

文章编号: 1673-5196(2015)01-0001-06

不同种不锈钢电化学腐蚀性能的对比

周琦, 张方卓, 盛捷, 郑斌, 李延荣

(兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用 CHI660D 电化学工作站研究 304、316L、2205、2507 不锈钢在模拟塔里木油田复杂腐蚀介质中的电化学腐蚀性能, 并通过扫描电子显微镜(SEM)对其表面的腐蚀产物膜进行对比分析. 结果表明: 2 种复杂腐蚀介质条件下, 随温度升高, 4 种不锈钢的耐蚀性和抗点蚀能力都会降低. CO₂ 的通入对不锈钢的腐蚀过程影响较为复杂. 20 °C 时, 4 种不锈钢的耐蚀性和抗点蚀能力随 CO₂ 的加入均降低; 而 50、80 °C 时, 4 种不锈钢的耐蚀性和抗点蚀能力则会增强. 相同腐蚀条件下, 4 种不锈钢的耐蚀能力由强到弱的顺序为: 2507、2205、316L、304.

关键词: 复杂腐蚀介质; 电化学腐蚀; 不锈钢; 耐蚀能力

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A

Mutual comparison of electrochemical corrosion property among various stainless steels

ZHOU Qi, ZHANG Fang-zhuo, SHENG Jie, ZHENG Bin, LI Yan-rong

(College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: The electrochemical corrosion property of four stainless steels 304, 316L, 2205, and 2507 in complex corrosion medium, which simulates the one in Tarim Oilfield, was investigated on the electrochemical workstation CHI660D and the corrosion produced membranes on the surface of the steels were compared and analyzed by using the scanning electron microscopy(SEM). The result showed that increasing temperature, the four kinds of stainless steel corrosion resistance and pitting corrosion resistance would reduce in two complex corrosion media. The influence of CO₂ adding on the corrosion process of stainless steel was complex. At 20 °C, the four kinds of stainless steel corrosion resistance and pitting corrosion resistance would reduce with CO₂ adding. However, at 50 °C and 80 °C, the four kinds of stainless steel corrosion resistance and pitting corrosion resistance would raise with CO₂ adding. The sequence of the four kinds of stainless steels with corrosion resistance from strong to weak would be 2507, 2205, 316L and 304 in the same corrosion condition.

Key words: complex corrosion medium; electrochemical corrosion; stainless steel; anticorrosion capability

近年来, 国内石化行业的快速发展, 对原油的需求量越来越大, 原油的品质参差不齐, 其中高硫原油所占的比重也越来越大, 介质对材料的腐蚀日益严重. 同时随着我国长庆、普光 and 塔里木等三高(高 Cl⁻、高 CO₂ 和高 H₂S)油气田的开发, 油、气田普遍呈现为采出水中 Cl⁻、H₂S 和 CO₂ 等腐蚀性组分含量上升、温度和 pH 值波动大的复杂趋势^[1-5], 这种

复杂介质环境使压力容器设备所面临的腐蚀问题日益突出.

目前国内关于压力容器用材料研究局限于材料在相对单一介质中的较多, 而对于材料在复杂介质中(高 Cl⁻、高 CO₂ 和高 H₂S)的耐蚀性研究鲜有报道, 相关文献也很少. 本实验以模拟塔里木油田实际工况为腐蚀环境, 采用电化学恒电位极化法、扫描电子显微镜(SEM)对比研究了 304、316L、2205、2507 不锈钢的电化学腐蚀行为和耐蚀性能, 为压力容器的选材设计提供参考数据.

收稿日期: 2013-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(51001057)

作者简介: 周琦(1963-), 女, 湖南长沙人, 教授.

1 实验方法

将实验所需的 4 种钢材用线切割机加工成 10 mm×10 mm×3 mm 试样,实验所需的工作面积为 10 mm×10 mm. 依次用蒸馏水和酒精清洗试样表面,以去除试样表面的污渍. 用锡箔导电胶带将绝缘铜导线的一头连接在试样工作面的相对面上,再用 PP-R 塑料管和义齿基托树脂对试样进行镶嵌,使其 10 mm×10 mm 的工作面和绝缘导线的另一端暴露在外. 待义齿基托树脂凝固后,用砂纸按照由粗到细依次从 50# ~2 000# 对试样工作表面进行打磨. 打磨完成后依次使用蒸馏水和酒精对试样进行清洗并吹干备用. 用蒸馏水和分析纯化学试剂配制出模拟塔里木油田腐蚀溶液,腐蚀介质成分及质量浓度为 (mg/L): Cl⁻ (1×10⁵), HCO₃⁻ (1.1×10³), SO₄²⁻ (1×10⁴), Mg²⁺ (1.5×10⁴), Ca²⁺ (3.5), H₂S、CO₂ 常压饱和,腐蚀介质 pH 选定为 4.

电化学实验选用上海辰华 CHI660D 电化学工作站,采用三电极系统,试样为工作电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为铂电极. 对于恒电位

极化实验,设置 -1.5 V 为初始电位,以 0.01 V/s 的扫描速率扫描到 0.3 V. 实验前预先向模拟实际工况腐蚀溶液中通入高纯氮气除氧 3 h. 测试温度设为 20、50、80 °C,每个温度设定 2 组复杂腐蚀溶液:含 CO₂ 组、不含 CO₂ 组. 其中,通入 0.1 MPa 高纯 CO₂ 直至试验结束使溶液中 CO₂ 始终处于饱和状态. 极化曲线是一种研究金属材料耐蚀性能和抗点蚀性能的有效方法^[6]. 运用电化学工作站,可得到相关极化曲线. 根据极化曲线应用电化学仪器分析软件可得到材料的自腐蚀电流密度 I_{corr} 及极化曲线,阳极半支电流密度为 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 处取对应的电位,即为该金属的点蚀电位 E_{b100} 参数.

2 实验结果

2.1 4 种不锈钢在不含 CO₂ 复杂腐蚀介质中的电化学腐蚀性能

图 1 为 4 种不锈钢在模拟塔里木油田实际工况不含 CO₂ 的腐蚀介质溶液中 3 种温度条件下的 Tafel 极化曲线. 可见 4 种不锈钢的自腐蚀电位相差不大,都在 -0.8~-0.9 V.

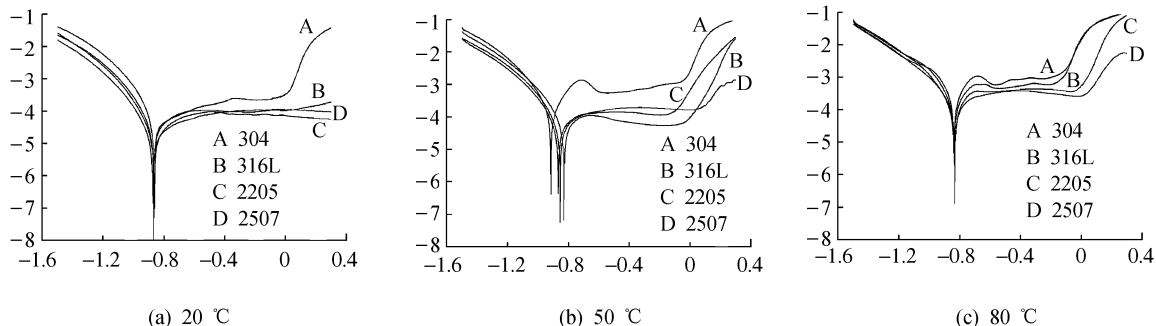


图 1 4 种不锈钢在不含 CO₂ 下 3 种温度条件下的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of four kinds of stainless steel at three temperatures without containing CO₂

表 1 为 4 种不锈钢在 3 种温度条件下由极化曲线得到的自腐蚀电流密度 I_{corr} 及金属的点蚀电位 E_{b100} 等参数.

图 2 为 304 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的 SEM 形貌. 由图可见,20 °C 时,基体表面出现腐蚀现象;50 °C 时,腐蚀加剧;80 °C 时,腐蚀现象明显,基体表面出现严重腐蚀. 图 3 为 316L 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的 SEM 形貌. 可以看出,20 °C 时,基体表面基本无明显腐蚀现象;50 °C 时,出现一定程度的腐蚀;80 °C 时,腐蚀加剧,点蚀坑明显. 图 4 为 2205 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的 SEM 形貌. 可以看出,20 °C 时,基体表面基本无腐蚀;50 °C 时,表面出现腐蚀;80 °C 时,表面粗糙,腐蚀程度加深. 图 5 为 2507 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的

表 1 4 种不锈钢在不含 CO₂ 下 3 种温度条件下的极化曲线分析结果

Tab. 1 Analysis results of polarization curves of four kinds of stainless steel at three temperatures without containing CO₂

温度 /°C	钢号	b_a /mV	b_c /mV	$I_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{b100} /V
20	304	8.799	2.706	46.38	815	-0.637
	316L	8.397	3.997	29.35	1 195	-0.635
	2205	8.664	4.153	18.19	1 865	-0.492
	2507	8.469	3.589	15.65	2 304	-0.347
50	304	7.491	7.001	297.7	214	-0.858
	316L	7.617	3.064	148.2	628	-0.824
	2205	7.572	3.458	127.3	737	-0.823
	2507	7.892	3.424	89.99	741	-0.798
80	304	6.668	5.927	328.2	140	-0.929
	316L	7.479	5.092	172.1	214	-0.857
	2205	6.637	4.558	154.9	311	-0.840
	2507	7.498	3.850	128.2	357	-0.827

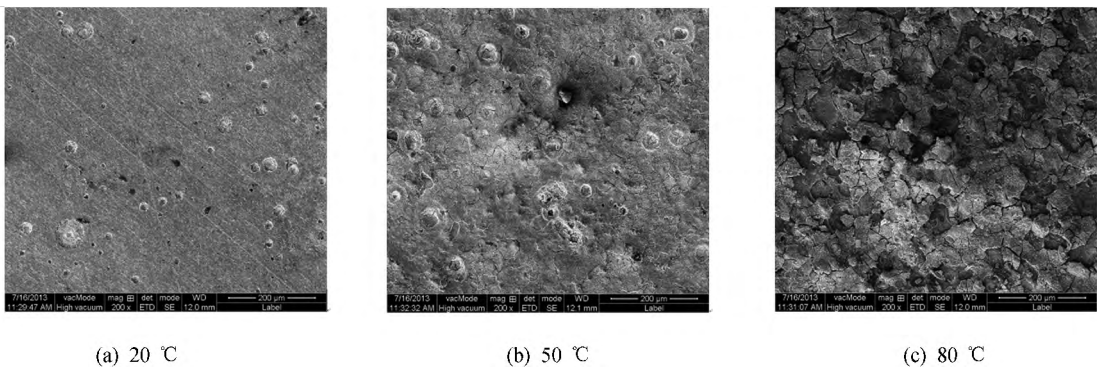


图 2 304 不锈钢在 3 种温度条件下不含有 CO₂ 腐蚀后的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of 304 stainless steel after corrosion at three temperatures without containing CO₂

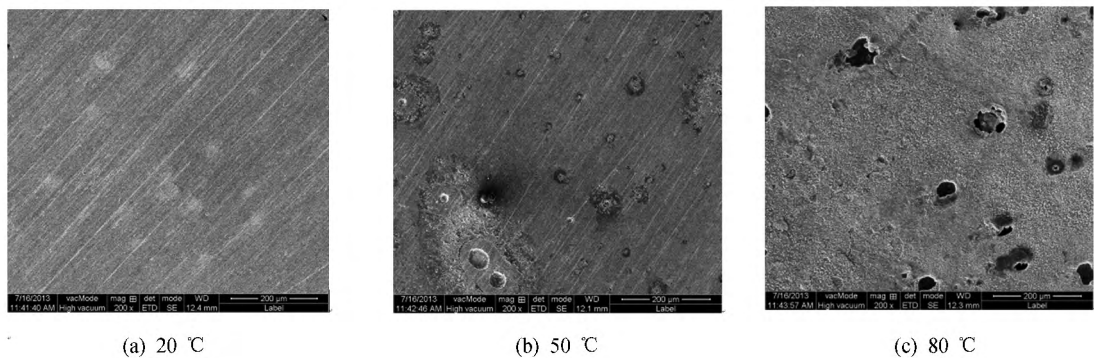


图 3 316L 不锈钢在 3 种温度条件下不含有 CO₂ 腐蚀后的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of 316L stainless steel at three temperatures without containing CO₂

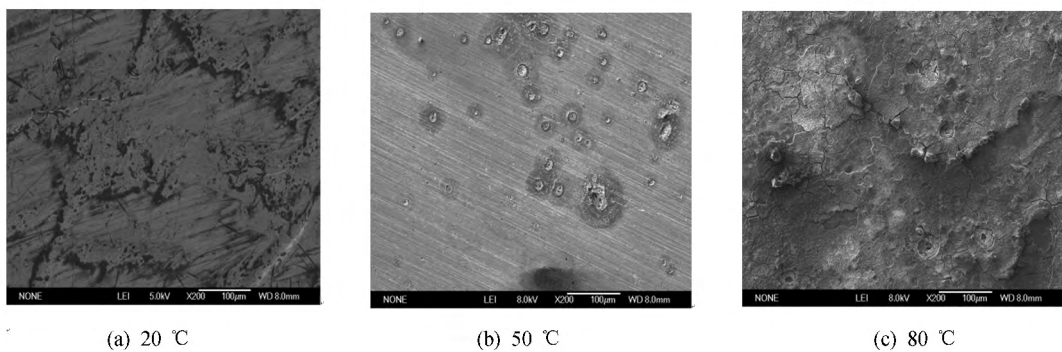


图 4 2205 不锈钢在 3 种温度条件下不含有 CO₂ 腐蚀后的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of 2205 stainless steel corroded at three temperatures without containing CO₂

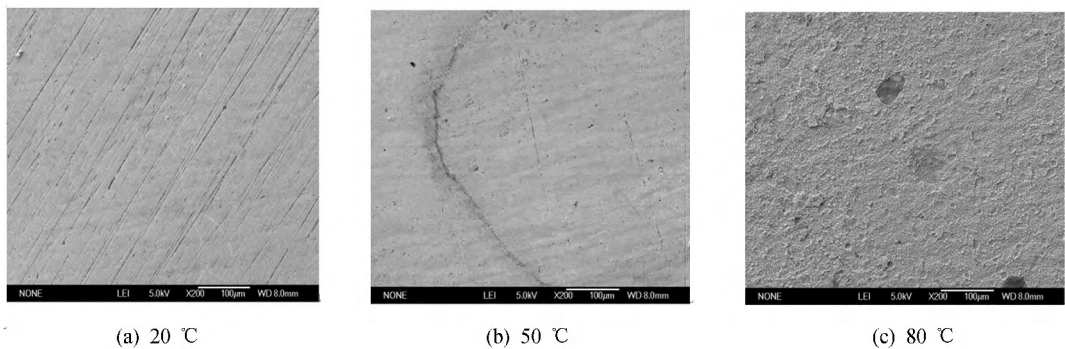


图 5 2507 不锈钢在 3 种温度条件下不含有 CO₂ 腐蚀后的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of 2507 stainless steel corroded at three temperatures without containing CO₂

SEM 形貌. 可看出, 20 °C 时, 基本无腐蚀; 50 °C 时, 无明显腐蚀现象; 80 °C 时, 基体表面出现一定程度的腐蚀.

2.2 4 种不锈钢在含 CO₂ 复杂腐蚀介质中的电化学腐蚀性能

图 6 为 4 种不锈钢在模拟塔里木油田实际工况

含有 CO₂ 的腐蚀介质溶液中 3 种温度条件下的 Tafel 极化曲线. 可以看出, 4 种不锈钢的自腐蚀电位相差并不大.

表 2 为 4 种不锈钢在含 CO₂ 下 3 种温度条件下由极化曲线得到的自腐蚀电流密度 I_{corr} 及金属的点蚀电位 E_{b100} 等参数.

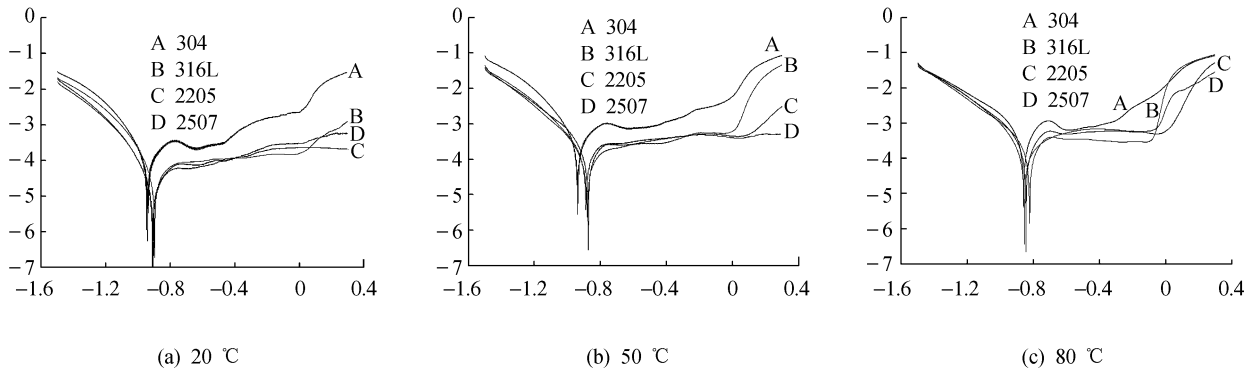


图 6 4 种不锈钢在含有 CO₂ 下 3 种温度条件下的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of four kinds of stainless steels at three temperatures containing CO₂

表 2 4 种不锈钢在含 CO₂ 下 3 种温度条件下的极化曲线分析结果

Tab. 2 Analysis results of polarization curves of four kinds of stainless steels at three temperatures containing CO₂

温度 / °C	钢号	b_a /mV	b_c /mV	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$	E_{b100} /V
20	304	8.021	4.657	120.0	286	-0.830
	316L	8.398	3.685	36.45	987	-0.577
	2205	8.595	5.140	19.16	1652	-0.523
	2507	8.841	4.031	18.10	1866	-0.504
50	304	7.084	4.530	140.2	126	-0.849
	316L	6.345	3.177	64.81	308	-0.752
	2205	6.976	3.591	53.48	323	-0.735
	2507	7.064	3.613	51.83	453	-0.711
80	304	6.366	5.039	245.9	116	-0.892
	316L	5.865	4.029	161.8	255	-0.816
	2205	6.416	5.125	125.1	243	-0.800
	2507	7.120	4.291	107.4	297	-0.794

图 7 为 304 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的 SEM 形貌. 20 °C 时, 基体表面腐蚀现象明显; 50 °C 时, 表面形成了致密的腐蚀保护膜及少量点蚀坑; 80 °C 时, 腐蚀继续进行, 基体表面点蚀大量增多, 局部出现腐蚀膜破裂. 图 8 为 316L 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的 SEM 形貌. 20 °C 时, 基体表面出现少量点蚀; 50 °C 时, 表面形成了腐蚀保护膜, 点蚀发展不明显; 80 °C 时, 表面点蚀坑大量增多, 腐蚀现象明显. 图 9 为 2205 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的 SEM 形貌. 20 °C 时, 基体表面无腐蚀现象; 50 °C 时, 出现腐蚀, 表面变粗糙; 80 °C 时, 局部腐蚀明显. 图 10 为 2507 不锈钢在 3 种温度条件下腐蚀后的 SEM 形貌. 20 °C 时, 基体表面无腐蚀现象; 50 °C 时, 腐蚀现象亦不明显; 80 °C 时, 基体表面形成微薄腐蚀保护膜.

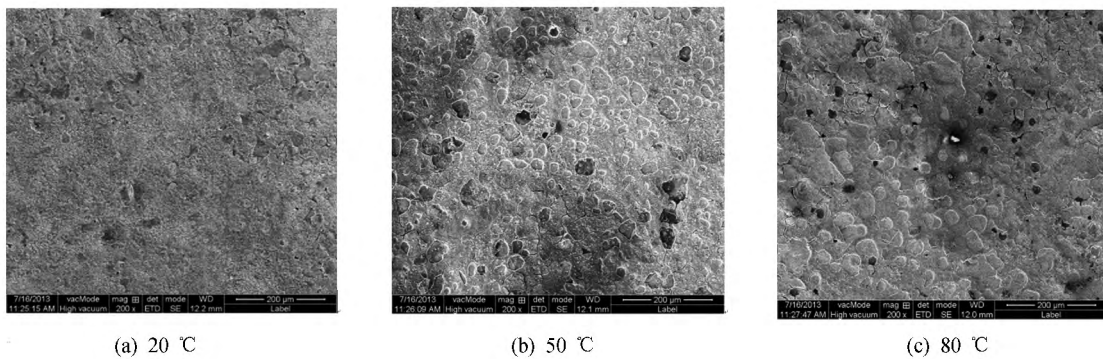
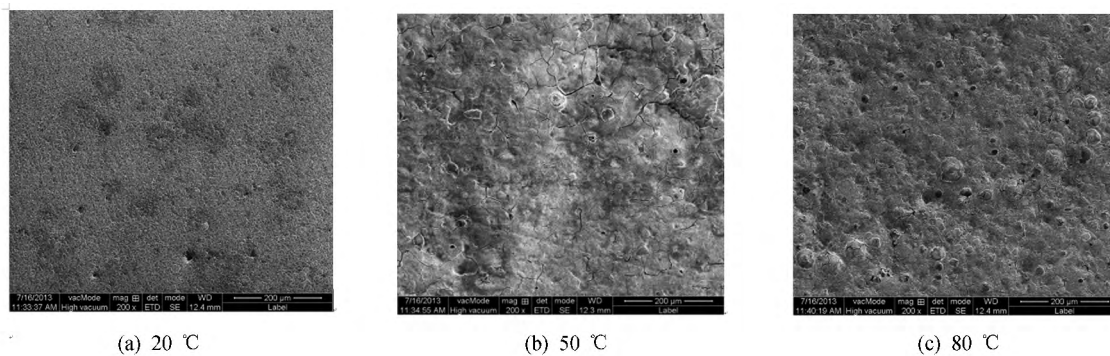
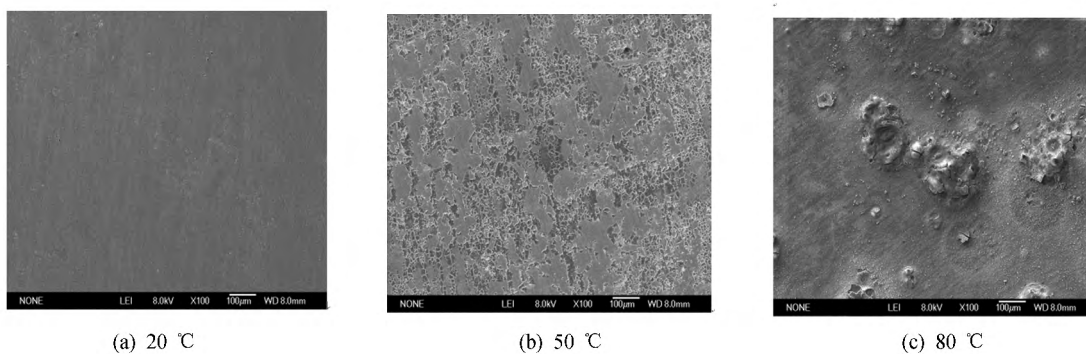
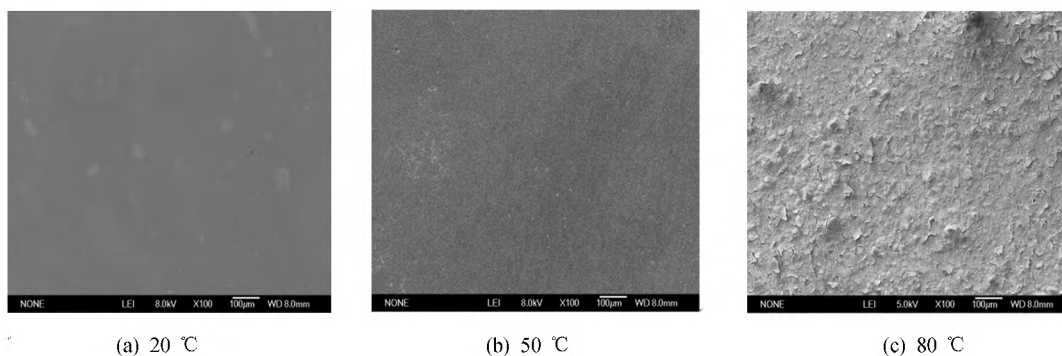


图 7 304 不锈钢在 3 种温度条件下含 CO₂ 的腐蚀后的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM images of 304 stainless steel corroded at three temperatures containing CO₂

图 8 316L 不锈钢在 3 种温度条件下含 CO_2 的腐蚀后的 SEM 形貌Fig. 8 SEM images of 316L stainless steel corroded at three temperatures containing CO_2 图 9 2205 不锈钢在 3 种温度条件下含 CO_2 腐蚀后的 SEM 形貌Fig. 9 SEM images of 2205 stainless steel corroded at three temperatures containing CO_2 图 10 2507 不锈钢在三种温度条件下含 CO_2 的腐蚀后的 SEM 形貌Fig. 10 SEM images of 2507 stainless steel corroded at three temperatures containing CO_2

3 结果分析

3.1 温度对不锈钢耐蚀性能的影响

由表 1、2 可知,在复杂腐蚀介质中无论是否通入 CO_2 ,随着温度的升高,4 种不锈钢的自腐蚀电流密度 I_{corr} 及其点蚀电位 $E_{\text{b}100}$ 有着相同的变化趋势,即自腐蚀电流密度 I_{corr} 随着温度的升高逐渐增大,而其点蚀电位 $E_{\text{b}100}$ 随着温度的升高逐渐减小.在该介质中不论是否通入 CO_2 ,随着温度的升高,4 种不锈钢的腐蚀形貌变化都是开始呈现出一个完整的不锈钢表面,逐渐出现全面腐蚀及局部腐蚀,同时不同

程度生长腐蚀保护膜,随着腐蚀加剧,保护膜破裂脱落后进入不锈钢基体内更深层次的腐蚀.从图 2~5、7~10 比较可以看出,随着温度升高,不锈钢腐蚀加剧.这些变化表明,在该复杂腐蚀介质中,温度升高,会加快腐蚀过程的进行.温度升高,加快了 Cl^- 等腐蚀性离子的运动,即加快了离子对基体的侵蚀,腐蚀才更为剧烈.

3.2 CO_2 对不锈钢耐蚀性能的影响

分别对比表 1、2 中同种不锈钢在相同温度条件下的自腐蚀电流密度 I_{corr} 及不锈钢的点蚀电位 $E_{\text{b}100}$.可以看出, CO_2 的通入,对不锈钢腐蚀的影响

较为复杂^[7-9]。20℃时, 通入 CO₂ 相对于不通 CO₂ 的试样, 4 种钢的自腐蚀电流密度 I_{corr} 均有所增大, 而 4 种钢的点蚀电位都有所减小, 即 CO₂ 的通入促进了腐蚀。50、80℃时, 通入 CO₂ 相对于不通 CO₂, 4 种钢的自腐蚀电流密度 I_{corr} 反而有所减小, 而 4 种钢的点蚀电位却有所增大, 则 CO₂ 的通入抑制了腐蚀过程的进行。观察图 2~5、7~10, 在 20℃时, 不通入 CO₂, 基体表面腐蚀不明显; 而通入 CO₂ 后, 腐蚀现象增强。说明在 20℃下, CO₂ 的通入增强了腐蚀溶液的腐蚀性。由于 CO₂ 易溶于水, 一部分 CO₂ 以结合较弱的水合分子的形式存在于腐蚀溶液中, 一部分 CO₂ 形成碳酸, 电离出 H⁺, 而电离出的 H⁺ 会降低腐蚀溶液的 pH 值, 且 H⁺ 是一种强去极化剂, 从而增强了溶液的腐蚀性^[10]。50、80℃温度下, 不通入 CO₂, 不锈钢表面不易形成腐蚀产物膜, 腐蚀以全面腐蚀为主; 而通入 CO₂ 后, 腐蚀产物膜容易形成, 且排布致密, 腐蚀以局部腐蚀为主。即 50、80℃下, CO₂ 的通入降低了溶液的腐蚀性。这与 CO₂ 的腐蚀机理有关, 当腐蚀温度高于 40℃时, 铁基合金表面会形成一层 CO₂ 腐蚀产物膜, 这层产物膜具有良好的致密性, 对材料能起到保护作用^[11]。

3.3 4 种不锈钢耐蚀性能的比较

分别在表 1、2 中对比相同温度条件下 4 种不锈钢的自腐蚀电流密度 I_{corr} 及其点蚀电位 E_{b100} 可以得到, 不论复杂腐蚀环境中是否通入 CO₂, 随着温度的升高, 同种不锈钢的自腐蚀电流密度都在增大, 且在同一温度条件下自腐蚀电流密度满足 $I_{\text{corr}}(304) > I_{\text{corr}}(316\text{L}) > I_{\text{corr}}(2205) > I_{\text{corr}}(2507)$ 的顺序。3 种温度条件下, 304 的自腐蚀电流密度都要远大于 316L、2205、2507, 而 316L、2205、2507 之间自腐蚀电流差别不大。相对于自腐蚀电流密度, 3 种温度条件下, 4 种不锈钢点蚀电位之间差别更小。随着温度的升高, 同种不锈钢的点蚀电位均在减小, 且在同一温度条件下点蚀电位满足 $E_{\text{b100}}(304) < E_{\text{b100}}(316\text{L}) < E_{\text{b100}}(2205) < E_{\text{b100}}(2507)$ 的顺序。分别在图 2~5 和图 7~10 中对比相同温度条件下 4 种不锈钢腐蚀后的 SEM 形貌, 显然 304 不锈钢腐蚀现象更为明显, 全面腐蚀和局部腐蚀更易发生, 即其腐蚀程度更为严重。其余 3 种钢的腐蚀总是滞后于 304, 且腐蚀程度由轻到重总是以 316L、2205、2507 为顺序。这些现象说明, 相同复杂腐蚀介质中, 4 种

不锈钢的耐腐蚀能力由强到弱的顺序为: 2507、2205、316L、304, 且 304 不锈钢与其余 3 种不锈钢在该腐蚀环境中耐腐蚀性能有明显差距。

4 结论

1) 复杂腐蚀介质中, 无论是否通入 CO₂, 温度升高, 腐蚀现象更明显, 腐蚀更为剧烈, 促进了腐蚀过程的进行。

2) 复杂腐蚀介质中, CO₂ 的通入对不锈钢的腐蚀过程影响较为复杂。20℃时, CO₂ 的通入, 腐蚀现象明显, 促进腐蚀进行; 而 50、80℃时, CO₂ 的通入, 促进形成致密氧化膜, 抑制腐蚀过程。

3) 相同温度条件下, 4 种不锈钢在该腐蚀环境中腐蚀剧烈程度由弱到强的顺序为: 2507、2205、316L、304, 4 种不锈钢的耐腐蚀能力由强到弱依次为: 2507、2205、316L、304。其中, 304 不锈钢在该腐蚀环境中全面腐蚀和局部腐蚀均更易发生, 耐腐蚀性能较其余 3 种不锈钢有明显差距。

参考文献:

- [1] 巴玺立, 孙铁民, 何 军, 等. 国内外气田地面工程技术研究进展 [J]. 石油规划设计, 2006, 17(2): 6-10.
- [2] 周 琦, 张俊喜, 贾建刚, 等. X70 钢在高温高压二氧化碳酸性溶液中的腐蚀行为 [J]. 兰州理工大学学报, 2008, 34(2): 15-18.
- [3] 张蕴强. 卢布寨气田腐蚀分析及腐蚀防护 [J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(3): 173-175.
- [4] 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.
- [5] 左兴凯. 雅克拉凝析气田腐蚀状况与分析 [J]. 石油钻探技术, 2005, 33(4): 60-62.
- [6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [7] 姚 晓, 冯玉军. 国内外气田开发中管内 CO₂ 腐蚀研究进展 [J]. 油气储运, 1996, 15(2): 97-99.
- [8] DE WAARD C, LOTZU, WILLIAMS D E. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipeline [J]. Corrosion, 1991, 47(12): 976-985.
- [9] EZUBER H M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂ [J]. Materials & Design, 2009(9): 3420-3427.
- [10] 张学元, 邱 超, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [11] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80 油套钢 CO₂ 腐蚀产物膜特征 [J]. 金属学报, 2002, 38(4): 411-416.