

# 316L 奥氏体不锈钢在不同电位下的 点蚀和再钝化行为研究

樊兴华<sup>1</sup>, 于勇<sup>1</sup>, 张子如<sup>2</sup>, 冯喆<sup>2</sup>, 陈丽娟<sup>1</sup>, 董磊<sup>1</sup>, 张雷<sup>2</sup>

(1. 中国石油工程建设有限公司 北京设计分公司, 北京 100085;

2. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

**摘要:** **目的** 研究外加电位对 316L 奥氏体不锈钢点蚀和再钝化行为的影响。**方法** 采用循环极化、恒电位极化, 电化学阻抗谱 (EIS) 等多种电化学测试方法, 研究了系列电位与混合电位对 316L 奥氏体不锈钢点蚀敏感性的影响, 并采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 观察分析钝化膜点蚀形貌和元素含量。**结果** 在 60 °C 的饱和 CO<sub>2</sub> 的 10 g/L NaCl 溶液中, 316L 奥氏体不锈钢的钝化区间为 -0.394~-0.168 V, 但电位在 -0.100~-0.168 V 之间, 即亚稳态点蚀区时, 电流出现一定的波动。在钝化区极化时, 316L 奥氏体不锈钢的稳态电流密度非常低, 随外加电位的升高而略有增加, 极化后试样表面无点蚀; 在亚稳态点蚀区, 极化的电流密度较高, 极化后, 试样表面出现明显的点蚀坑; 混合区极化时, 电位从 0.1 V 转换到 -0.1 V 时, 电流密度急剧下降, 并稳定在一个较低的电流值。XPS 结果表明, 在钝化区电位极化后, Cr、Mo 元素含量有所升高, 而 Fe 元素发生了选择性溶解。**结论** Cr、Mo 元素是耐蚀性元素, 其氧化物或氢氧化物的存在可促进钝化膜的局部修复, 因此电位转换到低电位后, 试样表面发生再钝化现象, 钝化膜的稳定性增强, 材料的耐蚀能力提高。

**关键词:** 奥氏体不锈钢; 极化; 电化学阻抗谱; 点蚀; 再钝化

**中图分类号:** TG172.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0287-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.036

## Pitting and Repassivation Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel under Different Potentials

FAN Xue-hua<sup>1</sup>, YU Yong<sup>1</sup>, ZHANG Zi-ru<sup>2</sup>, FENG Zhe<sup>2</sup>, CHEN Li-juan<sup>1</sup>, DONG Lei<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>2</sup>

(1. China Petroleum Engineering & Construction Co., Ltd Beijing Company, Beijing 100085, China; 2. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the effect of applied potentials on the pitting and repassivation behavior of 316L austenitic stainless steel. Cyclic polarization, potentiostatic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests were selected to study the effect of series potential and mixed potential on pitting sensitivity of 316L austenitic stainless steel. In

收稿日期: 2020-01-10; 修订日期: 2020-05-12

Received: 2020-01-10; Revised: 2020-05-12

基金项目: 中国石油集团工程股份有限公司科学研究与技术开发项目 (CPECC2018KJ04)

Fund: Supported by China Petroleum Engineering Co., Ltd Scientific Research and Technological Development Support Program (CPECC2018KJ04)

作者简介: 樊兴华 (1985—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为油气田地面工程材料选择和腐蚀防护。邮箱: fanxuehua@cnpc.com.cn

Biography: FAN Xue-hua (1985—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: material selection and corrosion protection of oil and gas field surface facilities. E-mail: fanxuehua@cnpc.com.cn

引文格式: 樊兴华, 于勇, 张子如, 等. 316L 奥氏体不锈钢在不同电位下的点蚀和再钝化行为研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 287-293.

FAN Xue-hua, YU Yong, ZHANG Zi-ru, et al. Pitting and repassivation behavior of 316L austenitic stainless steel under different potentials[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 287-293.

addition, SEM and XPS were used to observe the pitting morphology and analyze the elemental concentration of passivation film. At 60 °C, the passive region of 316L austenitic stainless steel in saturated CO<sub>2</sub> and 10 g/L NaCl test solution was -0.394~0.168 V, but when the potential was between -0.100~0.168 V, there was a certain current fluctuation, namely metastable pitting zone. The current density of 316L stainless steel in passive region was very small, slightly increasing with the increase of potential and the pit was not observed on the sample surface after polarization. However, the current density of 316L austenitic stainless steel in metastable pitting region was high and obvious pitting appeared on the samples. In the mixed polarization with potential from 0.1 V to -0.1 V, the current density dropped sharply and eventually stabilized at a lower current value. Meanwhile, the results of XPS showed that the Cr and Mo concentration increased with the potential transition, but the Fe element was selectively dissolved in this condition. Cr and Mo are corrosion resistance elements, and the existence of the oxides or hydroxides can promote the local repair of passivation film. Therefore, the surface of 316L stainless steel presents repassivation behavior, the stability of the passivation film is enhanced and the corrosion resistance is improved with the transition to low potential.

**KEY WORDS:** austenitic stainless steel; polarization; EIS; pitting corrosion; repassivation

随着石油、天然气开采环境的日益苛刻以及化工行业的不断发展,工程材料的腐蚀问题已经越来越严重<sup>[1-4]</sup>。开采过程中,CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S等酸性气体的存在,会引起碳钢或低合金钢严重的腐蚀失效,造成巨大的经济损失和环境污染<sup>[5-7]</sup>。随着后期油田的深度开发,CO<sub>2</sub>驱采作为一种提升油田采出率的重要技术之一,逐渐被国内外油田所采用,CO<sub>2</sub>的注入导致油田采出液中CO<sub>2</sub>的含量急剧增大,在高含盐的介质溶液中,给油田地面设施带来了极大的腐蚀风险<sup>[8-10]</sup>。奥氏体不锈钢因其优异的耐腐蚀性和机械性能,被广泛应用于石油化工和其他工作领域<sup>[11-13]</sup>。不锈钢的高耐蚀性是由于其表面形成了一层薄而致密的钝化膜。通常认为,钝化膜具有双层结构,并呈p型半导体特征,其主要组成元素为Cr、Fe、Ni、O,并以氧化物的形式存在,例如Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、NiO氧化物,其稳定性决定了金属的耐腐蚀性,但是钝化膜的成分和结构会随着环境的改变而改变<sup>[14-15]</sup>。GUO等人<sup>[16]</sup>发现,钝化膜外层主要由铁的氧化物FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和少量的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,内层主要由铬的氧化物Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub>和金属Fe、Cr组成。

一般认为,亚稳态点蚀可以在低于点蚀电位的电位范围内发生,并且可以通过电位和电流的随机性进行表征<sup>[17-18]</sup>。目前关于不锈钢的再钝化能力和外加电位对材料耐蚀性的影响已经有了一定的研究成果,并应用于石油化工等相关领域。DING等人<sup>[19]</sup>发现,316L奥氏体不锈钢在钝化区的高电位区,会形成一个亚稳态点蚀区。WANG等人<sup>[20]</sup>发现,在H<sub>2</sub>S酸性环境中,钝化膜的保护性随外加电位的升高而下降,在高电位极化下发生点蚀。XU等人<sup>[21]</sup>发现,在硼酸缓冲溶液中,阳极溶解在初期短时间内占主导地位,较高的外加电位则会促进金属的阳极溶解。钝化区316L奥氏体不锈钢的极化电流随阳极电位的增加而增加,钝化膜的形成速率和厚度随阳极电位的增加而略有增加。张胜寒等人<sup>[22]</sup>研究发现,304奥氏体不锈

钢在含有侵蚀性Cl<sup>-</sup>溶液中再钝化后,钝化膜可恢复到初始形态。YOSHIMORI等人<sup>[23]</sup>研究了在3%NaCl溶液中,304奥氏体不锈钢和非晶Fe-Cr-Si-B钢钝化膜破裂、再钝化以及恒电位下的电流波动,其包括点蚀生长和再钝化两个过程。同时,点蚀生长和再钝化时间随电位的升高而增加。钝化膜的修复速度是点蚀是否发生的一个主要因素,高钝化速度有助于提高耐腐蚀性。辛森森等人<sup>[24]</sup>发现,316L奥氏体不锈钢的点蚀电位和再钝化电位均随Cl<sup>-</sup>浓度的增加而降低,并与Cl<sup>-</sup>浓度的对数呈线性关系。根据上述文献结果可知,在含Cl<sup>-</sup>溶液中,随外加电位的升高,不锈钢钝化膜厚度增大,但由于其中的Cr元素含量降低,导致材料的耐蚀性反而发生下降。

目前,相关研究主要针对不同外加电位对不锈钢腐蚀速率的影响展开,但对于混合电位极化对材料腐蚀行为、再钝化能力以及钝化膜成分的影响研究相对较少,同时研究中所涉及的CO<sub>2</sub>浓度往往较低,无法满足现有生产腐蚀风险的评估。本文主要针对60 °C、饱和CO<sub>2</sub>的10 g/L NaCl溶液中的316L奥氏体不锈钢,采用循环极化、恒电位极化、EIS等电化学测试手段研究系列电位与混合电位对材料点蚀敏感性的影响,利用SEM、XPS观察分析点蚀形貌和钝化膜成分,讨论材料耐蚀性与钝化膜成分的关系,拟为石油化工等行业的防腐工作提供理论和技术支持。

## 1 实验

### 1.1 材料和溶液

实验材料采用316L奥氏体不锈钢轧制钢板,热处理状态为固溶退火,化学成分参见表1。电化学测试采用的试样面积为1 cm<sup>2</sup>,具体试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm。电化学测试前,试样表面采用水砂纸逐级打磨至2000#,随后采用去离子水对试样进行冲

洗,用丙酮除去试样表面油脂,用酒精脱除试样表面水分,冷风吹干后,将试样放置于干燥的器皿中待用。

实验溶液采用去离子水和 NaCl 配制的溶液, NaCl 质量浓度为 10 g/L,实验条件为:常压,温度 60 °C。

表 1 316L 奥氏体不锈钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 316L austenitic stainless steel wt%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
0.022	0.47	1.07	0.024	0.001	18.5	2.13	11.0	Bal.

## 1.2 电化学测试

采用典型的三电极体系进行 316L 奥氏体不锈钢的电化学测试,其中工作电极为 316L 测试试样,参比电极为甘汞电极 (SCE),辅助电极为铂电极。电化学测试步骤如下:待 NaCl 溶液达到预定温度 60 °C,且 CO<sub>2</sub> 通至饱和后,进行开路电位的测试,待开路电位稳定后,进行循环极化曲线测试。电化学测试以 -0.1 V (vs. OCP) 作为起始电位值,并按照 0.5 mV/s 的扫描速率进行扫描,当电流密度达到 5 mA/cm<sup>2</sup> 时,进行反向扫描,直至滞后环闭合。

依据循环极化曲线的测试结果,选取合适的极化电位值进行恒电位极化测试。极化电位值选取钝化区电位分别为 -0.2、-0.1、0.0 V (若无说明,文中电位均为相对 SCE 的电位),亚稳态点蚀区电位为 0.1 V。同时,为了研究试样的再钝化行为,选取混合区电位,即在亚稳态点蚀区 0.1 V 下极化 1800 s,随之电位降至钝化区电位 -0.1 V,继续极化 1800 s。

电化学阻抗谱 (EIS) 测试在其阳极电位下极化 1 h 后进行,测试频率 100 kHz~10 mHz,测量信号幅度为 10 mA 的正弦波,每组实验至少重复 3 次,以减少电化学测试的误差。

## 1.3 XPS 测试

对不同外加电位条件下的 316L 奥氏体不锈钢的钝化膜进行 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试分析。XPS 测试仪器型号为 AXIS-UltraDLD,光源使用单色的 Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV),用 XPS peak 4.1 分析 XPS 曲线的峰位。

## 1.4 SEM 测试

利用扫描电镜 (SEM) 对实验后测试试样的局部微观腐蚀形貌进行观察,扫描电镜型号为 Quanta250。

# 2 结果与讨论

## 2.1 循环极化曲线测试

316L 奥氏体不锈钢在 10 g/L NaCl 溶液中的循环

极化曲线呈现出典型的钝化行为,而未呈现出活化-钝化转变区,表明 316L 奥氏体不锈钢在该环境中能够进行自然钝化,循环极化曲线如图 1 所示。实验条件下,316L 奥氏体不锈钢的钝化区间为 -0.394~0.168 V,当外加电位高于钝化区电位 0.168 V 时,电流密度急剧增加,这是由于试样表面发生点蚀,表面钝化膜局部损坏,导致腐蚀电流增加。电位在 0.100~0.168 V 之间时,电流出现一定的波动,此时发生点蚀萌生与钝化膜修复交替过程,这与 YOSHIMORI<sup>[19]</sup> 的实验结果一致。

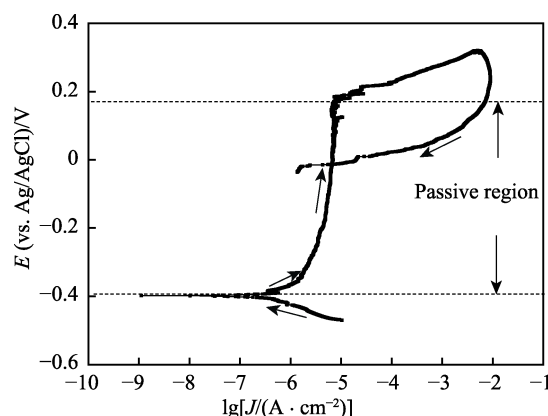


图 1 316L 奥氏体不锈钢在 60 °C、饱和 CO<sub>2</sub> 的 10 g/L NaCl 溶液中的循环极化曲线

Fig.1 Cyclic polarization curves of 316L austenitic stainless steel in saturated CO<sub>2</sub> solutions containing 10 g/L NaCl at 60 °C

## 2.2 恒电位极化曲线测试

316L 奥氏体不锈钢在不同电位下的恒电位极化测试结果如图 2 所示。在极化的初始阶段,不同电位下的电流密度均出现急剧下降的趋势,这与试样/溶液界面的双电层充电、表面钝化膜的生成及增厚有一定的相关性,金属快速溶解,并与溶液介质发生反应,形成一层非常薄的钝化膜<sup>[25-26]</sup>。

在钝化区极化时,电流密度随极化时间的延长而下降,40 s 后稳定在一个较低、较平缓的电流值,不同电位下的电流密度大小依次为 -0.2 V < -0.1 V < 0.0 V,表明钝化区极化时,电流密度随外加电位的升高而增加。在亚稳态点蚀区极化时,电流密度在 20 s 后迅速上升,3200 s 之后达到最大值 1260  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>。在测试后期,电流密度有继续增大的趋势,这是由于不锈钢试样表面钝化膜局部破裂,形成了电化学活性点,试样表面出现点蚀<sup>[14,17]</sup>,点蚀坑的生长和新点蚀坑的形核,导致电流密度值逐渐增大。

在混合区极化中,前 1800 s (即在 0.1 V 极化时),曲线趋势与亚稳态点蚀区一致,电流密度最终上升至 800  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>;在后 1800 s (即施加 -0.1 V 电位时),电流密度迅速下降,并稳定在 1.0  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 左右。这说明试样表面生成的点蚀可以在低电位下发生修复,试样表面发生了再钝化现象,导致电流密度显著降低。

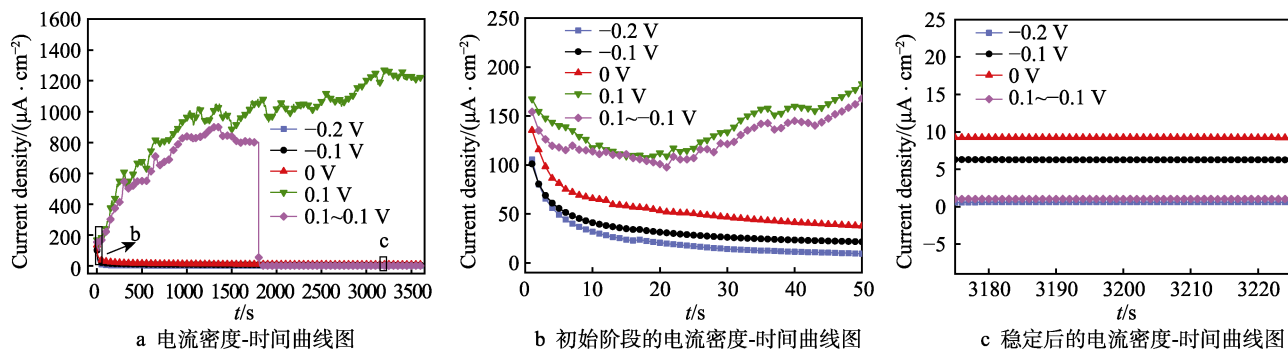


图2 不同电位下测得的恒电位极化曲线

Fig.2 Constant potential polarization curves at different potentials: a) current density versus time; b) current density versus time in initial stage; c) current density versus time in stable stage

### 2.3 EIS 曲线测试

恒电位极化 1 h 后, 进行 EIS 测试, 结果如图 3 所示。当极化电位在钝化区和混合区, 即  $-0.2 \sim -0.1$  V 和  $0.1 \sim -0.1$  V 时, EIS 的测试曲线相似, 均呈现出典型的容抗特性。如图 3a 所示, Nyquist 图包含两个容抗弧, 其中低频区的容抗弧与双电层的电容有关, 高频区的容抗弧与钝化膜有关<sup>[21]</sup>。感抗弧出现在图 3b 中的低频区, 其与钝化膜局部的活化溶解 (即点蚀)

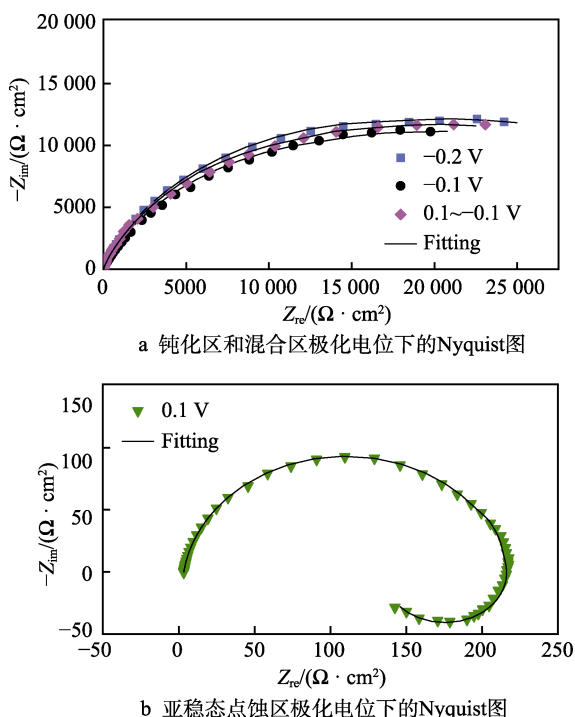


图3 不同外加电位下测得的电化学交流阻抗谱

Fig.3 EIS results at different applied potentials: a) Nyquist diagram of passivation region and mixed region at polarization potential condition; b) Nyquist diagram of metastable pitting region at polarization potential condition

有关, 这是由于低频区感抗弧的出现, 导致了其对应的双电层容抗弧的消失<sup>[27]</sup>, 说明试样表面已有点蚀形核、发展, 钝化膜破裂, 这与恒电位极化曲线的结果一致。

用图 4 所示的等效电路图<sup>[20,28]</sup>对不同电位下的 EIS 数据进行解析。图 4a 表示钝化区和混合区极化电位下的等效电路图,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$ 、 $R_t$  为钝化膜电阻和电荷转移电阻,  $CPE(Q_{dl})$  与钝化膜电容有关,  $CPE(Q_{dl})$  与双电层电容有关。图 4b 表示亚稳态点蚀区  $0.1$  V 极化电位下的等效电路图,  $L$  和  $R_L$  是对应图 3b 中感抗部分的参数。 $CPE(Q)$  一般用于不锈钢表面电流分布不均匀或者表面粗糙度高的情况, 其阻抗值可用式(1)计算。

$$Z_Q = (j\omega)^{-n} / Y_0 \quad (1)$$

式中,  $Y_0$  为 CPE 的导纳模量,  $\omega$  为角频率,  $j=-1$ ,  $n$  为 CPE 的弥散指数, 其取值范围为  $0 \leq n \leq 1$ 。当  $n=0.5$  时, CPE 被认为是 Warburg 阻抗; 当  $n=1$  时, CPE 被认为是理想电容; 当  $0.5 < n < 1$  时, CPE 是介于 Warburg 阻抗与理想电容之间的一种状态。

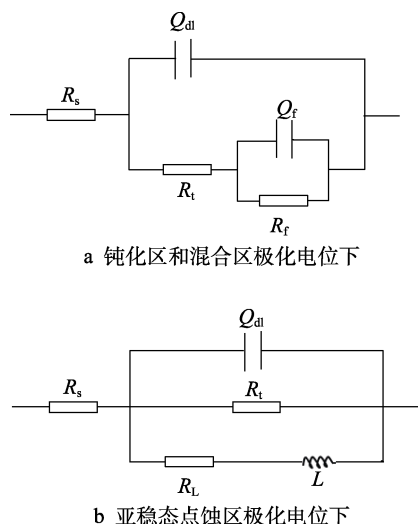


图4 电化学阻抗谱的等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit diagram of EIS results: a) passivation region and mixed region at polarization potential condition; b) metastable pitting region at polarization potential condition

不同外加电位下的各等效元件的模拟数值如表 2 所示。从表中可以看出,  $R_f$  和  $R_t$  随外加电位升高而降低, 在高电位时, 316L 奥氏体不锈钢耐腐蚀性降低, 这与相关研究结果一致<sup>[29]</sup>。钝化区电位从  $-0.2$  V



增加到-0.1 V， $R_f$  值从  $3.57 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  下降到  $3.05 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ；继续升到亚稳态点蚀区电位 0.1 V 时， $R_f$  值继续下降为  $213 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在混合区电位下， $R_f$  值与钝化区电位的  $R_f$  值相差不大，介于  $3.57 \times 10^4 \sim 3.05 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  之间，说明材料在发生点蚀后，会进行钝化膜的修复和再钝化。

表 2 等效电路各参数值  
Tab.2 Parameters of equivalent circuit

$E/\text{V}$	$R_s$ $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}$		$R_t$ $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_r$		$R_f$ $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_L$ $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L$ $/(\text{H} \cdot \text{cm})$
		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n_1})$	$n_1$		$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n_1})$	$n_2$			
-0.2	1.72	$3.56 \times 10^{-5}$	0.98	382	$9.37 \times 10^{-5}$	0.70	$3.57 \times 10^4$	—	—
-0.1	3.29	$8.05 \times 10^{-5}$	0.92	371	$8.51 \times 10^{-5}$	0.61	$3.05 \times 10^4$	—	—
0.1	3.34	—	—	—	$5.78 \times 10^{-5}$	0.91	213	$3.38 \times 10^2$	$3.53 \times 10^3$
0.1~-0.1	2.07	$9.21 \times 10^{-5}$	0.70	378	$3.56 \times 10^{-5}$	0.98	$3.53 \times 10^4$	—	—

2.4 SEM 分析

对不同电位极化后的试样进行 SEM 分析，结果如图 5 所示。在钝化区-0.2、-0.1 V 极化的试样表面没有观察到点蚀坑，而亚稳态点蚀区 0.1 V 极化后的试样，点蚀坑显著，如图 5c 所示。混合区 0.1~-0.1 V 极化后的试样表面有一些小的点蚀坑，可能是试样表面再钝化的钝化膜层较薄，与未破损的钝化膜存在一定的厚度差。

2.5 钝化膜成分分析

316L 奥氏体不锈钢在混合区 0.1~-0.1 V 极化后的钝化膜 XPS 图谱如图 6 所示。施加不同的外加电位，钝化膜的成分相差不大。Cr 2p<sub>3/2</sub> 峰均对应氧化铬 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (576.4 eV)、氢氧化铬 Cr(OH)<sub>3</sub> (577.1 eV) 以及三氧化铬 CrO<sub>3</sub> (578.1 eV)，钝化膜中 CrO<sub>3</sub> 的出现可能与以下反应有关：

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CrO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \tag{2}$$

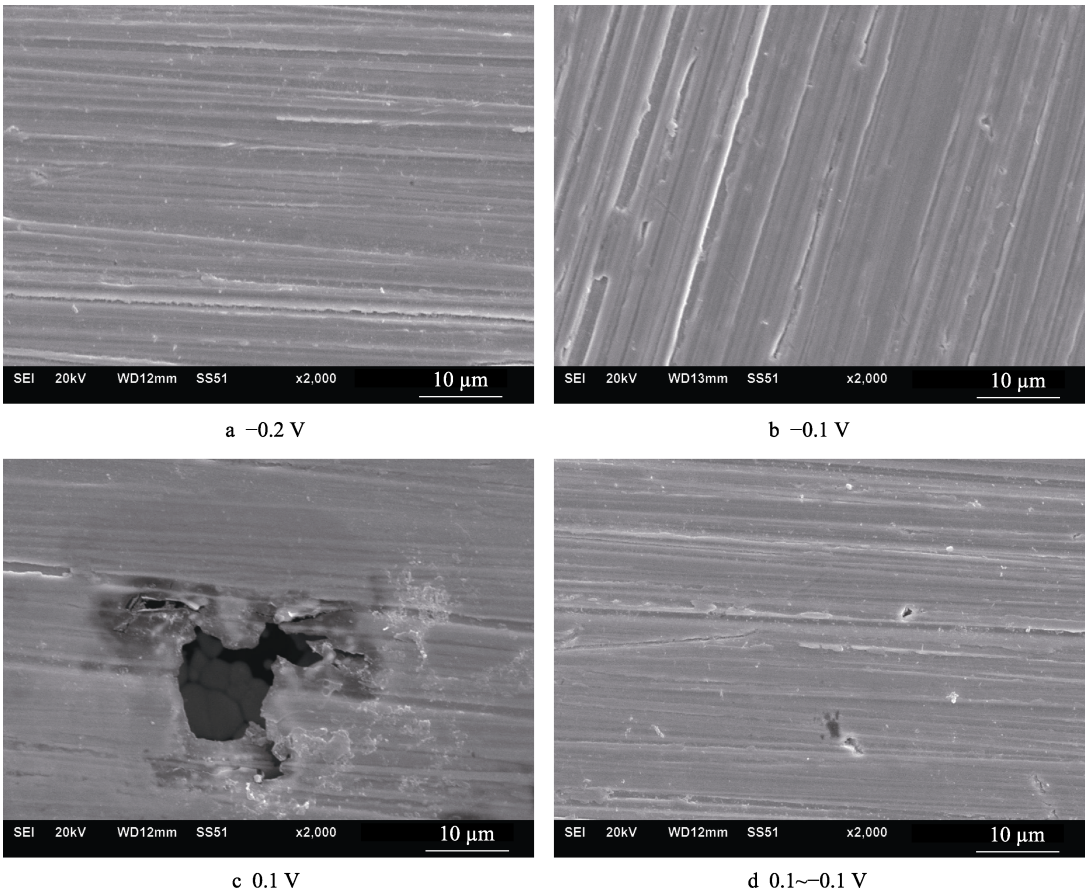


图 5 不同电位极化测试后的点蚀形态  
Fig.5 Pitting morphology at different applied potentials

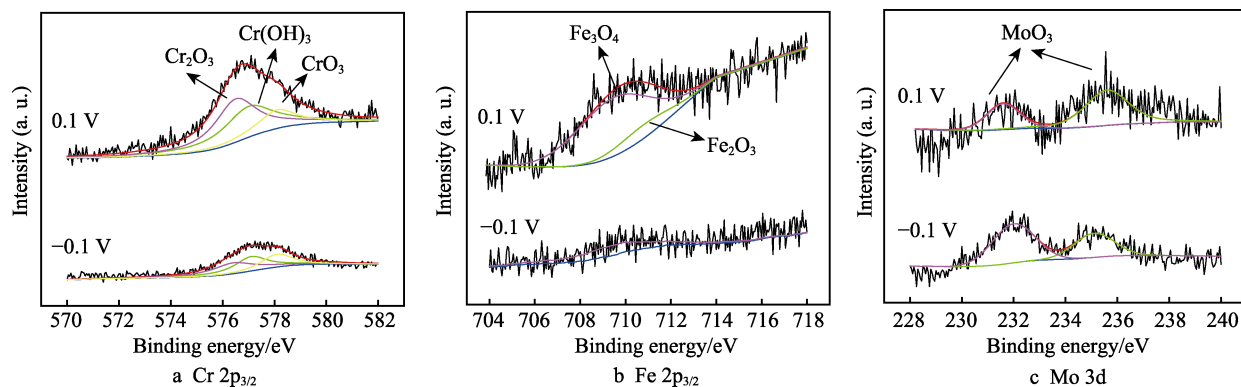
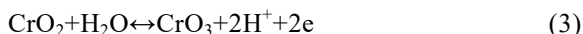


图6 316L奥氏体不锈钢在混合区电位极化后钝化膜的XPS谱图

Fig.6 XPS spectra of passivation film of 316L austenitic stainless steel at polarization condition in mixed zone



Mo 3d只有一个峰,即六价的MoO<sub>3</sub>(3d<sub>3/2</sub>(235.6 eV)和3d<sub>5/2</sub>(232.5 eV))。在0.1 V下极化1800 s后的试样(即0.1 V)钝化膜中的Fe 2p<sub>3/2</sub>有2个峰位,分别是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(709.5 eV)与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(710.7 eV)。在0.1~-0.1 V分别极化1800 s后的试样(即-0.1 V)只有一个峰,对应于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(709.5 eV)。由以上分析可知,混合电位极化后钝化膜的主要成分为:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub>、

CrO<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>以及MoO<sub>3</sub>。

根据XPS高分辨谱图深度分析316L奥氏体不锈钢在混合区的再钝化行为,结果如表3和图7所示。编号1#表示Fe、Cr、Ni、Mo元素在基体中的百分含量,编号2#表示试样在0.1 V电位下极化1800 s后,钝化膜中Fe、Cr、Ni、Mo元素的百分含量,编号3#表示试样在0.1~-0.1 V电位下分别极化1800 s后,钝化膜中的元素含量情况。

表3 混合区电位极化后的元素百分比

Tab.3 Elemental percent results of potential polarization in mixed region

Potential	No.	Applied potential/V	Time/s	Elemental percent of passive film/%			
				Cr	Fe	Ni	Mo
Matrix	1#	—	—	18.47	68.41	10.98	2.12
0.1~-0.1 V	2#	0.1	1800	50.44	46.90	Not detected	2.65
	3#	-0.1	1800	55.85	44.14	Not detected	10.81

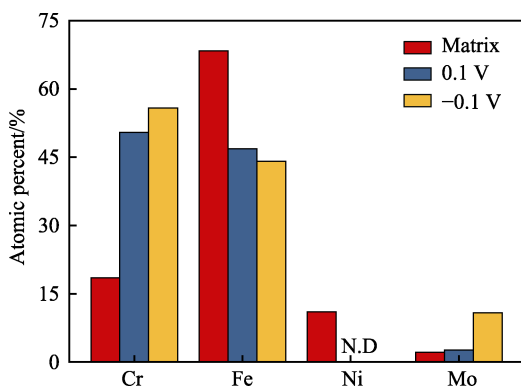


图7 316L奥氏体不锈钢在混合区电位极化后的钝化膜的元素含量

Fig.7 Elemental percent of passivation film components of 316L austenitic stainless steel under polarization in mixed zone

相对于试样基体,2#试样钝化膜中的Cr、Mo元素百分含量有一定程度的升高,这是因为316L奥氏体不锈钢在表面形成了钝化膜,此时Cr、Mo元素以相应的氧化物形式富集于试样表面;而Fe、Ni元素含量的变化则恰恰相反,其在钝化膜中的含量相对于基体下降,这说明试样表面Fe、Ni元素发生了选择

性溶解。

针对2#试样、3#试样钝化膜中的Cr、Mo元素含量增加,通常认为Cr、Mo是耐腐蚀性元素,其氧化物或氢氧化物的存在可促进钝化膜的局部修复,增强钝化膜的稳定性和保护性。而Fe元素含量随电位转换呈下降趋势,这是由于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化物稳定性比Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化物差,Fe元素在钝化膜修复过程中发生了选择性溶解。钝化膜中未检测到Ni元素,说明其含量极低,几乎不参与钝化膜的形成,这与HAMADA[30]的观点一致。

### 3 结论

1) 316L奥氏体不锈钢在实验环境中,其钝化区间为-0.394~0.168 V,但在电位0.1 V极化时已出现点蚀,表明钝化区的高电位区处于亚稳态点蚀区。恒电位极化测试与SEM结果表明,316L奥氏体不锈钢在钝化区极化的电流密度非常小,随外加电位升高而略有增加,试样表面无点蚀坑;而在亚稳态点蚀区,极化的电流密度很高,试样出现点蚀坑。

2) 由于混合区电位极化, 腐蚀电流密度急剧下降, 最终趋于较低、较平缓的电流值 ( $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )。同时, XPS 结果显示, 混合电位极化后, 钝化膜的主要成分为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以及  $\text{MoO}_3$ 。经电位转换后, 材料发生再钝化, Cr、Mo 元素含量增加, Fe 元素选择性溶解。由于 Cr、Mo 是耐腐蚀性元素, 其氧化物或氢氧化物的存在可促进钝化膜的局部修复, 增强钝化膜的稳定性和保护性, 所以此时材料耐腐蚀性提高。

#### 参考文献:

- [1] WANG Q Y, WANG X Z, LUO H, et al. A study on corrosion behaviors of Ni-Cr-Mo laser coating, 316 stainless steel and X70 steel in simulated solutions with  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$ [J]. Surface and coatings technology, 2016, 291: 250.
- [2] HU X M, NEVILLE A.  $\text{CO}_2$  erosion-corrosion of pipeline steel (API X65) in oil and gas conditions—A systematic approach[J]. Wear, 2009, 267(11): 20-27.
- [3] 林冠发, 雷丹, 侯永宾, 等. 油田用钨合金镀层腐蚀性评价研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(9): 69-73.  
LIN Guan-fa, LEI Dan, HOU Yong-bin, et al. Evaluation on corrosion of tungsten alloy coating in oilfield[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(9): 69-73.
- [4] CHEN Y. Overview on corrosion and prevention of distillation units overhead[J]. Total corrosion control, 2011, 25(8): 10.
- [5] 郑家荣. 二氧化碳腐蚀研究状况[J]. 断块油气田, 1996, 3(1): 62-65.  
ZHENG Jia-shen. The research situation about  $\text{CO}_2$  corrosion[J]. Fault-block oil gas field, 1996, 3(1): 62-65.
- [6] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production—A compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659-683.
- [7] 任呈强, 刘道新, 白真权, 等. N80 油管钢的  $\text{CO}_2$  高温高压腐蚀电化学行为与机理[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2004, 19(6): 52-56.  
REN Cheng-qiang, LIU Dao-xin, BAI Zhen-quan, et al. Electrochemical corrosion behavior and mechanism of N80 steel in the aqueous solution of carbon dioxide under high-temperature high-pressure[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (natural science edition), 2004, 19(6): 52-56.
- [8] 罗二辉, 胡永乐, 李保柱, 等. 中国油气田注  $\text{CO}_2$  提高采收率实践[J]. 特种油气藏, 2013, 20(2): 1-7.  
LUO Er-hui, HU Yong-le, LI Bao-zhu, et al. Practices of  $\text{CO}_2$  EOR in China[J]. Special oil & gas reservoirs, 2013, 20(2): 1-7.
- [9] 赵雪会, 黄伟, 张华礼, 等. 模拟油田  $\text{CO}_2$  驱采出环境下管柱腐蚀规律研究[J]. 表面技术, 2019, 48(5): 1-8.  
ZHAO Xue-hui, HUANG Wei, ZHANG Hua-li, et al. Corrosion behavior of tubing string in  $\text{CO}_2$  flooding environment of simulated oil field[J]. Surface technology, 2019, 48(5): 1-8.
- [10] 王选奎.  $\text{CO}_2$  驱高温高盐油藏井筒用 P110 套管的腐蚀规律[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(9): 673-677.  
WANG Xuan-kui. Corrosion rules of P110 casing for carbon dioxide flooding of high temperature and salinity reservoir[J]. Corrosion protection, 2018, 39(9): 673-677.
- [11] 樊学华, 陆学同, 谢成, 等. 酸性高含盐油田管道内腐蚀失效控制与材料选择[J]. 油气储运, 2016, 35(8): 849-855.  
FAN Xue-hua, LU Xue-tong, XIE Cheng, et al. Internal corrosion control and material selection for pipes in sour and high-salty oil fields[J]. Oil & gas storage and transportation, 2016, 35(8): 849-855.
- [12] 郭志军, 周建军, 王克栋. 300 系列奥氏体不锈钢在油田  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{Cl}^-$  环境下耐蚀性研究[J]. 石油化工设备, 2010, 39(6): 14-19.  
GUO Zhi-Jun, ZHOU Jian-jun, WANG Ke-dong. Study of 300 series austenitic stainless steels on oil field in  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{Cl}^-$  environment anti-corrosion[J]. Petro-chemical equipment, 2010, 39(6): 14-19.
- [13] 鲍明昱, 任呈强, 郑云萍, 等. 基于点蚀的 316L 不锈钢在酸性气田环境中的适应性评价[J]. 材料导报, 2016, 30(17): 10-15.  
BAO Ming-yu, REN Cheng-qiang, ZHENG Yun-ping, et al. Adaptability evaluation of 316L stainless steel based on pitting corrosion in acid gas field[J]. Materials reports, 2016, 30(17): 10-15.
- [14] 汪轩义, 吴荫顺, 张琳, 等. 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(6): 311-314.  
WANG Xuan-yi, WU Yin-shun, ZHANG Lin, et al. Corrosion behavior in 3.5% NaCl solution of 316L SS passivated in an oxidizing acid liquor[J]. Corrosion science and protection technology, 2000(6): 311-314.
- [15] 程学群, 李晓刚, 杜翠薇. 316L 和 2205 不锈钢在醋酸溶液中钝化膜的生长及其半导体属性的研究[J]. 科学通报, 2009(1): 104-109.  
CHENG Xue-qun, LI Xiao-gang, DU Cui-wei. Study on passive film growth and semiconductor properties of 316L and 2205 stainless steels in acetic acid solution[J]. Chinese science bulletin, 2009(1): 104-109.
- [16] GUO Q, LIU J, YU M, et al. Effect of passive film on mechanical properties of martensitic stainless steel 15-5pH in a neutral NaCl solution[J]. Applied surface science, 2015, 327: 313-320.
- [17] DONG Z H, SHI W, GUO X P. Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution[J]. Corrosion science, 2011, 53(4): 1322-1330.
- [18] TANG Y M, ZUO Y, ZHAO X H. The metastable pitting behaviors of mild steel in bicarbonate and nitrite solutions containing  $\text{Cl}^-$ [J]. Corrosion science, 2008, 50(4): 989-994.
- [19] DING J, ZHANG L, LU M, et al. The electrochemical behaviour of 316L austenitic stainless steel in  $\text{Cl}^-$  containing environment under different  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressures[J]. Applied surface science, 2014, 289(3): 33-41.
- [20] WANG Z, ZHANG L, TANG X, et al. The surface characterization and passive behavior of Type 316L stainless steel in  $\text{H}_2\text{S}$ -containing conditions[J]. Applied surface science, 2017, 423(30): 457-464.
- [21] XU H S, SUN D B, YU H Y, et al. Repassivation behavior of 316L stainless steel in borate buffer solution: Kinetics analysis of anodic dissolution and film formation[J]. Applied surface science, 2015, 357(1): 204-213.

(下转第 318 页)

- High-speed laser cladding is the best way to improve the efficiency of cladding[EB/OL]. (2018-05-28)[2019-08-28]. <http://www.zkzmlaser.com/news/info235502.html>.
- [7] 石世宏, 傅戈雁, 姚纯, 等. 激光精密熔覆光粉同轴装置: 中国, ZL200510112041.0[P]. 2006-08-09.  
SHI Shi-hong, FU Ge-yan, YAO Chun, et al. Laser precision cladding powder coaxial device: China, ZL200510112041.0[P]. 2006-08-09.
- [8] 石世宏, 傅戈雁, 王安军, 等. 激光加工成形制造光内送粉工艺与光内送粉喷头: 中国, 200610116413.1[P]. 2016-12-01.  
SHI Shi-hong, FU Ge-yan, WANG An-jun, et al. Laser processing forming and manufacturing intra-light powder feeding process and optical powder feeding nozzle: China, 200610116413.1[P]. 2016-12-01.
- [9] 王聪, 石世宏, 方琴琴, 等. 空间多元密排扭曲薄壁件 LCF 研究[J]. 中国激光, 2017, 44(6): 108-117.  
WANG Cong, SHI Shi-hong, FANG Qin-qin, et al. Research on laser cladding forming of close-packed multivariant twisty thin-wall parts[J]. Chinese journal of lasers, 2017, 44(6): 108-117.
- [10] 沈婷, 石拓, 傅戈雁, 等. 变壁厚偏心圆环结构激光熔覆成形及闭环控制[J]. 中国激光, 2018, 45(3): 228-235.  
SHEN Ting, SHI Tuo, FU Ge-yan, et al. Laser cladding forming and closed-loop control of thickness-variable eccentric ring structure[J]. Chinese journal of lasers, 2018, 45(3): 228-235.
- [11] LIU Shuang, KONG Fan-rong, SHI Shi-hong, et al. Study of a hollow laser beam for cladding[J]. The International journal of advanced manufacturing technology, 2014, 73(1-4): 147-159.
- [12] 杨轼. 中空激光仰面熔覆立体成形工艺研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2015: 3-6.  
YANG Shi. Study of hollow laser cladding solid forming processing technology on the base greater than 90 degrees[D]. Suzhou: Soochow University, 2015: 3-6.
- [13] 刘振侠. 激光熔凝和激光熔覆的数学模型及数值分析[D]. 西安: 西北工业大学, 2003: 90-97.  
LIU Zhen-xia. Modeling and numerical simulation on laser remelting and cladding[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2003: 90-97.
- [14] 张庆茂, 刘文今, 杨森, 等. 送粉式激光熔覆稀释率的分析模型及其影响因素[J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(1): 11-15.  
ZHANG Qing-mao, LIU Wen-jin, YANG Sen, et al. Analysis model of dilution and related factor in process of powder feeding laser cladding[J]. Iron and steel research, 2002, 14(1): 11-15.
- [15] 仲崇亮. 基于 Incone1718 的高沉积率激光金属沉积增材制造技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015: 63-64.  
ZHONG Chong-liang. Investigations on high deposition-rate laser metal deposition for additive manufacturing application based on inconel 718[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015: 63-64.
- [16] 胡赓祥, 蔡瑜, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 256-318.  
HU Geng-xiang, CAI Yu, RONG Yong-hua. Fundamentals of materials science[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010: 256-318.
- [17] 刘勇, 田保红, 刘素芹. 先进材料表面处理和测试技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 36-41.  
LIU Yong, TIAN Bao-hong, LIU Su-qin. Advanced surface treatment and testing technology of materials[M]. Beijing: Science Press, 2008: 36-41.

(上接第 293 页)

- [22] 张胜寒, 檀玉, 梁可心. 电化学阻抗谱法对 304 不锈钢孔蚀生长和再钝化阶段的原位研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 130-134.  
ZHANG Sheng-han, TAN Yu, LIANG Ke-xin. In-situ impedance investigation of 304 stainless steel between pit growth and repassivation state[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 31(2): 130-134.
- [23] YOSHIMORI M, TAKAO H, HISAYOSHI T. An analysis of current fluctuations during passive film breakdown and repassivation in stainless alloys[J]. Corrosion science, 1990, 31: 465-470.
- [24] 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.  
XIN Sen-sen, LI Mou-cheng, SHEN Jia-nian. Effect of temperature and concentration ratio on pitting resistance of 316L stainless steel in seawater[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(3): 373-378.
- [25] LEE J, KITAGAWA Y, NAKANISHI T, et al. Passivation behavior of type-316L stainless steel in the presence of hydrogen sulfide ions generated from a local anion generating system[J]. Electrochimica acta, 2016, 220: 304-311.
- [26] EBRAHIMI N, MOMENI M, KOSARI A, et al. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques[J]. Corrosion science, 2012, 59(67): 96-102.
- [27] BELLANGER G, RAMEAU J J. Effect of slightly acid pH with or without chloride in radioactive water on the corrosion of maraging steel[J]. Journal of nuclear materials, 1996, 228(1): 24-37.
- [28] 唐娴, 张雷, 王竹, 等.  $\text{SO}_4^{2-}$  对含  $\text{Cl}^-$  溶液中 316L 奥氏体不锈钢钝化行为及点蚀行为的影响[J]. 工程科学学报. 2018, 40(3): 367-372.  
TANG Xian, ZHANG Lei, WANG Zhu, et al. Effect of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the passive and pitting behavior of 316L austenite stainless steel in a  $\text{Cl}^-$ -containing solution[J]. Chinese journal of engineering, 2018, 40(3): 367-372.
- [29] FATTAH-ALHOSSEINI A, SAATCHI A, GOLOZAR M A, et al. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel[J]. Electrochimica acta, 2009, 54(13): 3645-3650.
- [30] HAMADA E, YAMADA K, NAGOSHI M, et al. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel[J]. Corrosion science, 2010, 52(12): 3851-3854.