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 \sim 和 50 \sim 、316L 不锈钢在淡化海水中的断裂为韧性断裂,在 70 \sim 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 Heng¹, HOU Xiao-wei², LI Chao¹, ZHANG Bo¹

(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 $^{\circ}$ C and 50 $^{\circ}$ C, the fracture of 316 stainless steel was ductile fracture, and the fracture surfaces exhibited ductile fracture and quasi-cleavage at 70 $^{\circ}$ 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^[3]。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⁻的质量浓度为 350 g/m³, 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 $0.1 \sim 10$ 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 °C。

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 10 min,试验介质温度分别设定为 $35.50.70 \, \text{℃}$ 。

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3×10⁻⁵/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_p表示极化电阻, R_s表示溶液电阻,用 阻抗拟合软件处理的数据见表1。

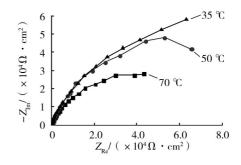


图 1 316L不锈钢在不同温度淡化海水中的 Nyquist 图

 ${\ensuremath{\mbox{Fig.1}}} \ensuremath{\mbox{ Nyquist diagram of 316L stainless steel in desalinate sea-}$ water at different temperature

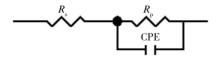


图 2 316L 不锈钢在淡化海水中的等效电路

Fig.2 Equivalent circuit of 316L stainless steel in desalinate seawater

表 1 316L不锈钢在不同温度淡化海水中R₃和R₃的拟合值

Table 1 Fitting result of R_P and R_S of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

t/°C	35	50	70
$R_s/(\Omega \cdot \mathrm{cm}^2)$	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。逐渐减小, 但变化不大。 R。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, 变化的重要原因[4], 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-)对不锈钢表面的侵蚀增强,因此R。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_b)降低。表2标明了具体的电化学参数。

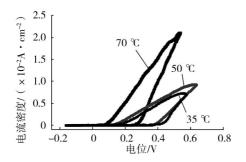


图 3 316L 不锈钢在不同温度下淡化海水中的循环伏安曲线 Fig.3 Cyclic voltammetric curves of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

表 2 316L 不锈钢在不同温度介质溶液中的点蚀电化学参 数

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

t/°C	35	50	70
$E_{ ext{b}}/ ext{mV}$	388	366	247
$E_{\scriptscriptstyle \mathrm{b}}$ – $E_{\scriptscriptstyle \mathrm{P}}$ /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/cm² 时, 所对应的电 位表示为 E, 。 E, 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。呈现逐渐减小的趋势。50 ℃时的E。比35 ℃时小 22 mV, 但温度升高到70 ℃时的 E, 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_{p} 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[5]。从表2中可以看出,在 35 \mathbb{C} 和50 \mathbb{C} 时, E_{b} - E_{p} 的值相近, 比70 \mathbb{C} 时的值大, 它们的点蚀修复能力相差不大;70 ℃时 E,-E,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_s 的数值和 E_s - E_s 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_{\circ} 的数值和 E_{\circ} — E_{\circ} 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。

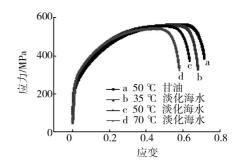


图4 316L不锈钢在不同温度介质中的应变-应力曲线 Fig.4 Strain-stress curve of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

伸长率和抗拉强度随温度变化的趋势如图5所

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^[6]。

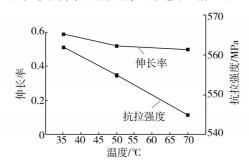


图 5 316L 不锈钢在淡化海水中力学性能和温度的关系

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)

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \tag{2}$$

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,直至金属材料断裂响。此外,Cl-的存在也加速了腐蚀的发展,在较高温度下,Cl-的吸附能力增强,使不锈钢的耐点蚀性能下降图。

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。

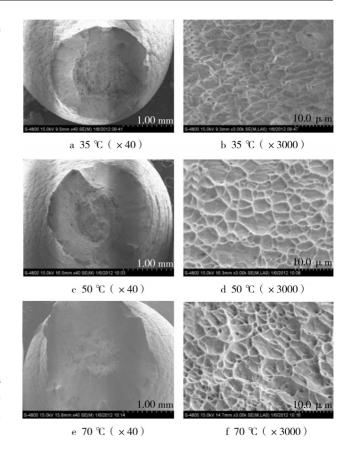


图 6 不同温度淡化海水中时 316L 不锈钢的断口形貌 Fig.6 Fracture morphology of 316L stainless steel in desalinate seawater at different temperature

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] 邵暘洋,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.