

H₂S溶液中316L不锈钢TIG焊接头的腐蚀性能

卢向雨¹, 冯兴国², 芦笙¹, 王泽鑫¹, 郑传波¹

(1. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003; 2. 河海大学 港口海岸与近海工程学院, 南京 210098)

摘要: 文中通过极化曲线、交流阻抗、Mott-Schottky 曲线、浸泡腐蚀试验等方法对 316L 奥氏体不锈钢 TIG 焊接头各区域在不同浓度 H₂S 溶液中的耐蚀性能进行了研究。极化曲线及交流阻抗结果表明, 随着溶液中 H₂S 浓度的升高, 焊接接头各区域的耐蚀性明显降低。另一方面对于相同浓度的 H₂S 溶液, 316L 基体的耐蚀性最好, 其次是热影响区, 焊缝区的耐蚀性最差。Mott-Schottky 曲线结果表明, 焊接接头在 H₂S 溶液中的表面钝化膜形成 p-n 结结构, 掺杂浓度高达 10²² cm⁻³, 且掺杂浓度随 H₂S 浓度升高而增大, 致使钝化膜防护性能降低。

关键词: 不锈钢; 钨极惰性气体保护焊; 硫化氢溶液; 腐蚀

中图分类号: TG 444⁺.4 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2017)05-0069-05

0 序 言

奥氏体不锈钢因其良好的耐蚀性和加工性能广泛应用于化工行业^[1,2]。钨极惰性气体保护焊(TIG)操作方便, 无熔渣或仅有少量熔渣, 大量用于不锈钢的焊接中。然而因焊接接头处成分不均匀、组织相差明显, 导致其耐蚀性较差, 因而学者们对不锈钢焊接接头的耐蚀性进行了大量研究。通过沸腾硝酸腐蚀法和室温硫酸加硫酸铜溶液浸蚀法, 胡礼木等人^[3]对比了未涂活性剂和涂活性剂的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢 TIG 焊接头耐蚀性, 发现涂活性剂的 TIG 焊接头降低了 Cr, Ni 元素的烧损, 其耐蚀性比未涂活性剂的 TIG 焊接头的有所提高。张俊旺等人^[2]分别在 9.8% H₂SO₄ 溶液和 5.0% HCl 溶液对比了 316 不锈钢的 TIG 焊接头、MIG 焊接接头、TIG + M 焊接接头的耐蚀性, 结果表明焊接接头的耐蚀性与腐蚀介质密切相关, 各焊接接头在两种酸性溶液中耐蚀性顺序相差明显。雷玉成等人^[4]研究了 304 奥氏体不锈钢的 TIG 焊接头在模拟海水中耐空泡腐蚀性能, 发现焊缝处的耐空泡腐蚀性能较基体处有所提高。可见焊缝处的腐蚀性能与焊接工艺、腐蚀介质等因素密切相关。

在含硫原油开采、加工及生产过程中, H₂S 腐蚀会显著加速金属构件的劣化。但当前关于 H₂S 腐蚀

的研究多数集中在 H₂S 与 CO₂, Cl⁻ 离子、高温等条件耦合作用下钢铁材料的腐蚀特征研究^[5], 鲜有焊接接头在 H₂S 环境中的腐蚀性能的报道。文中对 316L 奥氏体不锈钢 TIG 焊接头在不同浓度 H₂S 溶液中的耐蚀性能进行了分析; 对比了焊接接头各区域在 H₂S 溶液中的腐蚀性能差异, 研究成果对提高 316L 不锈钢 TIG 耐蚀性, 改进焊接工艺具有一定指导意义; 同时研究成果也对预测 316L 不锈钢设备在化工行业中的寿命预测提供一定参考。

1 试验方法

文中所用试样为厚度 10 mm 的 316L 奥氏体不锈钢 TIG 焊接头, 其电弧电压 13 V, 焊接电流 130 A^[3], 焊接速度为 100 mm/min, 氩气流量 10 L/min。焊接后将焊接接头通过线切割加工成 20 mm × 10 mm × 10 mm 的试样, 试样包括焊缝区、热影响区和母材区域。用水砂纸将试样逐级打磨至 1500 号, 然后进行抛光、去离子水冲洗、酒精除油待用。将试样在 FeCl₃ 和 HCl 的混合溶液中进行侵蚀, 侵蚀后的试样通过去离子水清洗吹干后进行金相组织观察和显微硬度测量。将包括焊缝区、热影响区和母材区域的试样与铜导线焊接后, 将电极用环氧树脂密封, 只暴露连接铜导线平面的对面测试电极工作面, 待环氧树脂干燥后将工作面用水砂纸逐级打磨至 1000 号然后酒精除油, 再用硅胶密封试样工作面使其暴露约 0.2 cm² 左右的预期测试区域。以分析纯 Na₂S 和稀硫酸分别配制浓度为 50, 100, 200, 400 和 800 μg/g 的 H₂S 溶液。

用EG M283电化学工作站对焊接接头各区域进行腐蚀电化学性能测试。电化学测试以铂片为辅助电极,饱和甘汞(SCE)电极为辅助电极,焊接接头为工作电极的三电极体系。当焊接接头各个区域在不同浓度H₂S溶液中浸泡2 h后,以1 mV/s的速率在相对开路电位-0.2~1.6 V的范围内进行极化曲线测试。此外,将316L不锈钢焊接接头各组织区域在H₂S溶液中稳定2 h后,在0.01~100 000 Hz的频率范围内以振幅为5 mV的交流电压为激励信号,对H₂S溶液中的接头试样进行交流阻抗测试,然后再稳定1 h后进行Mott-Schottky曲线测量。

2 试验结果

2.1 显微组织及显微硬度结果

从图1可以看出,316L基体组织(图1a)以奥氏体、少量δ铁素体和MC型碳化物组成,同时观察可以发现母材内存在大量的孪晶组织。图1b中焊缝区组织为奥氏体和枝晶状铁素体,呈柱状晶分布,晶

内也有少量碳化物(小黑点)。热影响区的组织(图1c)与焊缝区类似,也是由奥氏体和枝晶状铁素体组成,但热影响区的晶粒明显比焊缝区的晶粒粗大,这是由于热影响区与母材间的快速热传递所致。图2是焊缝处的显微硬度测试结果,可以看出相对母材区的显微硬度,热影响区的显微硬度明显降低。

2.2 极化曲线

图3是316L不锈钢TIG焊接头各区域在不同浓度H₂S溶液中的极化曲线结果,根据极化曲线结果计算的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(i_{corr})如表1所示。可以看出,随着溶液中H₂S浓度的升高,焊接接头各区域的腐蚀电位逐渐降低,腐蚀电流密度有所增加,表明焊接接头各区域的耐蚀性随着H₂S浓度的升高都有所降低。另一方面,对比表1中焊缝各区域的腐蚀电流密度发现在各浓度的H₂S溶液中,焊缝区域的腐蚀电流密度最高,热影响区的腐蚀电流密度次之,而母材区域的腐蚀电流密度最低,表明母材区域的耐蚀性最好,其次是热影响区,而焊缝区域的耐蚀性最差。

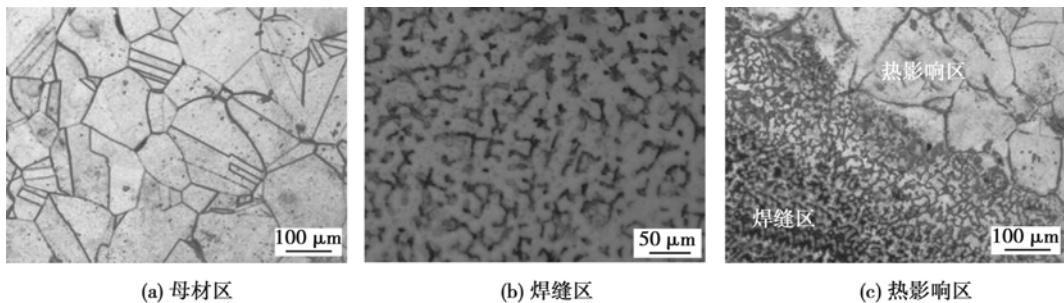


图1 316L不锈钢TIG焊接头各区域的金相组织

Fig. 1 Microstructure of 316L TIG joints

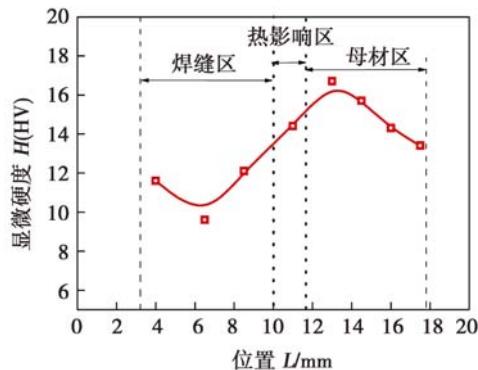


图2 316L不锈钢TIG焊接头各区域的显微硬度分布

Fig. 2 Distribution of micro hardness for 316L TIG joints

2.3 交流阻抗

图4是316L不锈钢TIG焊接头在不同浓度H₂S

溶液中的交流阻抗测试结果,由图4可见,随着H₂S溶液浓度的升高焊接接头各区域的阻抗弧半径逐渐减小,表明各区域的耐蚀性随H₂S溶液浓度的升高有所降低。此外,根据图5所示的等效电路对交流阻抗测试结果进行拟合分析,在该等效电路中, R_s 表示溶液电阻, R_1 和 Q_1 分别代表焊接头表面钝化膜膜层电阻和膜层电容,而 R_2 和 Q_2 则代表腐蚀过程的极化电阻和双电层电容,其中膜层电阻和界面极化电阻之和($R_1 + R_2$)则可表征焊接接头腐蚀阻力^[6]。图6为($R_1 + R_2$)随着H₂S浓度的变化,可以看出,随着H₂S溶液浓度的升高,($R_1 + R_2$)值明显降低,表明随着焊接接头各区域的耐蚀性显著降低。另一方面,母材区的($R_1 + R_2$)值明显高于其它区域,表明母材区的耐蚀性最好;而焊缝区域的($R_1 + R_2$)

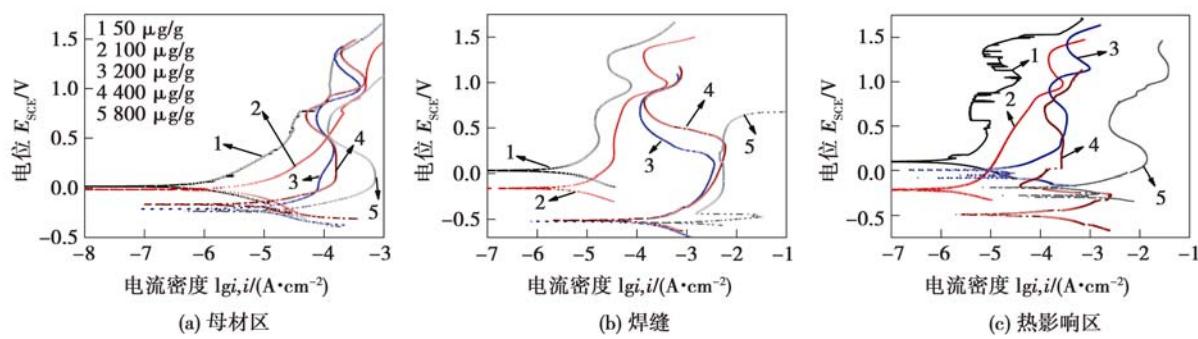


图3 316L不锈钢TIG焊接头在H₂S溶液中的极化曲线
Fig. 3 Polarization curves for 316L TIG joints in H₂S solution

表1 根据极化曲线结果计算的316L不锈钢TIG焊接头各区域腐蚀电位与腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potential and current density calculated from polarization curves for 316L TIG joints

浓度 $a/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	腐蚀电位 E_{corr}/V			电流密度 $i_{\text{corr}}/(10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$		
	母材区	焊缝区	热影响区	母材区	焊缝区	热影响区
50	0.028	0.044	0.102	1.293	2.186	2.177
100	-0.01	-0.156	-0.226	1.031	7.356	5.556
200	-0.212	-0.516	-0.083	9.880	476.2	226.3
400	-0.166	-0.521	-0.511	17.76	386.3	346.8
800	-0.221	-0.536	-0.287	11.15	32 040	2 541

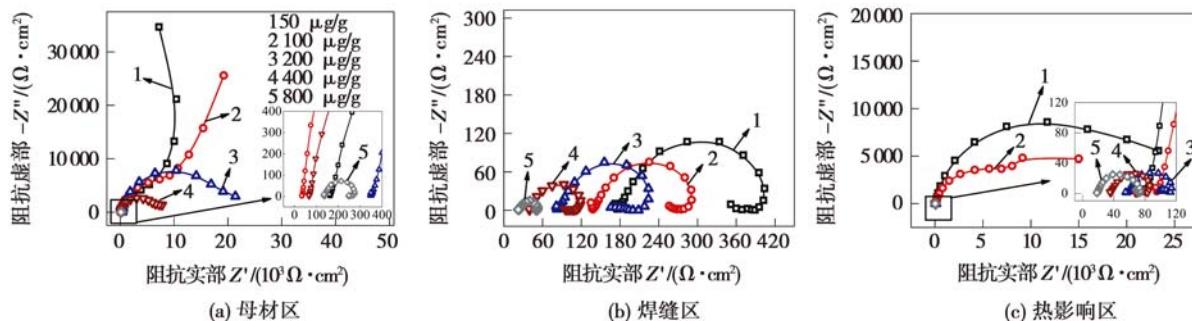


图4 316L不锈钢TIG焊接头在H₂S溶液中的Nyquist图
Fig. 4 Nyquist plots of 316L TIG joints in H₂S solution

值最低,表明焊缝区的耐蚀性最差;因此,交流阻抗的试验结果与极化曲线的测试结果一致。

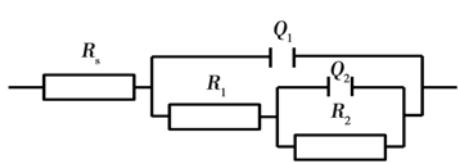


图5 交流阻抗图谱的拟合等效电路

Fig. 5 Equivalent electrical circuit for modeling impedance data

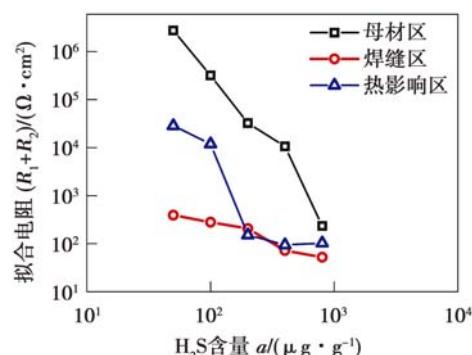


图6 交流阻抗拟合参数变化

Fig. 6 Variations of obtained impedance parameters

2.4 Mott-Schottky 曲线

Mott-Schottky 曲线常用于表征钝化膜的电导体行为. 其微分电容与外加电位存在如下关系.

对于 n-型半导体

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1)$$

对于 p-型半导体

$$C^{-2} = \frac{-2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad (2)$$

式中: ε_0 为真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$); ε 是钝化膜的介电常数; q 为电子的电量 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$); k 为 Boltzman 常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$); N_D 为施主密度; N_A 为受主密度; E_{FB} 为平带电位; T 为绝对温度; kT/q 一项在室温下约为 25 mV. 通过线性区域的斜率及截距可计算得到 N_D , N_A 及 E_{FB} . 不锈钢表面钝化膜的介电常数 ε 通常为 12^[7]. 图 7 为焊接接

头各区域在不同浓度 H_2S 溶液中的 Mott-Schottky 曲线. 由图可见, 根据曲线的斜率变化可分为四个区域——区域 I, II, III, IV. 其中, 区域 IV 为电子耗尽层, 区域 I 和区域 III 曲线斜率为正, 钝化膜表现为 n-型半导体特征; 区域 II 斜率为负, 钝化膜表现为 p-型半导体特征.

表 2 为根据式(1)和式(2)从 Mott-Schottky 曲线拟合计算得到的相关参数值. 随着 H_2S 浓度的升高, 母材、焊缝及热影响区的 N_{D1} , N_{D2} , N_A 和平带电位 E_{FB} 数值均增大; 而在不同 H_2S 浓度的溶液中, 母材区的 N_{D1} , N_{D2} , N_A 和 E_{FB} 的数值相对最小, 焊缝区的各个数值相对最大. 钝化膜中载流子浓度升高以及平带电位正移, 钝化膜稳定性下降, 表明金属基体更易发生点蚀. 因此, H_2S 浓度升高, 各区域钝化膜的载流子浓度升高, 316L 不锈钢焊接接头各区域耐蚀性能下降.

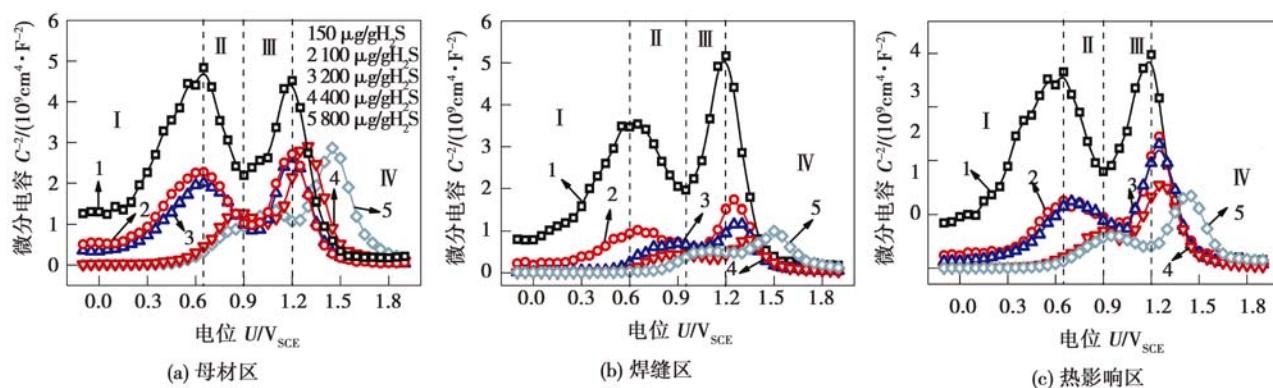


图 7 Mott-Schottky 图

Fig. 7 Mott-Schottky plots

表 2 根据 Mott-Schottky 曲线结果拟合的 316L 不锈钢 TIG 焊接头各区域参数结果

Table 2 Results of 316L TIG joints calculated from Mott-Schottky plots in H_2S solution

浓度 $a/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	施主密度 $N_{D1}/(10^{22} \text{ cm}^{-3})$			施主密度 $N_{D2}/(10^{22} \text{ cm}^{-3})$			受主密度 $N_A/(10^{22} \text{ cm}^{-3})$			平带电位 E_{FB}/V		
	母材区	热影响区	焊缝区	母材区	热影响区	焊缝区	母材区	热影响区	焊缝区	母材区	热影响区	焊缝区
50	1.230 7	1.416 4	1.375 9	0.531 2	0.852 6	0.556 7	0.734 0	1.056 4	1.419 1	-0.048 3	-0.032 9	0.018 3
100	2.041 6	3.207 1	4.641 8	0.997 6	1.091 0	1.459 5	1.713 8	4.859 5	7.682 7	0.050 13	0.175 1	0.089 5
200	2.503 1	3.229 6	4.977 0	0.867 8	1.135 0	2.600 1	2.190 9	5.219 9	10.966	0.058 73	0.230 1	0.371 8
400	2.568 6	4.661 1	5.779 9	0.801 5	1.613 4	3.405 3	4.339 0	8.950 8	28.364 5	0.468 7	0.511 7	0.520 5
800	3.647 9	4.951 9	5.995 2	1.154 9	2.087 9	3.491 0	5.351 8	9.533 6	29.912 3	0.475 2	0.559 1	0.695 7

2.5 浸泡腐蚀试验

将 316L 不锈钢 TIG 焊接头以水砂纸逐级打磨然后抛光, 将抛光后的焊接接头浸泡于 800 $\mu\text{g/g}$ 的 H_2S 溶液中. 浸泡 28 天后, 将试样取出, 通过金相显微镜观察焊缝各区域的腐蚀形态, 结果如图 8 所示. 从图 8 中可以看出焊缝区域存在大量夹杂, 其

腐蚀产生的蚀点最大; 热影响区的蚀点次之; 母材区的蚀点最小. 同时, 相对于母材区, 热影响区的蚀点密度也比前者高, 上述观察结果与极化曲线、交流阻抗、Mott-Schottky 曲线的试验结果相互印证, 表明该 316L 不锈钢 TIG 焊接头处, 母材区域的耐蚀性最好, 其次是热影响区, 而焊缝区域的耐蚀性最差.

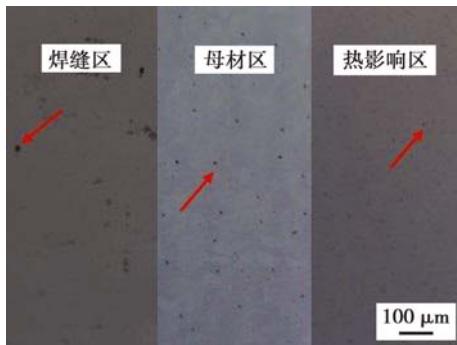
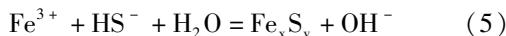
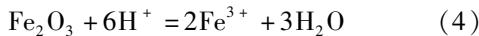


图8 316L不锈钢TIG焊接头在H₂S溶液中的腐蚀形态
Fig. 8 Surface morphologies of 316L TIG joints in H₂S solution

已有研究表明不锈钢焊接接头的耐局部腐蚀性能与其微观组织结构的变化密切相关。Dadfar等^[8]研究发现在TIG焊中,当316L不锈钢的焊缝区形成少量δ-铁素体时,由于微偏析形成许多贫铬区,致使焊缝区极易发生局部腐蚀。而Pujar等人^[9]研究发现不锈钢焊缝的微观组织结构中δ-铁素体含量增多,其表面钝化膜稳定性下降。因此,含有大量骨架状铁素体的焊缝区(图1b)的耐蚀性能最差。当焊接接头浸泡于湿H₂S溶液中时,H₂S破坏不锈钢表面膜的过程中涉及到的主要电极反应为



H₂S电离出HS⁻,吸附在电极表面,HS⁻与不锈钢表面钝化膜反应生成铁的硫化物,钝化膜不断减薄,最终完全转变为铁的硫化物膜^[10]。焊缝区钝化膜稳定性最差,与母材区构成腐蚀电偶,焊缝区的腐蚀被加速,因此焊缝区的蚀点最大,母材区蚀点较小。

3 结 论

(1) 随着溶液中H₂S浓度的增加,316L焊接接头各区域的耐蚀性都逐渐降低。

(2) 相同浓度的H₂S溶液中,母材区的耐蚀性最好,热影响区的耐蚀性次之,焊缝区域的耐蚀性最差。

(3) 在H₂S溶液中316L焊接接头各区域的点蚀特征中,焊缝区的蚀点最大;热影响区蚀坑密度较高但蚀坑相对较小;母材区的蚀点最小。

参考文献:

- [1] 王瑞,王凤会,田华明,等.低碳钢与不锈钢焊接接头弯曲性能的分析[J].焊接学报,2013,34(2):58-62.
Wang Rui, Wang Fenghui, Tian Huaming, et al. Analysis of bending property of dissimilar steels welded joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(2): 58 - 62.
- [2] 张俊旺,王文先,黄延平,等.奥氏体不锈钢焊缝金属的电化学腐蚀性能[J].焊接学报,2007,28(2):103-107.
Zhang Junwang, Wang Wenxian, Huang Yanping, et al. Electrochemical corrosion properties for weld metal of austenitic stainless steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(2): 103 - 107.
- [3] 胡礼木,胡波,张永宏,等.不锈钢A-TIG焊接头的抗腐蚀性能分析[J].焊接学报,2006,27(7):34-36.
Hu Limu, Hu Bo, Zhang Yonghong, et al. Analysis of corrosion resistance of A-TIG welded joint for austenitic stainless steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2006, 27 (7): 34 - 36.
- [4] 雷玉成,秦敏明,徐桂芳,等.Cr-Ni-Co奥氏体堆焊材料的空泡腐蚀行为[J].焊接学报,2011,32(6):21-24.
Lei Yucheng, Qin Minming, Xu Guifang, et al. Cavitation erosion behavior of Cr-Ni-Co austenite deposited metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(6): 21 - 24.
- [5] 唐江,邵勇,郭军,等. H₂S浓度对碳钢90℃腐蚀性能的影响[J].腐蚀科学,2010,52(6):2050-2058.
- [6] Li L, Dong C F, Xiao K, et al. Effect of pH on pitting corrosion of stainless steel welds in alkaline salt water[J]. Construction and Building Materials, 2014, 68: 709 - 715.
- [7] Lu J, Luo H. Electrochemical investigation of passive film in pre-deformation AISI 304 stainless steels[J]. Applied Surface Science, 2012, 263(24): 29 - 37.
- [8] Dadfar M, Fathi M H, Karimzadeh F, et al. Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel[J]. Materials Letters, 2007, 61(11): 2343 - 2346.
- [9] Pujar M G, Dayal R K, Gill T P S, et al. Role of delta-ferrite in the dissolution of passive films on the austenitic stainless-steel weld metals[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18 (10): 823 - 826.
- [10] Lucio-Garcia M A, Gonzalez-Rodriguez J G, Casales M, et al. Effect of heat treatment on H₂S corrosion of a micro-alloyed C-Mn steel[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2380 - 2386.

作者简介: 卢向雨,女,1984年出生,博士,讲师。主要从事金属腐蚀与防护的科研和教学工作。发表论文10余篇。Email: luxianyu2013@163.com

通讯作者: 郑传波,男,副教授。Email: 15952802516@139.com