

316L 不锈钢焊缝腐蚀行为的电化学研究

吕虹玮¹,董士刚¹,王静静²,李 宁¹,林昌健²

1. 厦门大学能源研究院,福建厦门 361005

2. 厦门大学化学化工学院;固体表面物理化学国家重点实验室,福建厦门 361005

摘要 316L 不锈钢以其优良的耐腐蚀性能、加工性能和高抗氧化性能而被广泛应用于核电、石油、化工等领域。316L 不锈钢的应用大多需要焊接成型,但焊接过程中化学成分,组织形态和相关性能的改变,使 316L 不锈钢的耐蚀性能降低,在焊缝接头处以及焊缝部位优先发生腐蚀,严重影响了不锈钢的使用寿命和安全性。本文采用交流阻抗法和阳极极化常规电化学方法,结合课题组自主研发的扫描微电极技术研究 316L 不锈钢焊缝区的腐蚀行为,探讨钨极氩弧焊和 CO₂ 保护焊两种不同焊接方法对 316L 不锈钢抗腐蚀能力的影响以及氯离子浓度对焊接样品抗腐蚀能力的影响。结果表明,经过腐蚀电化学方法检测后,焊接样品的耐腐蚀性能较基材样品均发生明显降低,具体表现为氩弧焊焊接样品和 CO₂ 保护焊焊接样品在阳极极化曲线的开裂电位 E_b , 腐蚀电位 E_{corr} 均较基材样品负,钝化区 ΔE 较基材样品变窄。交流阻抗谱测试得出氩弧焊焊接样品与 CO₂ 保护焊焊接样品的电荷转移电阻 R_{ct} 均较基材样品小。同时,通过不同实验分析均表明,在 NaCl 溶液和 FeCl₃ 溶液中,氩弧焊焊接样品的耐蚀性能较 CO₂ 保护焊焊接样品好。实验结果还表明,随着氯离子浓度的升高,两种焊接样品的耐蚀性能均降低。

关键词 316L 不锈钢;焊缝区腐蚀;电化学技术;扫描微电极技术

中图分类号 TB304

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h1.003

Electrochemical Behaviors of the 316L Stainless Steel Welding Seam Corrosion

LÜ Hongwei¹, DONG Shigang¹, WANG Jingjing², LI Ning¹, LIN Changjian²

1. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China

Abstract The effect of two different techniques, including Argon tungsten arc welding (TIG) and CO₂ shielded arc welding, on the welding seam corrosion behavior of the 316L stainless steel, and whether or not the concentration of chloride ions affect the welding seam corrosion of the welding samples are explored. The samples are studied by the traditional electrochemical techniques, such as potentiodynamic polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning microelectrode technique which is self-assembly made by authors. In conclusion, it is indicated that the corrosion resistance of welding seam zone is lower than that of base materials in any situation. In the NaCl and FeCl₃ solutions with different concentration, the anti-corrosion performance of the Argon tungsten arc welding samples are better than that of CO₂ shielded arc welding samples. The conclusion is all verified by the three different techniques. Besides, it is also concluded that the corrosion resistant of the both welding samples and base materials are decreased with the increase of the concentration of chloride ions.

Keywords 316L stainless steel; welding seam zone corrosion; electrochemical technique; scanning microelectrode technique

0 引言

316L(00Cr17Ni14Mo2)不锈钢耐晶间腐蚀性好,属超低碳

碳奥氏体型不锈钢,因其具有优良的力学性能、焊接性能及耐腐蚀性能,近年来广泛应用于核电站一二回路管道,压力

收稿日期:2012-12-20;修回日期:2013-01-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21203158,21073151)

作者简介:吕虹玮,博士研究生,研究方向为核材料科学腐蚀与防护,电子信箱:levi@stu.xmu.edu.cn;林昌健(通信作者),教授,研究方向为电化学腐蚀与防护,电子信箱:cjlin@xmu.edu.cn

容器、化肥生产装置、海洋环境装置等众多工程领域^[1]。316L 不锈钢作为核电站应用广泛的管道材料之一,其焊接部分在长时间工作环境下往往是管道腐蚀发生的首要部位,所以近年不锈钢焊缝耐腐蚀性能研究引起众多学者关注^[2]。Huang 等^[3]指出,焊接后的因科镍 718 不锈钢,焊缝处、热影响区以及基材处电化学性质就有很大差别。Garcia 等^[4]通过用迷你电解池测试奥氏体不锈钢焊缝腐蚀电化学性质,得出热影响区是奥氏体不锈钢最易发生点蚀区域的结论。Sánchez-Tovar 等^[5]利用动电位测量和激光扫描共焦显微镜原位测量 316L 焊缝腐蚀情况,同样得出热影响区是最易发生点蚀区域以及焊缝区在发生腐蚀时是充当腐蚀原电池阴极的结论。

一般理论认为,焊接过程产生的高温剧烈改变了在焊缝两侧的热影响区域的不锈钢材料的组成和结构,形成含铬量少于 12%的“贫铬区”,从而使焊缝周边区域优先发生腐蚀^[6]。同时,含较高合金元素的不锈钢,焊接过程可能导致金属间相的形成与析出,从而造成电化学腐蚀^[7]。奥氏体不锈钢焊接过程中的残余应力以及第二相沉淀导致的晶体晶格发生畸变所造成的内应力,都是发生焊缝处晶间腐蚀的原因^[8]。通过前人的科研工作,可以确定不锈钢焊缝腐蚀确实是一个极为突出的问题。本文在考查焊缝腐蚀电化学性能,分析电化学性质变化的同时也就不同焊接工艺对焊缝腐蚀的影响进行进一步描述。

本文采用一般通用的氩弧焊技术与 CO₂ 保护焊技术焊接的 316L 不锈钢样品,利用电化学方法和自组装扫描微电极测试系统^[9-12]研究其在含 Cl⁻ 溶液中焊接样品的耐腐蚀能力,并与基材样品相对比,分析焊接样品与未焊接样品在电化学性质中的差异,从而为焊接工艺的选择提供理论依据。

1 试验

1.1 焊接样品的制备

选取 316L 不锈钢基材、氩弧焊和 CO₂ 保护焊焊接不锈钢件 3 种样品,制成 20mm×10mm×2mm 的试件,焊缝区位于试件中央位置。焊接所用焊材与母材化学成分相同,其质量分数 (%) 分别为: C, <0.030; Mn, 2.00; Si, 1.00; S, 0.030; P, 0.035; Cr, 16.0~18.00; Ni, 12.00~15.00; Mo, 2.00~3.00。样品背面焊接导线后,除工作面外其余部分用环氧树脂包封,样品工作面依次用无水乙醇、去离子水超声清洗,并用 150#, 400#, 800#, 1200#, 1500# 金相砂纸逐级打磨,分别用 1.0、0.3μm 氧化铝抛光粉抛光至镜面,用无水乙醇和去离子水分别超声清洗 10min,待表面干燥后备用。

1.2 电化学测试

电化学测试选用 Autolab, PGSTAT30, Metrohm 电化学工作站。采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极 (Saturated Calomel Electrode, SCE),对电极为铂电极,工作电极为测试样品电极。测试前样品电极先于模拟液中浸泡 20min。阳极极化曲线测量,扫描电位从 -0.5V (vs SCE) 扫描至电流增大到

0.1mA/cm² 为止,扫描速率为 0.00167V/s; 电化学阻抗谱 (EIS) 测试时,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试样品为工作电极。在自腐蚀电位下进行测试,激励信号为正弦波,振幅为 10mV,测试频率范围为 10⁵~10⁻²Hz。

采用本实验室自主研制的扫描微电极测量系统进行样品表面微区电位分布测量,以刻蚀过的铂铱丝电极作为扫描微电极和微参比电极,测试样品为工作电极。在开路电位下进行测试,扫描面积为样品焊缝区 5000μm×5000μm。

2 结果与讨论

2.1 电化学测试

2.1.1 阳极极化曲线测试

阳极极化曲线的基本原理如图 1 所示,图中横坐标为相对于饱和参比电极 SCE 的相对电位 E 值,纵坐标为电流密度 i 对数值。曲线 AB 为活化溶解区, A 点所表示的电位为腐蚀电位,曲线 CD 为活化钝化区,此时金属处于不稳定状态。 C 点为初始钝化电位。虚线所包括的范围,即 EF 段,为稳定钝化区 ΔE ,其中 E 点代表初始稳定钝化电位, F 点表示样品的开裂电位,两点的差值即为钝化区 ΔE 。 FG 段为过钝化区。钝化区电位范围 ΔE 越宽, A 点腐蚀电位 E_{corr} 、 F 点开裂电位 E_b 越正,腐蚀电流密度 i 越小,阳极极化形成的表面钝化膜就越稳定^[13]。

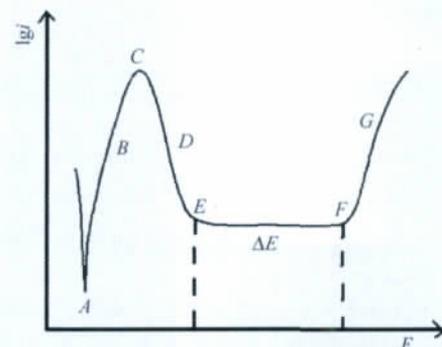


图 1 典型钝化活性金属阳极极化曲线
Fig. 1 Typical anodic polarization curve for an active-passive metal

对氩弧焊焊接、CO₂ 保护焊焊接 316L 不锈钢件及基材分别做阳极极化曲线测试,测试溶液为 0.5mol/L NaCl 和 1mol/L NaCl 分析纯溶液,测试结果如图 2 所示。对测试结果用电化学工作站自带软件拟合,数据见表 1。

从实验结果可以看出,两种焊接后的不锈钢样品与基材样品相对比,其 E_{corr} 和 E_b 均发生了负移, ΔE 变窄,极化电阻 R_p 变小, i 变大,表明焊接后样品在 NaCl 溶液中的抗腐蚀能力下降。且 Cl⁻ 浓度的变化对 E_{corr} 和 E_b 均有一定影响,具体表现为 Cl⁻ 浓度越高, E_{corr} 和 E_b 负移越大。同时,随着 Cl⁻ 浓度的升高,样品的 ΔE 变窄, R_p 变小, i 变大,说明 Cl⁻ 浓度是影响 316L 不锈钢耐腐蚀性能的主要因素。另外,通过对氩弧焊焊

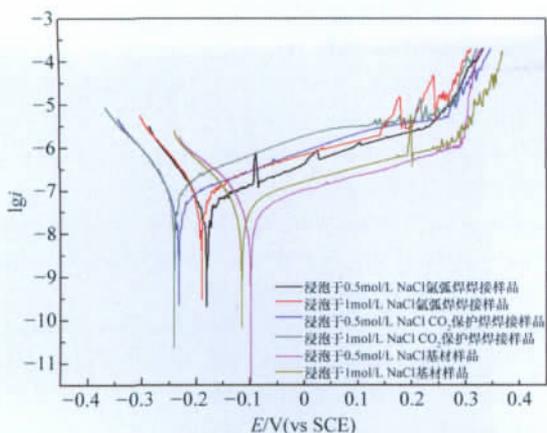


图 2 不同焊接条件的 316L 不锈钢在 NaCl 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 2 Anodic polarization curves of 316L samples with different types of welding conditions in NaCl solution

表 1 不同焊接方式的 316L 在 NaCl 溶液中阳极极化曲线拟合结果

Table 1 Fitting results for 316L samples with different types of welding manners in NaCl solution

样品-溶液	E_{corr}/mV	$i/(nA \cdot cm^{-2})$	$R_p/k\Omega$	E_b/mV
氩弧焊-0.5mol/L NaCl	-181	31.97	345	240
氩弧焊-1mol/L NaCl	-189	67.62	191	170
CO ₂ 保护焊-0.5mol/L NaCl	-231	48.67	243	270
CO ₂ 保护焊-1mol/L NaCl	-240	88.63	144	200
基材-0.5mol/L NaCl	-99	37.33	477	300
基材-1mol/L NaCl	-115	37.19	417	290

接样品和 CO₂ 保护焊焊接样品阳极极化曲线和拟合数据比较,可以看出,CO₂ 保护焊焊接样品的 E_{corr} 和 E_b 无论在 0.5mol/L NaCl 溶液中或者 1mol/L NaCl 溶液中,其值均比氩弧焊焊接样品负,说明 CO₂ 保护焊焊接样品抗腐蚀能力较氩弧焊焊接样品差。

2.1.2 电化学交流阻抗测试

对氩弧焊焊接、CO₂ 保护焊焊接及基材 316L 不锈钢分别做电化学交流阻抗测试,测试溶液为 0.5、1mol/L NaCl 分析纯溶液,测试结果见图 3,图中横坐标为与测试频率有关复数函数的实部 Z' ,纵坐标为阻抗复函数的虚部 $-Z''$ 。

由图 3 可看出,无论是基材还是焊接样品,其 Nyquist 阻抗谱均为一容抗弧,且具有较大阻抗模值。通过电化学工作站自带拟合软件,可以得到样品的电荷转移电阻 R_{ct} 值。当 R_{ct} 越大时,表明样品耐腐蚀性能越好。拟合结果可以看出,基材样品在两种浓度的 NaCl 溶液中, R_{ct} 均最大,分别是当溶液浓度为 0.5mol/L 时, R_{ct} 为 531kΩ (氩弧焊样品的为 372kΩ,CO₂ 保护焊样品的为 404kΩ),在 1mol/L 溶液中, R_{ct} 为 489kΩ (氩

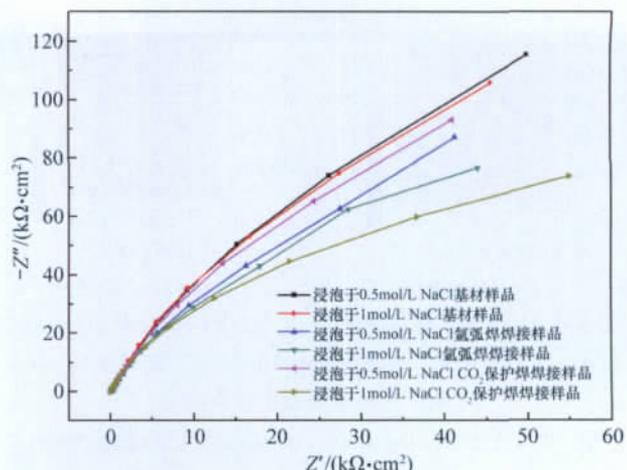


图 3 不同焊接方式的 316L 不锈钢样品在 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图

Fig. 3 EIS for 316L stainless steel samples with different types of welding manners in NaCl solution

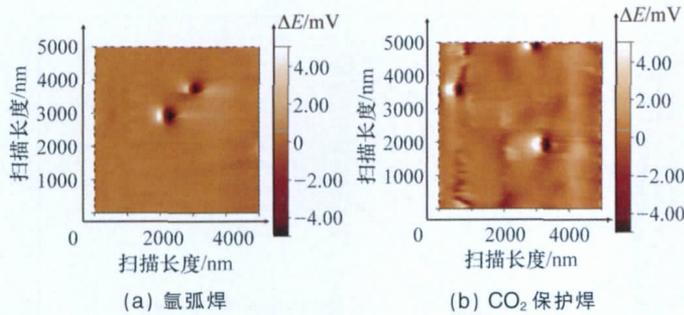
弧焊样品的为 243kΩ,CO₂ 保护焊样品的为 197kΩ)。表明未焊接 316L 不锈钢的耐蚀性能最好。当 NaCl 溶液浓度为 1mol/L 时,从图 3 可以看出,CO₂ 保护焊样品的容抗弧较氩弧焊样品小,说明 CO₂ 保护焊焊接样品的耐腐蚀能力与氩弧焊样品相比,在高浓度 NaCl 溶液中,其耐蚀性能较差。同时,从 R_{ct} 拟合数据可以看出,Cl⁻ 浓度的升高也使样品的阻抗值变小,耐蚀性变差,这与阳极极化曲线得出结果一致。

交流阻抗测试和动电势阳极极化曲线测试结果均表明,焊接后的样品耐蚀性能较没有焊接的基材样品差,说明焊接过程确实影响了 316L 不锈钢的耐腐蚀性能。同时,CO₂ 保护焊样品的耐蚀性能比氩弧焊样品的耐蚀性能差。通过 Cl⁻ 浓度变化对 316L 不锈钢样品耐蚀性能影响的测试可以得出,Cl⁻ 浓度的升高对不锈钢焊缝腐蚀有直接的影响。

2.2 焊缝区表面微区电位分布

将 316L 不锈钢氩弧焊焊接样品与 CO₂ 保护焊焊接样品分别浸泡于 15% FeCl₃ 溶液中 10min,通过扫描微电极技术观察不同焊接样品焊缝区微区电位在浸泡 10min 后变化情况。

图 4 是氩弧焊和 CO₂ 保护焊 316L 不锈钢在 15% FeCl₃ 溶液中浸泡 10min 后的表面电位分布图。由图可看出,浸入溶液 10min 后,样品表面就出现明显的电位峰变化,有腐蚀活性点产生,表明样品表面发生了点蚀,说明在 15% FeCl₃ 溶液中,两种焊接样品的焊缝区均易发生点蚀。但从电位分布看,CO₂ 保护焊焊接样品表面出现 3 个明显的电位峰,同时样品表面电位波动较大,而氩弧焊焊接样品表面只出现两个峰值较小的电位峰,表面电位变化不大,说明 CO₂ 保护焊焊接样品腐蚀情况较氩弧焊焊接样品更严重。在此浓度的 FeCl₃ 溶液中,CO₂ 保护焊焊接样品的耐腐蚀性能较氩弧焊焊接样品的差,这一结论与电化学测试结果相同。



(a) Argon tungsten arc welding (b) CO₂ shielded arc welding

图 4 在 15% FeCl₃ 溶液中浸泡 10min 后不同焊接方式的 316L 不锈钢表面电位分布

Fig. 4 Potential distribution on the 316L surface with different types of welding manners in 15% FeCl₃ solution after 10min

3 讨论

本试验通过动电阳极极化曲线测试,交流阻抗谱测试以及扫描微电极技术测试,对 316L 不锈钢氩弧焊样品,CO₂ 保护焊样品以及未焊接的基材样品进行了电化学性质描述。通过试验结果可以看出,316L 不锈钢焊接样品较未焊接样品耐蚀性能有所降低,这主要是因为焊接过程的高温敏化作用使不锈钢组织和结构发生改变,从而导致焊接后材料耐蚀性能大大降低^[14,15]。即由于焊接过程对材料组成、结构、物理性质的影响,降低了其耐蚀性能^[16]。同时,通过试验可以得出结论,即氩弧焊接样品的耐蚀性能较 CO₂ 保护焊接样品的好,从而为工业上焊接技术的选择提供了理论依据。试验结果还表明,Cl⁻ 浓度也是影响焊接样品腐蚀的因素之一,因此,应时时关注焊接材料所处环境的 Cl⁻ 浓度变化,以防发生焊缝腐蚀。另外,采用本课题组自主研发的扫描微探针技术测试,弥补了阳极极化曲线,交流阻抗测试只能得出测试样品整体电化学性质而不能描述局部腐蚀发生情况的缺陷,从微观角度阐明了不同焊接技术对焊缝腐蚀的影响。

4 结论

本文应用动电阳极极化曲线和电化学阻抗谱两种电化学技术和扫描微参比电极技术研究了氩弧焊和 CO₂ 保护焊焊接 316L 不锈钢样品的腐蚀行为,并与基材样品做对比,得出焊接后样品的电化学阻抗、 E_{corr} 、 E_b 以 ΔE 间均变小的结果。微区电位测试结果表明,在焊缝区观察到明显的 E_{corr} 峰,而在基材区则未观察到明显的 E_{corr} 峰,说明焊缝区的耐腐蚀能力有明显下降。不同焊接方法也对耐腐蚀性能有一定影响,通过本试验的数据分析,可以推断氩弧焊接样品的耐蚀性能较 CO₂ 保护焊焊接样品更好。同时,本试验还发现 Cl⁻ 浓度越高,发生腐蚀的可能性越大。

参考文献 (References)

[1] 李春胜, 黄德彬. 金属材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 571.

Li Chunsheng, Huang Debing. Handbook of metal materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 571.

[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. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(2): 103-107.

[3] Huang C A, Wang T H, Han W C, et al. A study of the galvanic corrosion behavior of iniconel 718 after electron beam welding [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104: 293-300.

[4] Garcia C, Martin F, de Tiedra P, et al. Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical mimicell [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 1184-1194.

[5] Sánchez-Tovar R, Montaes M T, García-Antón J. Effect of the micro-plasma arc welding technique on the microstructure and pitting corrosion of AISI 316L stainless steels in heavy LiBr brines [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 2598-2610.

[6] Han L Q, Lin G B, Wang Z D, et al. Study on corrosion resistance of 316L stainless steel welded joint [J]. Rare Materials and Engineering, 2010, 39(3): 393-396.

[7] 埃里希·福克哈德. 不锈钢焊接冶金[M]. 栗卓新, 朱学军, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004.

Erich F. Welding metallurgy of stainless steels [M]. Li Zhuoxin, Zhu Xuejun, trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

[8] 曾荣昌, 韩恩厚. 材料的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

Zeng Rongchang, Han Enhou. Corrosion and protection of materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[9] 林昌健, 李彦, 林斌, 等. 扫描电化学微探针的发展及其在局部腐蚀研究中的应用[J]. 电化学, 2009, 15(2): 121-128.

Lin Changjian, Li Yan, Lin Bing, et al. Journal of Electrochemistry, 2009, 15(2): 121-128.

[10] Aquino J M, Rovere C A D, Kuri S E. Anodic behavior of supermartensitic stainless steel weldments [J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2010, 45(2): 150-154.

[11] Santillan S N, Valdez S B, Schorr W M, et al. Corrosion of the heat-affected zone of stainless steel weldments [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2010, 57(4): 180-184.

[12] Zhang D Q, Li J, Joo H G, et al. Corrosion properties of Nd: YAG laser-GMA hybrid welded AA6061 Al alloy and its microstructure[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 1399-1404.

[13] 田永奎. 金属腐蚀与防护[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995.

Tian Yongkui. Corrosion and protection of metals [M]. Beijing: China Machine Press, 1995.

[14] Wang J, Lu M X, Zhang L. Effect of welding process on the microstructure and properties of dissimilar weld joints between low alloy steel and duplex stainless steel [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2012, 19(6): 518-524.

[15] Hemmingsten T, Hovdan H, Sanni P, et al. The influence of electrolyte reduction potential on weld corrosion[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47 (24): 3949-3955.

[16] 杨旺火, 胡融刚, 叶陈清, 等. 阵列参比电极法研究 316L 不锈钢焊缝腐蚀行为[J]. 电化学, 2011, 17(4): 373-379.

Yang Wanghuo, Hu Ronggang, Ye Chenqing, et al. Journal of Electrochemistry, 2011, 17(4): 373-379.

(责任编辑 王媛媛)