

# 2205 双相不锈钢在淡化海水中的点蚀行为

高丽飞<sup>1,2</sup>, 杜敏<sup>1,2</sup>

(1.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100;  
2.海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 目的 研究 2205 双相不锈钢在一级反渗透 (RO) 淡化海水、海水及浓缩海水中的点蚀行为。方法 运用开路电位、交流阻抗、阳极极化曲线和电化学频率调制技术研究 2205 双相不锈钢在不同温度 (60~90 °C) 及不同海水 (一级反渗透淡化海水、天然海水、1.6 倍浓缩海水) 中的点蚀行为。结果 2205 双相不锈钢在一级 RO 淡化海水中, 随温度升高, 自腐蚀电位逐渐负移。在 80 °C 的一级 RO 淡化海水中, 在浸泡 1 d 时即有发生点蚀的倾向, 在第 28 d 时已经发生了稳态蚀点。浸泡初期不锈钢的扰动电流为  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  之内, 浸泡 41 d 的扰动电流接近  $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 且其值波动幅度更大。结论 随着温度的升高钝化膜稳定性降低, 2205 不锈钢耐蚀性降低。钝化状态下, 其在一级 RO 淡化海水中比在海水中腐蚀严重, 点蚀敏感性随  $\text{Cl}^-$  浓度的升高而增加。

**关键词:** 不锈钢; 反渗透; 点蚀; 淡化海水

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.003

**中图分类号:** TJ04; TG172.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2017)02-0011-08

## Pitting Corrosion Behaviors of 2205 Duplex Stainless Steel in Desalination Seawater

GAO Li-fei<sup>1,2</sup>, DU Min<sup>1,2</sup>

(1.College of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of China, Qingdao 266100, China)

**ABSTRACT: Objective** To study pitting corrosion behaviors of 2205 duplex stainless steel in level 1 reverse osmosis desalination seawater, natural seawater and concentrated seawater. **Methods** Open circuit potential, alternating-current impedance, anode polarization curve and electrochemical frequency modulation (EFM) were used to study pitting corrosion behaviors of 2205 duplex stainless steel in different water (level 1 reverse osmosis desalination seawater, natural seawater and 1.6 times concentrated seawater) at different temperature (60~90 °C). **Results** The  $E_{\text{OCP}}$  of 2205 duplex stainless steel changed to negative with the temperature increasing in level 1 reverse osmosis desalination seawater. In level 1 reverse osmosis desalination seawater at 80 °C, the trend of pitting corrosion was found in the 1st day, and stable pitting occurred in the 28th day. The turbulent current of stainless steel was within  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  at the beginning, it was near  $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in the 41th day and the fluctuation amplitude was bigger. **Conclusion** The stability of passive film and the anti-corrosion of 2205 duplex stainless steel decrease with temperature increasing. In passive state, the corrosion ability is more severe in level 1 reverse osmosis desalination seawater than in artificial seawater. The sensibility to pitting corrosion increases with the increase of  $\text{Cl}^-$  concentration.

**KEY WORDS:** stainless steel; reverse osmosis; pitting corrosion; desalination seawater

收稿日期: 2016-12-16; 修订日期: 2016-12-27

基金项目: 国家自然科学基金 (41576076); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2014CB643300)

作者简介: 高丽飞 (1989—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

通讯作者: 杜敏 (1969—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向是海洋腐蚀与防护技术。

由于淡水资源短缺,海水淡化技术发展迅速,其中反渗透(RO)海水淡化技术因能耗成本较低成为主流海水淡化法<sup>[1-2]</sup>。海水淡化设备在运行中会接触不同浓度的海水,包括天然海水、淡化海水和浓缩海水,这些含盐量不同的海水构成了较为复杂的腐蚀介质环境,对整个海水淡化装置构成了明显的腐蚀隐患<sup>[3-6]</sup>。随着越来越多的淡水需求,调整海水淡化生产工艺,进一步提高热量利用率和淡水出水率成为海水淡化厂的发展目标,而达成这一目标一般是通过提高海水的温度或浓缩度来实现<sup>[7]</sup>。这就会使海水淡化设备更容易遭受腐蚀,尤其是高温和高浓度Cl<sup>-</sup>的点蚀作用。

关于海水淡化一级RO产水对钢材的腐蚀问题,近年来国内外学者开展了一些研究,并发现海水淡化一级RO产水具有较强腐蚀性。Vasoula Siamarou 和 Kyros Savvides 等<sup>[8]</sup>学者通过对一级RO产水对配水管网的腐蚀性研究,较早发现海水淡化一级RO产水具有强腐蚀性,且水质的Langelier指数为负。Malik等<sup>[9]</sup>针对一级RO产水氯较高的情况,研究了其对多种不锈钢材质的腐蚀现象,认为氯离子是主要腐蚀因素。Blute等<sup>[10]</sup>认为一级RO产水腐蚀性受pH值、碱度、溶氧、氯离子及无机离子等水质参数影响。Al-Odwani等<sup>[11]</sup>认为流速可能通过加快氧传质、腐蚀产物的扩散等途径来加剧一级RO产水对金属的腐蚀作用。李敬等<sup>[12]</sup>利用失重法评价了海水、一级RO产水、二级RO产水对碳钢腐蚀作用,并认为一级RO产水的腐蚀性强于海水。

由于不锈钢材料具有较好的耐蚀性,因此越来越多地被运用到海水淡化设备中<sup>[13]</sup>,有关不锈钢的点蚀机理也被国内外学者广泛研究<sup>[14-26]</sup>。不锈钢在腐蚀性较强的一级RO淡化海水中的腐蚀研究目前较少,其腐蚀机理还未完全明确。故文中选用工业常用2205双相不锈钢作为研究对象,比较研究温度和海水水质对点蚀的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料

实验材料为2205双相不锈钢,主要化学成分(质量分数,%)为C 0.02, Si 0.40, Mn 0.70, S 0.001, P 0.025, Ni 5.80, Cr 22.40, Mo 3.30, N 0.16。实验介质为人工海水、1.6倍浓缩海水及一级反渗透淡化海水,其中一级RO淡化海水取自华电莱州电厂,其主要离子的质量浓度为:Cl<sup>-</sup> 105.1 mg/L, Ca<sup>2+</sup> 0.7 mg/L, Mg<sup>2+</sup> 2.0 mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3.6 mg/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 17.1 mg/L。不锈钢试片尺寸为10 mm×10 mm×3 mm,将试片焊接铜导线后用环氧树脂密封,

预留一个10 mm×10 mm的电极工作面,并用400<sup>#</sup>, 800<sup>#</sup>, 1000<sup>#</sup>, 1500<sup>#</sup>, 2000<sup>#</sup>和金相砂纸逐级打磨抛光工作面,水洗,乙醇洗,风干,于空气中暴露2天后使用。

### 1.2 电化学测试

电化学测试使用的仪器为美国GAMRY公司生产的Reference 600型电化学工作站,采用经典三电极体系,参比电极为Ag/AgX/Seawater电极(直径为1 cm的圆形工作面,文中实验及分析讨论部分的电位均相对于该参比电极,并经过温度校正到80℃),辅助电极为铂电极,工作电极为2205双相不锈钢。分别进行不同温度(60, 70, 80, 90℃)条件下,三种水质(RO海水、海水和1.6倍海水)中的开路电位、交流阻抗、电化学频率调制和阳极极化曲线测试。

交流阻抗测试施加的正弦交流信号的振幅为5 mV,扫描频率为10 mHz~100 kHz,由高频向低频扫描,测试得到的阻抗谱在Zview软件中进行拟合处理。阳极极化测试的扫描电位范围为相对于开路电位0~1 V,扫描速率为0.167 mV/s,当电流密度增加到100 μA/cm<sup>2</sup>后停止扫描。电化学频率调制(EFM)测试所施加的电位扰动包含2个正弦波电位信号,基础频率为0.1 Hz,频率乘数分别为2和5,扰动信号的振幅为5 mV,每次测试进行10个周期。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度的影响

图1为2205不锈钢在浸入不同温度下的一级RO淡化海水中初始1800 s的开路电位( $E_{\text{OCP}}$ )变化图。由图1可知,四种温度下的 $E_{\text{OCP}}$ 变化均比较平稳,在初期不锈钢表面钝化膜即迅速达到溶解修复平衡,之后由于溶液中溶解氧的不断补充,不锈钢表面钝化膜越来越致密稳定, $E_{\text{OCP}}$ 逐渐正移。在1800 s时,60℃中的2205不锈钢开路电位有急剧正移趋势,而70℃中的 $E_{\text{OCP}}$ 有负移,这可能与溶液环境的变化有关。从2205不锈钢浸泡1800 s的 $E_{\text{OCP}}$ 稳定值可以看出,随着温度的升高, $E_{\text{OCP}}$ 值逐渐负移,说明随着温度的升高钝化膜稳定性降低,2205不锈钢耐蚀性降低。

从电化学交流阻抗法可以得到不锈钢钝化膜的变化过程,从而研究不锈钢在不同条件下的耐蚀性。图2为2205不锈钢在一级反渗透淡化海水中不同温度下的Nyquist图,图3为其等效电路,表1为其拟合参数。

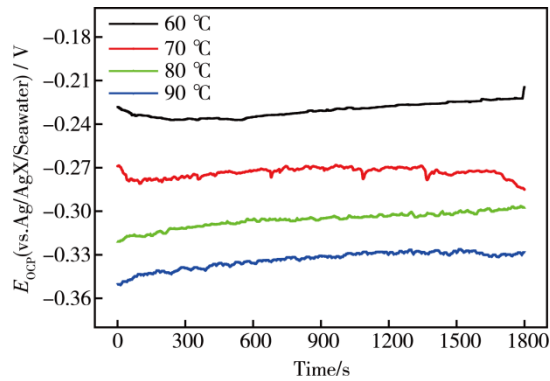


图 1 在不同温度一级 RO 淡化海水中浸泡 1800 s 的开路电位曲线

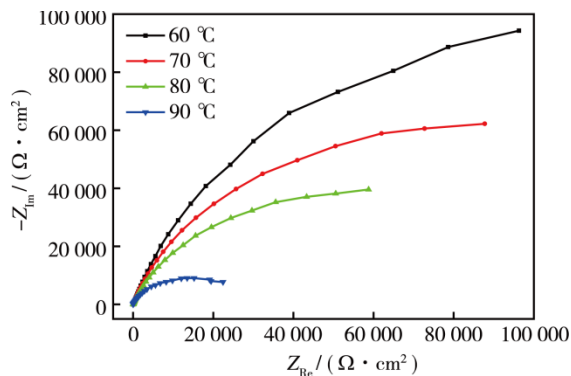


图 2 在不同温度下一级 RO 淡化海水中的 Nyquist 图

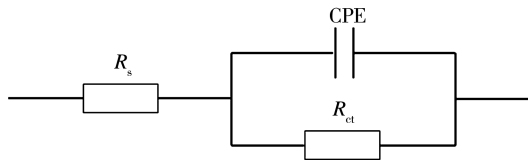


图 3 等效电路

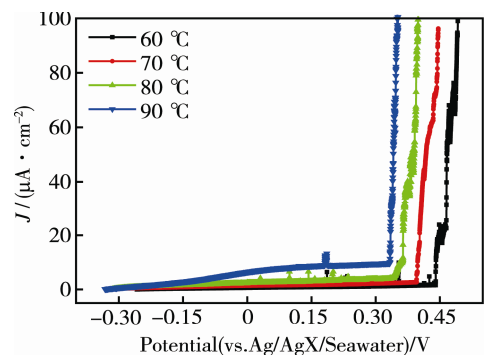
表 1 在一级 RO 淡化海水中不同温度下的电化学阻抗谱拟合所得电化学参数

| $t / ^\circ\text{C}$ | $R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $\text{CPE} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $n$  |
|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|------|
| 60                   | 133.82                             | 302 190                               | 56.68                                             | 0.81 |
| 70                   | 130.35                             | 155 130                               | 58.86                                             | 0.84 |
| 80                   | 124.91                             | 87 499                                | 75.11                                             | 0.85 |
| 90                   | 116.23                             | 24 602                                | 156.28                                            | 0.80 |

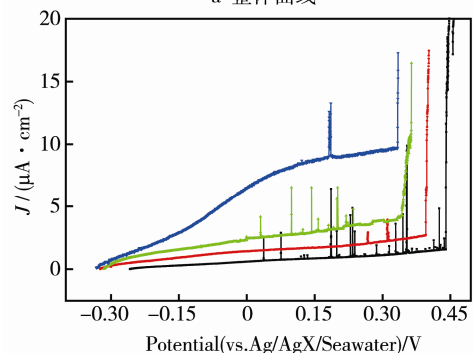
由 Nyquist 图可以看出, 2205 不锈钢在不同温度下的阻抗谱图像均位于第一象限, 呈容抗特征。随着温度的升高, 容抗弧半径逐渐减小。说明温度的增加使得不锈钢钝化膜在电化学反应过程中的总电阻减小, 抗腐蚀能力减小, 钝化膜的稳定性变差。在交流阻抗测试中, 常用电荷转移电阻  $R_{ct}$  来评价金属的耐腐蚀性能,  $R_{ct}$  越大, 表明金属离子化过程受到的阻力越大, 即金属的腐蚀反应越难进行, 腐蚀速率越小。由表 1 的拟合参数可以看出, 随着温度升高, 溶液电阻逐渐减小, 电荷转移电阻  $R_{ct}$  逐渐降低, CPE 逐渐

增大。表明温度升高促进金属的离子化过程, 使得电化学反应速率加快, 促进腐蚀的发生。

图 4 和表 2 分别为 2205 双相不锈钢在一级反渗透淡化海水中不同温度下的阳极极化曲线及其参数。从图 4 可以看出, 2205 双相不锈钢在不同温度条件下均具有一个较为稳定的钝化区, 表明钝化膜在此极化电位区间比较稳定致密。2205 双相不锈钢在较小极化电位下具有较小的维钝电流密度, 且维钝电流随着极化电位的增加有小幅增加, 在极化过程的钝化状态下有小电流峰的波动, 即电流忽然增大而又迅速减小到基底电流值。表明不锈钢在发生稳定点蚀前有亚稳态点蚀的生长与覆灭, 即钝化期间发生的是不锈钢表面钝化膜破坏与修复的一个动态发展过程, 直至钝化膜被腐蚀穿孔产生点蚀。当极化电位升高到某一临界值时, 曲线出现拐点, 腐蚀电流密度迅速增加, 表明此时不锈钢表面钝化膜被击穿, 出现稳定点蚀。



a 整体曲线



b 局部放大

图 4 阳极极化曲线

表 2 在不同温度下一级 RO 海水中阳极极化曲线的腐蚀参数

| $t / ^\circ\text{C}$ | $J_p / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $E_{\text{corr}} / \text{V}$ | $E_b / \text{V}$ | $E_{100} / \text{V}$ |
|----------------------|--------------------------------------------|------------------------------|------------------|----------------------|
| 60                   | 1.15                                       | -0.26                        | 0.44             | 0.49                 |
| 70                   | 2.30                                       | -0.32                        | 0.40             | 0.45                 |
| 80                   | 3.86                                       | -0.32                        | 0.34             | 0.40                 |
| 90                   | 9.39                                       | -0.33                        | 0.33             | 0.35                 |

注:  $E_b$  为电流密度急剧增加时所对应的电位值;  
 $E_{100}$  为电流密度达到  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  时所对应的电位值。

从图4和表2可以看出, 2205双相不锈钢的维钝电流密度随温度增加而增大, 其中90℃下的维钝电流密度远远大于其他三种温度。表明2205双相不锈钢在90℃高温下其钝化膜受高温及高活性 $\text{Cl}^-$ 及低溶解氧等情况的影响溶解速率加快, 钝化膜稳定性和致密性变差。击穿电位 $E_b$ 和 $E_{100}$ 值随着温度的升高发生负移, 且相应的开路电位也有小幅负移。表明高温使得双电层电位降减小, 钝化膜表面遭到破坏, 耐点蚀性能减弱。由表2可知, 不锈钢的钝化电流密度随着温度的升高而升高, 表明温度越高对腐蚀速率影响越大。自腐蚀电位定义为赫姆霍兹双电层电位降, 受试样表面钝化膜影响较大<sup>[27]</sup>。随温度升高, 自腐蚀电位逐渐负移,  $E_b$ 值和 $E_{100}$ 值都减小。表明高温使得双电层电位降减小, 钝化膜表面遭到破坏, 耐点蚀性能减弱。

由以上分析可知, 温度对2205双相不锈钢在一级RO淡化海水中的腐蚀影响很大, 随温度升高, 不锈钢表面钝化膜稳定性变差, 耐点蚀性能下降, 腐蚀速率加快。不锈钢表面形成的钝化膜多是半导体成相膜, 在浸泡初期, 并没有形成稳定点蚀, 钝化膜处于较为完整的状态。随温度的升高, 溶液对流和扩散加强, 加快了活性阴离子 $\text{Cl}^-$ 在溶液中的移动及进入钝化膜。同时, 在不锈钢表面缺陷处形成更多 $\text{Cl}^-$ 吸附物, 此时钝化膜的局部溶解过程会被加快, 从而导致钝化膜的致密性降低而加速破坏。另一方面, 随温度升高淡化海水中的溶解氧含量降低, 使得钝化膜的形成过程受阻, 打破钝化膜的溶解修复平衡, 从而加快钝化膜的溶解破坏。其次, 温度的影响也可以用钝化的吸附理论加以解释<sup>[28]</sup>, 由于化学吸附及氧化反应一般是放热反应, 根据化学平衡原理, 升高温度不易于钝化吸附过程及氧化反应, 不利于钝化的进行。

## 2.2 点蚀行为

将2205双相不锈钢浸入80℃的一级RO淡化海水中, 每天记录工作电极在溶液中的 $E_{\text{OCP}}$ , 并每隔2天进行一次EFM测试, 所得结果分别见图5—7。

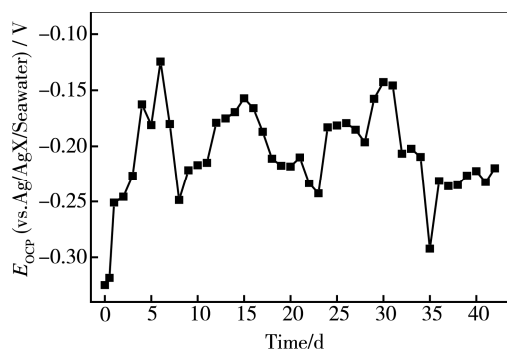


图5 80℃时一级RO淡化海水中的开路电位曲线

2205双相不锈钢在浸泡初始时 $E_{\text{OCP}}$ 约为-0.33 V, 待表面钝化膜与介质环境达到平衡后, 由于溶液中溶解氧的不断补充, 钝化膜得到很好的修复。之后 $E_{\text{OCP}}$ 逐渐正移, 浸泡到7 d时开路电位正移至-0.12 V, 随后 $E_{\text{OCP}}$ 急剧负移至-0.25 V, 此时可能已有亚稳孔的生成与消亡。16 d时 $E_{\text{OCP}}$ 正移至-0.16 V, 依上面趋势 $E_{\text{OCP}}$ 发生上下波动, 其中35 d时 $E_{\text{OCP}}$ 值达到-0.30 V, 说明后期2205双相不锈钢已经发生了稳态腐蚀。

电化学频率调制(EFM)是一种腐蚀速率原位测量技术, 可以通过校验因子CF(2)和CF(3)来判断金属是否发生了或者有发生局部腐蚀的倾向<sup>[29—35]</sup>。图6为2205不锈钢在80℃的一级RO淡化海水中的EFM测试结果。由图6可知, 在浸泡初始阶段, 影响因子CF(2)一直低于其理论值, 直到浸泡第16天时, CF(2)达到3.5, 大于其理论值2。相应的CF(3)在2附近波动, 并小于其理论值3, 直到浸泡的第28天, CF(3)达到理论值3后迅速增大到7.5, 随后在3上下波动, 说明2205双相不锈钢表面钝化膜在浸泡初始稳定致密性较好。直至第16天, 钝化膜稳定性降低, 开始有发生稳定蚀孔的趋势。在浸泡第28天时, 影响因子CF(2)和CF(3)均超过其理论值, 说明在第28天时已有稳定点蚀孔生成。

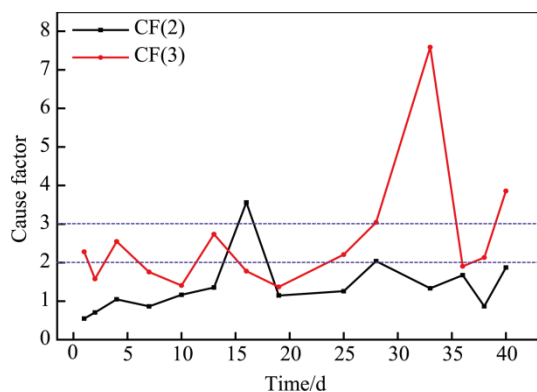


图6 在80℃的一级RO淡化海水中随浸泡时间的EFM测试结果

图7a为2205不锈钢在浸泡1 d及41 d的电流-时间图。当有小幅正弦波施加扰动时, 浸泡初期不锈钢的扰动电流达到 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之内, 而浸泡了41 d的扰动电流明显大于初始阶段, 且其值波动幅度更大, 相应的扰动电流接近 $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 说明浸泡后期腐蚀加剧。图7b为浸泡1 d及41 d的电流-频率图, 可以看出, 浸泡41 d的腐蚀电流整体高于初期电流值, 且其值相差不大。同时还可以看出, 41 d时不锈钢相应的扰动电流明显多了很多电流峰, 此种情况很有可能是由不锈钢表面钝化膜的局部破坏造成的, 说明41 d时已经发生了稳定点蚀。

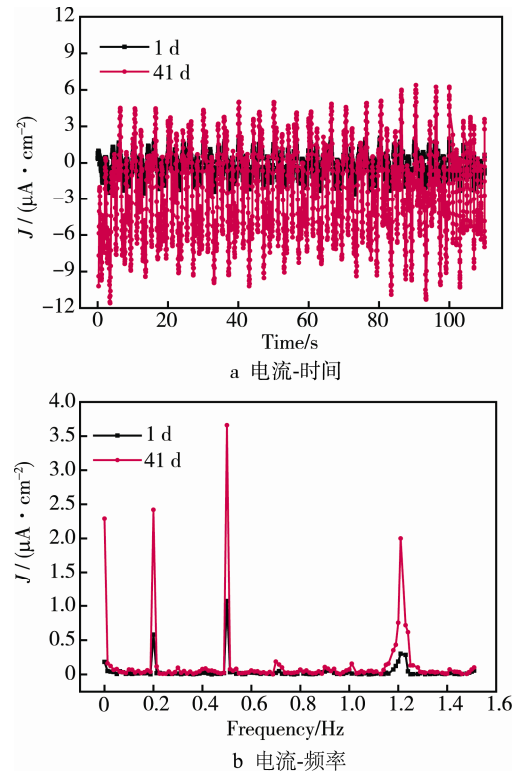


图 7 在 80 °C 的一级 RO 淡化海水中浸泡 1 d 及 41 d 的 EFM 测试结果

2.3 水质的影响

相比于海水和 1.6 倍浓缩海水，一级 RO 淡化海水中离子含量较低，尤其是二价离子，主要侵蚀性 Cl<sup>-</sup> 离子浓度也较低。相对于海水中离子含量比例可知，一级 RO 淡化海水属于 Cl<sup>-</sup> 浓度偏高的低离子含量水质。有研究表明，碳钢在一级 RO 淡化海水中的腐蚀速率高于海水，故将三种水质进行对比分析来研究不同水质(主要为 Cl<sup>-</sup> 浓度)对不锈钢腐蚀的影响。

图 8 为 2205 不锈钢在 80 °C 下不同海水水质中浸泡 1800 s 的开路电位曲线，通过对比 2205 双相不锈钢在 80 °C 的不同海水水质中的开路电位值可以看出，不锈钢在一级 RO 淡化海水中的  $E_{\text{OCP}}$  远远负于海水和浓缩海水。2205 双相不锈钢在海水中的  $E_{\text{OCP}}$  刚开始发生了负移，之后逐渐稳定且有正移趋势，在 1800 s

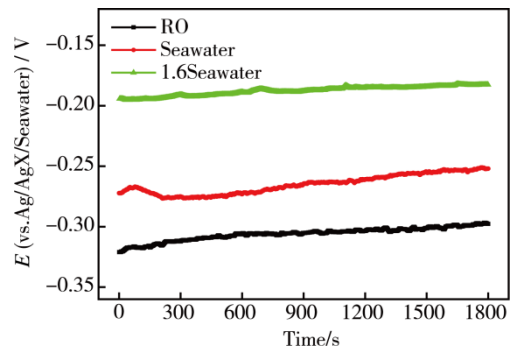


图 8 在 80 °C 下不同海水水质中浸泡 1800 s 的开路电位曲线

时达到 -0.25 V。在 1.6 倍海水中的  $E_{\text{OCP}}$  一直稳定在 -1.19 V，说明此种条件下不锈钢钝化膜比较稳定致密。

在运用耦合多电极技术 (CMAS) 研究 316L 不锈钢的点蚀行为时发现，在 80 °C 的 1.6 倍浓缩海水中浸泡 240 h 后的耦合多电极探头表面有一定的盐层沉积，对其进行 X 射线光电子能谱 (EDX) 测试，发现金属表面含有较多 Mg 元素和少量 Ca 元素。结合测试结果及海水淡化工业研究<sup>[36—39]</sup>，可以推断出金属表面沉积的盐层主要由 CaCO<sub>3</sub>，CaSO<sub>4</sub> 及 Mg(OH)<sub>2</sub> 构成。因为在高温高浓度盐溶液中，CaCO<sub>3</sub>，CaSO<sub>4</sub> 及 Mg(OH)<sub>2</sub> 等微溶盐极易浓缩结晶在金属表面，并在金属表面形成一定的沉积层覆盖<sup>[36,40]</sup>。

由此可以看出，海水和 1.6 倍浓缩海水易于在金属表面“结垢”，相当于在金属表面生成了一层保护膜层，而一级反渗透淡化海水因其离子(特别是二价钙镁等离子)含量较少，相对来说金属表面直接暴露在介质中，更容易受到介质中 Cl<sup>-</sup> 的侵蚀，因此侵蚀性稍强。

图 9 为 2205 双相不锈钢在 80 °C 下三种水质中的交流阻抗图谱，图 3 为其等效电路图，表 3 为其拟合参数。可以看出，不锈钢在海水中的容抗弧半径最大，在 1.6 倍海水中最小，由于在进行交流阻抗测试时，2205 双相不锈钢工作电极处于较短的浸泡时间内，还未发生点蚀，其表面钝化膜还较为致密，处于钝化状态，故可知 2205 不锈钢在低离子含量而高 Cl<sup>-</sup> 的 RO 海水中的腐蚀速率高于海水而低于 1.6 倍浓缩海水。

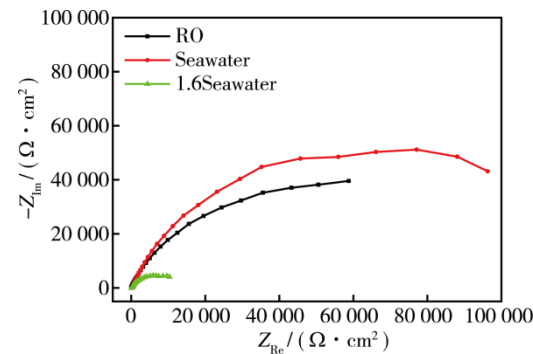


图 9 在 80 °C 下不同海水水质中的交流阻抗

表 3 在 80 °C 下不同海水中的电化学阻抗谱拟合所得电化学参数

| Medium             | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $\text{CPE}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $n$  |
|--------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|------|
| RO Seawater        | 124.91                           | 87 499                              | 75.11                                           | 0.85 |
| Seawater           | 1.25                             | 151 990                             | 45.37                                           | 0.79 |
| 1.6 times Seawater | 0.85                             | 13 293                              | 91.33                                           | 0.78 |

由表 3 中的拟合参数可以看出，由于 RO 海水中离子含量极少，其溶液电阻  $R_s$  远远大于其他两种水



质,高离子含量的1.6倍浓缩海水的溶液电阻低于海水。由于1.6倍海水中 $\text{Cl}^-$ 浓度最高, $R_{\text{ct}}$ 值最小,说明2205双相不锈钢在1.6倍浓缩海水中的腐蚀较重。对比分析2205双相不锈钢在一级RO淡化海水和海水中的 $R_{\text{ct}}$ 和CPE值,不锈钢在RO水中的 $R_{\text{ct}}$ 值较大,CPE值较小。原因可能是虽然RO水的离子含量极低,但其中有相对较高比例的 $\text{Cl}^-$ ,由于高比例 $\text{Cl}^-$ 对钝化膜有较强的侵蚀性,使得钝化膜的稳定性和致密性降低;而海水中有较高浓度的二价离子和浓度不太高的 $\text{Cl}^-$ ,使得钝化膜表面产生一定的沉积层覆盖,以及在阴离子间的竞争吸附作用下反而使得钝化膜在一定程度上受到了保护,耐蚀性增加。由此可知,在钝化状态下,2205双相不锈钢在一级RO淡化海水中比海水中腐蚀较重,比1.6倍浓缩海水中腐蚀较轻。

2205双相不锈钢在80℃下不同海水水质中的阳极极化曲线及其拟合参数分别见图10和表4。

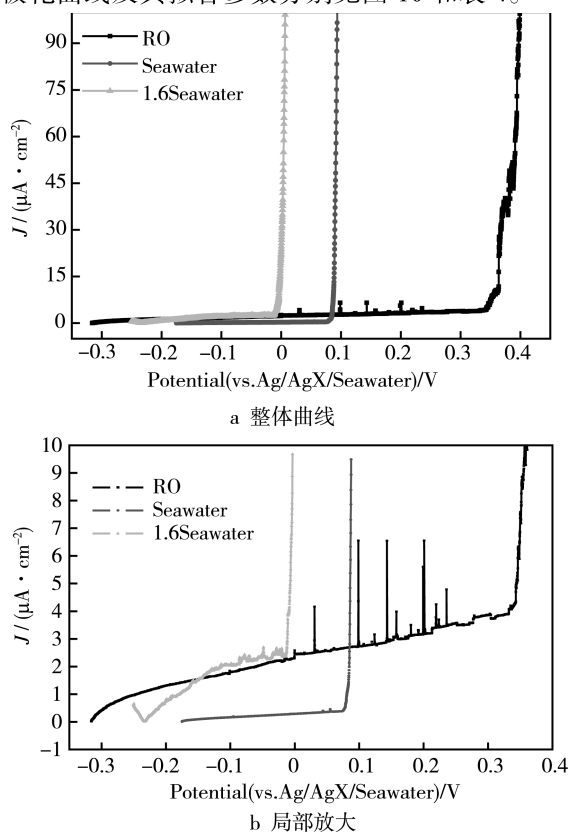


图10 在80℃下不同海水中的阳极极化曲线

表4 在80℃下不同水质中的阳极极化曲线拟合参数

| $t / ^\circ\text{C}$ | $J_p / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $E_{\text{corr}} / \text{V}$ | $E_b / \text{V}$ | $E_{100} / \text{V}$ |
|----------------------|--------------------------------------------|------------------------------|------------------|----------------------|
| RO Seawater          | 3.86                                       | -0.32                        | 0.34             | 0.40                 |
| Seawater             | 0.26                                       | -0.17                        | 0.08             | 0.09                 |
| 1.6 times Seawater   | 1.97                                       | -0.25                        | -0.02            | 0.01                 |

由图10和表4可知,在初始较低极化电位下,2205双相不锈钢在80℃的一级反渗透淡化海水中的

维钝电流密度高于海水和1.6倍浓缩海水。随着极化电位的增加,三种水质中的钝化电流均逐渐增加。其中1.6倍海水中的钝化电流密度逐渐增加至稍大于RO水中的钝化电流密度后,钝化膜破裂发生点蚀;而2205双相不锈钢在海水中始终小于在一级RO淡化海水中的钝化电流密度,说明一级RO淡化海水比海水对2205不锈钢钝化状态下的侵蚀性较强。原因可能是一级RO海水中的离子含量(特别是 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ )较低,不仅不能在钝化膜上形成一定的“垢层”,而且与 $\text{Cl}^-$ 竞争吸附在钝化膜上的能力较低,使得水质更具侵蚀性。

从图10中可以看出,2205双相不锈钢在一级RO淡化海水、1.6倍浓缩海水以及海水中其自腐蚀电位依次正移,这与钝化状态下的腐蚀电流密度规律一致,即在初始较低极化电位下2205双相不锈钢在RO水中的腐蚀性较强。2205双相不锈钢在RO水中的点蚀击破电位远远正于其在海水和1.6倍海水中,且其钝化区间也远远大于另外两种海水。由此可知,虽然一级RO淡化水对2205不锈钢钝化状态下的侵蚀性较强,但其不易产生稳定点蚀,即2205双相不锈钢在一级RO淡化水中点蚀敏感性低,耐点蚀性能好。这是因为一级RO淡化海水中 $\text{Cl}^-$ 含量较低,虽然能在一定程度上破坏钝化膜的稳定性和致密性,但因为RO水中溶解氧含量较高,能快速地氧化修复损坏的钝化膜,最终 $\text{Cl}^-$ 破坏钝化膜穿孔的作用小于钝化膜自身的修复作用,使得钝化膜难于破裂穿孔。由此可知,水质中 $\text{Cl}^-$ 含量决定着2205双相不锈钢的点蚀性能, $\text{Cl}^-$ 浓度越大,点蚀敏感性越强,耐蚀性越差。

淡化海水、海水和浓缩海水之间最大的点蚀因素为 $\text{Cl}^-$ 含量的不同, $\text{Cl}^-$ 可以通过吸附以及进入钝化膜诱发点蚀。可以根据PDM模型<sup>[41—43]</sup>,引入阳离子空位、O空位以及金属阳离子间隙来作为钝化膜中的缺陷,这些缺陷的生成和消失决定了钝化膜的生长、溶解及破坏。当水质中的 $\text{Cl}^-$ 含量较高时, $\text{Cl}^-$ 更容易被吸附进O空位,促使金属反应生成大量的阳离子空位。若阳离子空位集聚到一定临界尺寸,金属/钝化膜界面将会形成空洞,从而引起局部钝化膜的破裂。故随着 $\text{Cl}^-$ 浓度升高,这种缺陷反应增强,会加速钝化膜的破裂。因此,在淡化海水、海水和浓缩海水中,随着 $\text{Cl}^-$ 含量的增加,2205双相不锈钢在这些水质中钝化膜缺陷反应会越来越强,耐点蚀性能越来越低。

### 3 结论

通过开路电位测试、交流阻抗、极化曲线、电化学频率调制测试方法,对2205双相不锈钢在一级RO淡化海水、海水及浓缩海水中的点蚀行为进行研究,得到如下结论。

1) 2205 双相不锈钢在一级 RO 淡化海水中随温度的升高腐蚀速率加快, 点蚀敏感性增加。

2) 电化学频率调制测试结果表明, 2205 双相不锈钢在浸泡初期即有发生点蚀的倾向, 即在发生稳定点蚀之前存在亚稳态点蚀的发生与消亡过程, 同时浸泡 41 d 比浸泡 1 d 时的腐蚀速率明显增大。

3) 在发生稳定点蚀之前的维钝状态下, 2205 双相不锈钢在海水、一级 RO 淡化海水及 1.6 倍浓缩海水中的腐蚀速率依次增大。

4) 随水质中  $\text{Cl}^-$  浓度的增加, 2205 双相不锈钢的点蚀敏感性增强。

#### 参考文献:

- [1] 王晓琳, 丁宁. 反渗透和纳滤技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] KHAWAJI A D, KUTUBKHANAH I K, WIE J M. Advances in Seawater Desalination Technologies[J]. Desalination, 2008, 221(1): 47—69.
- [3] AL-ENEZI G, FAWZI N. Design Consideration of RO Units: Case Studies[J]. Desalination, 2003, 153(1): 281—286.
- [4] EL-DAHSHAN M E. Corrosion and Scaling Problems Present in Some Desalination Plants in Abu Dhabi[J]. Desalination, 2001, 138(1): 371—377.
- [5] AL-RAWAJFEH A E, GLADE H, ULRICH J.  $\text{CO}_2$  Release in Multiple-effect Distillers Controlled by Mass Transfer with Chemical Reaction[J]. Desalination, 2003, 156(1): 109—123.
- [6] GLADE H, AL-RAWAJFEH A E. Modeling of  $\text{CO}_2$  Release and the Carbonate System in Multiple-effect Distillers[J]. Desalination, 2008, 222(1): 605—625.
- [7] BUDHIRAJA P, FARES A A. Studies of Scale Formation and Optimization of Antiscalant Dosing in Multi-effect Thermal Desalination Units[J]. Desalination, 2008, 220(1): 313—325.
- [8] MARANGO V S, SAVVIDES K. First Desalination Plant in Cyprus-product Water Aggressivity and Corrosion Control[J]. Desalination, 2001, 138(1): 251—258.
- [9] MALIK A U, ANDIJANI I N, MOBIN M, et al. Corrosion Behavior of Materials in RO Water Containing 250~350 ppm Chloride[J]. Desalination, 2006, 196(1): 149—159.
- [10] BLUTE N K, MCGUIRE M J, WEST N, et al. Integration of Desalinated Seawater into a Distribution System: A Corrosion Pilot Study[J]. Journal American Water Works Association, 2008, 100(9): 117—131.
- [11] AL-ODWANI A, AL-TABTABAEI M, AL-HASHIM A, et al. Erosion of Construction Materials in a Reverse Osmosis Plant Utilizing Seawater in Kuwait[J]. Desalination, 2000, 129(2): 137—145.
- [12] 李敬, 刘贵昌, 王玮, 等. 碳钢在反渗透水中耐蚀性研究[J]. 广州化工, 2009, 37(4): 95—97.
- [13] 王元清, 袁焕鑫, 石永久, 等. 不锈钢结构的应用和研究现状[J]. 钢结构, 2010, 2(25): 1—12.
- [14] 汪轩义, 吴荫顺. 316L 不锈钢钝化膜在  $\text{Cl}^-$  介质中的耐蚀机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(6): 311—314.
- [15] 廖家兴, 蒋益明, 吴玮巍, 等. 含  $\text{Cl}^-$  溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  对 316L 不锈钢临界点蚀温度的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(11): 1187—1190.
- [16] MACHUCA L L, BAILEY S I, GUBNER R, et al. Effect of Oxygen and Biofilms on Crevice Corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in Natural Seawater[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 242—255.
- [17] 吴玮巍, 蒋益明, 廖家兴, 等.  $\text{Cl}^-$  离子对 304, 316 不锈钢临界点蚀温度的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(1): 16—19.
- [18] 孙道明, 蒋益明, 高娟, 等. 不锈钢点蚀花边盖脱落与稳定生长[J]. 郑州大学学报(工学版), 2009(1): 70—74.
- [19] 李劲, 邓博, 蒋益明. 不锈钢腐蚀评价技术研究及其应用[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 595—603.
- [20] DENG B, JIANG Y, GONG J, et al. Critical Pitting and Repassivation Temperatures for Duplex Stainless Steel in Chloride Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(16): 5220—5225.
- [21] 左禹, 王海涛. 金属亚稳态孔蚀行为的电化学研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(1): 44—52.
- [22] 龚小芝, 肖娟, 左禹, 等. 溶液 pH 值对不锈钢亚稳态孔蚀行为的影响[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(4): 29—32.
- [23] 王海涛, 赵景茂, 左禹. 几种阴离子对 316L 不锈钢亚稳态孔蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 22(4): 202—206.
- [24] ENGELHARDT G, MACDONALD D D. Unification of the Deterministic and Statistical Approaches for Predicting Localized Corrosion Damage I Theoretical Foundation[J]. Corrosion Science, 2004, 46(11): 2755—2780.
- [25] 唐聿明, 林冰, 赵旭辉, 等. 粗糙度在 316L 不锈钢小孔初期生长过程中的作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(6): 505—510.
- [26] 王燕燕, 唐聿明, 左禹. 两次动电位极化中 316L 不锈钢孔蚀参数的变化[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014(1): 63—67.
- [27] 郑家青, 龚利华, 郭为民, 等. 不同温度下溶解氧对 304 不锈钢在海水中腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(9): 708.
- [28] 高磊, 王保成. 温度对 SUS304 与 SUS430 不锈钢耐腐蚀性及其钝化膜半导体性能的影响[J]. 太原理工大学学报, 2015, 46(3): 268—273.
- [29] BOSCH R W, BOGAERTS W F. Instantaneous Corrosion Rate Measurement with Small-amplitude Potential Intermediation Techniques[J]. Corrosion, 1996, 52: 204—211.
- [30] RAUF A, BOGAERTS W F. Employing Electrochemical Frequency Modulation for Pitting Corrosion[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 2773—2783.
- [31] KUS E, MANSFELD F. An Evaluation of the Electrochemical Frequency Modulation (EFM) Technique[J]. Corrosion Science, 2006, 48: 965—979.
- [32] ABDEL-REHIM S S, KHALED K F, ABD-ELSHAFI N S. Electrochemical Frequency Modulation as a New Technique for Monitoring Corrosion Inhibition of Iron in Acid Media by New Thiourea Derivation[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3269—3277.
- [33] MANSFELD F. The Use of Electrochemical Techniques

- for the Investigation and Monitoring of Microbiologically Influenced Corrosion and Its Inhibition—A Review[J]. *Material and Corrosion*, 2003, 54: 489—495.
- [34] AL-MOBARAK N A, KHALED K F. Employing Electrochemical Frequency Modulation for Studying Corrosion and Corrosion Inhibitor of Copper in Sodium Chloride Solutions[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011(4): 185—193.
- [35] BOSCH R W, HUBRECHT J, BOGAERTS W F, et al. Electrochemical Frequency Modulation: A New Electrochemical Technique for Online Corrosion Monitoring[J]. *Corrosion*, 2001, 57(1): 60—70.
- [36] XIN S S, LI M C. Electrochemical Corrosion Characteristics of Type 316L Stainless Steel in Hot Concentrated Seawater[J]. *Corrosion Science*, 2014, 81: 96—101.
- [37] OPHIR A, LOKIEC F. Advanced MED Process for Most Economical Sea Water Desalination[J]. *Desalination*, 2005, 182(1): 187—198.
- [38] BUDHIRAJA P, FARES A A. Studies of Scale Formation and Optimization of Antiscalant Dosing in Multi-effect Thermal Desalination Units[J]. *Desalination*, 2008, 220(1): 313—325.
- [39] KAROUI H, RIFFAULT B, JEANNIN M, et al. Electrochemical Scaling of Stainless Steel in Artificial Seawater: Role of Experimental Conditions on  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Formation[J]. *Desalination*, 2013, 311: 234—240.
- [40] BARCHICHE C, DESLOUIS C, FESTY D, et al. Characterization of Calcareous Deposits in Artificial Seawater by Impedance Techniques: 3—Deposit of  $\text{CaCO}_3$  in the Presence of  $\text{Mg}(\text{II})$  [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(12): 1645—1654.
- [41] MACDONALD D D. The History of the Point Defect Model for the Passive State: A Brief Review of Film Growth aspects[J]. *Electrochem Acta*, 2011, 56(4): 1761—1772.
- [42] MACDONALD D D. The Point Defect Model for the Passive State[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(12): 3434—3449.
- [43] 辛森森, 李谋成, 沈嘉年. 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.