

温度对 Cr13 不锈钢在 含 CO₂ 溶液中电化学腐蚀的影响

姜毅¹, 董晓焕¹, 赵国仙²

1. 陕西省西安市明光路长庆油田油气工艺研究院, 西安 710021;

2. 西安石油大学, 西安 710065

摘要:利用高温高压电化学测试技术,研究了温度对 Cr13 不锈钢 CO₂ 腐蚀机理的影响. 研究表明:90 ~ 120℃ 温度范围内, Cr13 不锈钢以点蚀为主, 电极反应由活化控制; 随着温度的升高, 点蚀敏感性逐渐降低, 150℃ 时发生全面腐蚀, 而电极反应主要受扩散控制.

关键词:温度; Cr13 不锈钢; CO₂ 腐蚀

中图分类号: TG172.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2009)02-0140-03

EFFECT OF TEMPERATURE ON ELECTROCHEMICAL CORROSION OF Cr13 STAINLESS STEEL IN CO₂ CONTAINING SOLUTION

JIANG Yi¹, DONG Xiao-huan¹, ZHAO Guo-xian²

1. Oil and Gas Institute of Changqing Oil Field Company, Xi'an, Shanxi 710021;

2. Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, Xi'an, Shanxi 710065

Abstract: By means of high temperature high pressure electrochemical testing facility, the effect of temperature on corrosion of Cr13 stainless steel is studied. The results show that pitting corrosion of Cr13 stainless steel mainly occurred in temperature range of 90℃ to 120℃. The electrode reaction was controlled by activation. With increase of temperature, sensibility to pitting corrosion of the steel was depressed. At 150℃ general corrosion occurred, and electrode reaction was mainly controlled by diffusion.

Keywords: temperature; Cr13 stainless steel; CO₂ corrosion

在一定温度范围内, 钢铁在 CO₂ 溶液中的溶解随温度升高而增加, 但温度较高时, 当钢铁表面生成致密的腐蚀产物膜后, 铁的溶解速度反而有所降低. 对不锈钢材料而言, 温度同样是影响其腐蚀的一个重要因素. 本文主要利用高温高压电化学测试技术, 研究温度的变化对 Cr13 不锈钢 CO₂ 腐蚀行为的影响.

1 实验方法

工作电极为 Cr13 的圆片状试样, 其化学成分为 (mass%): 0.19 C, 0.32 Si, 0.44 Mn, 0.016 P, 0.0032 S, 13.13 Cr, 0.12 Ni, 0.072 Mo, 0.010 Cu. 实验设备采用 EG&G 公司的 M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器以及美国 Cortest 公司生产的 344.4 × 10⁵ Pa 高压釜.

实验前, 工作电极用 SiC 水砂纸逐级打磨至 800[#], 用蒸馏水清洗, 丙酮除油. 将试样用锡焊连接上铜导线后, 再用环

氧树脂密封, 待完全干后将试样装入高压釜内. 辅助电极选用铂金电极, 参比电极为 Ag-AgCl 电极.

实验介质由分析纯化学试剂和蒸馏水配制, 介质成分为 (g/L): 269.8 NaCl, 0.79 Na₂SO₄, 0.082 Na₂CO₃, 30.79 CaCl₂, 6.32 MgCl₂ · 6H₂O, CO₂ 分压为 1 MPa, 实验温度分别为 90℃、120℃、150℃.

实验时, 预先通入高纯氮气 10 小时以上, 以充分除氧. 然后升温, 通入 CO₂ 加压, 使 CO₂ 分压达到 1 MPa. 实时测量其循环极化曲线及交流阻抗.

2 结果与讨论

2.1 循环极化曲线分析

相对于自腐蚀电位, 实验初始电位 -150 mV, 终止电位 +100 mV, 扫描速度为 0.167 mV/s. 测量结果如图 1 所示. 运用极化曲线分析软件对图 1 进行分析得出各种电化学参数, 见表 1.

从图 1 可以看到, 在三种不同温度下 Cr13 不锈钢材料都没有出现特别明显的钝化区, 回复电位也基本不在钝化区间, 说明该实验条件下 Cr13 材料的再钝化能力较差.

从表 1 中可以看出, 温度对自腐蚀电位影响不大, 而对自腐蚀电流的影响却很大, 从 90℃ 时的 8.04 μA/cm² 到 150℃

收稿日期: 2008-06-03 初稿; 2008-08-06 修改稿

作者简介: 姜毅 (1973 -), 男, 硕士, 工程师, 从事油气田的油套管防腐和油田化学技术研究.

Tel: 029 - 86590680 E-mail: jiangy_cq@petrochina.com.cn

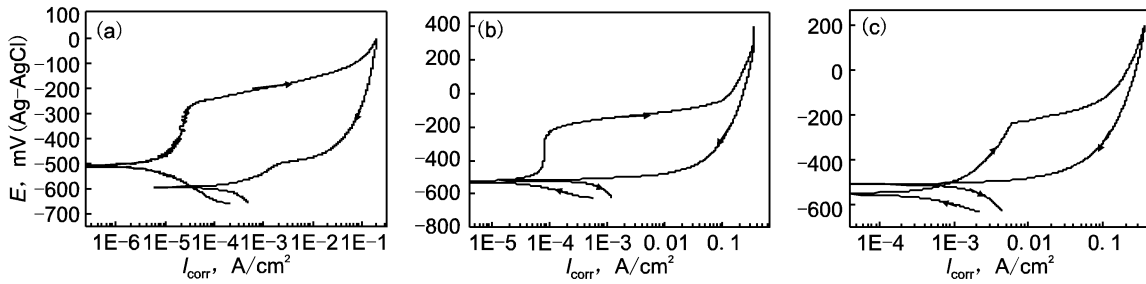


Fig. 1 Cyclic polarization curves of Cr13 steel at (a) 90°C, (b) 120°C and (c) 150°C

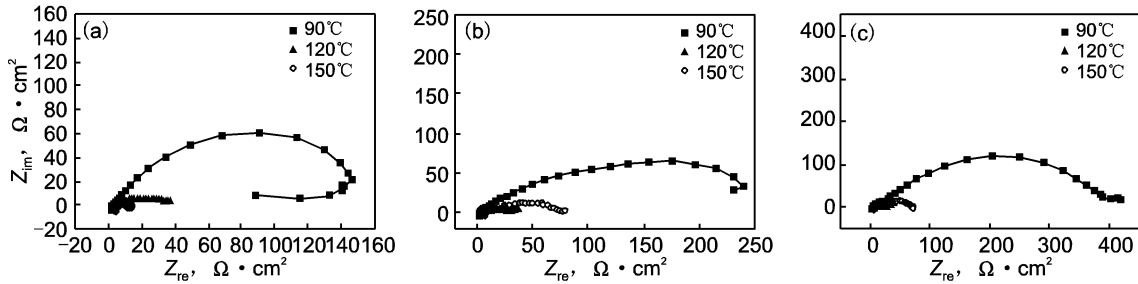


Fig. 2 Anode EIS plot of Cr13 steel by (a) 24 h, (b) 48 h and (c) 72 h at different temperature

Table 1 Cyclic polarization test parameters

temp. / °C	E_{corr} / mV	I_{corr} / $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pit} / mV	E_{rp} / mV
90	-507.5	8.04	-274.0	-589.0
120	-523.0	74.38	-212.0	-517.0
150	-548.8	1042.0	-245.0	-501.0

E_{corr} 、 I_{corr} 分别为自腐蚀电位和自腐蚀电流, E_{pit} 、 E_{rp} 分别为点蚀电位及再钝化电位。

Table 2 Anode equivalent circuit parameters

temp. / °C	R_s / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_t / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_a / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_c / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_w / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Z_w / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_f / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	C_a / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	C_c / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
90	3.03	21.5	391				153	1020	
120	4.73	6.74	61.6	3.45			3.44	3310	12700
150	5.28	8.53	52.3		36.4	0.08	1.7	3770	

时的 1042 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 表明在 150°C 时材料已开始发生全面腐蚀。同时可以看到, 随着温度的升高, 材料的点蚀电位和再钝化电位逐渐正移, 滞后包络面积在逐渐减小。随着温度的升高, 材料的点蚀敏感性逐渐降低, 局部腐蚀倾向减弱, 而全面腐蚀倾向加强。

2.2 阳极交流阻抗分析

频率测试范围: 5 mHz ~ 100 KHz, 阻抗测量信号幅值为 5 mV 正弦波。在不同温度下随时间的延长相对自腐蚀电位 + 50 mV 下测得的阳极 Nyquist 曲线如图 2 所示。曹楚南认为^[1], 阳极极化到 + 50 mV 时, 阴极反应电流密度仅为阳极反应电流密度的 2% 左右, 此时交流阻抗图谱反应的主要是阳极法拉第阻抗。

从图 2 可以看到, 随着温度的升高, Cr13 不锈钢材料的阻抗值越来越小。90°C 时在 24 小时及 48 小时的 Nyquist 图由

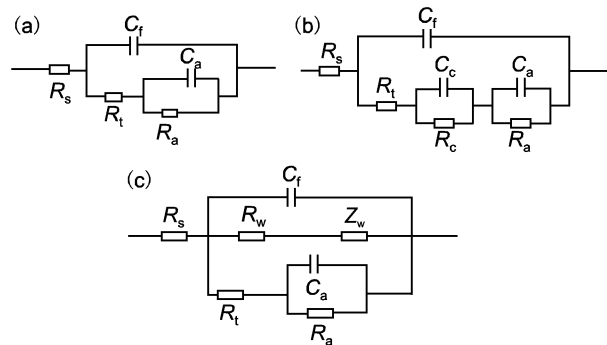


Fig. 3 Nyquist curve of equivalent circuit (72h)

(a) 90°C, (b) 120°C, (c) 150°C

高频区的容抗弧和低频区的感抗弧两个时间常数组成, 72 小时后则变成高频区的容抗弧和低频区的容抗弧两个时间常数。90°C 时, 随着时间的延长, 高频区的容抗弧逐渐扩大, 低频区的感抗弧逐渐收缩最终变为容抗弧。120°C 时 24 小时后测试的 Nyquist 图由高频区的容抗弧和低频区容抗弧以及感抗弧三个时间常数组成, 而 48 小时和 72 小时后变为高频区的容抗弧和低频区的容抗弧两个时间常数, 且 72 小时和 48 小时的 Nyquist 图几乎吻合, 表明腐蚀反应过程已经基本稳定。150°C 时 24 小时的 Nyquist 图基本上由高频区的容抗弧和低频区的容抗弧两个时间常数组成, 但到了 72 小时后, 低频区的容抗弧逐渐出现一个“扩散尾”, 表现出 Warburg 阻抗的性质, 表明电极表面的腐蚀过程由电化学控制变为扩散控制。且相对于 90°C 时的实验结果, 金属覆盖层的阻抗值明显减小。

将试验时间 72 小时时 90°C、120°C 及 150°C 的阻抗谱用等效电路表示如图 3 所示。采用 Equevret 软件拟合后得到实验时间为 72 小时时 90°C、120°C 及 150°C 不同温度下的等效电路的参数值, 其结果见表 2。

依照上述研究结果, 90°C 时反应的扩散过程可以不考

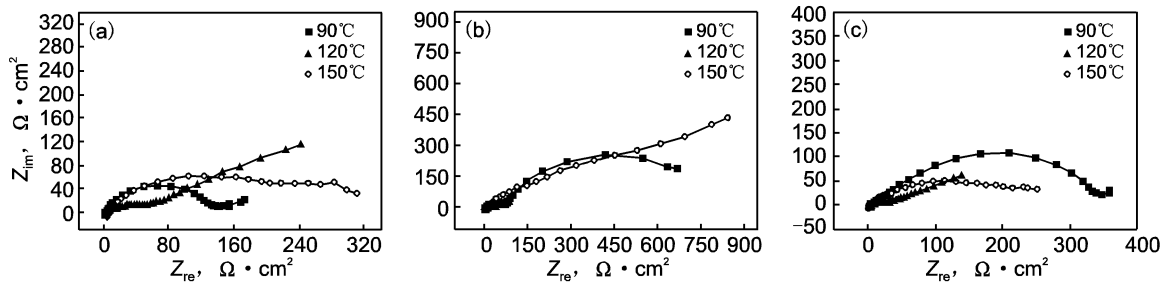


Fig. 4 Cathode EIS plot of Cr13 steel by (a) 24 h (b) 48 h and (c) 72 h at different temperatures

考虑,则法拉第过程只受电极电位 E 和电极表面状态变量的影响,此实验条件下影响法拉第过程的变量为:电极电位 E 和钝化膜厚度 L ,而 L 本身也是电极电位 E 的函数。

可见,当温度从 90°C 升高到 120°C 时,高频区的容抗弧半径明显缩小,极化电阻急剧下降,腐蚀明显加剧。但是,当温度升高到 150°C ,由于腐蚀快速发生而造成金属材料表面腐蚀产物膜的堆积,从而使得材料表面再次受到保护,腐蚀逐渐由扩散控制。

2.3 阴极交流阻抗分析

测试频率范围: $5\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$, 阻抗测量信号幅值为 5 mV 正弦波。在不同温度下随时间的延长相对自腐蚀电位 -50 mV 下测得的阴极 Nyquist 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看到, 90°C 时的 Nyquist 图始终由高频区的容抗弧和低频区的容抗弧两个时间常数组成。 120°C 的 Nyquist 图的形状相对于 90°C 时并无明显的变化,只是随时间的延长,容抗弧逐渐缩小,极化电阻减小,腐蚀速率加大,而阴极反应机理没有改变。 150°C 时, Nyquist 图在高频区呈现出一个容抗弧,低频区阻抗特征是一容抗与 Warburg 阻抗并联叠加的结果, 72 小时,低频区表现出明显的 Warburg 阻抗,表明电极表面此时受扩散控制。这是由于 13Cr 不锈钢中, Cr 的含量较高,在试样表面容易形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 会阻碍阴离子的扩散,使得 HCO_3^- 的还原受到抑制,这样 H^+ 有可能更多的参与阴极还原反应,导致阴极交流阻抗谱中出现了扩散特征的 Warburg 阻抗。

用 Equivert 阻抗解析软件得到实验时间为 72 小时 90°C 、 120°C 及 150°C 不同温度下的等效电路的参数值,其结果列于表 3。从表 3 的结果可以看出,按照 $R_p = R_i + R_a$ 的公

Table 3 Cathode equivalent circuit parameters

temp. $^{\circ}\text{C}$	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_i $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_a $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_w $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Z_w $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Cf $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Ca $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
90	2.08	6.14	366			13.2	1100
120	1.66	1.92	248			44	8000
150	5.18	24.4	744.7	13.3	0.0007	1.55	26300

式, 90°C 和 120°C 时阴极过程的极化电阻分别为 $372\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $250\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着温度的升高,极化电阻减小,传递电阻也在减小。同时,双电层的电容增大。在 150°C 时,由于温度升高,腐蚀加剧,腐蚀产物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 更容易在试样表面沉积,对阴离子的抑制作用增大,而氢离子由于离子半径较小,比半径较大的阳离子更容易扩散。且该实验条件的 pH 值较低,阴极过程以 H^+ 的还原为主, H^+ 的扩散能力增强,反应的腐蚀速率加快, Z_w 阻抗值较低。

3 结论

1. $90^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, Cr13 不锈钢主要发生点蚀,随着温度升高,点蚀敏感性逐渐降低,到 150°C 时全面腐蚀发生。

2. 90°C 和 120°C 时, Cr13 不锈钢阳极腐蚀主要由活化控制,阴极腐蚀仍由活化控制。 150°C 时的阳极极化电阻变成无穷大,腐蚀受扩散控制;阴极腐蚀反应同时受扩散与活化控制。

参考文献:

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 116.