

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0120

316L 不锈钢在常压塔内的应力腐蚀机理及工程防护

李 进^{1,2}, 李之尚³, 金 波³, 黄栩浩^{1,2}, 周灏予^{1,2}, 朱 珏^{1,2*}

(1.压力容器与管道安全浙江省工程研究中心, 浙江 宁波 315211;

2.宁波大学 冲击与安全工程教育部重点实验室, 浙江 宁波 315211;

3.中海石油宁波大榭石化有限公司, 浙江 宁波 315812)

摘要: 针对常压塔塔顶封头焊缝下沿处的开裂问题, 探讨了 316L 不锈钢(塔体主要材质)在 H_2S - HCl - H_2O 环境下的腐蚀机理。利用慢应变率拉伸试验和扫描电子显微镜(SEM), 分析 H_2S 、 Cl^- 浓度以及 pH 值对 316L 不锈钢在 H_2S - HCl - H_2O 环境中应力腐蚀敏感性的影响。同时, 改进了目前已有的有机硅涂层与聚四氟乙烯涂层, 并通过耐高温试验、附着力测试和电化学评估, 明确 316L 不锈钢在塔内工况下的高温稳定性和耐腐蚀性。结果表明, 2 种改进的涂层均具有优异的耐高温性和耐腐蚀性, 可以有效防止常压塔封头裂纹的扩展。

关键词: 316L 不锈钢; 应力腐蚀; 电化学; 涂层防护

中图分类号: TE962

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132(2025)04-0056-11

316L 不锈钢因其优异的耐腐蚀性能与良好的机械性能被广泛应用于化工、石油、天然气及海洋工程等领域, 尤其适用于高温和腐蚀性介质环境下的设备制造。常见应用设备包括反应器、储罐、管道以及热交换器等。这些设备通常暴露在复杂的环境中, 如存在酸性物质、氯化物、 H_2S 以及高温、低 pH 值等恶劣工况。316L 不锈钢虽然具有较强的耐腐蚀性, 但是局部腐蚀问题仍易发生, 尤其是在焊接部位和结构应力集中区域, 极易产生应力腐蚀开裂、点蚀或缝隙腐蚀, 从而严重影响设备的安全性和使用寿命。张振杰^[1]研究表明, 在应力腐蚀中生产加工造成的残余应力占各种应力的 48.7%, 焊接造成的残余应力占 31.0%, 设备操作时的热应力占 15.0%, 设备操作时的工作应力占 3.5%, 设备固定连接时的结构应力占 1.8%。

近年来, 随着石化资源需求的增加, 越来越多的高盐酸性油田被开发, 使得石化设备面临严峻的考验, 设备中因湿 H_2S 环境引发的硫化物应力腐蚀开裂(Sulfide Stress Corrosion Cracking, SSCC)问

题逐渐显现, 并成为研究热点之一^[2-4]。例如, 某石化企业在定期检修时发现用于原油蒸馏的常压塔其顶部封头焊缝处出现了明显的环形裂纹, 裂纹形貌呈现典型的根须状, 如图 1 所示。

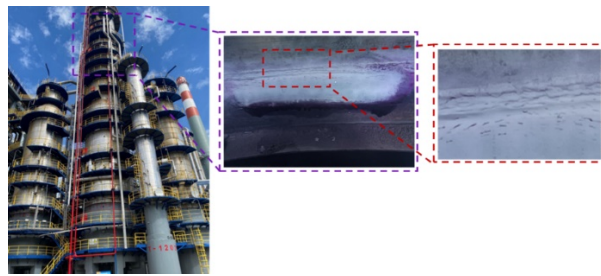


图 1 常压塔顶上封头焊缝的裂纹形貌

该常压塔顶封头材质为 316L 不锈钢, 所接触的介质包括化工轻油、塔顶污水和含有 H_2S 、 HCl 的不凝气, 呈现了实际生产环境对 316L 不锈钢焊接部位造成的严重腐蚀与应力腐蚀开裂问题。这一工程案例表明, 针对 316L 不锈钢在实际工况中的腐蚀防护措施及其开裂机制的研究具有紧迫的现实意义。

收稿日期: 2025-01-16

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(11972203, 11572162, 12102214); 宁波市“科创甬江 2035”关键技术突破计划项目(2024Z256); 宁波市“科技创新 2025”重大专项(2022Z209); 宁波市自然科学基金(202003N4152, 2022J128)

第一作者: 李 进, 硕士研究生, 主要研究方向为设备失效及防护。E-mail: 1170208704@qq.com

*通信作者: 朱 珏, 博士/教授, 主要研究方向为设备失效及防护。E-mail: zhujue@nbu.edu.cn

已有对 316L 不锈钢的应力腐蚀机理研究主要有: Beavers 等^[5]认为卤素元素与拉应力的存在形成了阳极溶解 (Anodic Dissolution, AD); Martin 等^[6]认为在腐蚀环境中析出的氢原子渗透进材料内部导致氢脆 (HE); 范林等^[7]认为阳极溶解和氢脆 (AD+HE) 的混合作用会导致开裂。而 Loto^[8]认为 316L 不锈钢在含 H_2S 和 Cl^- 复杂介质中的应力腐蚀主要机理为阳极溶解型, 如图 2 所示, Cl^- 引发了裂纹源, 并促进腐蚀反应, 进而使得金属表面发生局部溶解, 形成腐蚀裂纹; 而 H_2S 通过毒化作用, 加速这些裂纹扩展, 加剧了腐蚀过程。

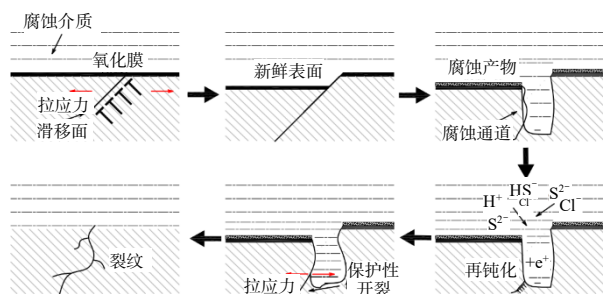


图2 316L 不锈钢应力腐蚀阳极溶解微观示意图^[8]

目前防止应力腐蚀的方法主要有调节设备运行环境参数^[9]、控制金属表面产生的应力^[10]、优化微观结构^[11]以及表面防腐涂层^[12-15], 其中涂层防腐技术成本低、效果明显, 被广泛用于应力腐蚀防护领域。如 Zhang 等^[16]利用激光能量沉积制备了微米级的 TiN 和 TiB 涂层, 应用于钻井设备的腐蚀防护; Huang 等^[17]采用聚四氟乙烯 (PTFE) 微粒提高了镍磷 (Ni-P) 涂层在富含 H_2S 环境中的耐腐蚀性。目前, 涂层防腐虽研究成果颇丰, 但也存在不足, 如基于环氧树脂的有机硅涂层在高温环境下环氧树脂基底的耐热性较差, 易发生分解; 而基于 Ni-P 的 PTFE 涂层在高温条件下 P 元素易与 H_2S 反应, 导致涂层失效。

针对上述问题, 笔者制备了以耐热性较好的酚醛树脂为基底的有机硅改性 (SMP) 涂层和以聚酰胺酰亚胺为基底的 PTFE 涂层, 用于常压塔内部腐蚀环境的防护。通过模拟常压塔内的工况条件, 进行慢应变率拉伸实验, 分析影响 316L 不锈钢塔体硫化物应力腐蚀敏感性的关键因素, 对制备的 2 种耐腐蚀涂层进行高温试验、划格测试、冷热循环浸泡实验和电化学测试, 验证其在实际工况环境下的

防护性能。

1 试样的制备与试验方法

1.1 316L 不锈钢的慢应变率拉伸腐蚀试验

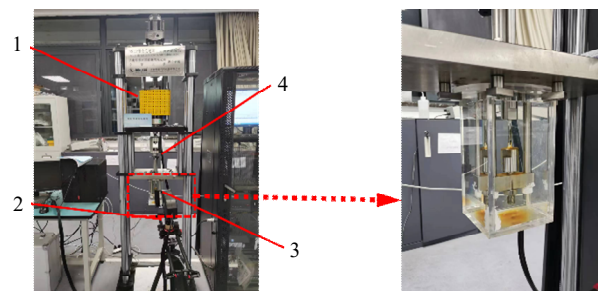
采用板状慢应变率拉伸 (Slow Strain Rate Tension, SSRT) 腐蚀试样, 将其置于含 H_2S 和 Cl^- 的腐蚀介质中进行慢应变率拉伸腐蚀试验。应力腐蚀敏感性的评价公式为

$$I_{\text{SCC}} = \frac{I_{\text{D}} - I_{\text{F}}}{I_{\text{D}}} \times 100\%$$

式中: I_{SCC} 为应力腐蚀敏感性指数; I_{D} 为在惰性介质中的试验参数 (A 、 δ 、 φ 、 T); I_{F} 为在腐蚀性介质中的试验参数 (A 、 δ 、 φ 、 T); A 、 δ 、 φ 和 T 分别为惰性环境或腐蚀环境中试样断裂的内积功、延伸率、断面收缩率和所用时间。

文中内积功作为评价应力腐蚀敏感性的主要指标, 虽然延伸率和断面收缩率通常被用于表征材料的应力腐蚀行为, 但是因设计试样的尺寸较小, 主要目的是更好表征介质对试样应力腐蚀敏感性的影响, 测量这些指标易引入较大的误差。而内积功的物理意义为材料在位移—载荷拉伸曲线下所包围的面积, 可以通过积分计算得到, 与其他几种表征参数相比, 内积功同时考虑了应力和应变的影响, 准确性较高。因此选择内积功作为评判应力腐蚀敏感性指标 $F(A)$ ^[18-20]。

在常温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和常压 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 条件下, 探讨 H_2S 、 Cl^- 浓度以及 pH 值对 316L 不锈钢应力腐蚀开裂的影响。利用慢应变率拉伸试验进行分析, 试验过程中采用位移控制法, 设定应变率为 $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 直至试样拉断。计算机自动记录并绘制试样力与位移曲线, 试验装置如图 3 所示。



1 为测力传感器; 2 为应变测量仪;
3 为腐蚀电解池和试样; 4 为拉伸杆。

图3 慢应变率腐蚀拉伸试验装置

通过该试验装置可以有效分析不同介质组合对 316L 不锈钢应力腐蚀开裂行为的影响。

1.1.1 试样制备

基体采用光滑板状试样,根据文献[21]设计试样尺寸,如图 4 所示。

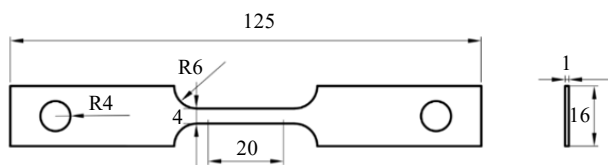


图 4 慢应变速率拉伸试样尺寸(单位: mm)

316L 不锈钢试样中 C 质量分数为 0.001 8%, Si 为 0.61%, Mn 为 1.36%, P 为 0.032%, S 为 0.002%, Cr 为 16.62%, Ni 为 10.05%, Mo 为 2.11%。

1.1.2 试验溶液配制

试验中 H_2S 的质量浓度设置为 200、1 600 mg/L, 饱和质量浓度为 2 600 mg/L。同时, 选取 NaCl 的质量分数分别为 1.0% (对照)、3.5% (模拟海水, 考虑海洋环境腐蚀性)、5.0% (模拟 NACE MR0175 腐蚀标准浓度)。溶液配制见表 1。

表 1 溶液配制方案

组号	NaCl/%	$\text{H}_2\text{S}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值
0	—	—	—
1	1.0	200	3.0
2	1.0	200	5.0
3	3.5	200	3.0
4	5.0	200	3.0
5	1.0	1 600	3.0
6	3.5	1 600	3.0
7	5.0	1 600	3.0
8	5.0	1 600	5.0
9	1.0	2 600	3.0
10	3.5	2 600	3.0
11	3.5	2 600	5.0
12	5.0	2 600	3.0

1.2 涂层性能测试

1.2.1 试验材料与试样制备

选择 316L 不锈钢为基体材料, 试样尺寸 100 mm×50 mm×3 mm, 打磨去除表面氧化层后备用。将酚醛树脂 (PF) 和聚酰胺酰亚胺 (PAI) 基底材料涂覆在试样上, 自然风干。在制备 SMP 涂层溶液时, 将质量分数为 1% 的 SiO_2 通过超声处理分散

到 30 mL 乙醇中, 加入 3% 的六甲基二硅氮烷 (HDTMS)、1% 的四甲基二硅氮烷 (TMDS) 和 1% 的氨水溶液, 超声反应 30 min, 得到 HDTMS 溶液; 类似制备聚四氟乙烯悬浮液, 并将其喷涂在 PF 涂层上, 烘箱中 50 °C 烘 12 h, 制成聚四氟乙烯 (PTFE) 涂层。涂层制备流程如图 5 所示。

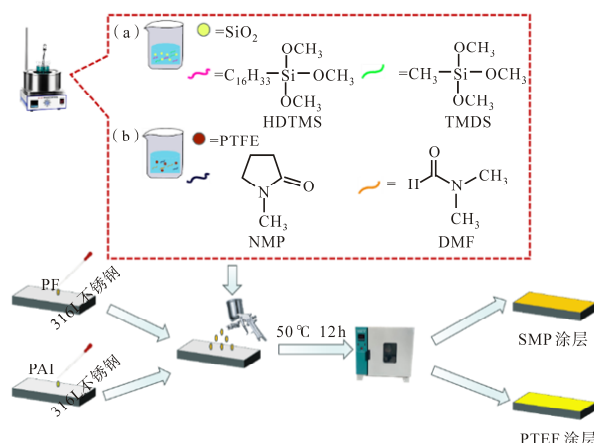


图 5 涂层制备流程

1.2.2 涂层耐高温性能测试

为了模拟常压塔内环境温度的交替变化, 将 2 种涂层试片置于马弗炉中, 升温至 200 °C, 保温 3 h, 然后将马弗炉空冷至室温, 再升温至 200 °C, 保温 3 h。如此反复 3 次。

1.2.3 涂层耐腐蚀性能测试

为了确保对涂层防腐蚀性能评估准确可靠, 分别采用冷热循环浸泡、划格试验、电化学试验等方法对涂层的耐腐蚀性进行评估[22]。

(1) 冷热循环浸泡与划格法试验。为研究涂层在含 Cl^- 和 H_2S 酸性环境中的耐腐蚀性, 设置 3 组试样: 无涂层(涂层 0)、SMP 涂层(涂层 A)和 PTFE 涂层(涂层 B)。基于常压塔内介质的特点, 试验溶液选用含 Cl^- 和 H_2S 的酸性溶液, H_2S 溶液通过 FeS 与稀 H_2SO_4 反应产生 H_2S 气体, 通入除氧的去离子水中制得; 通过碘量滴定法测定 H_2S 浓度[23]。将饱和 H_2S 溶液与质量分数为 3.5% 的除氧 NaCl 溶液混合, 用 HAC 和 NaOH 调节溶液的 pH 值。浸泡环境为 H_2S 质量浓度 2 600 mg/L, Cl^- 质量浓度 20 g/L, pH 值为 3, 温度为 90 °C, 加热 12 h 后 25 °C 保持 12 h, 循环浸泡时间 240 h。参考文献[24]对 316L 不锈钢及 2 种涂层进行全浸腐蚀试验。将试样置于密封容器中, 每日更换浸泡液并记录试样

表面的变化。参考文献[25]对高温试验前后的涂层进行划格法测试,流程如图6所示。

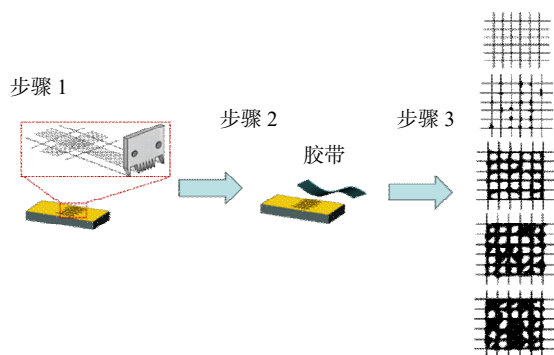


图6 涂层附着力测试流程

图6中步骤1为使用专门的切割工具在涂层表面形成十字划痕图案,在涂层上形成均匀分布的小切口网格;步骤2为在切割区域贴上胶带,并迅速撕下,以评估涂层与基体的附着力;步骤3为根据涂层的脱落量对脱落或失效程度进行分类,确定附着强度。通过比较高温试验前后试样附着力的变化,评估涂层在热应力下保持较强附着力的能力,以此了解涂层在实际应用中的性能。

(2) 电化学测试方法。使用 CS2350H 电化学

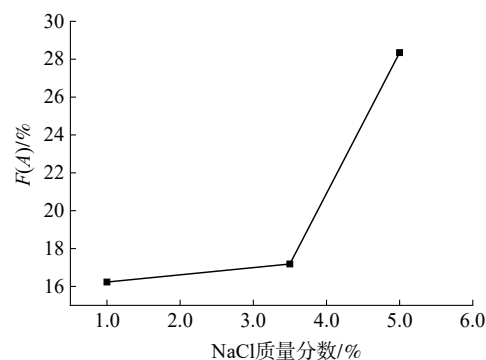
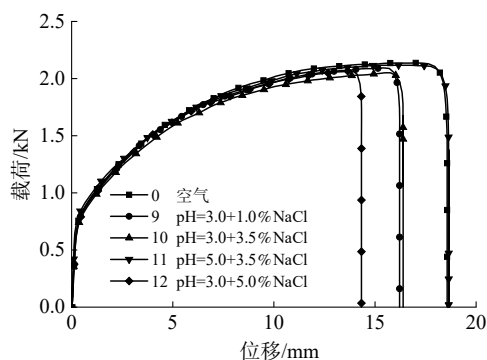
测试系统,模拟 316L 不锈钢试样以及 2 种涂层在不同模拟溶液中的电化学行为。采用三电极体系进行极化曲线和 EIS 测试,其中参比电极为 Ag-Ag/Cl (饱和 KCl),辅助电极为铂电极,测量频率为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。

2 试验结果与分析

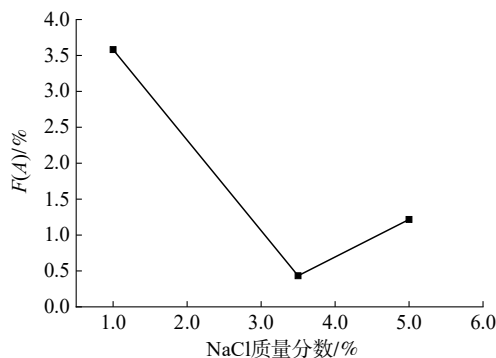
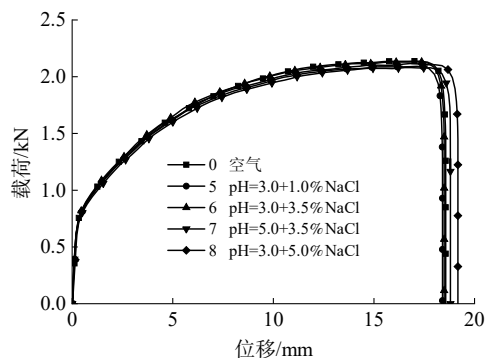
2.1 慢应变率拉伸曲线与应力腐蚀敏感性

316L 不锈钢在不同质量浓度 H_2S 、pH 值、NaCl 质量分数中的 SSRT 曲线以及在溶液 pH 值为 3 时 $F(A)$ 随 NaCl 质量分数的变化趋势,如图 7 所示。

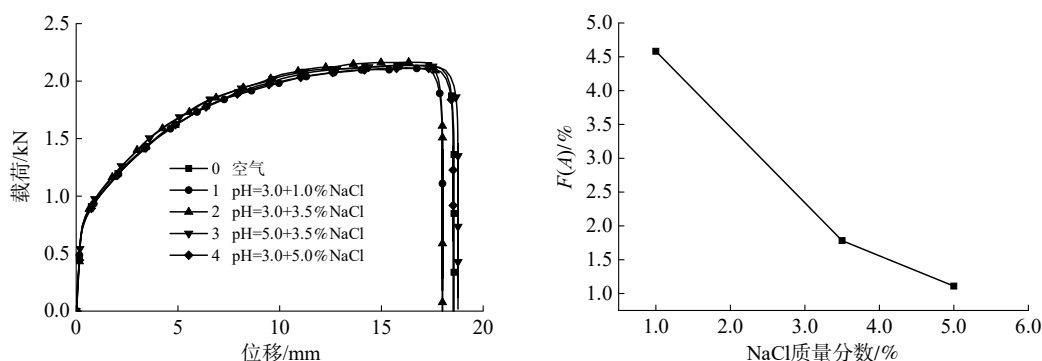
从图 7(a)可知,空气环境(组号 0)与饱和 H_2S 溶液环境(组号 11)中试样的延伸率与内积功相近,表明在中性条件下, H_2S 与 Cl^- 的协同作用对 316L 不锈钢的应力腐蚀敏感性影响有限。而当 pH 值至酸性(组号 9、10、12)后,延伸率与内积功均显著下降,说明在饱和 H_2S 与 Cl^- 的共同作用下,酸性环境会显著加剧 316L 不锈钢的应力腐蚀。此外,在酸性条件下,随着 Cl^- 浓度的增加,应力腐蚀敏感性呈现上升趋势,进一步表明 Cl^- 浓度对腐蚀敏感性有促进作用。



(a) 2 600 mg/L H_2S 介质环境中的 SSRT 曲线以及 pH 值为 3 时 $F(A)$ 随 NaCl 质量分数的变化趋势



(b) 1 600 mg/L H_2S 介质环境中的 SSRT 曲线以及 pH 值为 3 时 $F(A)$ 随 NaCl 质量分数的变化趋势



(c) 200 mg/L H_2S 介质环境中的 SSRT 曲线以及 pH 为 3 时 $F(A)$ 随 NaCl 质量分数的变化趋势

图 7 不同浓度 H_2S 介质环境中的 SSRT 曲线以及 pH 为 3 时 $F(A)$ 随 NaCl 质量分数变化趋势

由图 7 (b) 和 (c) 可知, 在混合溶液中降低 H_2S 浓度后, 调整溶液 pH 值和 Cl^- 浓度, 316L 不锈钢的应力腐蚀敏感性下降幅度不显著, 原因是 H_2S 浓度的降低, 导致试样先以均匀腐蚀为主, 随着 Cl^- 浓度增加, 在其与 H_2S 共同作用下, 应力腐蚀敏感性逐渐增加^[26-27]。

当溶液 pH 值为 3, Cl^- 浓度相同时, 316L 不锈钢试样的应力腐蚀敏感性随 H_2S 浓度的变化, 如图 8 所示。

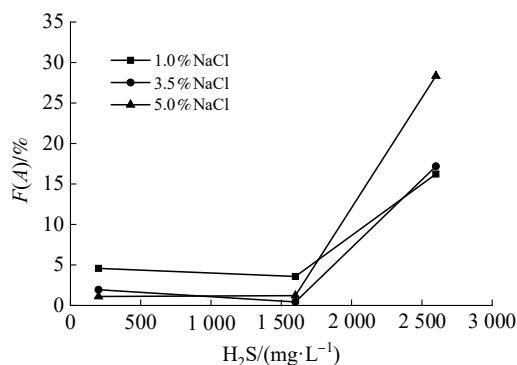


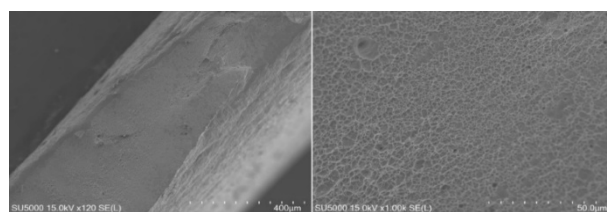
图 8 酸性环境下不同 NaCl 质量分数应力腐蚀敏感性随 H_2S 浓度的变化趋势

从图 8 可知, 随着 H_2S 浓度升高, 316L 不锈钢试样的应力腐蚀敏感性显著增加。在 H_2S 饱和和浓度时, NaCl 质量分数为 1.0% 和 3.5% 对 316L 不锈钢的应力腐蚀敏感性影响差异较小, 但当 NaCl 质量分数升至 5.0% 时, 其影响显著增强^[28]。

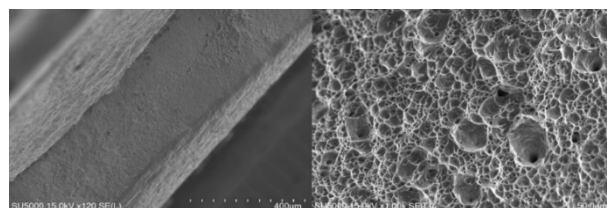
2.2 断口形貌分析

316L 不锈钢试样在不同腐蚀介质中的断口形貌如图 9 所示, 左侧为断口宏观样貌, 右侧为微观样貌。图 9 (a) 显示了试样在空气环境中的断口形貌, 断口表面主要由尺寸较小且分布致密的韧窝

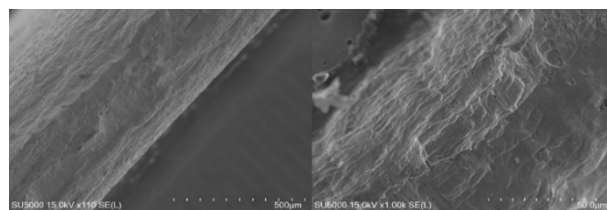
组成, 表现出典型的韧性断裂特征。



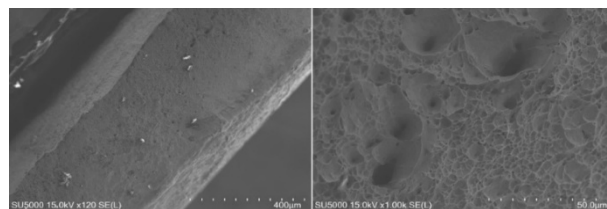
(a) 空气



(b) pH 值为 3, NaCl 质量分数为 1.0%



(c) pH 值为 3, NaCl 质量分数为 3.5%



(d) pH 值为 3, NaCl 质量分数为 5.0%

图 9 316L 不锈钢在 2 600 mg/L H_2S 环境下不同介质溶液中的慢拉断口形貌

图 9 (b) ~ (d) 分别对应试样在饱和 H_2S 酸性环境中, NaCl 质量分数为 1.0%、3.5%、5.0% 条件下的断口形貌, 可以观察到在模拟工况下, 尽管

NaCl 浓度逐渐升高, 断口整体形貌变化不显著, 均以韧窝主导, 显示出明显的韧性断裂特征。与图 9 (a) 相比, 腐蚀环境下试样的断口边缘撕裂状形貌有所减少, 断口边缘趋于平整; 同时, 韧窝尺寸较大且深度增加, 局部区域可见泥状准解理特征, 表明腐蚀环境对断裂机制产生一定影响, 可能引发局部的解理-韧窝混合型断裂模式。

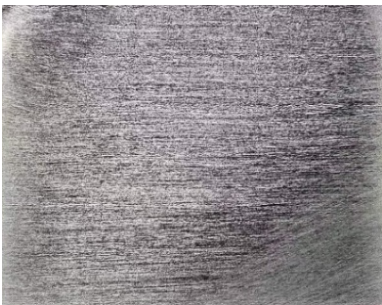
2.3 涂层性能测试结果

涂层耐高温与附着力测试结果见表 2。从表 2 可见, 高温处理后, 2 种涂层在宏观形貌上均表现出良好的热稳定性, 表面未见明显开裂、鼓包、起皱或脱落等缺陷, 说明涂层在高温条件下具有良好的结构完整性与附着性能。

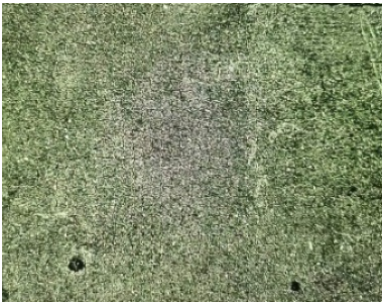
表 2 2 种涂层高温试验结果

涂层	宏观样貌	附着力等级	
		试验前	试验后
SMP	无起皱、无起皮、 无开裂、轻微变色	3	3
PTFE	无起皱、无起皮、 无开裂、轻微变色	0	0

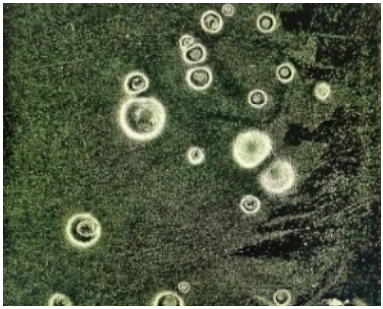
冷热循环浸泡试验结果如图 10 所示。从图 10 可见, 无涂层的 316L 不锈钢表面出现大量不规则分布的点蚀坑, 表明其在模拟实际工况下的耐腐蚀性能较差。



(a) 无涂层浸泡前



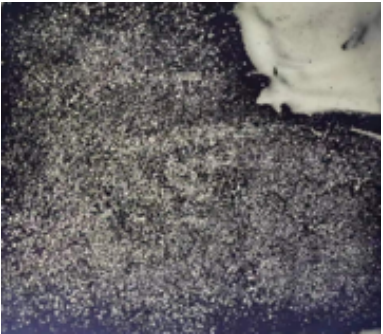
(b) SMP 涂层浸泡前



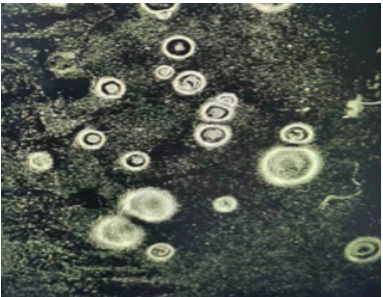
(c) PTFE 涂层浸泡前



(d) 无涂层浸泡后



(e) SMP 涂层浸泡后



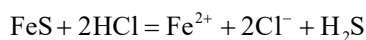
(f) PTFE 涂层浸泡后

图 10 浸泡试验结果

出现这类现象主要归因于 316L 不锈钢表面的钝化膜在低高温交替以及腐蚀介质作用下难以长期维持稳定的钝态, 导致钝化膜在局部区域发生反复溶解与再生成的动态过程, 从而诱发局部点蚀的产生与扩展。

溶液中 Cl^- 吸附于钝化膜表面, 排挤钝化膜中的氧原子, 与阳离子结合形成可溶性氯化物, 从而

在新暴露的基体金属表面形成点蚀核,并逐步发展为点蚀坑。 H_2S 的存在进一步加速了阳离子生成过程,显著增强了点蚀行为。具体反应过程为



上述反应循环进行,互相促进,导致不锈钢表面难以形成致密的 FeS 保护膜,腐蚀加剧并促进氢的渗入。相比之下,316L 不锈钢表面有 SMP 涂层和 PTFE 涂层时,未发现脱落、起泡或溶解等现象,表现出良好的稳定性。

2.4 电化学分析

2.4.1 电化学极化曲线分析

图 11 为不同涂层试样在环境 1 (NaCl 质量分数为 3.5%)、环境 2 (NaCl 质量分数为 3.5%、 H_2S 为 0.1 mol/L、pH 值为 5.0) 和环境 3 (NaCl 质量分数为 3.5%、 H_2S 为 0.1 mol/L、pH 值为 3.0) 下的动电位极化曲线。从图 11 (a) 可知,在环境 1、环境 2、环境 3 中随着电位升高,316L 不锈钢的腐蚀电流密度迅速上升,分别达到 5.98×10^{-6} 、 4.16×10^{-6} 、 $3.74 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,表明其表面在外加电位作用下由活化状态转变为钝化状态,形成钝化膜。在 3 种环

境中均可观察到多次钝化,说明钝化膜的形成与稳定性受溶液成分的影响显著。原因是 316L 不锈钢在 H_2S 环境中初步形成的硫化钝化膜不稳定,难以维持完整的钝态,而在 Cl^- 及酸性环境中形成的钝化膜稳定性相对较强,从而导致极化行为中出现多次钝化。此外,随着腐蚀介质条件逐步接近实际工况,极化曲线整体向高电流密度区间偏移,说明在更复杂、严苛的腐蚀环境中,316L 不锈钢更易发生电化学腐蚀,耐腐蚀性明显降低。图 11 (b) 和 (c) 展示 SMP 涂层和 PTFE 涂层在不同环境下的动电位极化行为,表明部分极化曲线未呈现典型的活化峰,且整体曲线位移幅度较小,涂层抑制了腐蚀反应过程,提升了 316L 不锈钢的抗腐蚀能力。

图 12 为 3 种环境下 3 组试样的动电位极化曲线。从图 12 可见,在环境 1 中 SMP 涂层未显示钝化区间,PTFE 涂层的钝化区间和点蚀电位均高于无涂层的 316L 不锈钢试样,表明 2 种涂层的耐腐蚀性能优于无涂层试样。另外,2 组涂层均未测得点蚀电位,且钝化区间较宽,证明其具有耐腐蚀性能。腐蚀速率以单位时间内金属腐蚀深度计算,结果见表 3。

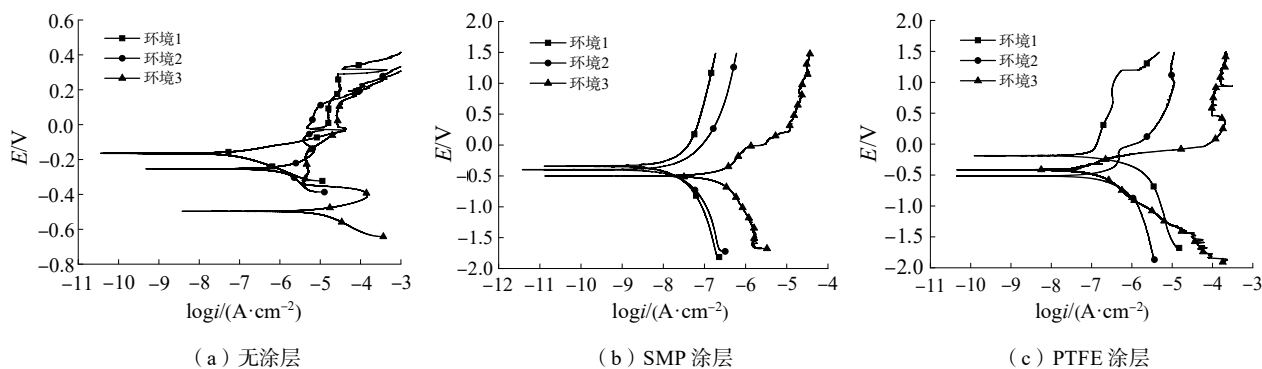


图 11 不同涂层试样在不同环境下的极化曲线

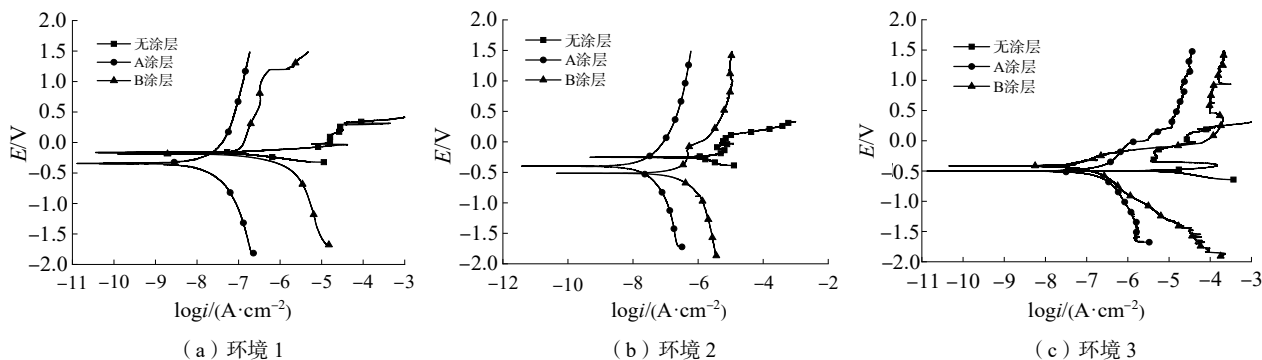


图 12 3 种环境下不同试样的极化曲线

表3 3种环境下不同涂层的腐蚀率 单位: mm/a

涂层	环境1	环境2	环境3
无	0.001 06	0.142 35	1.605 03
SMP	0.000 89	0.001 19	0.007 40
PTFE	0.006 00	0.008 98	0.010 75

2.4.2 电化学阻抗谱分析

3组试样在3种环境下的EIS谱图如图13所示。从图13(a)可见, 316L不锈钢在3种环境中均表现出单一的容抗弧, 且随着环境逐渐接近真实环境会导致容抗弧的半径缩小, 表明其阻抗值减小, 耐腐蚀性降低。主要原因是随着 H_2S 与 H^+ 的加入, Cl^- 破坏金属表面钝化膜的程度增加, 影响了膜的溶解/生成平衡。观察各试样低频阻抗值($|Z|_{0.01}$)可以发现, 越接近真实模拟工况, 其低频阻抗值越低。同时各频率下的相位角 θ 先在低频表现

出电容特征, 表明反应迅速, 达到接近 90° 相位角, 这种单一容抗弧的等效电路模型如图14(a)所示。

图13(b)为SMP涂层在3种环境下的阻抗谱。从图13(b)可见, 随着溶液环境的改变其等效电路模型变得较为复杂, 说明表面涂层可能存在一些微孔或者涂层填料与溶液发生反应导致其相位角变化, 但总体相位角维持在 40° 以上, 表明SMP涂层在不同环境下具有一定的稳定性, 但其低频阻抗值有所下降, 加入 H_2S 和降低环境pH值会降低SMP涂层的耐腐蚀性和稳定性。SMP涂层在模拟真实环境下的阻抗谱等效电路如图14(b)所示。从图13(c)可见, PTFE涂层规律相似, 说明在单一NaCl溶液环境下2种涂层较为稳定, 而加入 H_2S 和降低环境pH值后其稳定性及耐腐蚀性会有一定的下降。

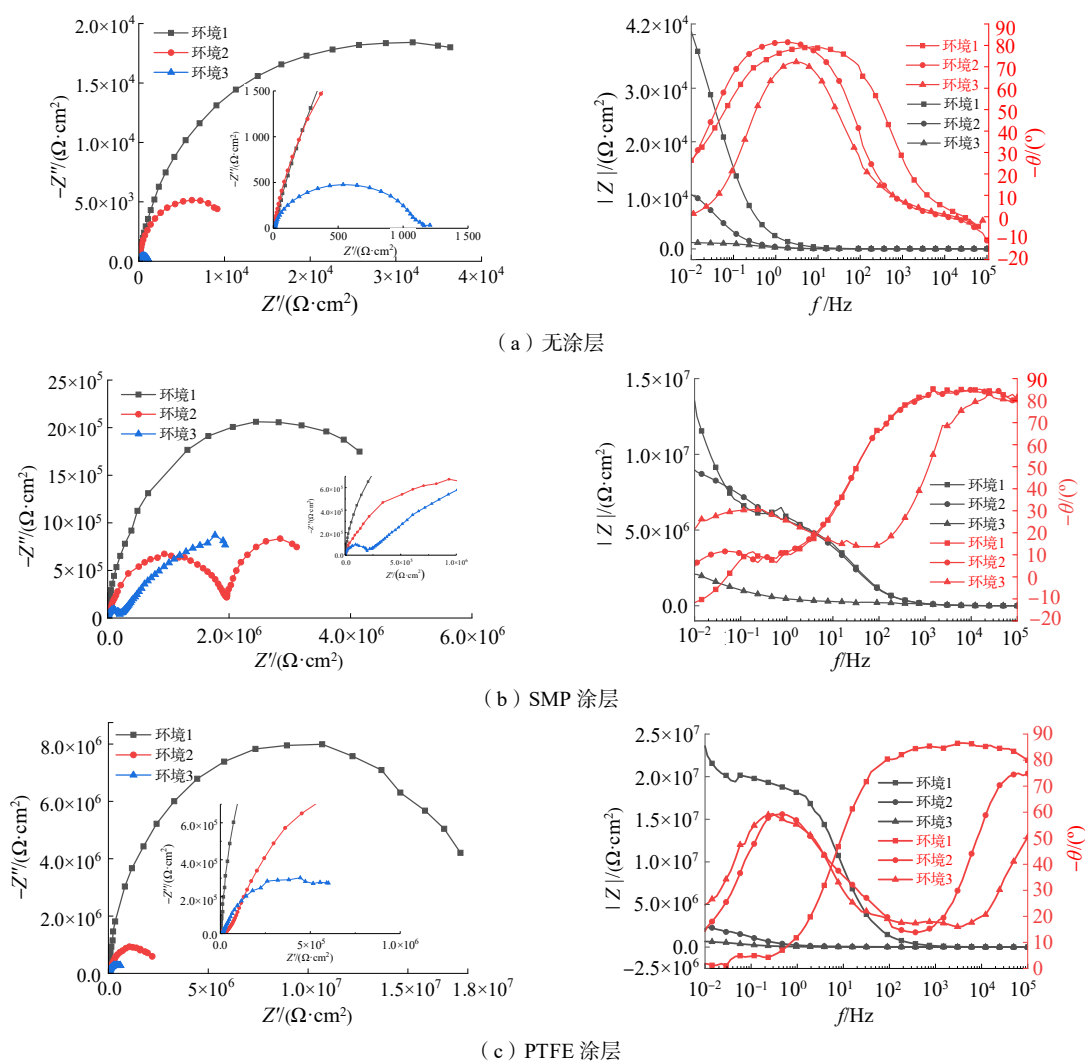
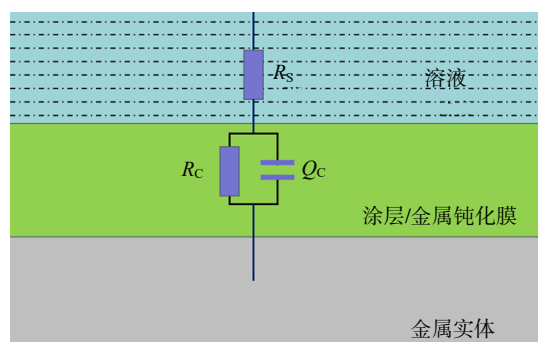
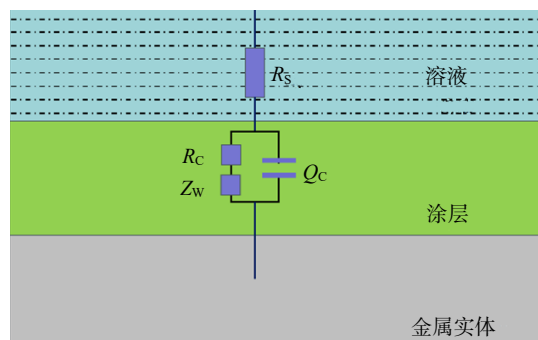


图13 不同涂层试样在3种环境下的电化学阻抗谱



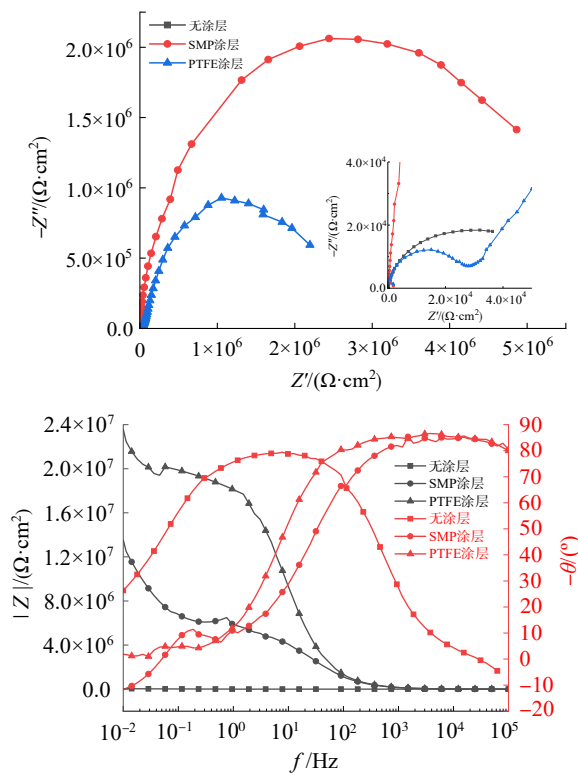
(a)



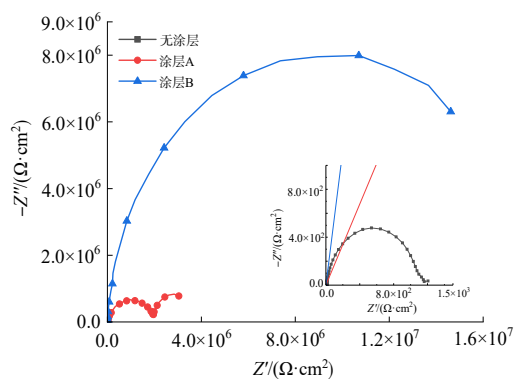
(b)

图 14 等效电路模型

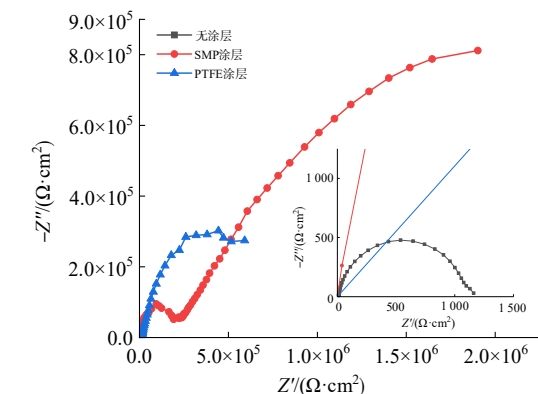
不同涂层试样在 3 种环境下的电化学阻抗谱如图 15 所示。



(a) 不同涂层试样在环境 1 下的电化学阻抗谱



(b) 不同涂层试样在环境 2 下的电化学阻抗谱



(c) 不同涂层试样在环境 3 下的电化学阻抗谱

图 15 不同涂层试样在 3 种环境下的电化学阻抗谱

从图 15 可见, 环境 1 中无涂层组的容抗弧半径最小, 表明其耐腐蚀性最低。而制备的 2 种涂层显著提高了材料的耐腐蚀性。频率相位角显示, 2

种涂层在此环境下的稳定性相近,均表现出良好的抗腐蚀性能。环境2中SMP涂层的耐腐蚀性低于PTFE涂层。这可能是SMP涂层接触 H_2S 、 Cl^- 后性能受损,其表面孔隙增大导致耐腐蚀性及稳定性下降^[29-31],这一现象与冷热循环实验中SMP涂层表面颜色变化的结论一致, H_2S 与酸性环境会削弱涂层的抗腐蚀性能。环境3中PTFE涂层的性能有所下降,容抗弧半径小于SMP涂层,同时稳定性也受到一定影响。但总体看,有涂层试样的耐腐蚀性及稳定性远优于无涂层试样。

3 结论

(1) 316L 不锈钢在低浓度 H_2S 介质中应力腐蚀敏感性较低,腐蚀机制主要以受 Cl^- 和 H^+ 影响的均匀腐蚀为主,在3种环境中试样的应力腐蚀敏感性会随着 H_2S 溶液浓度的升高而升高,其增幅分别为2.55%、7.81%、24.75%。

(2) 2种耐高温耐腐蚀涂层在200℃高温下均表现出良好的热稳定性,无起泡、开裂或破碎现象出现,能够满足塔内高温工况要求。在含 Cl^- 的 H_2S 酸性介质中,2种涂层均能显著提高316L不锈钢的耐点蚀能力,在模拟实际工况下无涂层试样的腐蚀速率为1.6050 mm/a,有SMP涂层试样的腐蚀速率为0.0074 mm/a,有PTFE涂层试样的腐蚀速率为0.0107 mm/a。在冷热循环10 d实验中,2种涂层均未出现破损、溶解或起泡现象。

(3) 在模拟塔内工况下,由于 H_2S 与 Cl^- 的存在,2种涂层的稳定性和耐腐蚀性均有所下降,SMP涂层性能下降速度大于PTFE涂层,但防腐性能仍优于无涂层试样。

参考文献:

- [1] 张振杰. 奥氏体不锈钢应力腐蚀破裂探讨[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(2):48-50.
- [2] 谢海兵. 常减压装置常压塔顶封头焊缝开裂原因分析[J]. 价值工程, 2023, 42(12):116-119.
- [3] 李彦鹏, 朱世东, 李金灵, 等. 油气管道 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀与防护技术研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(6):1-6, 12.
- [4] 胡艳玲. 石油炼制常减压装置腐蚀与防腐[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
- [5] BEAVERS J, BUBENIK T A. Stress corrosion cracking[M]//EL-SHERIK A M. Trends in oil and gas corrosion research and technologies. Boston: Woodhead Publishing, 2017:295-314.
- [6] MARTIN U, RESS J, BOSCH J, et al. Stress corrosion cracking mechanism of AISI 316LN stainless steel rebars in chloride contaminated concrete pore solution using the slow strain rate technique[J]. Electrochimica acta, 2020, 335:135565.
- [7] 范林, 刘智勇, 杜翠薇, 等. X80 管线钢高 pH 应力腐蚀开裂机制与电位的关系[J]. 金属学报, 2013, 49(6): 689-698.
- [8] LOTO C A. Stress corrosion cracking: characteristics, mechanisms and experimental study[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2017, 93(9):3567-3582.
- [9] WANG J Z, WANG J Q, MING H L, et al. Effect of pH on corrosion behavior of 316L stainless steel in hydrogenated high temperature water[J]. Materials and corrosion, 2018, 69(5):580-589.
- [10] YUAN Y, JIANG Y D, ZHOU J, et al. Influence of grain boundary character distribution and random high angle grain boundaries networks on intergranular corrosion in high purity copper[J]. Materials letters, 2019, 253:424-426.
- [11] LIU T G, XIA S, SHOJI T. Intergranular stress corrosion cracking in simulated BWR water of 316L stainless steels manufactured with different procedures[J]. Corrosion science, 2021, 183:109344.
- [12] 王心悦, 辛丽, 韦华, 等. 高温防护涂层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3):175-183.
- [13] 蔡光义, 张德平, 赵苇杭, 等. 有机涂层防护性能与失效评价研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(9):657-664.
- [14] DOU D, LI X C, ZHENG Z Y, et al. Coatings of FeAlCoCuNiV high entropy alloy[J]. Surface engineering, 2016, 32(10):766-770.
- [15] LUO S, ZHENG L, LUO H, et al. A ceramic coating on carbon steel and its superhydrophobicity[J]. Applied surface science, 2019, 486:371-375.
- [16] ZHANG H W, CUI H Z, LIU F Y, et al. Quantitative study of corrosion and wear under different constant tensile stress of additively manufactured Ti-based composite coatings[J]. Corrosion science, 2024, 239:112393.
- [17] HUANG C H, ZHANG K W, ZHANG C X, et al. Advanced corrosion resistance and mechanistic insights of electroless Ni-P-PTFE coatings on L245NS substrate in H_2S -saturated environments[J]. Surface and coatings technology, 2024, 494:131371.
- [18] 崔新安, 宁朝辉. 石油加工中的硫腐蚀与防护[J]. 炼

- 油设计, 1999, 29(8):61-67.
- [19] 戴哲峰. 316L 不锈钢在复杂介质环境中的应力腐蚀试验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- [20] 赵亚楠. 304 奥氏体不锈钢在 $\text{H}_2\text{S}+\text{Cl}^-+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 复杂介质环境下的应力腐蚀试验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- [21] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 金属和合金的腐蚀 应力腐蚀试验 第 7 部分: 慢应变速率试验: GB/T 15970.7—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [22] 张智. 恶劣环境油井管腐蚀机理与防护涂层研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2005.
- [23] 姜因萍. 饱和硫化氢溶液的制备[J]. 科技资讯, 2018, 16(35):104, 106.
- [24] 中华人民共和国工业和信息化部公告. 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法: JB/T 7901—2023[S]. 北京: 机械工业出版社, 2023.
- [25] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 色漆和清漆 划格试验: GB/T 9286—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [26] MING T Y, XUE H, ZHANG T, et al. Improving the corrosion and stress corrosion cracking resistance of 316L stainless steel in high temperature water by water jet cavitation peening[J]. Surface and coatings technology, 2022, 438:128420.
- [27] LI J, PAN L D, FU Q, et al. Wettability and corrosion behavior of a Ni coating on 304 stainless steel surface[J]. Surface and coatings technology, 2019, 357:740-747.
- [28] 陈惠玲, 李晓娟, 魏雨. 碳钢在含氯离子环境中腐蚀机理的研究[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(1):17-19.
- [29] 陈明, 崔琦. 硫化氢腐蚀机理和防护的研究现状及进展[J]. 石油工程建设, 2010, 36(5):1-5, 83.
- [30] 李坤, 郑嘉懿, 杨庆超, 等. 316L 不锈钢应力腐蚀研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2023, 44(5):36-46.
- [31] QUE Z, SAARIO T, TOIVONEN A, et al. Stress corrosion cracking initiation susceptibility of alloy 182 with different surface treatments[J]. Corrosion science, 2022, 196:110037.

Stress corrosion cracking mechanism and engineering protection of 316L stainless steel in atmospheric pressure tower environments

LI Jin^{1,2}, LI Zhishang³, JIN Bo³, HUANG Xuhao^{1,2}, ZHOU Haoyu^{1,2}, ZHU Jue^{1,2}

(1.Zhejiang Provincial Engineering Research Center for the Safety of Pressure Vessel and Pipeline, Ningbo 315211, China;

2.Key Laboratory of Impact and Safety Engineering of Ministry of Education, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

3.China National Offshore Oil Corporation of Ningbo Daxie Petrochemical Co., Ltd., Ningbo 315812, China)

Abstract: To address the cracking issue at the weld line of the dome in a pressure tower, this study investigates the corrosion mechanism of the tower material, 316L stainless steel, in an $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ environment. The primary material of the tower, austenitic stainless steel 316L, was selected as the research subject. Using slow strain rate tensile testing and scanning electron microscopy (SEM), the effects of H_2S , chloride concentration, and pH on the stress corrosion sensitivity of 316L stainless steel in the $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ environment were analyzed. In addition, the existing silicone coatings and PTFE coatings were improved and subjected to high-temperature tests, adhesion tests and electrochemical evaluations to determine their high-temperature stability and corrosion resistance under the tower conditions. The results demonstrate that the two improved high-temperature coatings exhibit excellent high-temperature and corrosion resistance, effectively preventing the propagation of cracks in the pressure tower dome.

Keywords: 316L stainless steel; stress corrosion; electrochemistry; coating protection

(责任编辑 史小丽)