy and Water[J]. Desalination, 2003(157):29-30.
- [2] OPHIR A, LOKIEC F. Advanced LT-MED Process for Most Economical Sea Water Desalination[J]. Desalination, 2005 (182):187-98.
- [3] 吴恒. 316L不锈钢在工业应用海水中的电化学和应力腐 蚀研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2012.
   WU Heng.The Study of Electrochemical Behavior and Stress

Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in Seawater under Industrial Applications[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.

- [4] 侯健,王伟伟,邓春龙.海水环境因素与材料腐蚀相关性研究[J]. 装备环境工程,2010,7(6):175—178.
  HOU Jian, WANG Wei-wei, DENG Chun-long. Study on Relation between Environmental Factors and Corrosion in Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010,7(6):175—178.
- [5] 汪俊英,孔小东.两种铝合金在3%NaCl溶液中的腐蚀特性[J].腐蚀科学与防护技术,2011,23(1):45—48.
  WANG Jun-ying, KONG Xiao-dong. Electrochemical Corrosion Behavior of Two Al-based Alloys in 3%NaCl Solution
  [J]. Corrosion Science & Protection Technology, 2011, 23 (1):45—48.
- [6] 王国凡,牛玉超,刘喜俊,等. 2Cr13Mn9Ni4钢管硫腐蚀应

力腐蚀裂纹分析[J]. 表面技术,2004,33(4):77-78.

WANG Guo-fan, NIU Yu-chao, LIU Xi-jun, et al. Analysis of Stress-corrosion Crack on 2Cr13Mn9Ni4 Steel Tube Induced by Sulphur Corrosion[J]. Surface Technology, 2004,33(4):77-78.

[7] 乔立杰. 应力腐蚀机理[M]. 北京:科学技术出版社,1993: 20-21.

QIAO Li-jie. Mechanism of Stress Corrosion[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1993:20-21.

[8] 邵喝洋,王斌,周冬梅.316L不锈钢在含氯离子乙二醇中的腐蚀行为[J].表面技术,2011,40(4):45—47.
SHAO Yang-yang, WANG Bin, ZHOU Dong-mei. Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in High Chloride Ion Ethylene Glycol[J]. Surface Technology, 2011,40(4):45—47.

\*\*\*\*\*\*

(上接第8页)

Steel in Accelerated Natural Environment Condition[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 1-4.

- [12] 胡章枝,周学杰,吴军,等. Q235碳钢在石化大气环境中 初期腐蚀行为[J]. 装备环境工程,2011,8(3):30—33.
  HU Zhang-zhi, ZHOU Xue-jie, WU Jun, et al. Initial Corrosion Behavior of Carbon Steel Q235 in Petrochemical Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering,2011,8(3):30—33.
- [13] 郑利云,曹发和,刘文娟,等. Q235碳钢在模拟自然环境 下失效行为的电化学研究[J]. 装备环境工程,2011,8 (4):8—15.

ZHENG Li-yun, CAO Fa-he, LIU Wen-juan, et al. Corrosion Behavior of Q235 in Simulated Natural Environment by Electrochemical Technology[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4):8-15.

- [14] 肖葵,董超芳,李晓刚,等. 碳钢和耐候钢加速腐蚀实验研究[J]. 装备环境工程,2007,4(3):5—8.
  XIAO Kui, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, et al. Study on Accelerated Corrosion Tests for Carbon Steels and Weathering Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4 (3):5—8.
- [15] 王刚,金平,谭晓明,等.海洋环境下7B04铝合金腐蚀损 伤演化规律研究[J].中国腐蚀与防护学报,2012,32(4): 338—342.

WANG Gang, JIN Ping, TAN Xiao-ming, et al. Research on Corrosion Damage Evolvement Rule of 7B04 Aluminum Alloy under Ocean Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32 (4) : 338— 342.