

316L 不锈钢 TIG 焊接接头在 H_2S 溶液中的钝化性能

卢向雨^{1,2}, 姚胜¹, 唐俊荣¹, 赵刘明¹, 冯兴国³

(1. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 3. 河海大学 港口海岸与近海工程学院, 南京 210098)

摘要: **目的** 研究 316L 不锈钢 TIG 焊接接头各区域在不同浓度 H_2S 溶液中的钝化及耐蚀性能差异。**方法** 在 H_2S 质量浓度为 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 g/L 的 H_2S 溶液中, 通过极化曲线、恒电位阶跃、阳极极化、交流阻抗等方法, 分别研究 316L 奥氏体不锈钢 TIG 焊接接头的母材区和焊缝区的钝化性及耐蚀性能。**结果** 随着 H_2S 浓度的增加, 焊接接头母材区和焊缝区的钝化性能都有所降低, 电化学活性都明显升高, 且腐蚀电位逐渐降低, 腐蚀电流密度有所增加。交流阻抗拟合结果显示, 母材区和焊缝区的抗腐蚀性能指标(R_1+R_2)随着 H_2S 浓度的升高而降低。此外, 在相同浓度的 H_2S 溶液中, 焊缝区的腐蚀电位、钝化性能、阻抗都比母材区低, 而电化学活性、腐蚀电流密度都比母材区高。同时, 随着 H_2S 浓度的升高, 焊缝区与母材区的钝化性能、耐腐蚀性差距逐渐变大。**结论** 随着 H_2S 溶液浓度的增加, 316L 不锈钢 TIG 焊接接头母材区和焊缝区的钝化性能逐渐降低, 耐蚀性下降, 且二者耐蚀性的差距逐渐加大。在相同浓度的 H_2S 溶液中, 母材区的耐蚀性比焊缝区好。

关键词: 316L 不锈钢; 钨极惰性气体保护焊; 硫化氢溶液; 腐蚀; 钝化

中图分类号: TG142.7; TG172.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)12-0006-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.002

Passivation Behavior of TIG Welded Joints of 316L Stainless Steel in Solutions with Different Concentrations of H_2S

LU Xiang-yu^{1,2}, YAO Sheng¹, TANG Jun-rong¹, ZHAO Liu-ming¹, FENG Xing-guo³

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China;

2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China;

3. College of Harbour, Coastal and Offshore Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the difference in the passivation and corrosion behavior of tungsten-arc inert gas (TIG) welded joints of 316L stainless steel in different concentrations of H_2S solutions. **Methods** In 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 g/L H_2S solutions, the passivation behavior and corrosion resistance of the base material and the welded zone in TIG joints were investigated by polarization curves, potential step, potentiostatic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Results** As the con-

收稿日期: 2015-09-21; 修订日期: 2015-11-03

Received: 2015-09-21; Revised: 2015-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(51301060); 江苏省高校自然科学基金项目(14KJB430012); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金(2015CL08)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51301060), the Natural Science Research Program for Higher Education in Jiangsu Province, China (14KJB430012), and the Open Foundation of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan(2015CL08)

作者简介: 卢向雨(1984—), 女, 河北人, 博士, 讲师, 主要从事金属表面工程方面的研究。

Biography: LU Xiang-yu (1984—), Female, from Hebei, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering on metals.

centrations of H_2S increased, the passivity and corrosion potentials decreased, while the activity and corrosion current densities increased. The fitting results of EIS showed that ($R_1 + R_2$) of the base material and the welded zone in TIG joints decreased with the increased concentrations of H_2S . Meanwhile, the welded zone presented lower corrosion potential, passivity, impedance and higher electrochemical activities and corrosion current densities than the base material at the same concentration of H_2S . Furthermore, the results also suggested that the difference of corrosion resistance between welded zone and base material became significant with the increasing concentration of H_2S . **Conclusion** As the concentration of H_2S increased, the passivation and corrosion resistance of the base material and the welded zone in TIG joints decreased and the difference of corrosion resistance between them became significant. The base material presented higher corrosion resistance than the welded zone at the same concentration of H_2S .

KEY WORDS: 316L stainless steel; TIG; H_2S solution; corrosion; passivity

奥氏体不锈钢具有良好的耐蚀性能和加工性能,广泛应用于石油化工行业^[1-3]。不锈钢构件或容器在生产加工过程中大量采用焊接连接方式,尤其是钨极惰性气体保护焊(TIG)因熔渣少、操作方便而被广泛应用。焊接接头处的组织及成分不均匀,致使其易发生腐蚀,因此学者们对各种石油、化工介质中的焊接接头的耐蚀性能进行了广泛研究。张俊旺等^[3]对比分析了316不锈钢TIG焊接接头、MIG焊接接头、TIG+M焊接接头在9.8% H_2SO_4 溶液和5.0% HCl 溶液(百分数均为质量分数)中的耐蚀性能,结果发现,焊接接头的耐蚀性既与腐蚀介质密切相关,又与焊接工艺有关,并且三种焊接接头在两种溶液中的耐蚀性顺序相差明显。胡礼木^[4]研究了活性剂对1Cr18Ni9Ti不锈钢TIG焊接接头耐蚀性能的影响,结果发现活性剂可以降低焊接接头处Cr和Ni元素的烧损,提高焊接接头的耐蚀性能。雷玉成等^[5]在模拟海水中研究了304不锈钢TIG焊接接头的空泡腐蚀特征,结果表明焊缝处的耐空泡腐蚀性能反而优于母材。由此可见,焊接接头的耐蚀性能与焊接工艺、腐蚀介质、腐蚀类型等密切相关。

在含S原油开采、加工及生产过程中, H_2S 腐蚀会显著加速金属构件的劣化^[6]。当前关于 H_2S 腐蚀的研究多数关注复杂环境条件下钢铁材料的腐蚀特征^[7-9]。文中以316L奥氏体不锈钢TIG焊接接头为研究对象,对比焊缝区和母材区在不同浓度 H_2S 溶液中的电化学活性、钝化性、耐蚀性能的演变。研究成果对提高316L不锈钢TIG焊接接头的耐蚀性,改进焊接工艺具有一定的指导意义;同时也对预测316L不锈钢设备在化工行业中的寿命提供一定参考。

1 实验

1.1 试样及 H_2S 溶液配制

在焊接电压13 V、电流130 A^[4]的条件下,以100

mm/min的速度对10 mm厚的316L奥氏体不锈钢进行TIG焊接,焊接时氩气流量为10 L/min。通过线切割将包含母材和焊缝的接头加工成20 mm×10 mm×10 mm的试样。一部分切割好的试样用水砂纸逐级打磨至1500#,再依次进行抛光、酒精除油处理,然后在 $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ 的混合溶液^[10]中侵蚀,以便观察金相组织。其余切割好的试样焊接上铜线,以环氧树脂密封非工作面,待环氧树脂干燥后,将工作面用水砂纸逐级打磨至1000#,再经酒精除油、抛光处理,然后在 $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ 的混合溶液中侵蚀。将这部分试样置于金相显微镜下观察,确定严格的母材区及焊缝区,并用刀在工作面划出较深的划痕作为记号,再次打磨工作面,并用硅胶密封使工作面暴露约0.2 cm²左右的预期测试区域。

以分析纯 Na_2S 和稀硫酸分别配制 H_2S 质量浓度为0.05,0.1,0.2,0.4,0.8 g/L的 H_2S 溶液。

1.2 测试方法

采用金相显微镜分别观察焊接接头母材区和焊缝区的金相组织。

以铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,焊接接头为工作电极,分别对母材区、焊缝区进行极化曲线、交流阻抗、恒电位阶跃等电化学测试,对比焊缝区和母材区在不同 H_2S 浓度下的钝化性能差异。所有电化学测试均采用EG M283电化学工作站,在室温条件下完成。

极化曲线测量之前,将试样浸泡至相应浓度的 H_2S 溶液中稳定2 h,再以1 mV/s的速率在-0.2 ~ +1.6 V(vs. OCP)的范围内进行极化曲线测试,通过CVIEW软件,根据极化曲线计算不同浓度 H_2S 溶液中焊缝区和母材区的腐蚀电位和腐蚀电流密度。

根据极化曲线测试结果,对不同浓度 H_2S 溶液中的试样分别进行恒电位阶跃测试。从-0.6 V(300 s)阶跃至0.5 V,记录阶跃过程中电流的变化,以判断其

钝化性能。此外,将不同浓度 H_2S 溶液中的试样在 0.85 V 下恒电位极化 2000 s,记录恒电位极化过程中电流随时间的变化,以研究焊接接头各区域电化学活性的演变。

将 316L 不锈钢焊接接头各组织区域置于 H_2S 溶液中稳定 2 h,以振幅 5 mV 的交流电压为激励信号,在 0.01 ~ 10^5 Hz 的频率范围内进行交流阻抗测试。

2 结果及分析

2.1 显微组织

如图 1 所示,该 316L 奥氏体不锈钢母材基体组织以奥氏体为主,且存在大量孪晶组织^[10-11];焊缝区组织为奥氏体和枝晶状铁素体,呈柱状晶分布。

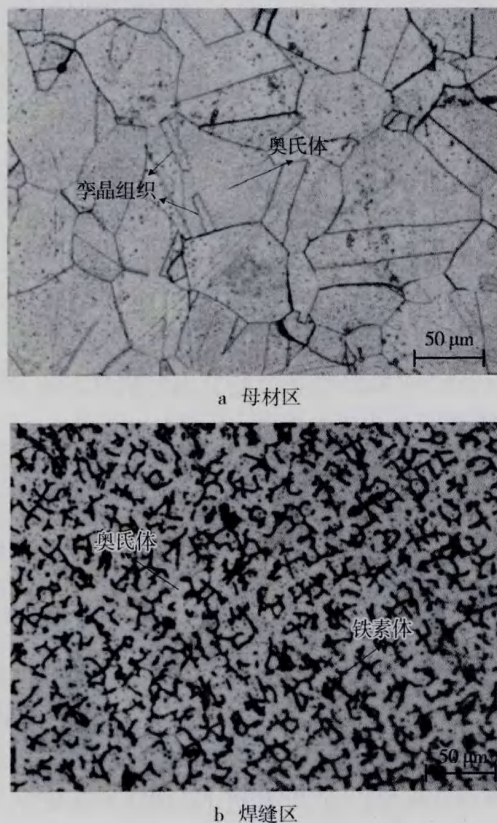


图 1 316L 不锈钢焊接接头不同区域的金相组织

Fig. 1 Microstructure of the 316L TIG joints: a) the base material zone, b) the welded zone

2.2 极化曲线

在溶液中稳定 2 h 后,316L 不锈钢 TIG 焊接接头母材区和焊缝区在各浓度 H_2S 溶液中的极化曲线如图 2 所示。随着溶液中 H_2S 浓度的升高,母材区与焊

缝区的腐蚀电位逐渐降低,腐蚀电流密度有所增加,表明母材区和焊缝区的耐蚀性随着 H_2S 浓度的升高都有所降低。通过 CVIEW 软件计算的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (J_{corr}) 见图 3。可以发现,在相同浓度的 H_2S 溶液中,与母材区相比,焊缝区的腐蚀电位更低,腐蚀电流密度更高,并且随着 H_2S 浓度的增大,焊缝区与母材区的耐蚀性差异越来越明显。

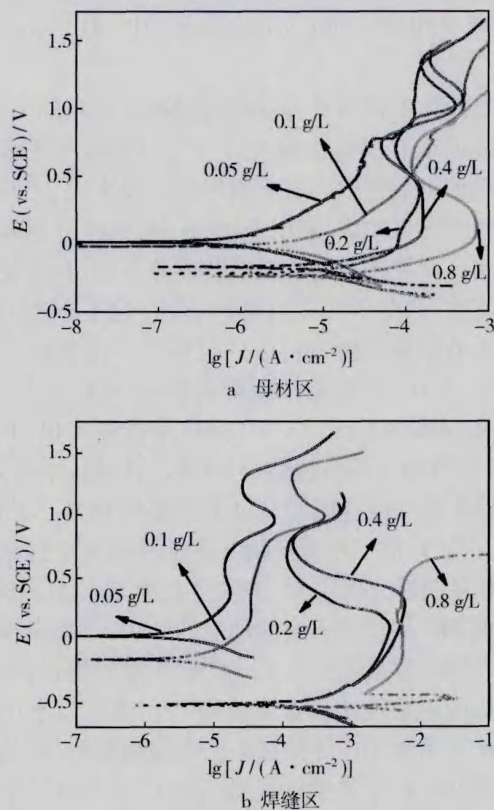
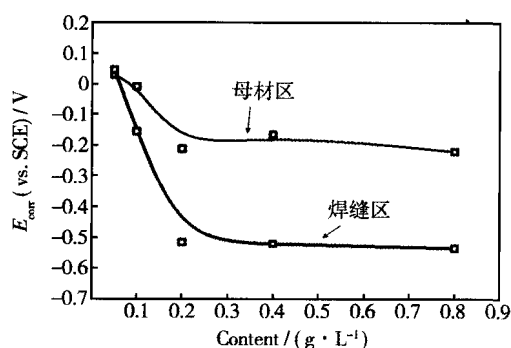


图 2 316L 不锈钢焊接接头不同区域在不同浓度 H_2S 溶液中的极化曲线

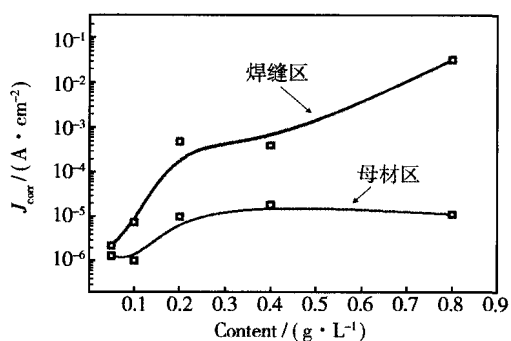
Fig. 2 The polarization curves for the base material zone (a) and the welded zone (b) of the 316L TIG joints in different concentrations of H_2S solution

2.3 恒电位阶跃

图 4 为 316L 不锈钢焊接接头母材区和焊缝区在不同浓度 H_2S 溶液中恒电位阶跃的电流-时间曲线。由图 2 所示的极化曲线可知, -0.6 V 时,各试样处于阴极活化状态;0.5 V 时,各试样基本处于钝化状态。Gerretsen^[12] 和 Tang^[13] 等认为,恒电位阶跃初期电流密度值和电流衰减速率与试样的钝化速率密切相关。从图 4 可以看出,当电位从 -0.6 V 的活化态阶跃至 0.5 V 的钝化状态时,腐蚀电流密度明显降低,且母材区域的电流衰减更快,表明相对于焊缝区域,其钝



a 腐蚀电位



b 腐蚀电流密度

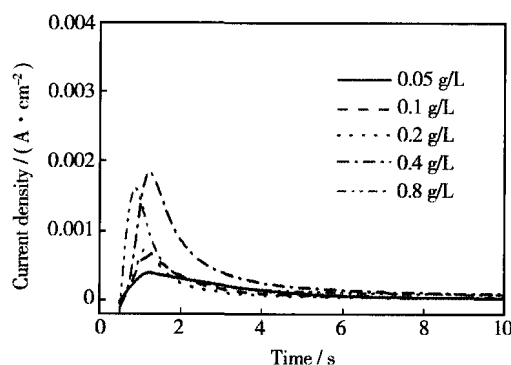
图3 316L 不锈钢焊接接头不同区域的腐蚀电位与腐蚀电流密度

Fig. 3 Corrosion potential (a) and current density (b) calculated from polarization curves of the base material zone and the welded zone for the 316L TIG joints

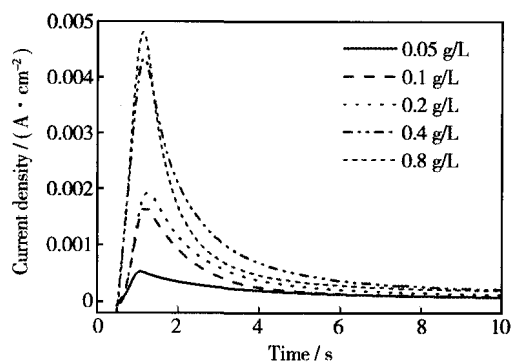
化速率更快。电位阶跃后,随着 H_2S 浓度的增加,母材区和焊缝区的电流密度都明显增加,表明试样的钝化性能随着 H_2S 浓度增大而明显加剧。在相同浓度的 H_2S 溶液中,焊缝区的电流密度比母材区高,表明焊缝区的钝化性能低于母材区。此外,在低浓度的 H_2S 溶液中,焊缝区与母材区的电流密度相差不大;随着 H_2S 浓度的增加,二者的钝化性能差异越来越明显。上述分析与极化曲线的分析结果相互印证,表明随着 H_2S 浓度增加,焊接接头各区域的钝化性能都有所降低,且溶液浓度越高,母材区和焊缝区的钝化性能相差越明显。

2.4 阳极极化

图5是316L 不锈钢焊接接头的母材区和焊缝区在不同浓度 H_2S 溶液中恒电位阳极极化的电流-时间曲线。从图2所示的极化曲线可以看出,各试样在0.85 V左右处于活化态向钝化态转变的区域,通过此电位下的电流-时间曲线可以判断钝化膜的稳定性、金属基体的活化性能等^[14]。如图5所示,在阳极



a 母材区



b 焊缝区

图4 316L 不锈钢焊接接头不同区域在不同浓度 H_2S 溶液中的恒电位阶跃图

Fig. 4 The potential pulses of the base material zone (a) and the welded zone (b) of the 316L TIG joints in different concentrations of H_2S solution

极化初期,电流密度迅速降低,这与不锈钢表面逐步钝化密切相关。随着阳极极化时间的延长,电流密度逐渐保持在稳定状态,不锈钢表面形成了稳定钝化膜。此外可以发现,随着 H_2S 浓度的增大,试样阳极极化时的电流密度明显增加,表明试样的活性增加。同时,在相同浓度的 H_2S 溶液中,母材区的稳定阳极极化电流密度相对焊缝区较小,说明焊缝区的活性明显高于母材区。

2.5 交流阻抗

焊接接头母材区和焊缝区在不同浓度 H_2S 溶液中的交流阻抗测试结果如图6所示。可见随着 H_2S 溶液浓度的增加,焊接接头各区域的阻抗弧半径逐渐减小,表明其耐蚀性有所降低,这与极化曲线的分析结果相互印证。利用图7的等效电路^[15]对交流阻抗结果进行解析,其中 R_s 为溶液电阻, R_1 和 Q_1 分别代表钝化膜膜层电阻和膜层电容, R_2 和 Q_2 则代表腐蚀过程的极化电阻和双电层电容。膜层电阻和界面极

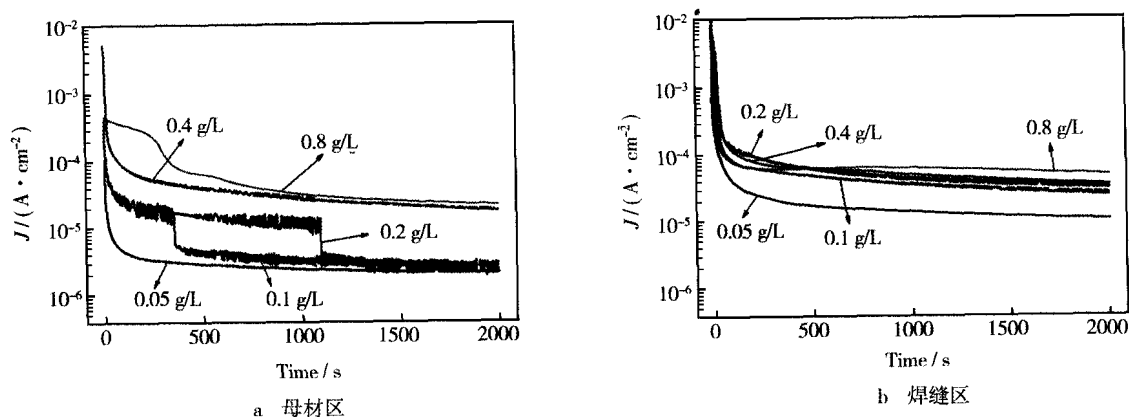


图5 316L 不锈钢焊接接头不同区域在不同浓度 H_2S 溶液中的恒电位极化电流密度图

Fig. 5 The potentiostatic polarization current densities of the base material zone (a) and the welded zone (b) of the 316L TIG joints in different concentrations of H_2S solution

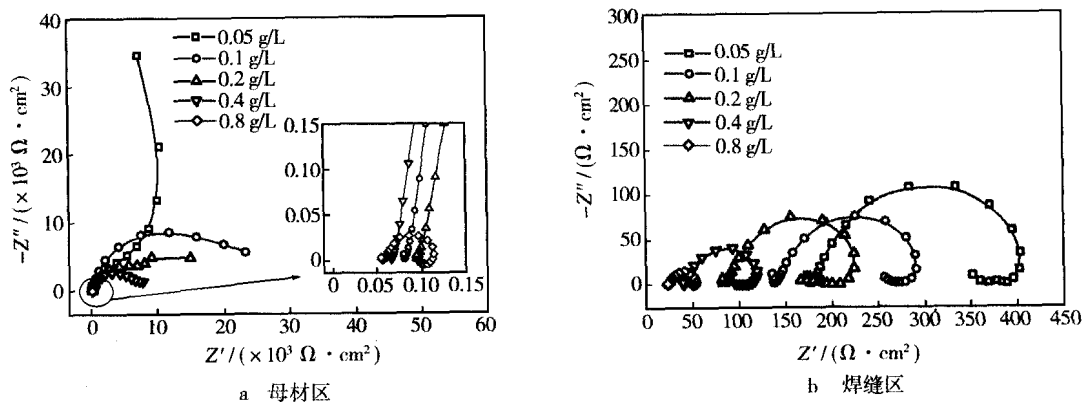


图6 316L 不锈钢焊接接头不同区域在不同浓度 H_2S 溶液中的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots of the base material zone (a) and the welded zone (b) of the 316L TIG joints in different concentrations of H_2S solution

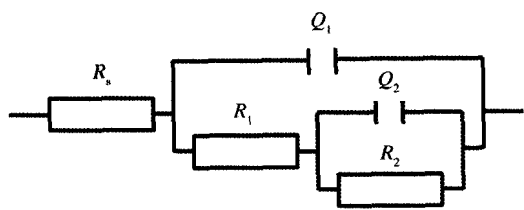


图7 交流阻抗图谱的拟合等效电路

Fig. 7 Equivalent electrical circuit for modeling the impedance data

化电阻之和(即 $R_1 + R_2$)代表基体的抗腐蚀性能^[16]。依据拟合结果计算的 $R_1 + R_2$ 见图8。可以发现,随着 H_2S 浓度的增加, $R_1 + R_2$ 显著减小,表明接头母材区和焊缝区的耐蚀性明显下降。此外相对于母材区,焊缝区的抗腐蚀性能明显更低,而且随着 H_2S 浓度的增

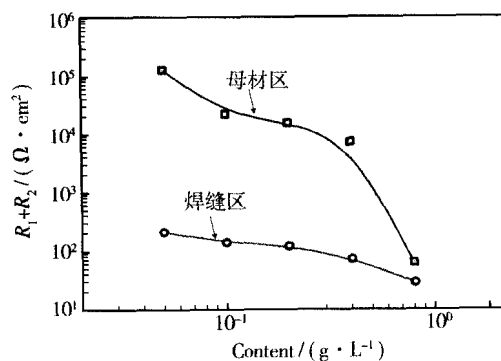


图8 316L 不锈钢焊接接头在不同浓度 H_2S 溶液中的交流阻抗拟合参数

Fig. 8 The variations of the obtained impedance parameters for the 316L TIG joints in different concentrations of H_2S solution

加,二者耐蚀性的差距愈发明显,这与前面的极化曲线、恒电位阶跃、阳极极化等实验结果一致。

3 结论

1) 随着 H_2S 溶液浓度的增加,316L 焊接接头母材区和焊缝区的电化学活性明显增加,钝化性能显著降低,表明其耐蚀性降低。

2) 在相同浓度的 H_2S 溶液中,母材区的钝化性能比焊缝区更好,电化学活性更低,表明在 H_2S 溶液中,母材比焊缝更耐腐蚀。

3) 随着 H_2S 溶液浓度的增加,母材与焊缝区域的钝化性能、电化学活性、耐蚀性能等的差距也愈发明显。

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 Feng-hui, TIAN Hua-ming, et al. Analysis of Bending Property of Dissimilar Steels Welded Joints [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(2):58—62.
- [2] NESIC S, THEVENOT N, DRAZIC D M. Electrochemical Properties of Iron Dissolution in the Presence of CO_2 —Basic Revisited[J]. Corrosion, 1996, 96:3—25.
- [3] 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 Jun-wang, WANG Wen-xian, HUANG Yan-ping, et al. Electrochemical Corrosion Properties for Weld Metal of Austenitic Stainless Steel [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(2):103—107.
- [4] 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 Li-mu, HU Bo, ZHANG Yong-hong, 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.
- [5] 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 Yu-cheng, QIN Min-ming, XU Gui-fang, et al. Cavitation Erosion Behavior of Cr-Ni-Co Austenite Deposited Metal [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(6):21—24.
- [6] DAVOODI A, PAKSHIR M, BABAIEE M, et al. A Comparative H_2S Corrosion Study of 304L and 316L Stainless Steels in Acidic Media [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1):399—408.
- [7] VELOZ M A, GONZÁLEZ I. Electrochemical Study of Carbon Steel Corrosion in Buffered Acetic Acid Solutions with Chlorides and H_2S [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(2):135—144.
- [8] HE W, KNUDSEN O Ø, DIPLAS S. Corrosion of Stainless Steel 316L in Simulated Formation Water Environment with CO_2 - H_2S - Cl^- [J]. Corrosion Science, 2009, 51(12):2811—2819.
- [9] TANG J, SHAO Y, GUO J, et al. The Effect of H_2S Concentration on the Corrosion Behavior of Carbon Steel at 90 °C [J]. Corrosion Science, 2010, 52(6):2050—2058.
- [10] 岗特·裴卓. 金相浸蚀手册[M]. 李新立译. 北京:科学普及出版社,1982.
GÜNTHER Petzow. Metallographisches Ätzen [M]. Translated by LI Xin-li. Beijing: Popular Science Press, 1982.
- [11] 赵炳辉. 焊接件加工处理工艺与质量检测、失效分析及金相图谱实用手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
ZHAO Bing-hui. Welding Parts Processing Technology and Quality Testing, Failure Analysis and Metallographic Atlas Practical Manual [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [12] TANG Yu-ming, ZUO Yu, ZHAO Xu-hui. The Metastable Pitting Behaviors of Mild Steel in Bicarbonate and Nitrite Solutions Containing Cl^- [J]. Corrosion Science, 2008, 50(4):989—994.
- [13] GERRETSEN J H, DEWIT J H W. The Role of Molybdenum in the Active—Passive Transition of Iron—Chromium Alloys [J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(9):1465—1467.
- [14] FENG Xing-guo, ZUO Yu, TANG Yu-ming, et al. The Influence of Strain on the Passive Behavior of Carbon Steel in Cement Extract [J]. Corrosion Science, 2012, 65:542—548.
- [15] FENG Xing-guo, ZUO Yu, TANG Yu-ming, et al. The Degradation of Passive Film on Carbon Steel in Concrete Pore Solution under Compressive and Tensile Stresses [J]. Electrochimica Acta, 2011, 58:258—263.
- [16] 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.