

# 22Cr 双相不锈钢的临界点蚀温度研究

梁明华<sup>1,2</sup>, 赵国仙<sup>1</sup>, 冯耀荣<sup>1</sup>, 苗 健<sup>1</sup>

1. 中国石油天然气集团公司 管材研究所, 西安 710065; 2. 西安石油大学, 西安 710065

**摘要:**用动电位法和恒电位法两种不同的方法研究了不同  $\text{Cl}^-$  浓度对 22Cr 双相不锈钢临界点蚀温度的影响. 结果表明:两种方法所得的结果基本一致, 22Cr 双相不锈钢的临界点蚀温度随  $\text{Cl}^-$  浓度的增加而降低. 同时还分析了点蚀形成和发展的过程, 表明温度在临界点蚀温度以下时, 蚀点处于亚稳定状态, 只有温度高于临界点蚀温度时才能形成稳定的点蚀.

**关键词:**临界点蚀温度; 22Cr 双相不锈钢;  $\text{Cl}^-$  浓度

**中图分类号:** TE980.104 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)06-0392-03

## CRITICAL PITTING TEMPERATURE OF 22Cr DUPLEX STAINLESS STEEL

LIANG Ming-hua<sup>1,2</sup>, ZHAO Guo-xian<sup>1</sup>, FENG Yao-rong<sup>1</sup>, MIAO Jian<sup>1</sup>

1. Tubular Material Research Institute, Xi'an 710065; 2. Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065

**ABSTRACT:** Critical pitting temperature (CPT) means the lowest temperature at which the growth of stable pits is possible. The effect of  $\text{Cl}^-$  concentration on the CPT of 22Cr duplex stainless steel was investigated using potentiostatic and potentiodynamic measurements. It follows that the results obtained by the two means were well in accordance. With the increasing of  $\text{Cl}^-$  concentration, CPT decreased. The pits are metastable when the temperature is below the CPT and stable only when the temperature is above the CPT.

**KEY WORDS:** critical pitting temperature; 22Cr duplex stainless steel;  $\text{Cl}^-$  concentration

从临界点蚀温度(CPT)的概念首次提出以后, CPT 已经广泛用于评价不锈钢、镍基合金以及焊接工艺<sup>[1,2]</sup>. 材料在特定的环境中, 当温度低于 CPT 时, 不能够形成稳定的点蚀. 当温度超过 CPT 时, 点蚀开始出现.

就一种材料而言, 其临界点蚀温度是和环境密切相关的. G T Burstein<sup>[3]</sup>认为, CPT 和试样表面的粗糙度有关; R Qvarfort<sup>[4]</sup>认为, CPT 和  $\text{Cl}^-$  浓度无关; 而在吴玖<sup>[5]</sup>的书中提到, CPT 是随  $\text{Cl}^-$  浓度变化而变化的. 本文在不同  $\text{Cl}^-$  浓度下研究了 22Cr 双相不锈钢的临界点蚀温度, 并在扫描电镜分析的基础上分析了点蚀萌生及发展的过程.

## 1 实验方法

试验所用金属材料为 22Cr 双相不锈钢, 其组成为 (mass%): 0.03C(max.), 1.0Si(max.), 1.0Mn(max.), 0.03S(max.), 0.035P(max.), 21.0~23.0Cr, 5.5~6.5Ni, 2.5~

3.5Mo. 钢样被加工成  $\Phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  薄片, 然后依次用 220#, 400#, 600#, 800# 和 1000# 金相砂纸逐级打磨, 用蒸馏水冲洗后丙酮除油. 电化学测试由 EG&G 公司的 M273A 恒电位仪完成. 电解池为 EG&G 公司的容积为一升的玻璃电解池, 辅助电极采用大面积石墨惰性电极, 参比电极采用饱和甘汞电极. 试验所用 3 种溶液由分析纯化学试剂和蒸馏水配制而成, 分别为 3.5%、10% 和 17% 的 NaCl 溶液. 试验前通  $\text{CO}_2$  2 小时以上除氧, 试验过程中通高纯  $\text{CO}_2$ , 使介质中的  $\text{CO}_2$  达到饱和.

### 1.1 恒电位法<sup>[6]</sup>测量 CPT

将试样在开路状态下在溶液中稳定 5 分钟~10 分钟, 然后将工作电极在 700 mV 的电位下极化. 溶液以每分钟 1℃ 的速度持续升温直到稳定的点蚀产生. 试验中, 记录下系统的电流(开始施加阳极电位的最初 5s 除外). 出现点蚀时, 系统的电流突然增大, 当电流持续增大保持 1 分钟以上, 表明稳定的点蚀已经产生, 然后停止试验. CPT 定义为开始出现稳定点蚀时的温度, 本文以电流密度持续上升达到 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  时的温度作为 CPT.

### 1.2 动电位法<sup>[6]</sup>测量 CPT

此种方法是从开路电位起, 以 1 mV/s 的扫描速率测量

收稿日期: 2004-06-02 初稿; 2004-09-11 修改稿

作者简介: 梁明华(1979-), 男, 硕士研究生. 研究方向为石油管材的腐蚀与防护.

Tel: 029-88726120 E-mail: surfbird@163.com

工作电极的极化曲线.在极化曲线中,电流突然增大而且增大的趋势保持在1分钟以上,则表明工作电极上稳定的点蚀已经产生,将电流突然开始增大的电位称作点蚀电位,记作 $E_b$ .当电流表明稳定的点蚀已经产生后停止试验. $E_b$ 值是工作电极温度的函数,CPT为 $E_b$ 从过钝化区跃变到点蚀电位区的温度,此过程的电流变化达几百个毫伏.因此,在不同的温度下测量 $E_b$ 的值,在坐标系中描绘出 $E_b$ 和温度的关系,从 $E_b - T$ 关系图就可以得到CPT值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 动电位法和恒电位法比较

在3.5%的NaCl溶液中,恒电位法测得的3条曲线如图1所示.由图可得到各次测量的临界点蚀温度,取三条曲线的平均值50.3℃作为该浓度下的临界点蚀温度值.

动电位法在不同的温度下测得的极化曲线如图2所示.从图中可以看出,在温度为35.6℃、45.2℃、50.6℃、56℃、64℃、和73.2℃时,点蚀电位分别为1056.3 mV、1011.4 mV、661.9 mV、389.4 mV、193.8 mV和169.5 mV.

把不同温度下的点蚀电位在 $E_b - T$ 关系图上表示,如图3所示.从图中可以看出,在49.6℃时,电位产生突然变化,此点即为动电位法测得的临界点蚀温度.把此结果和恒

电位法进行比较,可以看出虽然两种方法得不到相同的结果,但差异不大.用同样的方法测得10%和17%NaCl溶液中的临界点蚀温度加以比较,恒电位法和动电位法的最大差值不超过2.4℃.

### 2.2 $Cl^-$ 浓度对临界点蚀温度的影响

将动电位法测得的不同浓度NaCl溶液中的结果在图4中加以比较,从图中可以看出临界点蚀温度随着 $Cl^-$ 浓度的增加而降低.将恒电位法测得的不同 $Cl^-$ 浓度下临界点蚀温度变化的曲线在图5中表示出来,我们也可以得到相同的结论.可见,恒电位法和动电位法得到相同的结果,即临界点蚀温度随 $Cl^-$ 浓度的升高而降低.

### 2.3 点蚀的形成与发展

关于点蚀的发展过程,M H Moayed 等人<sup>[6]</sup>认为点蚀核发展必须保证局部区域的介质浓度维持在一定水平.在低温时,活性点较少,参加反应的物质运动速度较慢,钝化膜被击破的概率就较小.即使有些点被击破,但是由于局部参与反应的物质浓度降低了,周围介质在低温下运动速度也较慢,造成了蚀点的再修复.在高温时活性点增加,参与反应的物质运动速度加快,钝化膜被击破的概率就较大.钝化膜被击破后,高温下周围的介质能够以较快的速度传递,维持蚀点的继续发展,因此造成了稳定的点蚀.

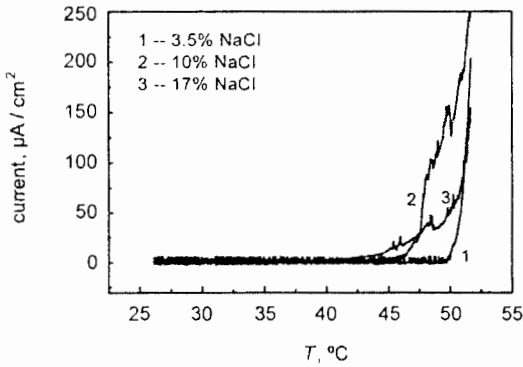


Fig. 1 Current - temperature curves of 22Cr duplex stainless steel at 700 mV in 3.5% NaCl solution

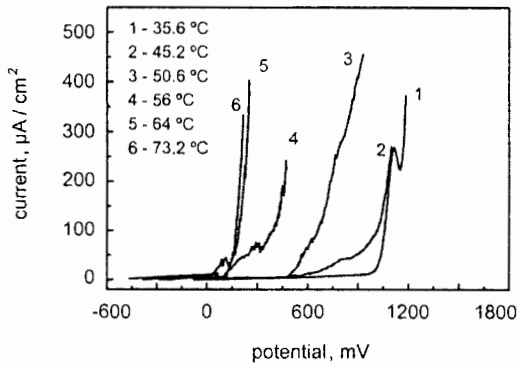


Fig. 1 Anodic polarization curves of 22Cr duplex stainless steel in 3.5% NaCl solution at different temperatures

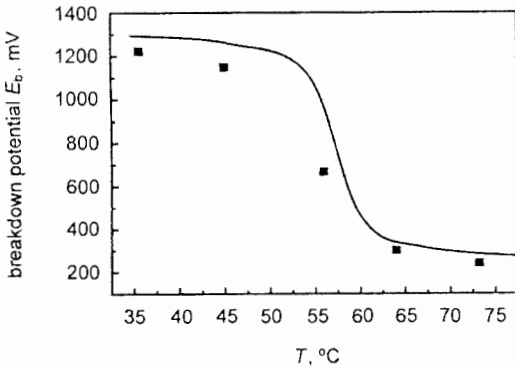


Fig. 3 Breakdown potentials vs. temperature in 3.5% NaCl solution

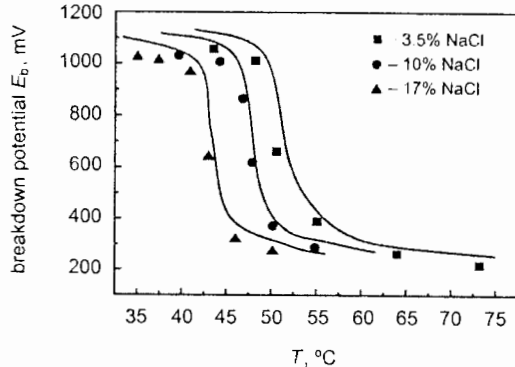


Fig. 4  $E_b$  vs temperature in solutions with different NaCl concentrations

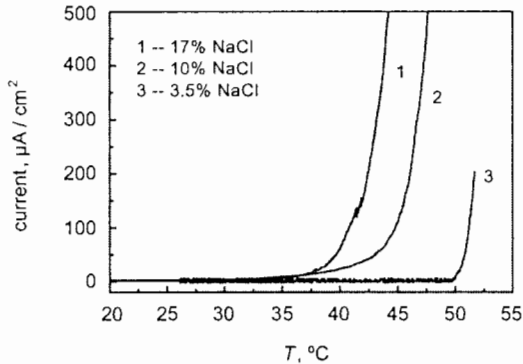


Fig. 5 Critical pitting temperature in different NaCl solutions from potentiostatic CPT measurements

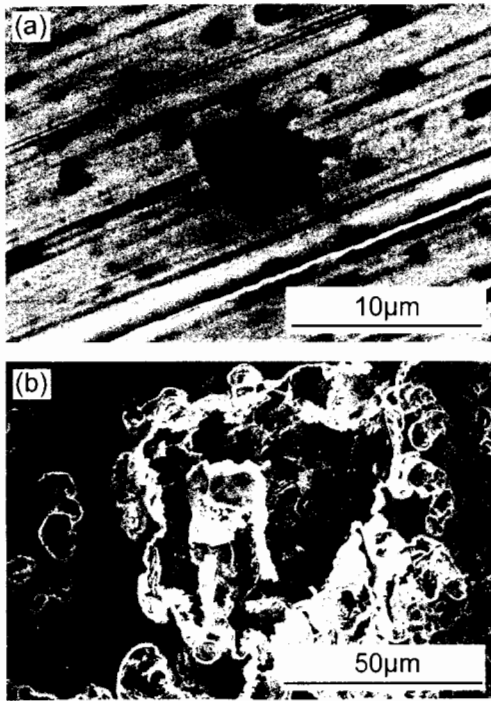


Fig. 6 SEM micrographs of small pits: (a) pit with a final diameter below  $30\ \mu\text{m}$ , (b) pits with a final diameter above  $30\ \mu\text{m}$

在试验过程中,可以从图 1 电流密度-温度曲线中观察到温度在 CPT 以下时电流已经开始上下波动。这表明试样表面正处于一种动态的平衡之中,蚀点处于一种亚稳定状态,试样表面在破钝与再钝化之间保持着动态的平衡状态。在恒电位法试验中,当温度将要达到 CPT 时停止试验,对试样的表面进行电镜观察。可以发现,试样的表面已经存在直

径小于  $30\ \mu\text{m}$  的点蚀坑,典型的点蚀坑形貌如图 6(a) 所示。对试验温度高于 CPT 的试样做扫描电镜分析,可以发现温度在 CPT 以上时,点蚀坑主要有两种形态。一种是直径小于  $30\ \mu\text{m}$  的点蚀坑,其内部较为光滑,这种点蚀坑占总点蚀坑的绝大部分;另一类是直径大于  $30\ \mu\text{m}$  的点蚀坑,其内部较为粗糙,这种点蚀坑的数目较少。两种点蚀坑的典型形貌如图 6 所示。

将 CPT 以上的观察结果和 CPT 以下的结果进行对比不难发现直径大于  $30\ \mu\text{m}$  的点蚀坑是在温度高于 CPT 时形成的。温度高于 CPT 为点蚀的稳定发展提供了条件。原来一些保持平衡的点开始打破平衡,形成稳定的点蚀,点蚀坑的尺寸变大。这就是我们上面提到的直径大于  $30\ \mu\text{m}$  的点蚀坑。这种大点蚀坑再钝化的机率非常小,如果温度继续保持在 CPT 以上,稳定的点蚀将继续进行。因此我们可以认为温度在 CPT 以下时,点蚀已经萌生,蚀点处于一种亚稳定状态,在破钝与再钝化之间保持一种动态的平衡,最终点蚀坑直径不超过  $30\ \mu\text{m}$ 。温度在 CPT 以上时,点蚀能够稳定发展,点蚀的尺寸变大,形成直径大于  $30\ \mu\text{m}$  的腐蚀坑。

### 3 结论

1. 恒电位法和动电位法对所测量 CPT 的结果非常相近,最大差值不超过  $2.4^\circ\text{C}$ 。
2. 在不同浓度的 NaCl 溶液中,CPT 的值随  $\text{Cl}^-$  浓度的增加而降低。
3. 温度在 CPT 以下时,点蚀已经萌生,蚀点处于一种亚稳定状态,在破钝与再钝化之间保持一种动态的平衡,最终点蚀坑直径不超过  $30\ \mu\text{m}$ 。
4. 温度在 CPT 以上时,点蚀能够稳定发展,点蚀的尺寸变大,形成直径大于  $50\ \mu\text{m}$  的腐蚀坑。

### 参考文献:

- [1] 屈金山,王元良. 双相不锈钢焊接接头的耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报. 2001, 11:197.
- [2] 胡礼木. 酸洗和固溶处理对不锈钢抗点蚀性能的影响[J]. 焊接学报. 2000, 21:83.
- [3] G T Burstein, P C Pistorius. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solution[J]. Corrosion, 1995, 31:380.
- [4] R Qvarfort. Critical pitting temperature measurements of stainless steel with an improved electrochemical method[J]. Corrosion Science, 1989, 29:987.
- [5] 吴玖. 双相不锈钢[M]. 北京:冶金工业出版社, 1999. 32.
- [6] M H Moayed, N J Laycock, R C Newman. Dependence of the Critical Pitting Temperature on surface roughness[J]. Corrosion Science. 2003, 45:1203.