

# 饱和 H<sub>2</sub>S 对 316L 不锈钢腐蚀电化学行为的影响

唐俊文<sup>1</sup> 邵亚薇<sup>1</sup> 张涛<sup>1</sup> 孟国哲<sup>1</sup> 王福会<sup>1,2</sup>

(1. 哈尔滨工程大学腐蚀与防护实验室 超轻材料与表面技术教育部重点实验室 哈尔滨 150001;

2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

**摘要:** 利用极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS), 结合电化学噪声 (EN) 技术研究了 316L 不锈钢在 80 °C H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O 环境下的腐蚀电化学行为, 利用散粒噪声理论并结合统计方法分析了其腐蚀过程及其腐蚀发展趋势。结果表明, 饱和 H<sub>2</sub>S 的存在使 316L 不锈钢的钝化区消失, 加速了腐蚀; 使钢腐蚀的频率加大, 且更容易产生严重的腐蚀。

**关键词:** 316L 不锈钢 H<sub>2</sub>S 腐蚀 电化学噪声

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 03-0246-05

## 1 前言

随着进口高含硫原油量的增加, 石油炼制过程中 H<sub>2</sub>S 腐蚀问题变得更加严重, 致使经济损失也在逐年增加。其中, 常减压塔顶冷凝水系统腐蚀问题尤为突出<sup>[1]</sup>。近年来, 国内外不少研究者<sup>[2~5]</sup>研究了酸性、中性和碱性溶液中 H<sub>2</sub>S 对金属材料腐蚀行为的影响。但是针对高含硫原油炼制常减压塔冷凝系统, 利用电化学噪声技术研究 316L 不锈钢在“露点”温度附近的 H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O 体系中的腐蚀行为报道却很少。

本工作用电化学阻抗谱 (EIS) 和极化曲线测试, 并结合电化学噪声技术, 研究 80 °C、H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O 环境下饱和 H<sub>2</sub>S 对 316L 不锈钢腐蚀行为, 并利用散粒噪声理论和极值统计分析方法讨论了其腐蚀过程及腐蚀发展趋势。

## 2 实验方法

实验材料为 316L 不锈钢钢板, 其化学成分 (mass%) 为: C≤0.030, Si≤1.00, Mn≤2.00, 12.00≤Ni≤15.00, 16.00≤Cr≤18.00, 2.00≤Mo≤3.00, S≤0.035, P≤0.035, Fe 为余量。

极化曲线和 EIS 测试试样尺寸为 20 mm×20 mm, 电化学噪声测试时, 试样工作面积为 1.0 cm<sup>2</sup>。

非工作面用环氧树脂封装, 实验前用水砂纸依次打磨到 2000<sup>#</sup>、蒸馏水冲洗后用丙酮擦拭和吹干备用。

实验以 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.014 mol/L NaCl 水溶液作为基础电解质溶液 (模拟溶液), 未通入 H<sub>2</sub>S 的测试溶液用 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 值为 2.5。而通入 H<sub>2</sub>S 气体的溶液则是先向基础电解质溶液中通 30 min H<sub>2</sub>S (纯度为 99.9%) 气体, 流量为 50 mL/min~100 mL/min, 致使溶液中 H<sub>2</sub>S 达到饱和状态, 再用 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节溶液 pH 值为 2.5。实验过程中, 持续通入 H<sub>2</sub>S 以保证其始终处于饱和状态。实验温度为 80 °C, 用恒温水浴锅加热并控温, 精度为 ±0.5 °C。

电化学测量在荷兰 Eco Chemie 公司生产的 Autolab PGSTAT302 型电化学工作站上进行。采用经典三电极体系。参比电极为 GD- IV 型高温参比电极 (核工业北京化工冶金研究院), 其电位相当于饱和甘汞电极 (SCE) 电位, Pt 电极为辅助电极, 工作电极为 316L 不锈钢。电化学阻抗谱测量频率范围为 1×10<sup>5</sup> Hz~0.01 Hz, 激励信号是幅值为 5mV 的正弦波; 极化曲线扫描区间为 -0.3 V ~1.6 V (相对于开路电位, OCP), 扫描速率为 0.333 mV/s。

电化学噪声测量回路由两个相同的 316L 不锈钢工作电极和一个参比电极组成。参比电极为 GD- IV 型高温参比电极, 采样间隔时间为 0.25 s, 每组测量时间为 512 s, 连续监测 3 h。

将试样置于蒸馏水中进行超声处理 15 min, 除去试样表面附着的腐蚀产物后, 用扫描电镜 (Cambridge S240) 观察表面腐蚀形貌。

定稿日期: 2009-04-01

作者简介: 唐俊文, 男, 1985 年生, 硕士生, 研究方向为材料的腐蚀与防护

通讯作者: 邵亚薇, E-mail: ywshao@tom.com

### 3 结果与讨论

#### 3.1 H<sub>2</sub>S 对 316L 不锈钢腐蚀性能的影响

3.1.1 电化学阻抗谱 316L 不锈钢电极在 pH=2.5、含饱和 H<sub>2</sub>S 与不含 H<sub>2</sub>S 体系中 EIS 谱图(图 1) 表现为, 各体系只有一个时间常数, 谱图特征并未随 H<sub>2</sub>S 的通入而发生变化, 仍表现为一个容抗弧, 但其半径却大幅度降低。这表明 H<sub>2</sub>S 的加入对不锈钢电极表面的腐蚀反应起到了加速作用, 使其耐蚀性能大幅度降低。

3.1.2 噪声电阻 316L 不锈钢在 pH=2.5、含饱和 H<sub>2</sub>S 与不含 H<sub>2</sub>S 的溶液中的  $1/R_n \sim t$  曲线(图 2) 表明,  $1/R_n$  随溶液中 H<sub>2</sub>S 的通入而增大。根据噪声电阻的物理意义: 噪声电阻  $R_n$  与极化电阻  $R_p$  具有等效性 [6],  $1/R_n$  与腐蚀速率成正比 [7,8], 表明不锈钢的腐蚀速率增大, 这与电化学阻抗谱的分析结果一致。此外, 由图可知, 溶液中含有 H<sub>2</sub>S 时,  $1/R_n$  在  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 7.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$  范围内变化, 且有增大的趋势, 说明随着浸泡时间的延长 316L 不锈钢的腐蚀加剧; 溶液中不含 H<sub>2</sub>S 时,  $1/R_n$  变化幅度小, 基本上在  $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$  附近波动。

3.1.3 散粒噪声 散粒噪声理论认为金属在腐

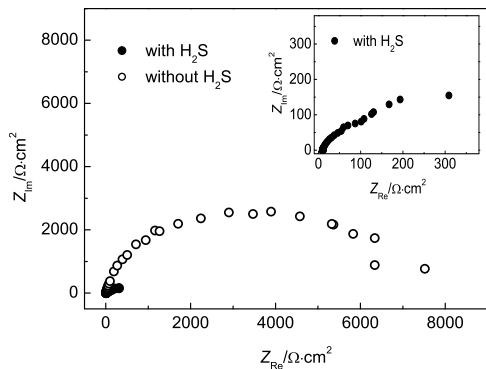


Fig.1 Nyquist diagrams of 316L stainless steel in 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.014 mol/L NaCl solution, without and with saturated H<sub>2</sub>S, pH=2.5

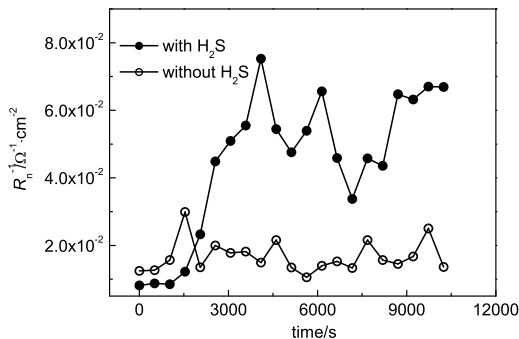


Fig.2 Reciprocal of noise resistance of 316L stainless steel in 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.014 mol/L NaCl solution, without and with saturated H<sub>2</sub>S, pH=2.5

蚀过程中产生的电量  $q$  可以用来表征金属的损失量 [9~15], 因此可用  $q$  来评估金属的腐蚀性能。图 3 给出了 pH=2.5、含饱和 H<sub>2</sub>S 与不含 H<sub>2</sub>S 的模拟溶液中 316L 不锈钢的腐蚀电量  $q$  值随浸泡时间分布图。可以看出, 溶液中存在 H<sub>2</sub>S 时所得的  $q$  值明显要比不存在 H<sub>2</sub>S 时的大, 说明 H<sub>2</sub>S 的存在使得 316L 不锈钢的腐蚀量增大, 也就是说 H<sub>2</sub>S 加速了 316L 不锈钢的腐蚀, 这与 EIS 以及噪声电阻  $R_n$  的结果一致。此外, 无论溶液中是否存在 H<sub>2</sub>S,  $q$  值都随着浸泡时间的延长而增大, 但溶液中存在饱和 H<sub>2</sub>S 时,  $q$  值增大的速度要快。

#### 3.2 H<sub>2</sub>S 对 316L 不锈钢腐蚀过程的影响

3.2.1 H<sub>2</sub>S 对 316L 不锈钢腐蚀阳极过程的影响 316L 不锈钢在 pH=2.5、含饱和 H<sub>2</sub>S 与不含 H<sub>2</sub>S 的模拟溶液中的极化曲线(图 4) 表明, 通入 H<sub>2</sub>S 后, 腐蚀电位降低了约 300 mV, 同时极化曲线明显右移。H<sub>2</sub>S 的存在对 316L 不锈钢的阴极极化行为影响不大, 但对阳极极化曲线影响较大: 未通入 H<sub>2</sub>S 时, 阳极极化曲线存在一个钝化区, 维钝电流密度较大, 约为  $10^{-5} \text{ A/cm}^2 \sim 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ; 通入 H<sub>2</sub>S 后, 316L 的钝化区消失, 阳极过程转变为 Fe 的活性溶解过程, 腐蚀电流

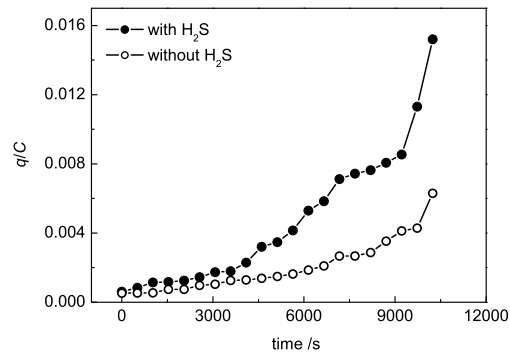


Fig.3 Characteristic charge  $q$  of 316L stainless steel in 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.014 mol/L NaCl solution, without and with saturated H<sub>2</sub>S, pH=2.5, as a function of the immersion time

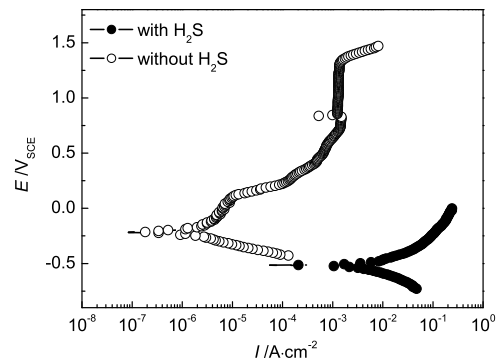


Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of 316L stainless steel in 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.014 mol/L NaCl solution, without and with saturated H<sub>2</sub>S, pH=2.5

密度达到  $0.9 \text{ A/cm}^2$ 。这表明  $\text{H}_2\text{S}$  的加入不但促进了 316L 不锈钢腐蚀过程的进行,同时还改变了 316L 不锈钢的阳极过程,使其从钝化过程转变为活性溶解过程。

3.2.2  $\text{H}_2\text{S}$  对 316L 不锈钢腐蚀发生频率的影响  
散粒噪声理论认为  $f_n$  (腐蚀事件发生的频率) 可以提供与腐蚀事件发生的频率有关的信息,其中对于均匀腐蚀,  $q$  和  $f_n$  都较大;对于局部腐蚀,如点蚀,一般认为是小概率事件,因此  $f_n$  较低,  $q$  较大;而对于钝化,通常认为  $q$  是很低的,而  $f_n$  取决于钝化膜形成的过程<sup>[9~15]</sup>。

为了更方便地比较参数  $f_n$  的大小,将  $f_n$  以升序排列,然后与累计概率  $P$  作图<sup>[10]</sup>。其中累计概率的定义为

$$p = \frac{n}{N+1} \quad (1)$$

式中  $n$  为各个  $f_n$  在排序中所对应的序列值,  $N$  表示  $f_n$  的总数,本研究中为 21。

由 316L 不锈钢在  $\text{pH}=2.5$ 、含有饱和  $\text{H}_2\text{S}$  和不含  $\text{H}_2\text{S}$  的模拟溶液中的  $p$ - $f_n$  分布图(图 5)知,两种体系中 316L 不锈钢腐蚀事件发生的频率都较大,但存在  $\text{H}_2\text{S}$  时的  $f_n$  略大。根据散粒噪声理论的观点,较高的  $f_n$  与更严重的均匀腐蚀过程有关<sup>[15]</sup>。由此可见,当溶液中存在饱和  $\text{H}_2\text{S}$  时,316L 不锈钢发生腐蚀事件的频率更快,电极表面更容易发生大面积的腐蚀。

3.2.3  $\text{H}_2\text{S}$  对 316L 不锈钢腐蚀发展趋势的影响  
利用散粒噪声理论可以获得金属腐蚀过程中产生的电量,而腐蚀电量可以表示金属的腐蚀量。利用极值统计分析方法(Gumbel 分布)处理腐蚀数据,可以求得腐蚀过程中产生的电量的概率分布<sup>[16~20]</sup>

$$T = A/a \quad (2)$$

$$C_{m_{\max}} = \mu + \alpha \ln T \quad (3)$$

$$P_c = \exp\left\{-\exp\left[\frac{-(C_m - [\mu + \alpha \ln T])}{\alpha}\right]\right\} \quad (4)$$

其中,  $T$  表示试样表面估计面积  $A$  与测试试样表面真实面积  $a$  的比值;  $\alpha$  表示尺度因子,  $\mu$  表示位置因子;  $C_m$  表示金属的腐蚀量;  $P_c$  表示金属腐蚀成长的概率。

利用公式(4)可以求得腐蚀过程中试样表面单位时间单位面积上产生一定腐蚀量的概率  $P_c$ 。因此,可由倒数关系来估计试样单位面积上产生一定腐蚀量所需要的时间<sup>[20]</sup>。图 6 给出了在含有饱和  $\text{H}_2\text{S}$  和无  $\text{H}_2\text{S}$  条件下 316L 不锈钢腐蚀过程中腐蚀量的概率分布图。可以看出,若要产生大小相同的腐蚀量,

存在  $\text{H}_2\text{S}$  时该事件发生的概率要大于无  $\text{H}_2\text{S}$  时。以产生  $0.006 \text{ C}$  的腐蚀电量为例(图 6),存在  $\text{H}_2\text{S}$  时单位面积上事件发生所需时间约为  $26 \text{ min}$ ,而无  $\text{H}_2\text{S}$  时所需时间约为  $4.4 \text{ h}$ 。由此可以说明  $\text{H}_2\text{S}$  的存在增大了 316L 不锈钢在模拟溶液中腐蚀发展的趋势,使腐蚀变得更加容易。

由上述分析可知,模拟溶液中存在饱和  $\text{H}_2\text{S}$  时,316L 不锈钢更容易发生腐蚀,产生更大的腐蚀量。

316L 不锈钢在含有饱和  $\text{H}_2\text{S}$  和无  $\text{H}_2\text{S}$  条件下分别浸泡 3 h 后表面的 SEM 照片(图 7)显示,  $\text{H}_2\text{S}$  的存在使 316L 不锈钢形成了一层较厚的呈“龟裂”状的腐蚀产物(图 7a)。去除腐蚀产物后的形貌(图 7b)呈现,316L 不锈钢在  $\text{H}_2\text{S}$  存在的模拟液中发生了严重的均匀腐蚀以及晶间腐蚀。而当溶液中不存在  $\text{H}_2\text{S}$  时(图 7c、7d),316L 不锈钢表面腐蚀轻微,表面存在少量点蚀坑,这说明无  $\text{H}_2\text{S}$  时 316L 表面仍能保持钝化状态,钝化膜的破裂使钢表面出现了点蚀,这与极化曲线结果(图 4)相对应。

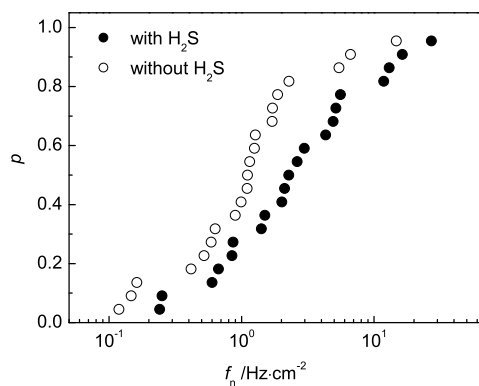


Fig.5 Cumulative probability plots of 316L stainless steel for the frequency of events,  $f_n$ , in  $0.25 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4+0.014 \text{ mol/L NaCl}$  solution, without and with saturated  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{pH}=2.5$

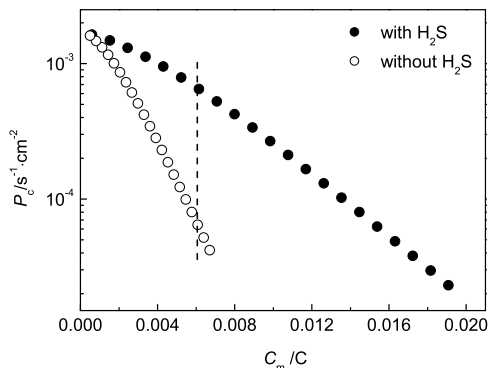
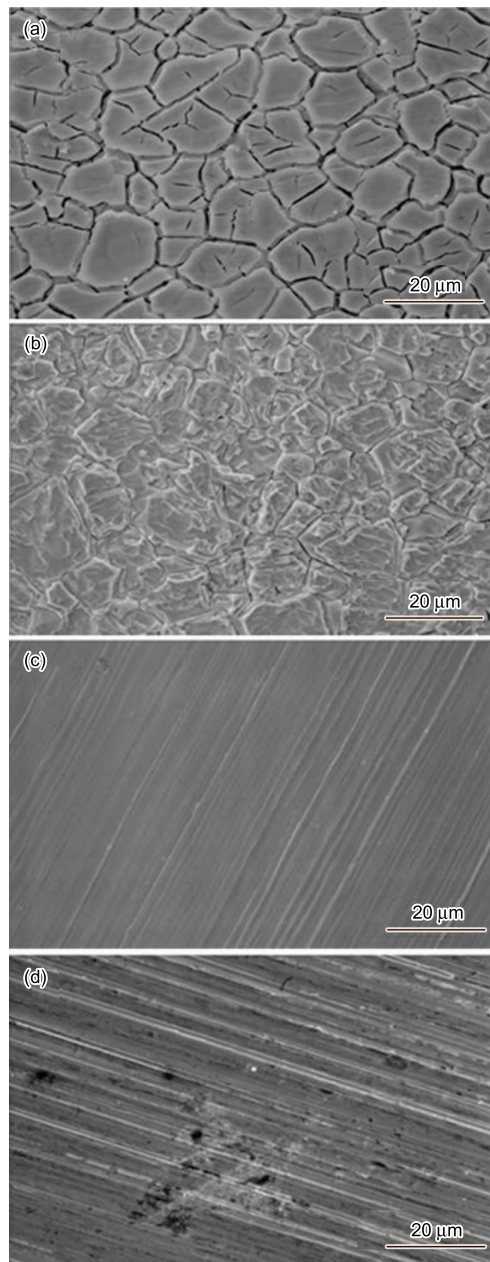


Fig.6 Probabilities of various corrosion mass occurring for 316L stainless steel in  $0.25 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4+0.014 \text{ mol/L NaCl}$  solution, without and with saturated  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{pH}=2.5$



**Fig.7** SEM micrographs of surface morphology of 316L steel, after 3 hours immersion in 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.014 mol/L NaCl solution at 80 °C, without and with saturated H<sub>2</sub>S, pH=2.5 (a) with H<sub>2</sub>S; (b) with H<sub>2</sub>S and with the corrosion product removed; (c) without H<sub>2</sub>S; (d) without H<sub>2</sub>S and with the corrosion product removed

## 4 结论

80 °C时, 在 pH=2.5 含有 0.014 mol/L NaCl 的模拟溶液中饱和 H<sub>2</sub>S 的存在促进了 316L 不锈钢的阳极过程, 使得阳极钝化区消失而呈现活性溶解特征, 不锈钢的腐蚀速度明显加快, 不锈钢腐蚀形态表现为严重的均匀腐蚀与晶间腐蚀特征; 散粒噪声理论

与统计分析方法可用来分析 316L 不锈钢的腐蚀过程及其腐蚀发展趋势, 分析结果证明了饱和 H<sub>2</sub>S 的存在增大了 316L 不锈钢的腐蚀频率, 且使不锈钢更容易产生大的腐蚀量。

## 参考文献

- [1] Gu W P, Liu X H. Corrosion protection and analysis of the corrosion environment for the processing imported high-sulfur crudes [J]. *Corros. Prot. Petrochem. Ind.*, 1994, (2): 56-60  
(顾望平, 刘小辉. 加工进口高硫原油腐蚀环境分析与防护 [J]. *石油化工腐蚀与防护*, 1994, (2): 56-60)
- [2] Cheng X L, Ma H Y, Zhang J P, et al. Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide [J]. *Corrosion*, 1998, 54(5): 369-376
- [3] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Electrochemical behavior of the simulated heat-affected zone of A516 carbon steel in H<sub>2</sub>S solution [J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(7/8): 1191-1199
- [4] Ma H Y, Cheng X L, Li G Q, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions [J]. *Corros. Sci.*, 2000, 42: 1669-1683
- [5] Morris D R, Sampaleanu L P, Yeysey D N. The Corrosion of steel by aqueous solutions of hydrogen sulfide [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127: 1228-1235
- [6] Chen J F, Bogaerts W. The physical meaning of noise resistance [J]. *Corros. Sci.*, 1995, 37(11): 1839-1842
- [7] Mansfeld F, Sun Z, Hsu C H. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46(24/25): 3651-3664
- [8] Bertocci U, Gabrielli C, Huet F, et al. Noise resistance applied to corrosion measurements I. theoretical analysis [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(1): 31-37
- [9] Cottis R A. Interpretation of electrochemical noise data [J]. *Corrosion*, 2001, 57(3): 265-285
- [10] Al-Mazeedi H A, Cottis R A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 2787-2793
- [11] Sanchez-Amaya J M, Cottis R A, Botana F J. Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms [J]. *Corros. Sci.*, 2005, 47: 3280-3299
- [12] Cottis R A, Turgoose S. Electrochemical noise measurements—A theoretical basis [J]. *Mater. Sc. Forum.*, 1995: 192-194, 663-672
- [13] Cottis R A, Turgoose S. *Electrochemical Impedance and Noise* [M]. Houston: NACE Corrosion. Testing Made Easy, 1999
- [14] Bertocci U, Huet F. Noise analysis applied to electrochemical systems [J]. *Corrosion*, 1995, 51(2): 131-144
- [15] Cottis R A, Al-Awadhi M A A, Al-Mazeedi HA, et al. Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 3665-3674
- [16] Aziz P M. Application of the statistical theory of extreme values to the analysis of maximum pit depth data for aluminum [J]. *Corrosion(NACE)*, 1956, 12(10): 495-506
- [17] Gumbel E J. *Statistics of Extremes* [M]. NY: Columbia University Press, 1958

- [18] Galambos J. The Asymptotic Theory of Extreme Order Statistics (2nd ed.) [M]. Melbourne: Krieger, 1987
- [19] Laycock P J, Scarf P A. Estimation of extremes in corrosion engineering [J]. Corros. Sci., 1993, 35(1-4): 135-145
- [20] Antony R. Trueman. Determining the probability of stable pit initiation on aluminium alloys using potentiostatic electrochemical measurements [J]. Corros. Sci., 2005, 47(9): 2240-2256

## INFLUENCE OF SATURATED H<sub>2</sub>S ON CORROSION BEHAVIOR OF 316L STAINLESS STEEL

TANG Junwen<sup>1</sup>, SHAO Yawei<sup>1</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>, MENG Guozhe<sup>1</sup>, WANG Fuhui<sup>1,2</sup>

(1. Corrosion and Protection Laboratory, Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

**Abstract:** The corrosion behavior of 316L stainless steel in H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O environment at 80 °C was investigated by potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise (EN). The parameters derived from shot noise theory combined stochastic theory had been employed to analyze the corrosion mechanism of 316L stainless steel in H<sub>2</sub>S-HCl-H<sub>2</sub>O environment at 80 °C. The polarization curves of 316L stainless steel indicated that there existed an obvious passivation characteristic without H<sub>2</sub>S, and active dissolution with saturated H<sub>2</sub>S. The corrosion process of 316L stainless steel was promoted greatly with addition of saturated H<sub>2</sub>S. An analysis of the electrochemical noise data based upon the combined stochastic theory and shot-noise theory showed that the characteristic frequency of corrosion of 316L stainless steel were increased and the development of corrosion of 316L stainless steel became much easy with addition of saturated H<sub>2</sub>S.

**Key words:** 316L stainless steel, H<sub>2</sub>S, corrosion, EN

---

(上接第 245 页)

## ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PASSIVE FILM FORMED UNDER DIFFERENT POTENTIAL CONDITION ON X70 PIPELINE STEEL IN NaHCO<sub>3</sub> SOLUTION

JIA Zhijun, LI Xiaogang, LIANG Ping, WANG Liwei

(Advanced Material & Technology Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

**Abstract:** The passive behavior and electrochemical characterization of passive film formed under different potential on X70 pipeline steel in NaHCO<sub>3</sub> solution were discussed by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and capacitance measurements. It is shown that the X70 pipeline steel has a wide passive anodic region between -50 mV to 900 mV. EIS result indicates that the passive film is much denser and uniform with the increasing potential. Mott-Schottky analysis presents that the passive films on X70 pipeline steel in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> solution exhibits n-type semiconductive character in potential region of -0.2 V to 0.8 V. The donor density of the passive film decreases and the thickness of the space-charge layers increases with the increasing potential. The corrosion resistance of the passive film increases with the forming potential.

**Key words:** X70 pipeline steel, passive film, EIS, Mott-Schottky plot, corrosion resistance