

316L 不锈钢在海洋深水环境中的局部腐蚀规律

刘殿宇¹, 王毛毛², 张亮³, 李大朋¹, 常炜⁴, 王修云², 王润³, 张雷⁵

(1.中海油(深圳)有限公司 白云天然气作业公司, 广东 深圳 518067; 2.安科工程技术研究院(北京)有限公司, 北京 100083; 3.中海油信息科技有限公司北京分公司, 北京 100027; 4.中海油研究总院有限公司, 北京 100028; 5.北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究 316L 不锈钢在海洋深水环境中的局部腐蚀规律。**方法** 利用自行设计的实验装置在南海 170 m 水深位置开展 316L 不锈钢腐蚀模拟实验, 并通过电化学测试方法与扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 等测试手段进行分析。**结果** 浸泡 7 天时, 316L 不锈钢表面发生局部腐蚀, 但微生物吸附会形成保护性的微生物膜, 引起其自腐蚀及击穿电位正移, 耐点蚀性能会升高。随着浸泡时间的延长, 溶解氧含量逐渐降低, 试样表面吸附的微生物膜性质发生变化, 导致钝化膜在微生物与 Cl⁻ 的作用下破裂, 自腐蚀电位及击穿电位负移, 耐点蚀性能下降。**结论** 316L 不锈钢在海洋深水环境中的耐点蚀性能随着浸泡时间的延长, 先降低而后增加。

关键词: 316L 不锈钢; 海洋深水环境; 生物膜; 点腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.01.020

中图分类号: 000 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)01-0102-05

Localized Corrosion Law of 316L Stainless Steel in Deep Seawater

LIU Dian-yu¹, WANG Mao-mao², ZHANG Liang³, LI Da-peng², CHANG Wei⁴, WANG Xiu-yun²,
WANG Run³, ZHANG Lei⁵

(1. Baiyun Natural Gas Operations of CCLS, Shenzhen 518067, China; 2. Anko Engineering Technology Institute Limited Company, Beijing 100083, China; 3. CNOOC Information Technology Co., Ltd. Beijing Branch, Beijing 100027, China; 4. CNOOC Research Institute Ltd., Beijing 100028, China; 5. University of Science and Technology Beijing Institute for Advanced Materials and Technology, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective To study the localized corrosion law of 316L stainless steel in deep-sea water. **Methods** The experiment was carried out to study the corrosion law of 316L stainless steel with the self-developing experimental provision in 170m water depth, together with cyclic polarization curves, SEM and EDS. **Results** Pitting corrosion occurred for 316L stainless steel after 7 days of immersion. But protective microbial film would form for adsorption of microorganism. It would lead to self-corrosion and positive shift of breakdown potential. The pitting resistance might increase. As the immersing time increased, the content of oxygen dissolved decreased, the property of microbial film on the sample surface changed. The passive film broke under the action of microorganism and Cl⁻. The self-corrosion and breakdown potential shifted negatively. The pitting corrosion resistance decreased. **Conclusion** The corrosion resistance of 316L stainless steel decreased and then increased with the increase of immersion.

KEY WORDS: 316L stainless steel; deep-sea water; marine microorganism; pitting corrosion

收稿日期: 2018-07-25; 修订日期: 2018-09-08

作者简介: 刘殿宇 (1979—), 男, 工程师, 主要研究方向为海洋油气田工程。

通讯作者: 李大朋 (1987—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为油气田选材评价与腐蚀失效分析。

316L 不锈钢具有良好的耐蚀性能与机械加工性能, 广泛应用于海洋、石油化工、机械制造等工业领域。在海洋环境中应用时, 316L 不锈钢会受到 Cl^- 、溶解氧、微生物等因素的侵蚀, 发生点腐蚀、缝隙腐蚀及应力腐蚀开裂, 严重威胁现场人员的生命安全。因此, 不锈钢在天然海水环境中的腐蚀行为成为近年来腐蚀科学的研究热点。

目前, 关于 316L 不锈钢在浅海区域天然海水中的腐蚀行为研究较多。刘彬等^[1]研究天然海水中微生物膜对 316L 不锈钢腐蚀行为, 明确了微生物膜对天然海水中 316L 不锈钢的腐蚀抑制作用经历了先变大再变小的过程。辛森森等^[2]研究了海水温度和浓缩度对 316L 不锈钢点蚀性能的影响, 结果表明, 随着温度的升高, 316L 不锈钢的点蚀电位与再钝化电位下降。韩亚军等^[3]研究了 316L 不锈钢在不同电导率海水和 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 结果表明, 随着电导率的增加, 316L 不锈钢的极化电阻、自腐蚀电位及点蚀电位均降低。海水中的 Cl^- 影响了不锈钢表面钝化膜的稳定性。关于浅海区域 316L 不锈钢的腐蚀规律及腐蚀机理已比较明了, 但是 316L 不锈钢在海洋深水环境中的腐蚀行为研究较少。受水深位置、光线的影响, 浅海区域与海洋深水区域的温度、压力、溶解氧含量、微生物种类等均会有所不同。相比于浅海区域, 海洋深水水域水层厚、光线少导致该区域温度低、压力高、溶解氧含量低、生物贫乏。因此, 文中通过自行设计的实验装置, 利用腐蚀挂片与电化学测试的方法研究了 316L 不锈钢在海洋深水环境中的腐蚀行为, 明确了 316L 不锈钢在海洋深水环境中的腐蚀规律, 并探讨了微生物膜对 316L 不锈钢耐点蚀性能的影响。

1 实验

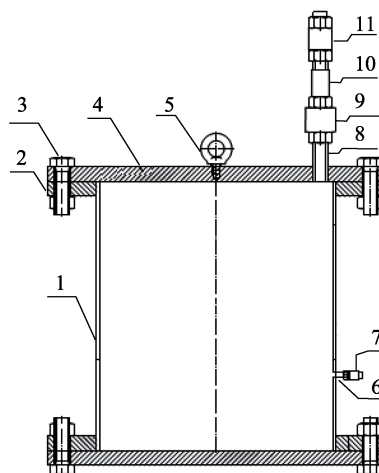
1.1 材料与试样

实验材料为 316L 不锈钢, 其化学成分(质量分数)为: C 0.023%, Mn 0.99%, P 0.029%, Si 0.69%, S 0.003%, Cr 16.31%, Ni 10.03%, Mo 2.05%, N 0.015%, Fe 余量。试样尺寸分别为 10 mm×10 mm×3 mm、50 mm×20 mm×5 mm, 电化学试样需要在一面焊接导线, 用环氧树脂封装, 暴露出 10 mm×10 mm 的测试面。封装时, 另一端导线也封装在环氧中, 但避免与试样表面接触。封装后, 试样表面逐级打磨至 1200#砂纸, 经蒸馏水冲洗、酒精脱水后, 置于干燥器中待用。点蚀试样的表面粗糙度加工至 0.8 μm , 经丙酮去油, 去离子水冲洗, 酒精擦洗, 冷风吹干, 置于干燥器中静置 24 h 后, 用精确度为 0.1 mg 的电子天平称量。

1.2 条件与过程

实验时, 将前期处理的点蚀挂片与电化学试样安

装在如图 1 所示的实验装置内。利用绞车下放实验装置, 当下放至水深 170 m 时, 通过爆破片爆破控制海水。在分别浸泡 7、19、120 天后, 取出点蚀挂片试样与电化学试样, 并收集实验装置内的海水溶液。前期监测结果表明, 南海 170 m 水深位置的海水温度在 4~10 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 海水压力约为 1.7 MPa, 海水 pH 值为 7.0。



1. 圆柱形釜体 2. 法兰盘 3. 螺栓 4. 釜体盖板 5. 吊环螺钉 6. 不锈钢管 7/8/9. 球阀 10. 螺纹转换接头 11. 爆破阀

图 1 深水实验装置

将取出的电化学试样置于 170 m 水深的海水内进行循环极化测试。采用 Interface 1000-Gamry 电化学工作站进行测试, 扫描区间为 -0.5~+1.0 V (vs. OCP), 扫描至电流密度为 10 mA/cm^2 时开始回扫, 1.0 扫描速率为 0.5 mV/s 。采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂电极。

参照 GB/T 16545—2015《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》, 选用盐酸溶液清除试样表面腐蚀产物, 利用失重法计算腐蚀速率。同时, 采用尼康金相显微镜、S3400-NII 型扫描电镜 (SEM) 与能谱仪 (EDS) 对实验后金属表面的腐蚀形貌与腐蚀产物进行观察与测试。

2 结果与讨论

2.1 循环极化曲线测试

循环极化曲线是一种研究不锈钢耐点蚀性能的有效方法, 其特征参数击穿电位 E_b 、保护电位 E_p 、维钝电流密度及滞后环大小可以表征不锈钢的耐点蚀性能。一般来讲, 击穿电位 E_b 、保护电位 E_p 越大, 其耐蚀性能越好; 击穿电位与保护电位间的滞后环的相对环面积越小, 不锈钢表面钝化膜的自修复能力越强, 点蚀的发展程度越小^[4]。其中, $S_{\text{相对环}} = S_{\text{环形曲线}} / (E_b - E_p)^2$ 。

316L 不锈钢在南海 170 m 水深位置的天然海水

环境中浸泡不同周期后所测得的循环极化曲线如图2所示,相应的电化学参数见表1。316L 不锈钢在天然海水中的自腐蚀电位 E_0 为 -0.335 V, 击穿电位 E_b 为 0.371 V, 保护电位 E_p 为 0.088 V。浸泡7天后,316L 不锈钢点蚀保护电位无明显变化,但自腐蚀电位与击穿电位却发生大幅度的正移,且相对环面积减小,说明316L 不锈钢耐点蚀能力增强。这是因为海水中的有机分子如蛋白质、腐殖酸、核酸等在316L 不锈钢表面沉积并形成了适合微生物生长的膜状环境。微生物会在不锈钢表面附着,其代谢作用会引起金属表面氧浓度的降低。同时,其代谢所产生的有机物或表面活性剂吸附在金属表面,改变了界面电化学性质,起到了抑制腐蚀的作用^[5-7]。浸泡19天后,316L 不锈钢的自腐蚀电位、击穿电位与保护电位均发生负移,耐点蚀能力下降;浸泡至120天后,316L 不锈钢的自腐蚀电位、击穿电位略微有所负移,但与19天的相差不大。这主要是因为随着浸泡时间的延长,装置内试样表面的溶解氧及有机质的消耗,表面吸附的细菌死亡或种类发生变化,引起微生物膜性质发生转变,导致其保护作用降低^[8-9]。综上所述,316L 不锈钢在海洋深水环境中的耐蚀性能随着浸泡时间的延长先增加而后又有所降低。

表1 316L 不锈钢在海水中浸泡不同时间后的电化学参数

t/d	E_0/V	E_b/V	E_p/V
0	-0.335	0.371	0.088
7	-0.217	0.534	0.067
19	-0.413	0.434	-0.103
120	-0.443	0.425	-0.103

2.2 腐蚀挂片实验

316L 不锈钢在南海170 m深水环境中浸泡7天后,试样表面无明显变化,仍具有良好的金属光泽;浸泡19天后,试样基本失去原有的金属光泽,表面存在明显的附着物;浸泡至120天后,试样表面形成一层黑色的腐蚀产物膜。利用光学显微镜观察其腐蚀形貌,如图3所示。浸泡7天时,试样表面形成了不

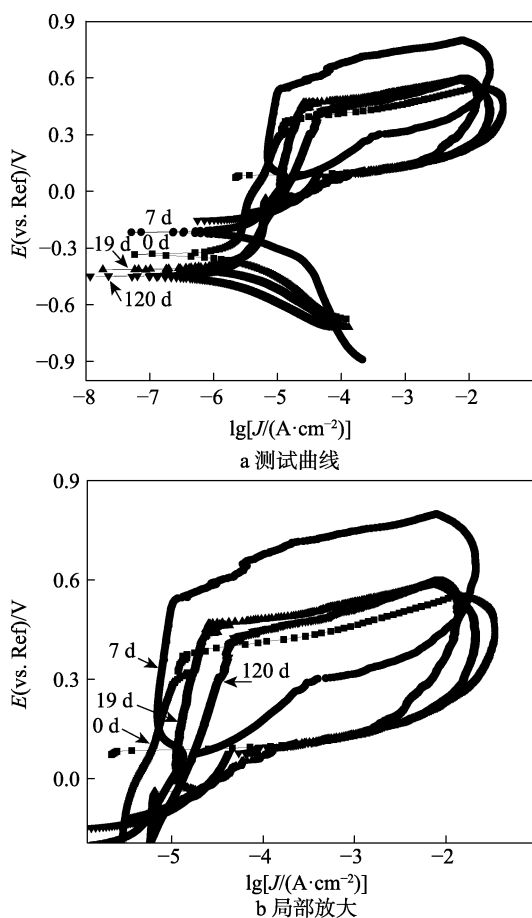


图2 在海水中浸泡不同时间后的316L 不锈钢循环极化曲线

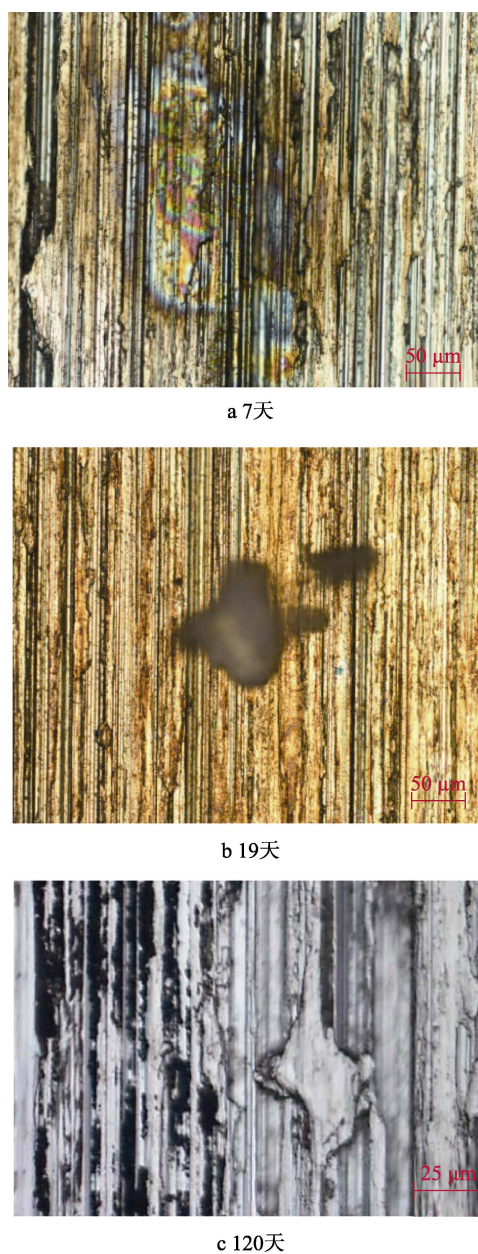


图3 在海水中浸泡不同时间后的316L 不锈钢的腐蚀形貌

均匀分布的附着物; 浸泡至 19 天时, 试样表面形成尺寸在 $100\ \mu\text{m}$ 左右的点蚀坑; 浸泡至 120 天时, 试样表面腐蚀严重, 原有的加工痕迹模糊, 试样表面形成尺寸不一的腐蚀坑。由此可知, 随着浸泡时间的延长, 316L 不锈钢在天然海水中的耐蚀性能下降, 腐蚀加剧。

2.3 腐蚀产物成分分析

利用扫描电子显微镜分别观察浸泡 7 天与 19 天的 316L 不锈钢表面腐蚀形貌, 结果如图 4 所示。同时, 利用能谱仪分别对 316L 不锈钢表面腐蚀产物及

附着物进行成分分析, 结果见表 2。由图 4 与表 2 可知, 在海水中浸泡 7 天后, 316L 不锈钢表面局部区域发生腐蚀, 腐蚀产物主要组成元素为 Fe 和 O。此外, 试样表面并未发现大量的微生物附着, 只有部分区域附着有黑色物质, 其主要组成元素为 C、O、Fe、Cr、S。其中, C、O、S 含量远高于 C 区域, 是构成微生物的主体元素。由此可知, 在浸泡 7 天时, 316L 不锈钢表面部分区域钝化膜破裂, 形成点蚀源。同时, 微生物附着并形成了菌落, 其代谢所产生的有机物或表面活性剂抑制了腐蚀, 引起自腐蚀电位、击穿电位与保护电位正移, 耐点蚀性能增强。

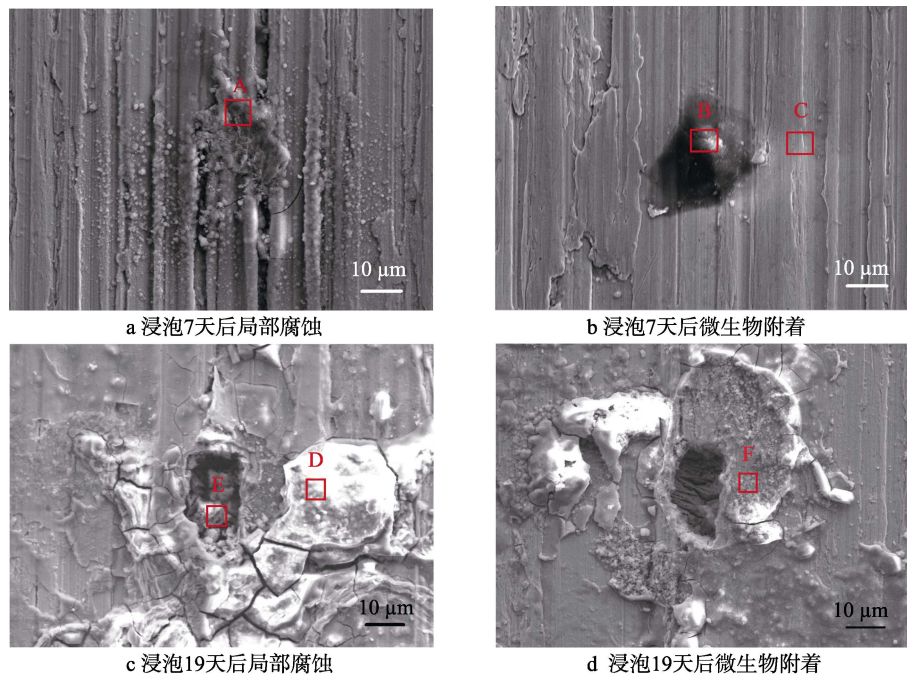


图 4 316L 不锈钢在海水中浸泡 7 天与 19 天后的微观形貌

表 2 图 4 中各区域腐蚀产物化学成分 (原子数分数, %)

Area	O	C	Mg	Si	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
A	61.22	—	1.14	1.64	0.52	1.25	0.78	1.19	—	30.62	—	—
B	23.24	71.84	—	—	0.52	—	0.30	1.03	—	2.88	0.20	—
C	—	—	—	0.98	—	—	—	17.91	—	69.29	9.89	1.42
D	65.35	4.37	—	—	0.30	2.43	—	4.10	—	22.08	1.25	0.12
E	60.53	9.20	—	—	0.56	2.09	—	11.72	—	11.89	2.14	0.95
F	42.25	7.80	—	0.74	—	10.36	—	13.20	2.03	20.33	2.06	1.22

浸泡 19 天后, 316L 不锈钢表面出现明显的点蚀坑, 点蚀坑外附近区域 (D 区域) 与点蚀坑内 (E 区域) 的腐蚀产物的主要组成元素均为 Fe、O、Cr、C 与 Cl, 且点蚀坑内 C 含量要高于点蚀坑外。说明浸泡至 19 天时, 试样表面已形成了较为完整的生物膜, 但是由于溶解氧含量及有机质含量降低, 微生物膜中的细菌死亡或种类变化, 导致微生物膜性质发生变

化, 其对基体的保护作用转变成了促进作用。Newman 等人^[10]研究发现, 铁氧化细菌与锰氧化细菌吸附在金属表面, 会引起不锈钢开路电位升高, 同时可将 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} , Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。当有 Cl^- 存在时, Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 离子会与 Cl^- 形成有强腐蚀性的 FeCl_3 和 MnCl_4 , 促使不锈钢发生点蚀。另外, 金属表面生物膜内的细胞外聚合物使 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 离子不易向外扩散, 为保持

电中性, Cl^- 向生物膜内扩散, 使生物膜内的 Cl^- 浓度增高。较多的 Cl^- 通过吸附并进入钝化膜中的 O 空位, 促进反应形成大量的阳离子空位。当阳离子空位累积到一定的临界尺寸时, 将在金属/钝化膜界面形成空洞, 引起局部钝化膜的破裂, 促进点蚀的发生及发展^[1]。图 4d 中点蚀坑附近产物主要成分中 Mn 含量是基体的 2 倍, Cl 元素含量大幅度增加也进一步说明了 316L 不锈钢点蚀的发生与发展可能与锰氧化细菌的代谢作用有关。由以上可知, 在浸泡初期, 装置内氧含量与有机质充足, 各类微生物在试样表面吸附生长。在其代谢作用下, 316L 不锈钢耐点蚀性能增加。随着浸泡时间的延长, 装置内试样表面氧含量与有机质减少, 大多数微生物死亡, 失去对基体的保护作用。在少量铁氧化细菌与锰氧化细菌等微生物或其他厌氧型微生物的作用下, 微生物生长区域的金属基体发生点蚀。

3 结论

1) 316L 不锈钢在南海深水环境中主要发生点蚀, 随着浸泡时间的延长, 耐点蚀性能先增加而后降低。

2) 316L 不锈钢在深水环境中浸泡 7 天时, 试样表面活性区域会有微生物吸附, 形成保护性的微生物膜, 抑制腐蚀。随着浸泡时间的延长, 钝化膜会在微生物代谢作用与 Cl^- 的作用下加速破裂, 导致 316L 不锈钢发生点蚀。

参考文献:

- [1] 辛森森, 李谋成, 沈嘉年, 等. 海水温度和浓缩度对 316L 不锈钢点蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(3): 373-378.
- [2] 吴恒, 侯晓薇, 李超, 等. 316L 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 14-18.
- [3] 韩亚军, 陈友媛. 316L 不锈钢在不同电导率海水和 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 材料导报, 2012, 26(20): 57-60.
- [4] 刘彬, 段继周, 侯保荣, 等. 天然海水中微生物膜对 316L 不锈钢腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 48-53.
- [5] DEX S C, GAO G Y. Effect of Seawater Biofilms Corrosion Potential and Oxygen Reduction of Stainless Steel[J]. Corrosion, 1988, 44(10): 717-723.
- [6] 李永娟, 张盾. 天然海水中早期微生物附着对 316L 不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(1): 71-75.
- [7] 聂鸳鸯. 天然海洋好氧生物膜对 316L 电化学行为影响的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [8] 刘彬. 海洋好氧生物膜在不锈钢电极表面的附着与腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2011.
- [9] 牛桂华, 尹衍升, 常雪婷, 等. 海洋微生物对 316 不锈钢的电化学腐蚀行为[J]. 化学研究. 2008(3): 83-86+90.
- [10] NEWMAN R C, WONG W P, GARNER A. A Mechanism of Microbial Pitting in Stainless Steel[J]. Corrosion, 1986, 42(8): 489-491.