

Cl⁻ 浓度对 316 L 不锈钢点蚀行为的影响

张金钟¹ 谢俊峰² 宋文文² 廖 芸¹ 郑 初¹ 刘遇春¹ 林 普¹

1. 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 四川 成都 610017

2. 中国石油塔里木油田公司, 新疆 库尔勒 841000

摘要:

运用电化学动电位扫描、电化学交流阻抗技术、金相显微以及电子扫描显微技术,对常温常压下,不同浓度的 Cl⁻对 316 L 不锈钢的 CO₂ 腐蚀作用进行了一系列实验。经过实验结果发现,316 L 不锈钢呈现出整体腐蚀速率不高而局部腐蚀严重的态势,当氯离子的浓度升高时,316 L 的腐蚀表现出整体腐蚀速率有很小的上升,而点蚀电位随着氯离子浓度的上升而降低,导致严重的点蚀。说明氯离子浓度的升高使点蚀电位严重下降,在该环境下 316 L 不锈钢的腐蚀主要为点蚀特征。

关键词:

不锈钢;CO₂ 腐蚀;氯离子;交流阻抗;动电位极化曲线

文献标识码:A

文章编号:1006-5539(2012)01-0071-03

0 前言

在油气生产过程中,随着气驱工艺的使用以及原油气中原有的 CO₂,出现了越来越多的 CO₂ 腐蚀问题。一般地,油气田的 CO₂ 腐蚀环境中的 Cl⁻浓度很高,普通材料在此腐蚀环境中腐蚀相当严重。对于不锈钢,Cl⁻的存在会导致更加严重的腐蚀,甚至点蚀穿孔,这类局部腐蚀危害力极强^[1-2]。

不少学者针对不锈钢的点蚀问题进行了大量研究工作。S Ahmad 等人研究了不同的不锈钢在海水中的点蚀行为,他们使用的不锈钢有 317 L、254、3127 等,经过研究发现,316 L 不锈钢的点蚀电位最低,说明该不锈钢发生点蚀的可能性最大^[3]。梁明

华等人用动电位和横电位测定方法研究了在饱和 CO₂ 溶液中 Cl⁻对 22Cr 不锈钢的点蚀作用,结果发现,该不锈钢的临界点蚀温度随着 Cl⁻浓度升高而降低,而温度在点蚀温度以上才会发生稳定的点蚀,在临界点蚀温度以下,点蚀点处于压稳状态^[4]。V Shankar Rao 等人用动电位极化方法研究了 216 L 和 316 L 不锈钢在稀硫酸中不同氯离子浓度下的点蚀电位,发现当氯离子的浓度升高时,点蚀电位下降^[5]。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料

实验中使用的 316 L 不锈钢的成分见表 1。

表1 316 L 不锈钢材料的成分

化学成分	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
百分比/(%)	0.025	1.17	0.029	0.031	0.014	16.80	13.20	2.38	66.351

收稿日期:
2011-09-10
基金项目:
中国石油集团工程设计有限责任公司科研项目资助(KY2010-32)
作者简介:
张金钟(1984-),男,四川平昌人,助理工程师,硕士,从事油气田腐蚀与防护工作。

1.2 试验方法

1.2.1 电化学实验

实验采用三电极系统,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为棒状石墨电极,工作电极为自制 316 L 工作电极。先将 316 L 金属材料制作成直径为 1 cm 的柱状,经用酒精和丙酮脱水脱脂以后,连接电极导线,用绝缘环氧树脂包封非工作面,使用前将工作面用不同粒度的水磨砂纸打磨至 800 目,然后放入干燥器备用。实验在 30 ℃ 恒温水浴中进行,气压为常压。

1.2.2 实验溶液配制

实验采用了不同浓度的 NaCl(AR)的 CO₂ 饱和溶液。用三级蒸馏水分别配制含有 1×10³、5×10³、1×10⁴、5×10⁴、1×10⁵、1.5×10⁵ mg/L Cl⁻ 溶液,以(1)~(6)作为标记,然后通入高纯氮气驱赶溶液中的氧气,通气时间每升大于 1 h。待氧气驱净之后,再通入 CO₂,通气的时间每升均大于 6 h。

1.2.3 交流阻抗测定

参照 ASTM 电化学测定标准 G 389(1999),对不同氯离子的饱和 CO₂ 溶液进行电化学交流阻抗测试,测定频率范围为 0.1~1×10⁴ Hz,研究氯离子浓度增加对 316 L 腐蚀的作用。为确定在高频区和低频区的不同腐蚀机理,处理数据时将阻抗图的低频区部分标出。

1.2.4 阳极极化曲线测定

参照国家标准 GB/T 17899-1999 不锈钢点蚀电位测量方法,扫描从开路电位开始,扫描速度为 0.3 mV/s,点蚀点确定点蚀电流密度在 100 μA/cm² 时的电位值。测定 316 L 在不同的 Cl⁻ 离子溶液中点蚀电位的变化,参照文献^[6]阳极极化曲线测试方法,对 316 L 电极的阳极极化进行了测定。

2 实验结果

2.1 交流阻抗图的结果与分析

从图 1 可看出,在该环境下,奈奎斯特的形状与文献^[7]相似。在相同温度下,氯离子的浓度升高时,腐蚀会变得更加严重,从高频图像可以发现,氯离子浓度低的溶液电阻小,当氯离子的浓度达到一定值之后,溶液电阻趋于零值^[8]。图 1 中可看出,氯离子浓度为 1×10³ mg/L 时测得的溶液电阻最大。溶液电阻的大小随着氯离子浓度的升高而降低,当氯离子的浓度到达 1×10⁵ mg/L 时,溶液电阻不再升高,而逐渐趋于零。

2.2 阳极极化曲线实验图谱

测量得到了不同浓度的氯离子溶液 316 L 不锈钢的点蚀电位 E'_{b100} ,测量数据见表 2。

从图 2 和表 2 可以发现,随着氯离子浓度的上

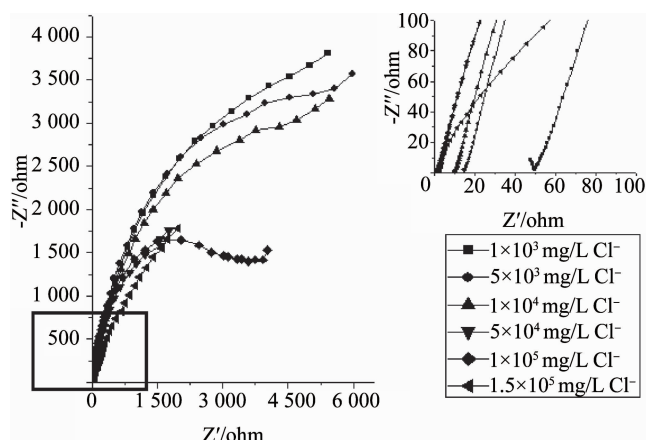


图 1 不同氯离子浓度中的电化学交流阻抗图

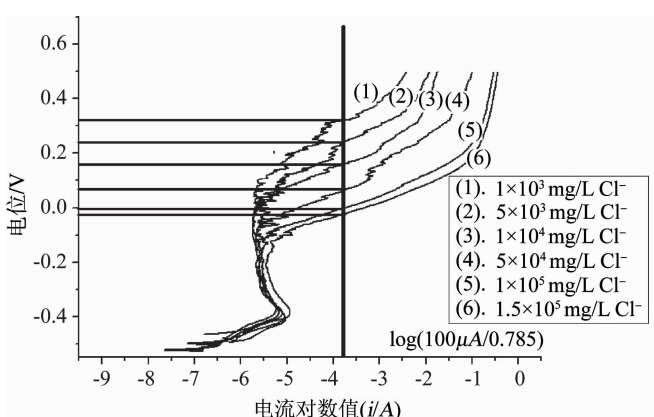


图 2 316 L 不锈钢在氯离子浓度不同、CO₂ 饱和溶液中的阳极极化曲线

表 2 点蚀电位测量结果

实验溶液编号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
点蚀电位 E'_{b100} / V	0.317	0.241	0.154	0.062	-0.008	-0.029

升^[9-10],316 L 工作电极的点蚀电位逐渐降低。从所有溶液中测试的结果也可以看出,316 L 在含有氯离子饱和 CO₂ 溶液的点蚀电位普遍较低,在氯离子浓度只有 1 000 mg/L 情况下,其点蚀电位值也不到 0.5 V。这也说明了 316 L 不锈钢在含有氯离子的 CO₂ 溶液发生点蚀的可能性很大^[11]。同时,在阳极的 Tafel 区,316 L 不锈钢在这种环境中对应的腐蚀电流密度非常小,均在 10⁻⁷ A/cm² 数量级。

以金相显微镜观察阳极极化的电极,当其工作表面放大到一定的倍数后,可以观察到电极表面存在严重的点蚀,说明 316 L 电极在这个环境下,电压到达点蚀电位以后,原来在电极表面形成的氧化膜很快被破坏,观察得到的图像见图 3~4。

3 结论

利用电化学交流阻抗图和阳极极化曲线能够准



图 3 经阳极极化后的 316 L 不锈钢电极表面在金相图 ($\times 7$)

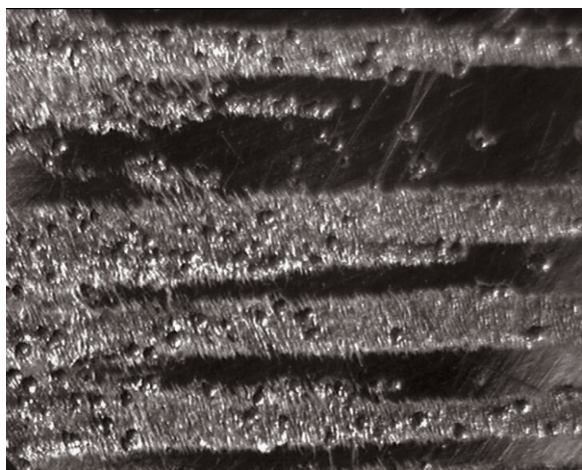


图 4 经阳极极化后的 316 L 不锈钢电极表面在金相显微图 ($\times 15$)

确地预测和分析不锈钢的点蚀及腐蚀速率。同时,结合金相显微技术,还可以对金属在腐蚀环境中的腐蚀行为进行分析预测。

从上述实验结果可以得出:在常温常压下,含有氯离子的饱和 CO_2 溶液很容易导致 316 L 的点蚀。而且,随着氯离子浓度升高,点蚀电位会有明显的下降。点蚀电位下降说明氯离子浓度的升高可以增加 316 L 发生点蚀的可能性。观察阳极极化曲线,316 L 不锈钢在这种腐蚀介质中,均匀腐蚀不是很严重,腐蚀电流密度均为 10^{-7} A/cm^2 的数量级。在这个温度和压力下,升高氯离子的浓度,316 L 的均匀腐蚀速率有一定幅度的上升,但总体腐蚀速率不高。氯离子浓度的升高

使得点蚀电位严重下降,说明该环境下氯离子对 316 L 不锈钢的腐蚀主要为点蚀特征。

参考文献:

- [1] 姜放,曹晓燕,施岱艳,等. 双相不锈钢在油气工业中的工程应用[J]. 天然气与石油,2011,29(3):58-60,75.
- [2] 汤晓勇,宋德琦,陈宏伟. 克拉 2 气田集气工艺选择[J]. 天然气与石油 2006,24(3):7-11.
- [3] Ahmad S, malik A U. Corrosion Behaviour of Some Stainless Steels in Chlorinated Gulf Seawater [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, (31):1009-1016.
- [4] 梁明华,赵国仙,冯耀荣,等. 22cr 双相不锈钢的临界点蚀温度研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(6):391-393.
- [5] Shankar Rao V, Singhal L K. Corrosion Behavior and Passive Film Chemistry of 216L Stainless Steel in Sulphuric Acid [J]. Mater Sci, 2009, (44):2327-2333.
- [6] Park Jin -Ju, Pyun Su -Il. Stochastic Approach to the Pit Growth Kinetics of Inconel Alloy 600 in Cl^- Ion-containing Thiosulphate Solution at Temperatures 25~150 $^{\circ}\text{C}$ by Analysis of the Potentiostatic Current Transients[J]. Corrosion Science, 2004, 46(2):285-296.
- [7] Neville A, Hodgkiess T. An Assessment of the Corrosion Behaviour of High-grader Alloys Seawater at Elevated Temperature and Under a High Velocity Impinging Flow[J]. Corrosion Science, 1996, 6(38):927-956.
- [8] Mendoza -Canales J, Marín -Cruz J. EIS Characterization of Corrosion Processes of Titanium and Alloy UNS N 10276 in Sour Environments [J]. Solid State Electrochem, 2008, (12): 1637-1644.
- [9] Michael Hurley, John R. Scully. Chloride Threshold Levels in Clad 316 L and Solid 316 LN Stainless[J]. Corrosion, 2002, (022 24):7-11.
- [10] Pereira M L, Abreu A M, Sousa J P, et al. Chromium Accumulation and Ultra Structural Changes in the Mouse Liver Caused by Stainless Steel Corrosion Products [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1995, (6):523-527.
- [11] Castillo A P, Caudill D L. Monitoring the Effect of Pulp and Paper Mill Process Changes on the Corrosion Resistance of 316 and 316 L Austenitic Stainless Steels [J]. Corrosion, 1997, (374):1-15.