



316L 不锈钢焊接接头在含 S-H₂S 环境中的 腐蚀行为

李科¹ 李天雷¹ 曹晓燕¹ 姜流¹ 王雅熙¹ 肖泽渝² 钟显康³

1 中国石油工程建设有限公司西南分公司 成都 610041

2 西南石油大学石油与天然气工程学院 成都 610500

3 西安交通大学化学工程与技术学院 西安 710049

摘要 316L 不锈钢母材具有很好的耐蚀性在含硫天然气净化设备及管道中被广泛使用。但焊缝区和热影响区的耐蚀性能可能较低,存在较高的腐蚀风险。因此,开展316L 不锈钢焊接接头的耐蚀性能研究对保障含硫天然气净化设备及管道的运行安全有着重要意义。本文通过失重法、超景深三维扫描显微镜和X射线光电子能谱(XPS)分析技术研究了316L 不锈钢母材、焊缝、热影响区在模拟工况下的腐蚀行为。通过XPS技术和Mott-Schottky方法对3种钝化膜的成分和半导体特性进行分析。结果表明:不含H₂S时,3种材质无明显的腐蚀,均匀腐蚀速率仅为0.001~0.004 mm/a。含H₂S时,其含量越高,腐蚀速率越高;在120 °C、0.1 MPa H₂S的条件下,焊缝、母材、热影响区的均匀腐蚀速率分别为0.316、0.472、0.551 mm/a,局部腐蚀速率分别为86.590、42.757、60.861 mm/a;在90 °C,1 MPa H₂S下,3种材质的均匀腐蚀速率分别为1.136、1.001、0.861 mm/a,局部腐蚀速率分别为125.595、90.297、124.291 mm/a。以上结果表明,焊缝是发生局部腐蚀的高风险区域,其局部腐蚀速率约为母材的1.4~2倍。XPS结果显示,腐蚀产物主要为Fe的硫化物、Fe的氧化物、Cr(OH)₃。钝化膜的半导体特性分析显示,焊缝区域的载流子浓度最高,因此该区域的钝化容易遭到破坏,发生局部腐蚀的风险增加。

关键词 焊接接头,316L 不锈钢,XPS,局部腐蚀,元素硫

中图分类号 TG172

文章编号 1005-4537(2025)06-1725-09

Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel Welded Joints in S-H₂S-containing Environments

LI Ke¹, LI Tianlei¹, CAO Xiaoyan¹, JIANG Liu¹, WANG Yaxi¹, XIAO Zeyu², ZHONG Xiankang³

¹ China Petroleum Engineering & Construction Corporation Southwest Company, Chengdu 610041, China

² School of Oil and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

³ School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China

Correspondent: LI Ke, E-mail: like_sw@cnpc.com.cn

Manuscript received 2025-01-02, in revised form 2025-03-06

ABSTRACT 316L stainless steel is widely used in the sulfur-containing natural gas purification equipment and pipelines. But, its welded seam and heat-affected zone may pose a higher risk of corrosion, because of their lower resistance of corrosion refer to base material. Therefore, the corrosion resistance of 316L stainless steel in welded joints is crucial to guaranteeing the safe operation of the relevant equipment and pipelines. Herein, the corrosion behavior of the substrate, welded seam, and heat-affected zone of 316L stainless steel in a simulated service condition was investigated using weight loss method, ultra-depth three-dimensional scanning microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The

收稿日期 2025-01-02 定稿日期 2025-03-06

作者简介 李科,男,1984年生,硕士,高级工程师

通讯作者 李科,E-mail:like_sw@cnpc.com.cn,研究方向为能源装备腐蚀与防护

DOI 10.11902/1005.4537.2025.008

composition and semiconductor properties of the formed passive films were characterized using XPS and the Mott-Schottky method. The results show that, when H_2S is free, the steel exhibit very light corrosion, with a general corrosion rate of only 0.001~0.004 mm/a. The content of H_2S correlates with the corrosion rate, as the H_2S content increases, the corrosion rate also rises; for example, in conditions of 0.1 MPa H_2S at 120 °C, the general corrosion rate of the welded seam, base material, and heat-affected zone is 0.316, 0.472, and 0.551 mm/a, respectively, and the localized corrosion rates is 86.590, 42.757, and 60.861 mm/a. At 90 °C and 1 MPa H_2S , the general corrosion rate of them is 1.136, 1.001, and 0.861 mm/a, and the localized corrosion rates is 125.595, 90.297, and 124.291 mm/a. These results indicate that the welded seam is a high-risk area for localized corrosion, with the localized corrosion rate is approximately 1.4 to 2 times that of the base material. XPS results revealed that the main corrosion products were iron sulfides, iron oxides, and $Cr(OH)_3$. The analysis of the semiconductor properties of the formed passive films showed that the welded seam had the highest carrier concentration, making the passive film in this region more susceptible to damage, leading to an increased risk of localized corrosion.

KEYWORDS welded joints, 316L stainless steel, XPS, localized corrosion, elemental sulfur

随着油气勘探与开发活动的深入,油井管及地面管线的服役环境变得越来越苛刻^[1]。在过去 20 多年中,S 沉积导致的管道堵塞和严重腐蚀一直是含 S 油气资源生产中亟待解决的关键问题^[2,3]。在油气开发过程中,S 随着 H_2S 、 CO_2 等气体从地层被携带至地面系统,并在温度和压力的变化下从气体中析出,沉积在管道中^[4],这一现象在管道的变径处和流向改变区域更为常见。而在 H_2S 、 CO_2 等腐蚀性介质的耦合作用下,S 的腐蚀机理更加复杂。

目前,关于 H_2S 腐蚀的研究较为丰富。研究普遍指出,在含 S 的腐蚀环境中, H_2S 和 CO_2 的分压以及温度对碳钢和不锈钢的腐蚀行为有显著影响^[5-8]。该影响主要取决于腐蚀产物膜的结构。一般而言,腐蚀产物膜是由多种硫铁化合物和金属氧化物组成的。硫铁化合物的形成机制和结构在不同温度和压力下表现出显著的差异^[9]。这种结构上的差异导致某些 FeS 能够起到保护作用^[9],而其他类型的 FeS 则可能加速腐蚀过程^[10,11]。在含 S 油气田中,腐蚀问题极为严重,几乎所有金属材料都会遭受明显的腐蚀,甚至镍基合金也难以幸免^[12]。对于不锈钢^[13-15]和镍基合金^[12]来说,局部腐蚀在 S 环境中是一种常见且严重的问题。除了 H_2S 和 CO_2 ,天然气净化设备和管道中可能还存在沉积的 S。然而,迄今为止,关于 S 沉积条件下的腐蚀研究报道甚少,对于多种材料在 S 沉积条件下的适用性也缺乏可靠的参考标准。因此,深入研究 S 的腐蚀机理,特别是明确 316L 不锈钢在含 S 环境中的适应性,具有重要的意义。

316L 奥氏体不锈钢具有很好的耐蚀性能^[16],在化工行业中常用于硫磺、 H_2S 生产工艺的设备,也常用于含 S 油气田的管道内衬^[15]。316L 不锈钢母材具有很好的耐蚀性,但焊缝区和热影响区的耐蚀性能

可能较低,存在较高腐蚀风险^[17,18]。因此,本文开展了 316L 不锈钢焊接接头的 3 种材质在 S 环境中的腐蚀行为研究。通过失重法,超景深三维扫描显微镜和 XPS 表面分析技术研究了 316L 不锈钢母材、焊缝、热影响区 3 种材质在模拟工况下的腐蚀行为,揭示了焊接接头材质的腐蚀规律。为探究腐蚀差异性产生的原因,通过 XPS 技术和 Mott-Schottky 方法对 3 种钝化膜的成分和半导体特性进行分析。

1 实验方法

实验所用材料为 316L 不锈钢管材,其化学成分(质量分数,%)为:C 0.025, Si 0.542, Mn 1.67, P 0.033, Cr 17.3, Ni 11.2, Mo 2.17。实验所用的焊接接头,采用手工氩弧电焊制备,焊接坡口为 30 °C V 型,焊材采用 ER316L 不锈钢进行根焊、E316-16 进行填盖,焊接电流约 90 A、电压约 12 V,焊接速度约 5.3 cm/min。其中,ER316L、E316-16 不锈钢两种焊材的 Cr、Ni、Mo 含量略高于 316L 不锈钢。通过调整试样取样位置、试样尺寸的方式,控制每片试样在单一区域内取样。316L 不锈钢焊缝(WS)、母材(BM)、热影响区(HAZ)的失重试样使用统一的工艺制作,试样的尺寸为 30 mm × 10 mm × 3 mm。将加工好的试样放入无水乙醇中洗去表面的油,随后用 400~1500 目的砂纸逐级打磨试样表面,用乙醇或丙酮清洗试片后,最后用 N_2 将试片吹干备用。电化学试样为面积 1 cm² 的圆片,试样的材料包括 316L 不锈钢焊缝、母材和热影响区。用环氧树脂密封电极,只暴露连接铜导线平面的对面测试电极工作面。每个电极经过 800~2000 目砂纸的逐级打磨和抛光处理,然后置于 1 g/L 的 NaOH 溶液(分析纯)中浸泡 4 h,以加速钝化过程。参考油田工况设置了 4 组实验,实验条件见表 1。失重实验所用的腐蚀介质是由 NaCl

(分析纯)和去离子水配制而成。装釜前用湿润的硫磺粉和纱布包裹失重试样,随后放入腐蚀介质中备用。将硫磺粉放入含水容器中搅拌 60 min 可得到湿润的硫磺粉。通入 CO₂ 进行除氧处理,持续时间为 3 h,以去除溶解氧。在装釜过程中,首先将包裹好的失重试样放入反应釜内,然后缓慢倒入已除氧的腐蚀介质,以避免冲散包裹在试样上的硫磺粉。接下来,密封釜体,并继续向釜内通入 CO₂,进行额外的 30 min 除氧处理。完成除氧后,开始通入 H₂S 气体,并将系统加热至设定的目标温度。

实验完成后,对试样进行清洗、干燥和称量。通过式 1 和 2 计算出试样的均匀腐蚀速率和局部腐蚀速率。每组至少 3 片失重试样,其中均匀腐蚀速率采用平均值,而局部腐蚀速率则取最大值。常温常压条件下的实验装置和方法与高温高压条件下的实验相似。

$$V_{\text{corr}} = \frac{8.76(m_0 - m_1)}{St\rho} \quad (1)$$

$$V_p = \frac{365h}{100T} \quad (2)$$

式中, m_0 和 m_1 分别为腐蚀前后的质量, g; ρ 为材料的密度, g/cm³; S 为试样面积, mm²; t 为实验时间, h; T 为实验时间, d; V_{corr} 为平均腐蚀速率, mm/a; V_p 为局部腐蚀速率, mm/a。

电化学测试在 CST310M 电化学工作站上进行,采用三电极体系,其中包括铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,以及焊接接头作为工作电极。Cl⁻浓度为 50000 mg/L、pH = 4.5 的溶液环境中进行,测试温度为常温。Mott-Schottky 曲线的测试频率设定为 1000 Hz,正弦波扰动幅值为 5 mV。在模拟的工作条件下,电位测量范围设定为 -0.6~1.6 V vs. SCE,电位间隔为 20 mV,每种材质平行测试 3 次 Mott-Schottky 曲线。计算载流子浓度的关系式如下。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left(E - E_{\text{FB}} - \frac{KT}{e} \right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_A} \left(E - E_{\text{FB}} - \frac{KT}{e} \right) \quad (4)$$

式中, C 为半导体膜的空间电荷层电容; ε_0 为真空

电容率,其值为 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$; 室温下 (25 °C) 介电常数,取 12.5; N_D 和 N_A 分别为施主浓度和受主浓度; E_{FB} 为平带电位; K 为 Boltzmann 常数,其值为 1.38×10^{-23} ; T 为热力学温度, K; e 为电子电量,其值为 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。

使用失重试样的腐蚀产物粉末进行 X 射线光电子能谱测试(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)。谱扫描选择 S 2p、Fe 2p、Cr 2p、Ni 2p、C 1s,测试激发源为 Al K α 射线 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),精细谱扫描的通能为 50 eV,步长 0.1 eV,工作电压 12 kV。使用去除腐蚀产物膜后的失重实验进行超景深扫描显微镜表征(SEM, DSX 510)。

2 结果与讨论

2.1 失重结果

由图 1 可知,当实验条件中无 H₂S 时,焊缝、母材、热影响区,3 种试样的表面光亮、无明显腐蚀产物,均匀腐蚀速率仅为 0.001~0.004 mm/a,小于 0.076 mm/a,符合 SY T 0611-2008 的要求。而当实验条件中含 H₂S 时,3 种试样均出现了明显的腐蚀,腐蚀速率远大于 0.076 mm/a,且腐蚀速率随着 H₂S 含量的增加而上升。这不仅说明 H₂S 对于腐蚀具有促进作用,还说明 S₈ 对于破坏金属氧化膜的效果不明显。图 1 中,当 H₂S 压力从 0.1 MPa 到 1 MPa

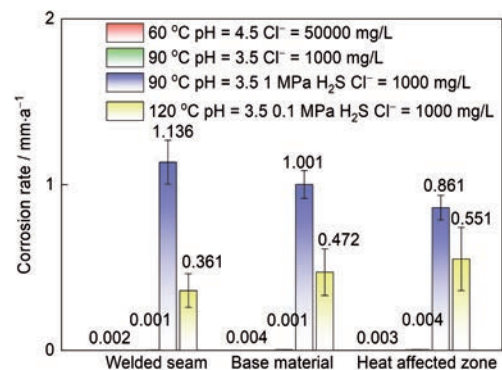


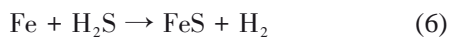
图1 不同实验条件下 316L 不锈钢焊缝(WS)、母材(BM)以及热影响区(HAZ)试样的均匀腐蚀速率
Fig.1 General corrosion rates of WS, BM and HAZ of 316L stainless steel under different experimental conditions

表1 模拟工况下的实验条件

Table 1 Experimental parameters under simulated working conditions

Temperature / °C	pH	H ₂ S pressure / MPa	Chloride concentration / mg·L ⁻¹	Time / d
60	4.5	0	50000	7
90	3.5	0	1000	7
90	3.5	1	1000	3
120	3.5	0.1	1000	3

时,WS、BM、HAZ 的腐蚀速率分别提升了 0.775、0.529 和 0.310 mm/a。由此可见,在 3 种材质中,WS 对于 H_2S 的敏感性最高,其均匀腐蚀速率受 H_2S 压力的影响最为显著。腐蚀速率的提升可能是金属氧化膜被破坏导致的。这是因为 H_2S 具有还原性,能够破坏金属氧化膜且使其难以恢复^[8],同时 S^{2-} 还会降低材料的耐蚀性能^[9]。当金属氧化膜被破坏, S 和 H_2S 能与金属基体直接接触,引发进一步的腐蚀反应,从而加速腐蚀速率。腐蚀反应如式(5)和(6)所示^[17]。



在高压釜冷却至室温后,观察到釜内压力有所下降。具体来说,当 H_2S 初始压力为 1 MPa 时,冷却后的压力降低了大约 0.5 MPa;而当 H_2S 初始压力为 0.1 MPa 时,冷却后的压力几乎降至常压水平。这一现象表明,0.1 MPa 的 H_2S 压力对于维持腐蚀反应来说是不充分的。因此,随着实验的进行, H_2S 浓度逐渐降低,腐蚀速率也逐渐下降。

2.2 腐蚀形貌分析

图 2 是 3D 超景深表征结果中点蚀坑最深的几处形貌。由图可见,WS 和 HAZ 的点蚀坑在纵向深度和平面尺寸上均显著大于 BM 区域。这说明,在 3 种材质中,BM 对局部腐蚀的抵抗能力最强。

由表 2 可知,局部腐蚀速率随着 H_2S 压力增高而上升。3 种材质的局部腐蚀敏感性关系为,WS >

HAZ > BM。3 种材质中,WS 是最危险的区域,局部腐蚀速率为母材的 1.4~2 倍。

2.3 腐蚀产物分析

在 XPS 测试前,使用磁铁对腐蚀产物粉末进行磁性测试。结果表明,黑色腐蚀产物粉末具有磁性,推测腐蚀产物可能含有 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 。这一初步判断可为后续的 XPS 分析提供参考。图 3 为 XPS 数据的拟合结果,拟合结果说明腐蚀产物主要为硫化铁化合物和金属氧化物。在 Fe 2p 中,同种物质的 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ 间隔设置为 13.1 eV, $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ 的面积比约为 2:1 (下面各图谱的面积比与此处一致), FeS_2 的半峰宽为 1.4 eV 左右,其余物质的半峰宽在 2~3 eV。Fe 2p 中,含 FeS_2 (707.3 eV)、 Fe_2O_3/Fe_3O_4 (710.8 eV)、 FeS (712.1 eV),在 719 和 716 eV 附近能找到对应的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 震激峰。在 S 2p 中, $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ 间隔为 1.16 eV,

表 2 316L 不锈钢焊缝、母材以及热影响区试样在不同实验条件下的局部腐蚀速率

Table 2 Localized corrosion rates of WS, BM and HAZ of 316L stainless steel under different experimental conditions

Temperature °C	(mm/a)		
	Welded seam	Base material	Heat affected zone
90	125.595	90.297	124.291
120	86.590	42.757	60.861

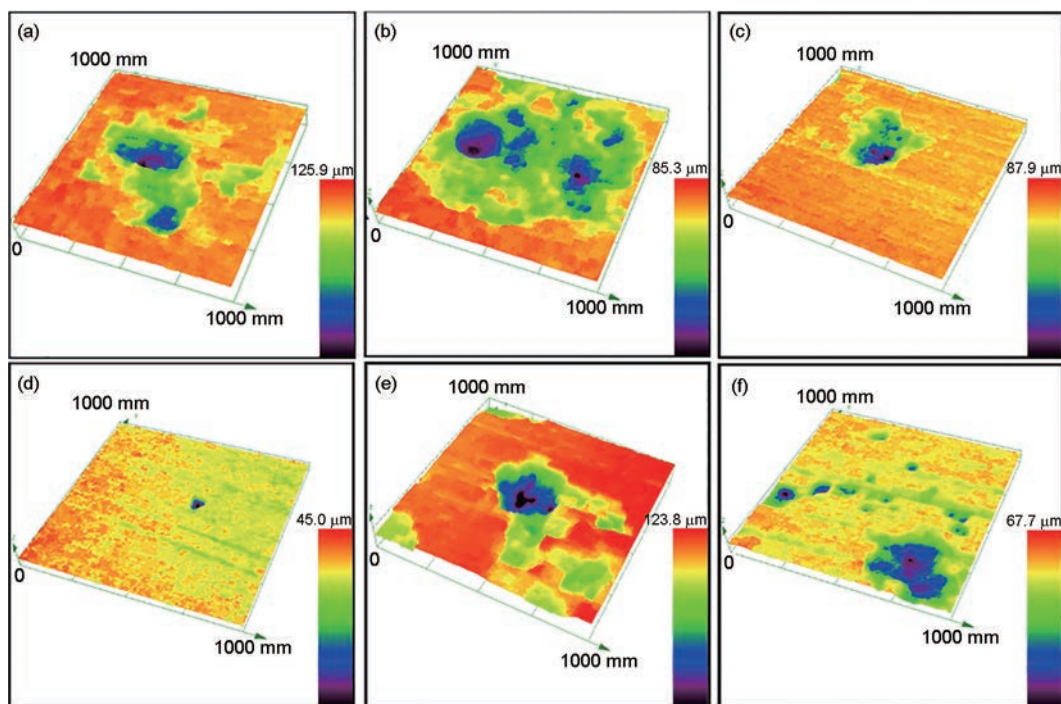


图 2 316L 不锈钢 WS、BM 以及 HAZ 试样在不同条件腐蚀试验后的 3D 形貌

Fig.2 3D surface morphologies of WS (a, b), BM (c, d) and HAZ (e, f) of 316L stainless steel after corrosion under 90 °C, pH = 3.5, 1 MPa H_2S , 1000 mg/L Cl^- (a, c, e) and 120 °C, pH = 3.5, 0.1 MPa H_2S , 1000 mg/L Cl^- (b, d, f)

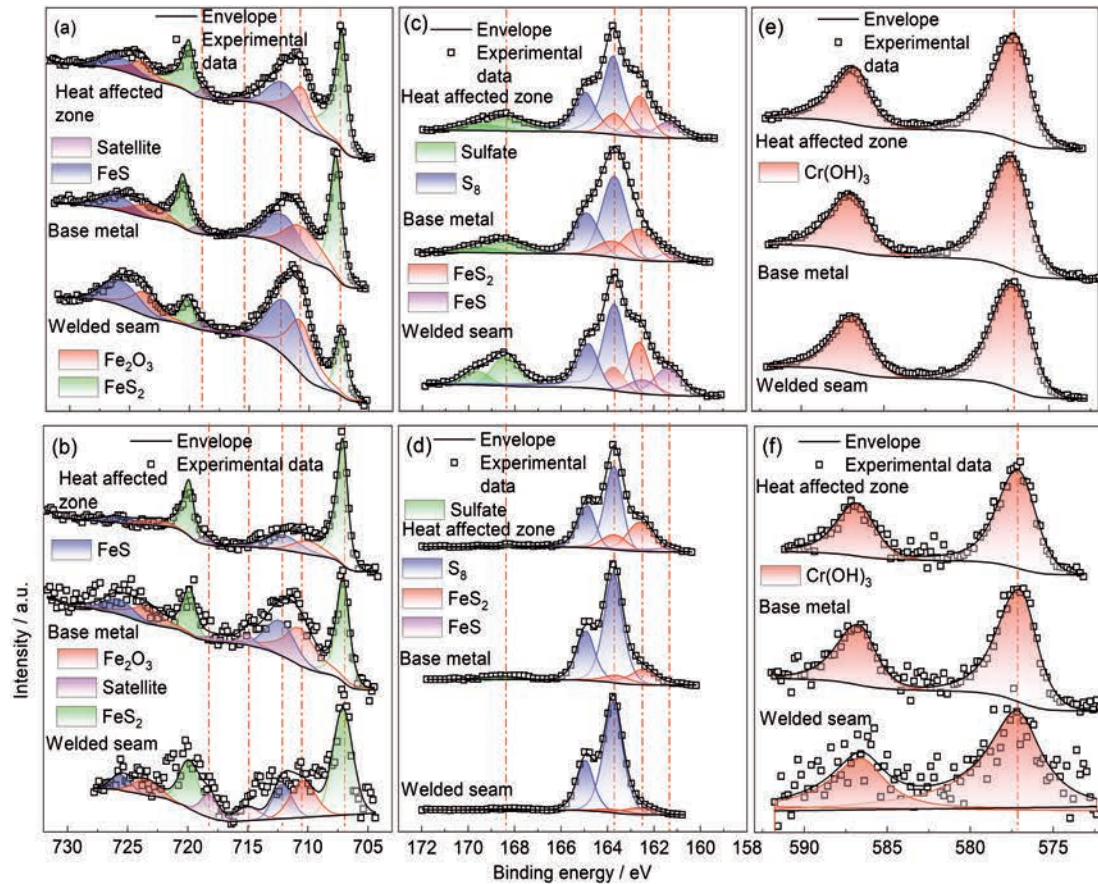


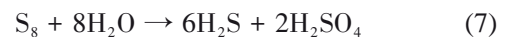
图3 316L不锈钢WS、BM以及HAZ试样在不同实验条件下的XPS精细谱

Fig.3 XPS fine spectra of Fe 2p (a, b), S 2p (c, d) and Cr 2p (e, f) for WS, BM and HAZ of 316L stainless steel after corrosion under 90 °C, pH = 3.5, 1 MPa H₂S, 1000 mg/L Cl⁻ (a, c, e) and 120 °C, pH = 3.5, 0.1 MPa H₂S, 1000 mg/L Cl⁻ (b, d, f)

所有物质的半峰宽设置在1~1.5 eV。S 2p图谱十分复杂,在160~166 eV区域有4处拐点,该区域可分为FeS (161.4 eV)、MoS₂/FeS₂ (162.3 eV)、S₈ (163.6 eV),而166~172 eV的峰是硫酸盐类(168.4 eV)。在Cr 2p中,2p_{3/2}与2p_{1/2}间隔为9.3 eV,半峰宽在2.5 eV左右。图3e和f中,3种材质均只有一个双峰,且2p_{3/2}的峰位均在577.2 eV左右,认为Cr的腐蚀产物主要是Cr(OH)₃ (577.1 eV),可能含有Cr₂O₃ (576 eV)。在失重实验结束后,大多数实验溶液的pH = 6.5~7,溶液属于中性,这也从侧面证实了Cr(OH)₃的存在。316L、ER316L和E316-16这3种不锈钢材料均含有较高的镍含量。然而,Ni 2p的信号十分散乱、微弱,难以识别出明确的峰形,这说明在腐蚀产物中Ni的含量非常低。因此,Ni可能没有参与反应或是不产生沉淀,而Fe、Cr等元素优先于Ni发生了反应。

由图1和表3可知,当含0.1 MPa H₂S时,FeS含量分别为17.86%、24.30%和62.74%,均匀腐蚀速率分别为0.361、0.472和0.551 mm/a;当含1 MPa H₂S时,焊缝、母材、热影响区,3种材质的FeS含量分别为45.72、31.03、24.30%,而3种材质的均匀腐蚀速

率分别为1.136、1.001、0.861 mm/a。由此可见,FeS含量与均匀腐蚀速率之间存在正比关系,即FeS在Fe 2p光谱中的占比越大。在图2c中,XPS图谱上出现了明显的硫酸盐峰型,这说明S发生了水解^[20],如式6所示。而在图2d中,硫酸盐的峰型普遍较低。这样的峰型变化揭示了H₂SO₄参与腐蚀反应的倾向。当H₂S含量为1 MPa时,H₂SO₄参与腐蚀反应的倾向大于H₂S含量为0.1 MPa时。这一现象也间接反映了H₂S破坏金属氧化膜的程度。当H₂S含量为0.1 MPa时,H₂SO₄主要与金属氧化膜接触,导致腐蚀反应的倾向较低,因此硫酸盐的峰型较低;H₂S含量为1 MPa时,H₂SO₄主要与母材直接接触,导致腐蚀反应的倾向较高,因此硫酸盐的峰型较高。



2.4 钝化膜分析

图4是在Cl⁻ = 50000 mg/L、pH = 4.5、常温常压条件下的Mott-Schottky曲线,3种钝化膜在-0.6~1.6 V的电位区间都表现出n-p结半导体特性。3种钝化膜的半导体特性在0.55 V附近发生转变,小于0.55 V时表现出n型半导体特征,大于0.55 V时表现出p型

表3 腐蚀产物的XPS表征结果
Table 3 XPS characterization results of the corrosion products

Experimental conditions	Spectra	Corrosion product	Peak area / %	Experimental conditions	Spectra	Corrosion product	Peak area / %
Welded seam 90 °C pH = 3.5 1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	Fe 2p	FeS	45.72	Welded seam 120 °C pH = 3.5 0.1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	Fe 2p	FeS	17.86
		Fe ₂ O ₃	36.31			Fe ₂ O ₃	25.18
		FeS ₂	17.95			FeS ₂	56.91
		Cr(OH) ₃	100.00			Cr(OH) ₃	100.00
Base material 90 °C pH = 3.5 1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000mg/L	Cr 2p	Sulfate	15.56	Base material 120 °C pH = 3.5 0.1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	Cr 2p	Sulfate	
		S ₈	46.93			S ₈	88.71
		FeS	16.46			FeS	
		FeS ₂	21.05			FeS ₂	11.29
		Cr(OH) ₃	100.00			Cr(OH) ₃	100.00
		S 2p	Sulfate			12.88	S 2p
Heat affected zone 90 °C pH = 3.5 1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	S 2p	S ₈	55.52	Heat affected zone 120 °C pH = 3.5 0.1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	S 2p	S ₈	79.24
		FeS	4.94			FeS	
		FeS ₂	26.66			FeS ₂	17.71
		Cr(OH) ₃	100.00			Cr(OH) ₃	100.00
		Sulfate	11.77			Sulfate	1.55
		S ₈	40.86			S ₈	61.58
Heat affected zone 120 °C pH = 3.5 0.1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	Fe 2p	FeS	24.30	Heat affected zone 90 °C pH = 3.5 1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	Fe 2p	FeS	62.74
		Fe ₂ O ₃	24.64			Fe ₂ O ₃	14.98
		FeS ₂	51.05			FeS ₂	20.36
		Cr(OH) ₃	100.00			Cr(OH) ₃	100.00
		Sulfate	11.77			Sulfate	1.55
		S ₈	40.86			S ₈	61.58
Heat affected zone 120 °C pH = 3.5 0.1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	S 2p	FeS	28.31	Heat affected zone 90 °C pH = 3.5 1 MPa H ₂ S Cl ⁻ = 1000 mg/L	S 2p	FeS	5.90
		FeS ₂	19.06			FeS ₂	30.97

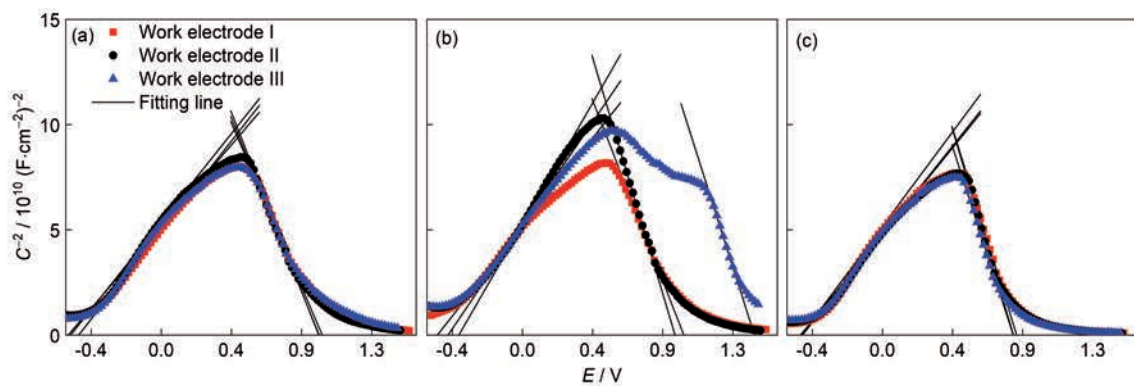


图4 316L不锈钢WS、BM以及HAZ 3种试样的Mott-Schottky曲线
Fig.4 Mott-Schottky plots of WS (a), BM (b) and HAZ (c) of 316L stainless steel

半导体特征。拟合区间选择在曲线最为平缓的位置。n型半导体的拟合区间在-0.2~0.1 V, p型半导体的拟合区间在0.5~0.8 V (其中母材区的拟合区间

在1.1~1.3 V)。图5中的 N_{total} 是施主浓度 N_D 与受主浓度 N_A 的总和。载流子的浓度大小反应出钝化膜性能的优劣,载流子浓度越高,钝化膜的导电性越

强,点腐蚀越容易发生^[21,22]。因此,焊缝钝化膜的耐点蚀性能最差。

为了进一步探究3种材质在腐蚀性能上的差异,采用XPS技术对未实验的试样进行表征,分析钝化膜的化学成分。图6为3种钝化膜的分析结果,图中Fe含量指的是Fe在Fe 2p中的占比,而Cr含量指的是Cr 2p与Fe 2p的面积之比。图6中,3种钝化膜中Cr、Fe的含量有明显的差异。对于316L不锈钢的钝化膜而言,Cr含量越高,其耐蚀性通常更好^[23]。在含铁的成分中,与Fe₂O₃、FeO相比,Fe的耐蚀性较差。因此,钝化膜中Fe含量越高,其越容易腐蚀。由此可见,母材的耐蚀性最好,热影响区其次,焊缝最差。

2.5 腐蚀机理分析

本实验中的腐蚀过程可以分为两种情况,含H₂S和不含H₂S。当环境中无H₂S时,均匀腐蚀速率极低,仅为0.001~0.004 mm/a,远低于标准规定的0.076 mm/a。观测到失重试样的表面基本光洁、钝化膜完整。实验结束后,包裹试样的硫粉没有发生

变化,呈现出淡黄色。由此可见,金属氧化膜阻隔了S、Cl⁻、H₂S,从而保护了金属基体,而氧化膜自身则缓慢溶解。尽管H₂S对氧化膜有溶解作用(如式(7)所示,这一类型反应类似于工业脱硫),但仅由水解产生的H₂S量很少^[24],不足以使氧化膜发生明显的破坏,如式(6)所示。当环境中含H₂S时,试样表面有明显的腐蚀产物,均匀腐蚀速率为0.361~1.136 mm/a,超过标准规定的极限,属于严重的腐蚀范畴。在实验的前期,H₂S与金属氧化膜发生反应,导致金属氧化膜被破坏。H₂S与金属氧化膜反应一段时间后,钝化膜破损、基体暴露。随后,S、Cl⁻、H₂S与金属直接接触,发生进一步的腐蚀反应,腐蚀速率显著提高,如式(4)和(5);在实验的末期,随着H⁺的消耗,溶液中的pH开始上升,Cr(OH)₃开始产生并沉淀到试样表面。实验结束后,包裹在试样表面的硫粉全部呈现黑色。与实验初始条件中没有H₂S的情况相比较,硫粉颜色的变化可能与参与反应的程度有关。这说明在有氧化膜的情况下,S与金属氧化膜之间的反应并不剧烈。



从上一节钝化膜的分析可知,钝化膜半导体性能的优劣关系为:BM > HAZ > WS。相对应的,在腐蚀形貌分析中,点腐蚀速率快慢关系为:WS > HAZ > BM。这说明钝化膜半导体性能与点腐蚀之间有关系。由失重实验结果可知,H₂S压力是否充足对于316L不锈钢的腐蚀速率的影响很明显。不含H₂S时,试样光洁、无明显腐蚀产物。含0.1 MPa H₂S时,随着H₂S的不断消耗,腐蚀反应逐渐变慢,实验结束后釜内压力接近常压,此时的腐蚀速率为0.361~0.551 mm/a;含1 MPa H₂S时,H₂S的量充足,直到实验结束仍然有0.5 MPa H₂S,H₂S相关的腐蚀反应一直维持在较高的水平,此时腐蚀速率为0.861~1.136 mm/a。

3 结论

(1) 316L不锈钢3种材质的局部腐蚀敏感性关系:WS > HAZ > BM。当含0.1 MPa H₂S时,WS、BM、HAZ的局部腐蚀速率分别为86.590、42.757和60.861 mm/a;含1 MPa H₂S时,局部腐蚀速率分别为125.595、90.297和124.291 mm/a。焊缝是最危险的区域,其局部腐蚀速率约为母材的1.4~2倍。

(2) 均匀腐蚀速率与FeS含量有正比例的关系。含0.1 MPa H₂S时,WS、BM、HAZ的FeS在Fe 2p中的占比分别为17.86%、24.30%和62.74%,均匀腐蚀速率分别为0.316、0.472和0.551 mm/a;当含1 MPa

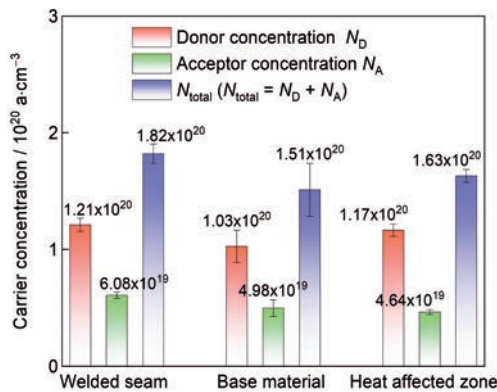


图5 316L不锈钢WS、BM以及HAZ 3种试样钝化膜的载流子浓度

Fig.5 Carrier concentrations of the passive films for WS, BM and HAZ of 316L stainless steel

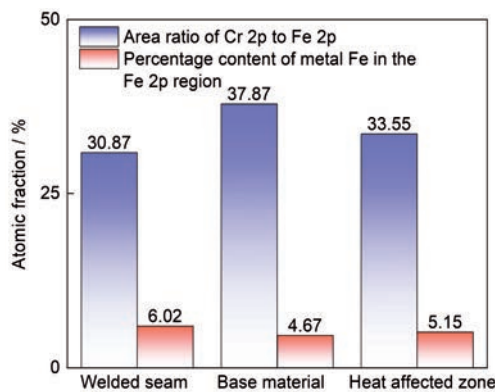


图6 316L不锈钢WS、BM以及HAZ 3种试样钝化膜的XPS分析

Fig.6 XPS analysis results of the passive films for WS, BM and HAZ of 316L stainless steel

H₂S 时, FeS 占比分别为 45.72%、31.03% 和 24.30%, 均匀腐蚀速率分别为 1.136、1.001 和 0.861 mm/a。

(3) H₂S 的压力越高, 均匀腐蚀速率越高, 局部腐蚀速率越高。H₂S 含量从 0 MPa, 到 0.1 MPa, 再到 1 MPa, 均匀腐蚀速率从 0.001~0.004 mm/a, 上升到 0.316~0.551 mm/a, 再到 0.861~1.136 mm/a; 局部腐蚀速率从 42.757~86.590 mm/a, 到 90.297~125.595 mm/a。

(4) 钝化膜的性能优劣关系为: BM > HAZ > WS。3 种材质中焊缝的载流子浓度最高, 钝化膜中 Fe 含量最高, Cr 含量最低; BM 的载流子浓度最低, 钝化膜中 Fe 含量最低, Cr 含量最高; HAZ 的载流子浓度, Fe 含量和 Cr 含量属于中间水平。因此 WS 的耐蚀性最差, 容易发生腐蚀, 其次是 HAZ, 最后是 BM。

参考文献

- [1] Fu A Q, Feng Y R, Cai R, et al. Downhole corrosion behavior of Ni-W coated carbon steel in spent acid & formation water and its application in full-scale tubing [J]. Eng. Failure Anal., 2016, 66: 566
- [2] Li Y, Lin H C, Lv M, et al. The corrosion behavior of sulfur on the carbon steel used in oil & gas field with high concentration of H₂S [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1996, 8: 252
(李瑛, 林海潮, 吕明等. 元素硫对特高含 H₂S 气井用油管钢的腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8: 252)
- [3] Wang C. The effect of sulfur deposition on gas well deliverability [J]. Petrol. Explorat. Dev., 1999, 26(5): 56
(王琛. 硫的沉积对气井产能的影响 [J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(5): 56)
- [4] Ge P L, Zeng W G, Xiao W W, et al. Effect of applied stress and medium flow on corrosion behavior of carbon steel in H₂S/CO₂ co-existing environment [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2021, 41: 271
(葛鹏莉, 曾文广, 肖雯雯等. H₂S/CO₂ 共存环境中施加应力与介质流动对碳钢腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41: 271)
- [5] Zhang Q, Li Q A, Wen J B, et al. Progress in research on CO₂/H₂S corrosion of tubular goods [J]. Corros. Prot., 2003, 24: 277
(张清, 李全安, 文九巴等. CO₂/H₂S 对油气管材的腐蚀规律及研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24: 277)
- [6] Pots B F M, Kapusta S D, John R C, et al. Improvements on de Waard-Milliams corrosion prediction and applications to corrosion management [A]. Corrosion 2002 [C]. Denver, 2002
- [7] Agrawal A K, Durr C, Koch G H. Sulfide films and corrosion rates of AISI 1018 carbon steel in saline solutions in the presence of H₂S and CO₂ at temperatures up to 175F [A]. Corrosion 2004 [C]. New Orleans, 2004
- [8] Wang Z, Zhang L, Tang X, et al. Investigation of the deterioration of passive films in H₂S-containing solutions [J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2017, 24: 943
- [9] Bai Z Q, Li H L, Liu D X, et al. Corrosion factors of N80 steel in simulated H₂S/CO₂ environment [J]. Mater. Prot., 2003, 36(4): 32
(白真权, 李鹤林, 刘道新等. 模拟油田 H₂S/CO₂ 环境中 N80 钢的腐蚀及影响因素研究 [J]. 材料保护, 2003, 36(4): 32)
- [10] Schmitt G. Effect of elemental sulfur on corrosion in sour gas systems [J]. Corrosion, 1991, 47: 285
- [11] Tian H Y, Wang X, Cui Z Y, et al. Electrochemical corrosion, hydrogen permeation and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in thiosulfate-containing artificial seawater [J]. Corros. Sci., 2018, 144: 145
- [12] Li K, Li T L, Shi D Y, et al. Effect of elemental sulfur on the corrosion of 825 alloy in high temperature and high pressure environment containing CO₂/H₂S [J]. Equip. Environ. Eng., 2020, 17(11): 10
(李科, 李天雷, 施岱艳等. 元素硫对 825 合金在高温高压含 CO₂/H₂S 环境中腐蚀行为的影响 [J]. 装备环境工程, 2020, 17(11): 10)
- [13] Zhan Z, Gao Q Y, Wang B, et al. Corrosion behavior of steels commonly used in heat exchanger tube in high-temperature medium of condensate water containing elemental sulfur [J]. Mater. Prot., 2022, 55(9): 81
(战征, 高秋英, 王贝等. 常用换热器管束钢材在高温含元素硫凝析水介质中的腐蚀行为 [J]. 材料保护, 2022, 55(9): 81)
- [14] Li L, Li Z, Liu H X, et al. Applicability of 3 stainless steels in H₂S/CO₂ and high salinity brine environment [J]. Corros. Prot., 2022, 43(4): 7
(李磊, 李中, 刘和兴等. 三种不锈钢油管钢在高矿化度 H₂S/CO₂ 环境中的适用性 [J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(4): 7)
- [15] Xiao W W, Zhu Y Y, Ge P L, et al. Analysis on corrosion failure of 20/316L bimetal lined pipe [J]. Mater. Prot., 2017, 50(7): 92
(肖雯雯, 朱原原, 葛鹏莉等. 20/316L 双金属管的腐蚀失效原因分析 [J]. 材料保护, 2017, 50(7): 92)
- [16] He W H, Liu Y, Yang S Y, et al. Effect of sensitization on electrochemical behavior and intergranular corrosion of conventional and additively manufactured 316L stainless steels [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2025, 45: 1331
(何武豪, 刘阳, 杨思懿等. 敏化处理对传统和增材制造 316L 不锈钢电化学和晶间腐蚀的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2025, 45: 1331)
- [17] Liu J Y, Dong L J, Zhang Y, et al. Research progress on sulfide stress corrosion cracking of dissimilar weld joints in oil and gas fields [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2024, 44: 863
(刘久云, 董立谨, 张言等. 油气田异种金属焊接接头硫化物应力腐蚀开裂研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44: 863)
- [18] Li Z D, Cui Z D, Hou X Y, et al. Corrosion property of nuclear grade 316LN stainless steel weld joint in high temperature and high pressure water [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2019, 39: 106
(李兆登, 崔振东, 侯相钰等. 核级 316LN 不锈钢焊接接头在高温高压水中的腐蚀性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39: 106)
- [19] Ge H H, Zhou G D, Wu W Q. Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 21: 321
- [20] Liu Y C, Zhong X K, Hu J Y. Characteristics and mechanisms of elemental sulfur induced corrosion of sulfur-resistant steels in wet flow CO₂ environment [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2022,

- 42: 369
(刘毅超, 钟显康, 扈俊颖. 湿气环境中抗硫钢的元素硫腐蚀特征及腐蚀机理 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42: 369)
- [21] Fang H, Young D, Nešić S. Elemental sulfur corrosion of mild steel at high concentrations of sodium chloride [J]. NACE Int., 2009, 25: 2592
- [22] Lu X Y, Feng X G, Lu S, et al. Corrosion behavior of TIG welded joints of 316L stainless steel in H₂S solutions [J]. Trans. China Weld. Inst., 2017, 38(5): 69
(卢向雨, 冯兴国, 芦 笙等. H₂S 溶液中 316L 不锈钢 TIG 焊接头的腐蚀性能 [J]. 焊接学报, 2017, 38(5): 69)
- [23] Malhotra D, Dhillon J S, Shahi A S. New insights into metallurgical, corrosion, passive film and fatigue characteristics of AISI 316L submerged arc welded joints [J]. J. Mater. Sci., 2022, 57: 19571
- [24] Yang L Q, Zhu S D, Li T, et al. Mechanism of elemental sulfur hydrolysis reaction [J]. Chem. Res. Appl., 2016, 28: 390
(杨力强, 朱世东, 李 涛等. 元素硫水解反应机理研究 [J]. 化学研究与应用, 2016, 28: 390)