Cl^-对冷变形 316L 奥氏体不锈钢在 H_2S 环境下应力腐蚀的影响

宋东东[1]，贾玉杰[2]，涂小慧[1]，李卫[1]

（1.暨南大学 先进耐磨蚀及功能材料研究院，广州 510632
2.芯恩（青岛）集成电路有限公司，山东 青岛 266000）

摘 要：目的 研究 H_2S 环境下不同 Cl^-浓度对冷变形 316L 奥氏体不锈钢应力腐蚀行为的影响，探究 Cl^-造成影响的原因，为不锈钢安全服役提供理论数据。**方法** 采用力学方法研究了冷变形 316L 奥氏体不锈钢的力学行为，通过计算延伸率损失表征材料的应力腐蚀敏感性，通过电化学手段表征了点蚀电位。最后为了研究点蚀与基体中氢含量的关系，进行了扩散氢含量的测试，通过测量试样的扩散氢含量，进一步理解应力腐蚀行为。**结果** 随着 Cl^-浓度的增加，316L 奥氏体不锈钢的延伸率损失逐渐增大，应力腐蚀敏感性增强。断口形貌从杯状的等轴韧窝转变为解理型脆性断裂。动电位极化测试表明，Cl^-浓度的增加，点蚀电位逐渐降低，直至–0.0228 V，试样更容易发生点蚀。扩散氢含量的测量进一步显示了点蚀坑的存在促进了氢进入到金属内部。**结论** Cl^-对 316L 奥氏体不锈钢在 H_2S 环境中的应力腐蚀行为有重要影响，随着 Cl^-浓度的增加，应力腐蚀敏感性增强，结合点蚀电位的测量结果，可能是由于 Cl^-破坏金属表面的钝化膜，产生点蚀坑，裂纹形核并扩展，同时点蚀坑还促进了氢进入金属内部，应力腐蚀敏感性增强。

关键词：硫化氢；氯离子；应力腐蚀；316L 奥氏体不锈钢；氢含量
中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)03-0023-05
DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.003

Effect of Cl^- on Stress Corrosion of Cold Deformed 316L Austenitic Stainless Steel in H_2S Environment

***SONG Dong-dong*[1], *JIA Yu-jie*[2], *TU Xiao-hui*[1], *LI Wei*[1]**

(1.Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Xinen(Qingdao) Integrated Circuit Co. Ltd, Qingdao 266000, China)

ABSTRACT: Austenitic stainless steel is widely used in oil exploitation, however, it is faced with severe corrosion because of S and Cl^- in the environment. So, its service safely has been widely concerned. In this paper, the influence of Cl^- concentrations on the stress corrosion behavior of cold deformation 316L austenitic stainless steel under H_2S environment was studied, and the influence of Cl^- was discussion. The mechanical behavior of 316L was studied by mechanical method and the elongation loss was used to represent the stress corrosion susceptibility. The pitting potential was characterized by electrochemical method. The

收稿日期：2019-12-16；**修订日期：**2020-02-14
Received：2019-12-16；**Revised：**2020-02-14
基金项目：国家自然科学基金项目（51701055）
Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51701055)
作者简介：宋东东（1987—），男，博士，副研究员，主要研究方向：金属材料腐蚀与防护。邮箱：sddtheone@126.com
Biography：SONG Dong-dong (1987—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: metal corrosion and protection. E-mail: sddtheone@126.com
引文格式：宋东东，贾玉杰，涂小慧，等. Cl^-对冷变形 316L 奥氏体不锈钢在 H_2S 环境下应力腐蚀的影响[J]. 表面技术，2020, 49(3): 23-27.
SONG Dong-dong, JIA Yu-jie, TU Xiao-hui, et al. Effect of Cl^- on stress corrosion of cold deformed 316L austenitic stainless steel in H_2S environment[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 23-27.

diffusion hydrogen content was measured to study the relationship between pitting corrosion and hydrogen. The result show the elongation loss and SCC susceptibility increased with Cl^- content. Fracture morphologies changed from cup-shaped equiaxed dimple to cleavage-type brittle fracture. Kinetic potential polarization experiment showed that the pitting potential gradually decreased to 0.0228 V and the sample was more prone to pitting as the increasing of Cl^- concentration. Hydrogen content showed that pitting increased hydrogen content in the metal matrix. Cl^- has an important influence on the stress corrosion behavior of 316L austenitic stainless steel in H_2S environment. SCC susceptibility increases with Cl^- concentration. It may be due that Cl^- damaged the passivation film on the metal surface and resulted in pitting pits, where the crack nucleates and expands. At the same time, pitting also increased hydrogen content in the metal matrix and then improved the stress corrosion cracking susceptibility.

KEY WORDS: H_2S; Cl^-; stress corrosion; austenitic stainless steel; hydrogen content

随着石油工业的不断发展，越来越多的高含硫油田被逐步开发[1-3]。在这种条件下普通碳钢因为腐蚀严重而无法适用，镍基合金虽然耐蚀性能好，但价格昂贵，所以需要找到一种新的材料来适应这种环境。奥氏体不锈钢由于具有良好的力学性能、较强的耐蚀性能、优异的综合加工性能和焊接性能，成为应用最广泛的不锈钢钢种，其生产量在近年来已达到我国不锈钢总产量的 70%[4-6]。目前酸性油田井下环境复杂，不仅存在 H_2S 等酸性气体，还有地层水和大量的盐离子，给奥氏体不锈钢的耐蚀性能带来了严重的挑战。大量研究表明，奥氏体不锈钢在 H_2S 和 Cl^-溶液共同构成的复合环境中极易发生应力腐蚀开裂，导致材料失效[7-14]。Cl^-容易破坏不锈钢表面的钝化膜，形成点蚀，而点蚀等局部腐蚀是应力腐蚀开裂的源泉之一。M. F. Dean 等[15]研究了奥氏体不锈钢的应力腐蚀行为，发现 Cl^-能够促进应力腐蚀开裂。吕国诚等[16]研究了 304 奥氏体不锈钢的应力腐蚀，发现发生应力腐蚀开裂的 Cl^-浓度门槛值与钝化膜发生破裂的 Cl^-浓度门槛值一致。周成等[17]通过研究不锈钢在 Cl^-溶液中的应力腐蚀，归纳了 Cl^-浓度与应力腐蚀敏感性的关系，指出 Cl^-通过形成点蚀来提高应力腐蚀敏感性。而在石油天然气工况环境中，不可避免地存在 H_2S，H_2S 环境也是不锈钢容易发生应力腐蚀开裂的敏感环境。所以，有必要研究 H_2S 环境下，Cl^-对奥氏体不锈钢应力腐蚀行为的影响。本文从点蚀对扩散氢吸附的角度来分析不锈钢在含 H_2S 和 Cl^-环境中的应力腐蚀敏感性和规律，说明 Cl^-在 H_2S 体系中应力腐蚀敏感性增强的原因，为避免或减少应力腐蚀的发生提供理论依据，从而减少石油开采乃至整个石油工业的成本。

1 实验

1.1 材料

实验材料选用 316L 奥氏体不锈钢，化学成分如表 1 所示。首先对 316L 板材进行固溶处理，具体热处理方法为：1050 ℃保温 2 h，水淬至室温。随后进行冷变形，冷轧量为 30%。

表 1 316L 奥氏体不锈钢化学组成

Tab.1 Chemical compositions of 316L austenitic stainless steel

wt%

Cr	Ni	Mo	Mn	C	Si	P	S	Fe
17.24	11.04	2.00	0.73	0.034	0.750	0.0054	0.0021	Bal.

1.2 慢应变速率拉伸实验

选用慢应变速率拉伸实验（SSRT）表征冷变形 316L 奥氏体不锈钢的应力腐蚀敏感性。SSRT 试样采用棒状试样，试样加工方向与冷轧方向一致，具体参数如图 1 所示。

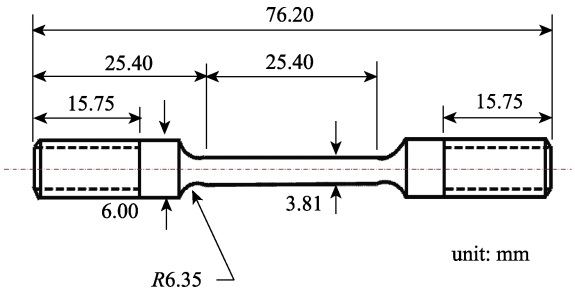


图 1 慢应变速率拉伸试样的尺寸

Fig.1 The size of SSRT specimen

为了研究不同浓度氯离子对冷变形 316L 奥氏体不锈钢应力腐蚀行为的影响，拉伸试验介质环境为：用分析纯氯化钠调配氯离子质量浓度，分别为 0、0.15、1.5、15 g/L，H_2S 含量为 1 MPa，实验温度为 30 ℃。空拉条件为通入少许氮气的气体环境，用作计算延伸率损失的基准。

拉伸试验结束后，断口分析前需要清洗腐蚀产物。清洗腐蚀产物的方法为电化学阴极清洗法，其原理是试样作阴极，石墨作阳极，外加直流电源，阴极产生氢气，靠不断产生的气泡冲洗 SSRT 试样断口的腐蚀产物。清洗溶液成分为 40 g NaCl+40 g NaOH+500 mL 水，阴极电流为 0.1 A，清洗时间为 5 min。清洗结束后，放入无水乙醇中超声清洗 5~10 min，吹干放好，加入适量干燥剂保存待用。采用 KYKY-6200 扫描电子显微镜观察断口形貌。

1.3　测量点蚀电位

试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm，在试样背部焊接导线，并将除工作面外的部分用环氧树脂固封。依次采用 120#、400#、800#、1200#、1500#砂纸打磨致划痕沿一个方向，随后用 2.5 mm 金刚石抛光膏机械抛光表面致镜面，然后用去离子水和酒精清洗，吹干待用。测试前首先将工作电极在–1.0 V 下预极化 3 min，用以去除电极表面在空气中形成的氧化膜，然后将试样在溶液中静置 20 min，再进行动电位极化曲线的测试。极化曲线测量时，采用三电极体系，其中试样为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极，铂片为对电极，极化曲线测试范围为–0.5~1 V（OCP），扫描速度为 0.5 mV/s。

1.4　测量扩散氢含量

试样尺寸为 10 mm×10 mm×0.5 mm，依次采用 120#、400#、800#、1200#、1500#砂纸打磨致划痕沿一个方向，且厚度相同，随后用 2.5 mm 金刚石抛光膏机械抛光表面致镜面，在无水乙醇中超声清洗，每组实验均设置 3 个平行样。实验前先对 316L 预制点蚀坑，将处理好的试样放入 10% $FeCl_3$ 溶液中，而后放入 60 ℃的烘箱中，待 8 h 后取出，然后对有点蚀和无点蚀的试样同时充氢。电化学充氢溶液为 0.1 mol/L NaOH+5 g/L KSCN 水溶液，充氢电流密度为 10 mA/cm^2，时间为 72 h。电化学充氢结束后，立即采用 BRUKER 扩散氢分析仪（型号 G4 PHOENIX）测量氢含量。分别在 300 ℃和 900 ℃条件下测量扩散氢含量和固溶氢含量，3 个平行样取平均值。

2　结果与讨论

图 2 为冷变形 316L 奥氏体不锈钢在含不同浓度 Cl^-的 H_2S 腐蚀环境中的 SSRT 应力应变曲线。如表 2 所示，Cl^-质量浓度为 15、1.5、0.15、0 g/L 时，冷变形 316L 的延伸率分别为 9.14%、13.56%、15.84%、16.66%，延伸率损失分别为 48.13%、23.04%、10.10%、5.45%。从延伸率和延伸率损失可以看出，随着 Cl^-浓度的增加，316L 奥氏体不锈钢的延伸率降低，延伸率损失增大，应力腐蚀敏感性增强。当溶液中没有 Cl^-时，延伸率与空拉条件下的几乎相同，应力应变曲线也差别不大，说明没有 Cl^-时，316L 应力腐蚀敏感性低，所以 Cl^-的存在会提高 316L 奥氏体不锈钢在 H_2S 腐蚀环境中的应力腐蚀敏感性。当 Cl^-质量浓度增加到 15 g/L 时，延伸率损失高达 48.13%，应力腐蚀很严重，这可能是由于 Cl^-的极性很强，对金属基体有很强的亲和力，形成可溶性的氯化铁，且不锈钢钝化膜被破坏，形成局部腐蚀，钝化和活化过程交替进行，从而形成点蚀。点蚀坑内是一个活化的阳极溶解过程，裂纹容易形核并扩展。

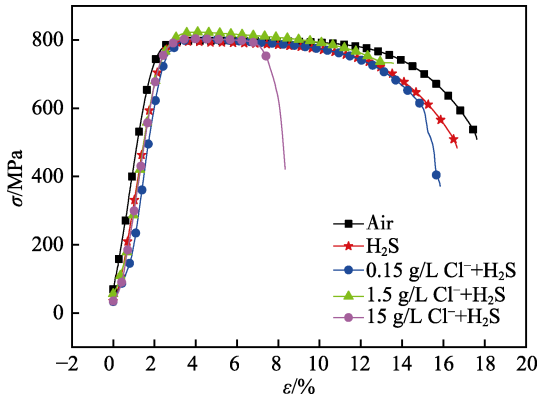


图 2　冷变形 316L 奥氏体不锈钢 SSRT 曲线

Fig.2 SSRT curves of 316L austenitic stainless steel

表 2　冷变形 316L 奥氏体不锈钢在不同环境下的延伸率和延伸率损失

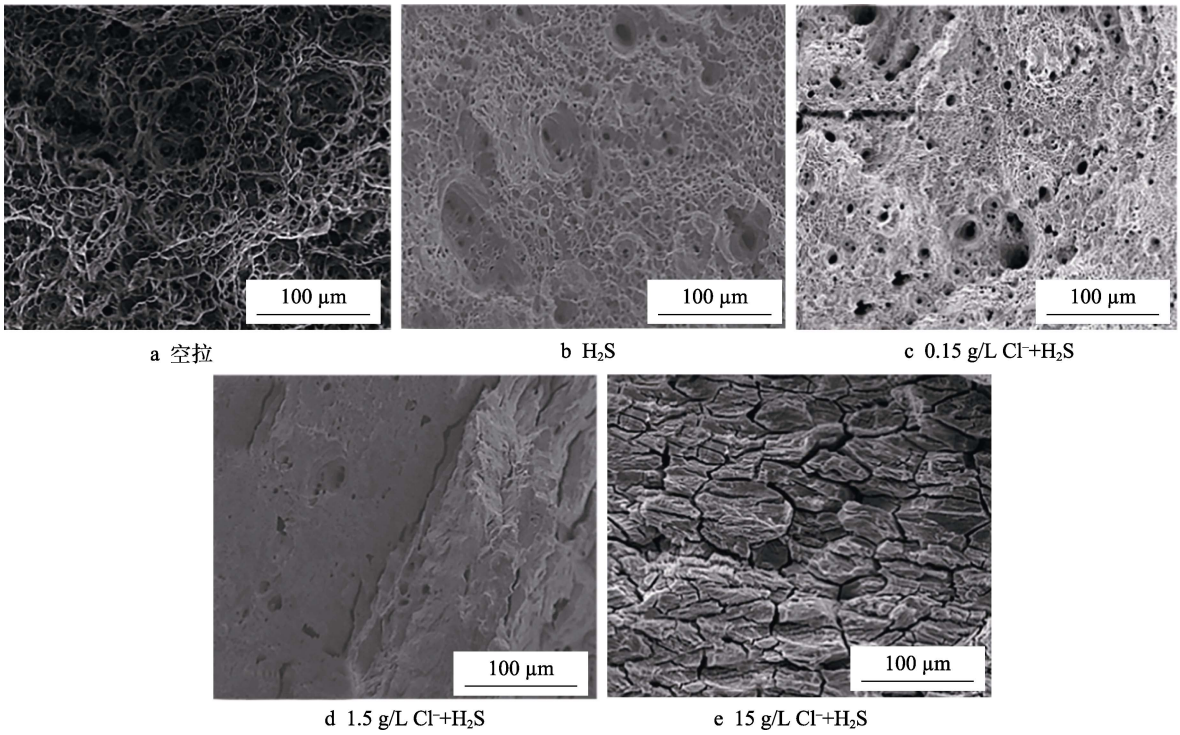
Tab.2 Elongation and elongation loss of 316L austenitic stainless steel at different Cl^- content

Conditions	Elongation/%	Elongation loss/%
Air	17.62	–
H_2S	16.66	5.45
0.15 g/L Cl^-+H_2S	15.84	10.10
1.5 g/L Cl^-+H_2S	13.56	23.04
15 g/L Cl^-+H_2S	9.14	48.13

为了进一步分析应力腐蚀行为，采用扫描电子显微镜（SEM）观察冷变形 316L 奥氏体不锈钢在不同 Cl^-浓度下的断口形貌。由图 3a 可知，空拉条件下的断口形貌呈杯状等轴韧窝，属于典型的韧性断裂。图 3b—e 是不同 Cl^-浓度的断口形貌，发现 Cl^-浓度为零时，断口形貌跟空拉条件的类似，也是杯状韧窝，再次表明 Cl^-的存在对冷变形 316L 奥氏体不锈钢在 H_2S 腐蚀环境中发生应力腐蚀行为有重要的影响。Cl^-质量浓度从 0.15 g/L 增加到 15 g/L 时，断口由韧性断裂逐渐转变为脆性断裂。尤其是 Cl^-质量浓度为 15 g/L 时，晶粒被腐蚀，并在局部区域形成平滑的台阶，断裂方式已经全变为脆性断裂，这也说明了 Cl^-的存在会破坏钝化膜，促进局部腐蚀，进而产生应力腐蚀开裂。

为了进一步探讨 Cl^-是否可以引起冷变形 316L 奥氏体不锈钢产生点蚀，通过动电位极化曲线来测量点蚀电位。图 4 为冷变形 316L 奥氏体不锈钢在不同 Cl^-浓度下的动电位极化曲线。Cl^-质量浓度为 15、1.5、0.15 g/L 时，点蚀电位分别为–0.0228、0.1317、0.2206 V，Cl^-质量浓度为 0 g/L 时，在相对于开路电位 1000 mV 的范围内，没有出现点蚀电位。显然，随着 Cl^-浓度的增加，冷变形 316L 奥氏体不锈钢的点蚀电位逐渐降低，没有 Cl^-存在时，甚至不发生点蚀。所以 Cl^-对奥氏体不锈钢应力腐蚀行为的影响可能是由于破坏了表面的钝化膜，使点蚀形核并长大，点蚀坑内金属基体发生阳极活性溶解，裂纹形核并扩展，发生应力腐蚀开裂。

由于 H_2S 环境下的冷变形 316L 奥氏体不锈钢的



a 空拉　b H_2S　c 0.15 g/L Cl^-+H_2S

d 1.5 g/L Cl^-+H_2S　e 15 g/L Cl^-+H_2S

图 3　H_2S 环境中的冷变形 316L 奥氏体不锈钢在不同 Cl^-浓度下的断口形貌

Fig.3 Fracture morphology of 316L austenitic stainless steel in H_2S environment under different Cl^- concentrations: (a) in air; (b) H_2S; (c) 0.15 g/L Cl^-+H_2S; (d) 1.5 g/L Cl^-+H_2S; (e)15 g/L Cl^-+H_2S

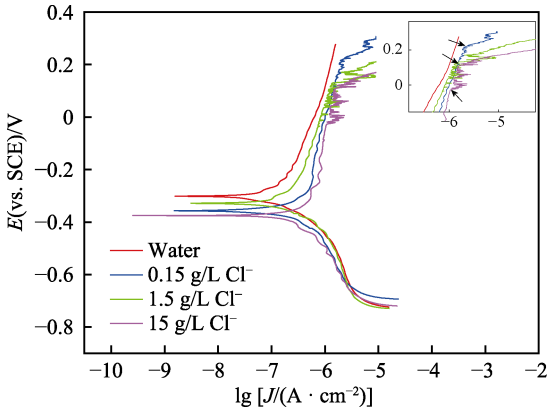


图 4　冷变形 316L 奥氏体不锈钢在不同 Cl^-浓度下的动电位极化曲线

Fig.4 Kinetic potential polarization curves of 316L austenitic stainless steel under different Cl^- concentrations

应力腐蚀行为跟金属材料内部的氢有重要关系，为了探讨点蚀坑对材料氢含量的影响，分别测量有无点蚀坑试样内部的氢含量。实验结果如表 3 所示，无点蚀坑的试样的氢含量为 0.005 658%，有点蚀坑的试样氢含量为 0.009 138%，说明点蚀坑的存在促进了材料内部氢的进入，这可能是因为点蚀是金属材料的表面缺陷，增大了 H 和金属接触的表面面积，从而促进了氢进入金属材料内部。这也进一步说明 Cl^-的存在不仅可以导致奥氏体不锈钢产生点蚀，还会由于点蚀的产生而促进氢进入金属材料内部，从而提高 316L 奥氏体不锈钢的应力腐蚀敏感性。

表 3　不同状态的冷变形 316L 奥氏体不锈钢氢含量

Tab.3 Hydrogen content of 316L austenitic stainless steel in different states

%

Conditions	300 ℃	900 ℃	Sum.
No pitting	0.005 239	0.000 319	0.005 658
Pitting	0.008 695	0.000 443	0.009 138

冷变形 316L 奥氏体不锈钢在不同浓度 Cl^-溶液和 1 MPa H_2S 环境下的应力腐蚀规律为：随着 Cl^-浓度的升高，延伸率降低，应力腐蚀敏感性增加。应力腐蚀行为可以分为两个阶段：第一个阶段，冷变形 316L 奥氏体不锈钢在 Cl^-的作用下，钝化膜破裂，Cl^-可能会局部聚集，点蚀形核并长大，动电位极化曲线结果表明 Cl^-促进试样产生点蚀。点蚀坑可以作为裂纹形核点，裂纹一旦形核，在应力作用下容易扩展，从而产生应力腐蚀开裂。SSRT 实验结果表明，随着 Cl^-浓度的增加，应力腐蚀敏感性增加。第二个阶段，冷变形 316L 奥氏体不锈钢在 Cl^-的作用下产生点蚀，点蚀的存在会促进氢进入金属材料内部，由于金属内部的氢含量增多，氢脆发生的几率增大，裂纹在氢聚集处容易形核，宏观上表现为延伸率降低，应力腐蚀敏感性增加。

3　结论

1）Cl^-浓度提高了冷变形 316L 奥氏体不锈钢在

H_2S 环境中的应力腐蚀敏感性。随着 Cl^-浓度的升高，316L 奥氏体不锈钢的延伸率降低，延伸率损失增大，断口形貌呈现由韧性断裂转变为脆性断裂。

2）随着 Cl^-浓度的增加，冷变形 316L 奥氏体不锈钢的点蚀电位降低。Cl^-主要通过产生点蚀等局部腐蚀，来提高冷变形 316L 奥氏体不锈钢在 H_2S 环境中的应力腐蚀敏感性。此外，点蚀的存在也能促进氢扩散进入金属基体，从而提高金属基体的应力腐蚀敏感性。

参考文献：

[1] 李明义, 唐明军. 塔河油田高含硫油田地面集输系统防腐技术研究[J]. 石化技术, 2018, 25(4): 145-148.
LI Ming-yi, TANG Ming-jun. Application of anticorrosion technologies in ground gathering and transportation system in Tahe high sulfur oilfield[J]. Petrochemical industry technology, 2018, 25(4): 145-148.

[2] 付亚荣, 李振清, 曾艺忠. 高含硫油田注水开发采出液对管道的腐蚀及其抑制[J]. 石油工程建设, 1998(3): 31-34.
FU Ya-rong, LI Zhen-qing, ZENG Yi-zhong. Production liquid's corrosion on pipeline and its control in oil field with high sulphur content and water injection[J]. Petroleum engineering construction, 1998(3): 31-34.

[3] 尹依娜. 中原油田含硫区块腐蚀综合治理[J]. 油气田地面工程, 2008(8): 80.
YIN Yi-na. Comprehensive treatment of corrosion in sulfur blocks in zhongyuan oilfield[J]. Oil-gasfield surface engineering, 2008(8): 80.

[4] LO K H, SHEK C H, LAI J K L. Recent developments in stainless steels[J]. Materials science and engineering: Reports, 2009, 65(4): 39-104.

[5] 王宁, 王娟, 李亚江. 奥氏体不锈钢应变强化研究现状[J]. 压力容器, 2018, 35(4): 54-58.
WANG Ning, WANG Juan, LI Ya-jiang. Present situation of research on strain hardening of austenitic stainless steel[J]. Pressure vessel technology, 2018, 35(4): 54-58.

[6] 武明雨, 胡凯, 李运刚. Cr-Ni 奥氏体不锈钢的研究进展[J]. 铸造技术, 2016, 37(6): 1079-1084.
WU Ming-yu, HU Kai, LI Yun-gang. Research progress of Cr-Ni austenitic stainless steels[J]. Foundry technology, 2016, 37(6): 1079-1084.

[7] QIAN J, CHEN C, YU H, et al. The influence and the mechanism of the precipitate/austenite interfacial C-enrichment on the intergranular corrosion sensitivity in 310S stainless steel[J]. Corrosion science, 2016, 111: 352-361.

[8] KOYAMA M, SPRINGER H, MERZLIKIN S V, et al. Hydrogen embrittlement associated with strain localization in a precipitation-hardened Fe-Mn-Al-C light weight austenitic steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(9): 4634-4646.

[9] HURLEY C, MARTIN F, MARCHETTI L, et al. Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen diffusion and trapping interactions in metals[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(8): 3402-3414.

[10] MARCHI C S, SOMERDAY B P, ROBINSON S L. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures[J]. International journal of hydrogen energy, 2007, 32(1): 100-116.

[11] ICHITANI K, KANNO M, KURAMOTO S. Recent development in hydrogen microprint technique and its application to hydrogen embrittlement[J]. ISIJ international, 2003, 43(4): 496-504.

[12] GUTIERREZ-URRUTIA I, RAABE D. High strength and ductile low density austenitic FeMnAlC steels: Simplex and alloys strengthened by nanoscale ordered carbides[J]. Materials science and technology, 2014, 30(9): 1099-1104.

[13] HUA Z, ZHU S, AN B, et al. The finding of hydrogen trapping at phase boundary in austenitic stainless steel by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. Scripta materialia, 2019, 162: 219-222.

[14] HUA Z, AN B, IIJIMA T, et al. The finding of crystallographic orientation dependence of hydrogen diffusion in austenitic stainless steel by scanning Kelvin probe force microscopy[J]. Scripta materialia, 2017, 131: 47-50.

[15] DEAN M F, BECK F H, STAEHLE R W. Tunnel formation in iron-nickel-chromium alloys[J]. Corrosion houston, 1967, 23(7): 192-201.

[16] 吕国诚, 许淳淳, 程海东. 304 不锈钢应力腐蚀的临界氯离子浓度[J]. 化工进展, 2008(8): 1284-1287.
LYU Guo-cheng, XU Chun-chun, CHENG Hai-dong. Critical chloride concentration of stress corrosion cracking for 304 stainless steel[J]. Chemical industry and engineering progress, 2008(8): 1284-1287.

[17] 周成, 刘海滨, 褚言会, 等. S32168 在氯离子环境中的应力腐蚀试验研究[J]. 压力容器, 2015, 32(5): 18-23.
ZHOU Cheng, LIU Hai-bin, CHU Yan-hui, et al. Experimental research on stress corrosion of S32168 in chloride ion environment[J]. Pressure vessel technology, 2015, 32(5): 18-23.