

文章编号:1008-2565(2017)01-0030-06

316L 不锈钢焊缝联合防护技术研究

杨远航,车俊铁*,顾艳红,赵杰,杨晓宇,张建军

(北京石油化工学院 机械工程学院,北京 102617)

摘要:利用阴极保护和涂层相结合的联合保护技术提高 316L 不锈钢焊缝的耐腐蚀性能。通过测量试样的阴极极化曲线,分析了涂层和阴极保护之间的相容性;通过测量带有涂层的焊缝附近的极化曲线,确定了其自腐蚀电位;通过测量焊件不同区域的交流阻抗 Bode 图,并利用相关计算方法得出各区域的最佳保护电位;最后,利用保护度计算公式对焊件三区联合保护效果进行比较分析。结果表明:环氧煤沥青涂层与阴极保护之间具有良好的相容性,带涂层的不锈钢焊缝在阴极最佳保护电位下,腐蚀速率大大降低。因此,联合保护能够使不锈钢焊缝区达到很高的保护度。

关键词:316L 不锈钢; 环氧煤沥青涂层; 电化学阻抗; 最佳保护电位; 联合保护

中图分类号:TG457 **文献标志码:**A **DOI:**10.12053/j.issn.1008-2565.2017.01.007

Study About Combined Protection of 316L Stainless Steel Welding

YANG Yuanhang, CHE Juntie*, GU Yanhong, ZHAO Jie, YANG Xiaoyu, ZHANG Jianjun
(Beijing Institute of Petrochemical Technology, College of Mechanical Engineering, Beijing 102617, China)

Abstract: To improve the corrosion resistance of 316L stainless steel welding, combined protection which involved cathodic protection and coating protection was applied to the sample. The compatibility between epoxy coal tar coating and cathodic protection was analyzed by measuring cathodic polarization curves. The corrosion potential was obtained by measuring polarization curves around the stainless steel welding. The optimum protective potential was obtained by using corrosion correlation calculation methods to measure the electrochemical impedance spectroscopy at different welding zones. Finally, a comparative analysis was conducted on the effect of combined protection at different welding zones. The results show that great compatibility between epoxy coal tar coating and cathodic protection exists. The optimum protection potential of the coating sample can obviously reduce the corrosion rate in cathodic protection system. Therefore, the combined protection can guarantee a great protection degree.

Key words: 316L stainless steel; coal tar epoxy coating; electrochemical impedance spectroscopy; the optimum protective potential; combined protection

316L 不锈钢是为改善其耐腐蚀性能而发展起来的一种超低碳奥氏体不锈钢,具有优良的耐腐蚀性能^[1],在海洋工程中应用广泛^[2]。但是焊接后,其焊缝区往往会产生严重的局部腐蚀,加速腐蚀进程,

降低焊件的使用寿命^[3]。为了减少腐蚀危害,阴极保护、涂层保护及联合保护被大量应用。

阴极保护是将被保护金属作为阴极以减少或防止金属的腐蚀,该方法是防腐的有效手段之一^[4-5]。

收稿日期:2016-09-04

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(3152011);北京市重点实验室开放课题基金(KF2011-01)。

作者简介:杨远航(1993—),男,在读硕士,研究方向为材料的腐蚀与防护研究,E-mail:791664533@qq.com;车俊铁(1960—),博士,教授,研究方向为金属材料的腐蚀与防护及无损检测,通信联系人,E-mail:chejuntie@bjpt.edu.cn。

孙兆栋等^[6]采用失重法、电化学等方法研究了阴极保护对 316L 不锈钢在海水中的腐蚀保护效率;李天等^[7]发现咸淡水交替海域中外加电流阴极保护技术能够对工程钢提供良好的保护。阴极保护虽然能从根本上防止腐蚀的发生,但是需要消耗大量的保护电能,对于整个系统来说都是不经济的^[8]。涂层保护可以避免腐蚀介质和基体之间的直接接触,减缓腐蚀速度。姚新阳等^[9]通过冲蚀腐蚀试验发现表面激光熔覆层对 316L 不锈钢耐腐蚀性能有显著的提高。FANG 等^[10]利用 EDS、SEM、XRD 等方法考察了在酸性溶液中 316L 不锈钢的 Ni-Cu-P 合金涂层能够有效改善其耐腐蚀性能。虽然涂层对提高 316L 耐蚀性效果显著,但是其对于金属表面质量要求较高,否则涂层会出现针孔和漏点等缺陷。管线涂层漏点造成的集中点蚀比未带涂层管线的腐蚀后果更加严重^[11]。

近些年随着技术的发展,联合保护在工程中的应用越来越广泛^[12-14]。联合防护中涂层和阴极保护相互补充。在初期,涂层完整性好,所需阴极极化电流较小,腐蚀防护以涂层为主;中后期涂层劣化破损,基底金属暴露,阴极极化电流增加,阴极保护重要性提升。因此,联合保护在整个服役过程中都能起到很好的保护作用。杨海等^[15]利用电化学阻抗技术研究了阴极保护对涂层性能的影响,发现阴极保护在一定程度上降低了环氧粉末涂层的性能;李成杰等^[16]结合海洋阴极保护参数设置经验认为提高初始电流密度和阴极保护联合涂层是深海阴极保护的重要保护措施;Brioua 等^[17]对阴极保护下的金属陶瓷涂层进行了浸泡实验,发现腐蚀最开始总是发生在涂层缺陷处,然后向周围扩散;Bulbul Ferhat 等^[18]发现:沉积在 316L 钢片上的 Ni-B 镀层可以直接为基体提供阴极保护,且不会失去基体的原始属性。阴极保护和涂层相辅相成,显示出联合保护的优异效果及经济效益^[19]。

上述研究均较少涉及到联合保护中最佳保护电位的数值计算及阴极保护对涂层性能的影响,而联合保护中最佳保护电位的计算对于实际工程中能源的节约有着重要的作用,对于阴极保护对涂层性能的影响及涂层与阴极保护之间相容性的研究有助于提高联合保护中涂层的使用寿命,能够产生巨大的经济效益。

1 实验

1.1 焊接试样制备

焊接母材为奥氏体不锈钢无缝钢管,焊条为

A022 奥氏体不锈钢焊条,采用逆频直流手工电弧焊机进行焊接。采用 4 组不同的工艺进行焊接;第 1 组在焊接工艺参数范围内,保证焊接的平稳(一道焊缝 1 次焊成,不允许中途熄弧);第 2 组在焊接工艺参数范围内,尽量使用低焊接电流;第 3 组在焊接工艺参数范围内,尽量提高焊接速度;第 4 组在焊接工艺参数范围内,尽量使用低电流、高速度焊接,以得到最低线能的焊接效果。电流、速度参数范围如表 1 所示。

表 1 基本焊接工艺参数

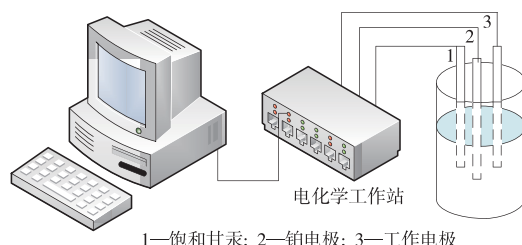
Table 1 Parameter table of basic welding processes

项目	焊接电流/A	焊接速度 /(mm·min ⁻¹)	焊条直径/mm
打底焊	80~100	150~160	2.5
盖面焊	100~110	160~180	3.2

1.2 电化学实验

1.2.1 动电位极化曲线

将试样置于 4.35% NaCl 溶液中,浸泡 50 h,采用德国 ZAHNER 公司生产的 IM6ex 电化学工作站进行极化曲线测量,如图 1 所示。辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。



1—饱和甘汞; 2—铂电极; 3—工作电极

图 1 IM6ex 电化学工作站及电解池

Fig. 1 IM6ex electrochemical workstation and electrolytic cell

1.2.2 电化学阻抗

将试样置于 4.35% NaCl 溶液中浸泡 50 h 后,分别在 $-0.25, -0.10, -0.05, 0.05, 0.10, 0.15$ V 条件下,从高频到低频进行交流阻抗的测定,频率范围是 5 mHz~105 Hz。辅助电极为铂电极,参比电极为锌电极。

1.3 涂层和阴极保护相容性实验

制备 2 个电极试样,其中 1 个试样工作面裸露,另 1 个试样工作面涂刷环氧煤沥青涂料,其他面涂上 704 硅橡胶(单组分室温硫化硅橡胶),干燥待用。

2 结果与讨论

2.1 带涂层的奥氏体不锈钢焊缝区域自腐蚀电位的确定

带环氧煤沥青涂层的不锈钢焊缝的极化曲线如

图2所示。由图2可以看出,带涂层奥氏体不锈钢焊缝附近区域自腐蚀电位为 -0.583 V 。

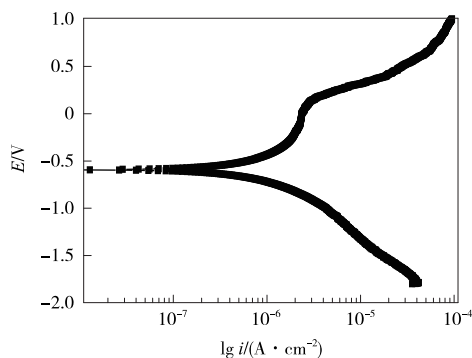


图2 带涂层焊缝的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of coated welding

2.2 涂层和阴极保护相容性研究

2.2.1 联合防护时涂层的抗阴极剥离和抗屏蔽性

带环氧煤沥青涂层和裸露的不锈钢试片的阴极极化曲线如图3所示。

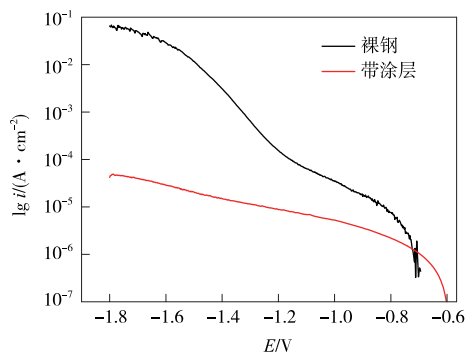
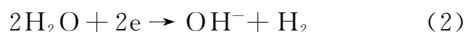
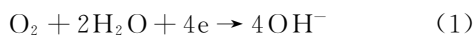


图3 裸钢和带涂层试样的阴极极化曲线

Fig. 3 Cathodic polarization curves of bare steel and coated sample

由图3可以看出,裸露的316L不锈钢阴极极化曲线开始为氧的去极化;到 -0.75 V 左右时,氧的扩散跟不上氧的还原,致使阴极电子堆积,导致电位负移;到 -1.15 V 左右时,达到放氢电位,由于氢离子的去极化,致使电流变大。有环氧煤沥青涂层的316L不锈钢开始也为氧的去极化;但到 -1.5 V 左右时没有急剧的析氢电流,这是由于涂层耐渗透性好,使电子扩散受到阻碍,钢管内壁pH升高,放氢电位负移,抑制了水的阴极析氢反应。水的阴极析氢反应过程为:



在高阴极极化电位下未出现析氢剥离现象,说明环氧煤沥青涂层耐阴极剥离性能优异。此外,涂

层下金属能发生阴极极化,说明涂层有微渗水性,保证了涂层在阴极保护时有微电流通过,不会产生阴极屏蔽现象,这充分说明环氧煤沥青涂层和阴极保护有很好的匹配性。

2.2.2 联合防护涂层的绝缘性

防腐涂层长期浸泡在电导率较高的海水环境中,大多数涂层在固化成膜和服役的过程中多少会带上正电或负电,这时外界的水分子或其他离子会产生电渗析和阳极转移使涂层失效。良好的涂层应具有较高的介电强度,这也是阴极保护所需要的。

环氧煤沥青涂层浸泡1d后的交流阻抗图谱如图4所示。从图4可以看出,环氧煤沥青涂层的阻抗值在 $10^9\ \Omega$ 以上,说明环氧煤沥青涂层具有极好的致密性、抗水渗透性和抗电渗析性等,保证了较小阴极保护电流在较长时间内的稳定性。

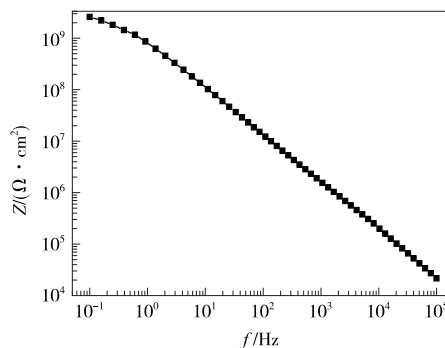


图4 环氧煤沥青涂层浸泡1d后的交流阻抗图谱

Fig. 4 Impedance spectroscopy of coal tar epoxy coating soaked for one day

2.3 联合防护保护电位的确定

在同一腐蚀体系中,保护电位和保护电流相互依存。保护电位的确定,一是恒电位仪设定;二是检验和判别阴极保护的效果,通过测量电位来了解管道内表面电位是否达到了规定的保护电位值。带涂层试样三区电极在不同保护电位下的交流阻抗Bode图如图5所示。

由图5可以看出,该阻抗谱具有典型的浸泡中期涂层体系的阻抗谱特征,其等效电路如图6所示,其中, R_f 为法拉第交流阻抗, C_p 为涂层电容, R_f 为涂层电阻, Z_w 为韦伯电阻, R_s 为溶液电阻, C_d 为双电层电容。

吴继勋等^[20]利用交流阻抗技术确定船用钢的最佳阴极保护电位,高频端对应的是溶液电阻 R_s ;中频区对应的是 $R_s + R_f$;低频端对应的是 $R_s + R_f + R_f$ 。这种处理方法与Mansfield等^[21]的分析一致。本实验中,低频段采用频率为 0.005 Hz 时的阻

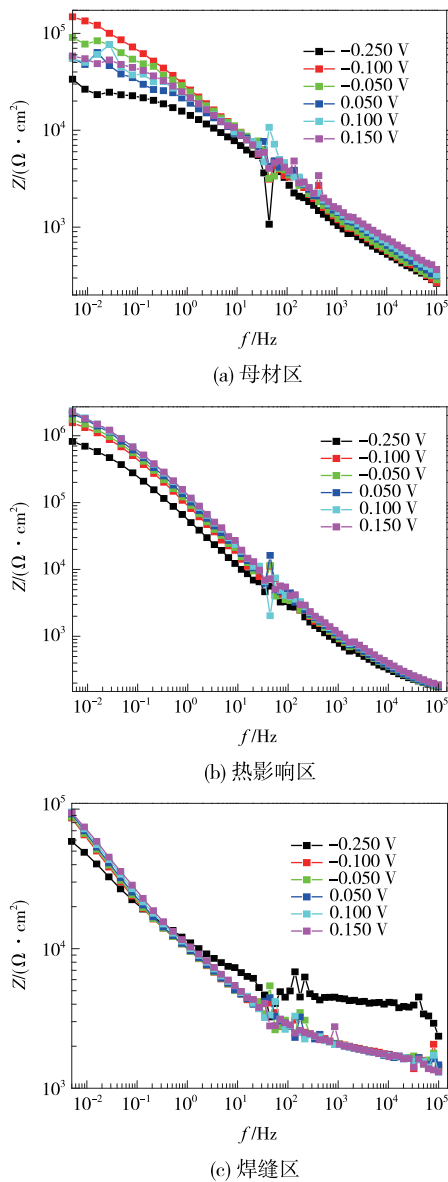


图 5 带涂层试样三区电极在不同保护电位下的交流阻抗 Bode 图

Fig. 5 Impedance Bode diagram of the three areas of the new welding process coated sample with electrodes under different protection potential

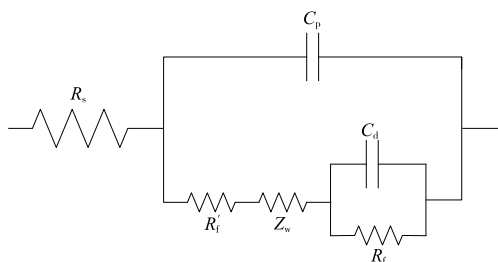


图 6 带涂层交流阻抗图谱的等效电路

Fig. 6 The equivalent circuit of coated impedance spectroscopy

抗值,中频段采用频率为 111 Hz 时的阻抗值,法拉第阻抗值 R_f 与不同保护电位的保护电位的关系如图 7 所示。

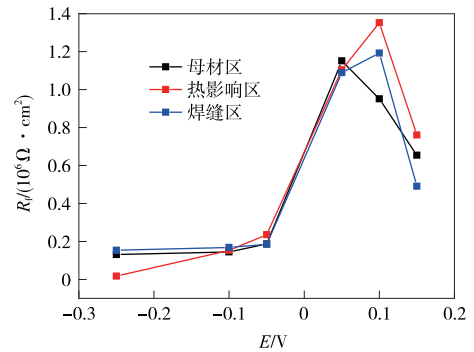


图 7 带涂层试样法拉第阻抗值 R_f 与不同保护电位的保护电位的关系

Fig. 7 The relationship between coated Faraday impedance specimens R_f and different protection potential

由图 7 可知,涂覆环氧煤沥青涂料后的新工艺焊缝三区的交流阻抗结果为:母材区最大保护电位为 0.05 V,影响区和焊缝区都为 0.1 V,由此可以得到 316L 不锈钢焊缝不同区域的最佳保护电位范围。

2.4 联合防护技术防腐效果分析

联合保护效果是防腐工程最关心的问题,从理论或实验中找出联合保护的最佳保护电位是当前亟待解决的课题。通过交流阻抗测量实验,先找出最佳保护电位 E_p ,进而求出在 E_p 下的腐蚀电流 i_p :

$$i_p = \frac{RT}{\partial_M ZF + (1 - \partial_H)n_H} \cdot \frac{1}{R_{F,P}} \quad (3)$$

其中: R 为气体常数,8.314 J/mol·K; T 为绝对温度,本实验室温度为 18 °C,绝对温度为 291.15 K; F 为法拉第常数,96 500C; ∂_M, ∂_H 分别为阴极反应和阳极反应的传递系数,取 $\partial_M = \partial_H = 0.5$; $R_{F,P}$ 为保护电位 E_p 下的法拉第阻抗; Z, n_H 为电极反应的电子数。

本实验中,阴极反应主要是: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$,因此电子数为 4。

带涂层焊缝不同区域在最佳保护电位下的腐蚀电流密度如表 2 所示。

表 2 带涂层焊缝不同区域在最佳保护电位保护下的数据
Table 2 Data of coated welding in different regions under the optimum protection potential

区域	E_p/V	$R_{F,P}/(\Omega \cdot cm^2)$	$i_p/(\mu A \cdot cm^{-2})$
母材区	0.05	1 151 716	1.12×10^{-8}
热影响区	0.10	1 352 703	9.49×10^{-9}
焊缝区	0.10	1 192 473	1.08×10^{-8}

为了直观表达联合保护的效果,在不同区域的最佳保护电位下对带涂层焊缝和裸钢进行极化曲线测量,结果如图8所示,拟合数据如表3所示。

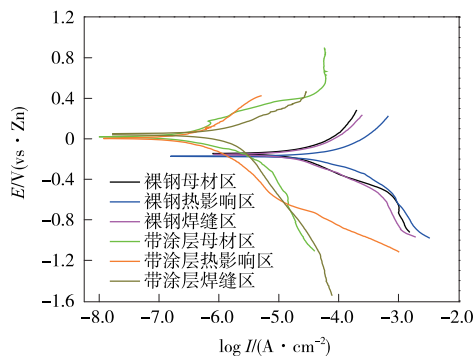


图8 裸钢焊缝和带涂层焊缝在阴极保护下的极化曲线
Fig. 8 Polarization curve of bare steel and coated weld under cathodic protection

表3 带涂层焊缝三区域在阴极保护下极化曲线的拟合数据

Table 3 The polarization curve fitting data of the three regions in coated welding under the cathode protection

区域	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
母材区	0.080	1.33×10^{-6}
热影响区	0.009	1.86×10^{-6}
焊缝区	0.040	1.36×10^{-6}

根据保护度 P 的计算公式及图7、表3的数据可以求出带涂层焊缝三区域阴极保护的防护度,结果如表4所示。

表4 316J1L 不锈钢焊缝三区域联合保护的防护度

Table 4 Protection degree of 316J1L stainless steel weld under three regions joint protection

区域	$i_{\text{corr}}/(A/\text{cm}^2)$	$i_p/(A \cdot \text{cm}^{-2})$	$P/\%$
母材区	1.33×10^{-6}	1.12×10^{-8}	99.2
热影响区	1.86×10^{-6}	9.49×10^{-9}	99.5
焊缝区	1.36×10^{-6}	1.08×10^{-8}	99.2

$$P = \frac{i_{\text{corr}} - i_{cp}}{i_{\text{corr}}} \times 100\% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{cp}}{V_{\text{corr}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: i_{corr} 、 V_{corr} 分别为自然腐蚀状态下金属的腐蚀电流密度(A/m^2)和腐蚀速率($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); i_{cp} 、 V_{cp} 分别为施加阴极保护后金属的腐蚀电流密度(A/m^2)和腐蚀速率($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。

由表4可以看出,在最佳保护电位的阴极保护下,带涂层的不锈钢焊缝的保护度都超过了99%。结合图8可以清楚地看到,带涂层焊缝三区域的腐蚀电流密度明显比裸钢焊缝要低的多,自腐蚀电位也有比较明显的正移,其保护的效果也更好。因此,

对316L不锈钢焊缝来说,使用涂层和阴极保护相结合的联合保护技术,能实现较好的防腐效果。

3 结论

(1)随着极化电位的增加,电流没有急剧增大,且表面没有出现气泡,说明环氧煤沥青涂层耐阴极剥离性较好。

(2)通过涂层的微电流使基体极化且涂层电绝缘性较好,说明涂层与阴极保护之间有良好的相容性。

(3)带涂层的316L钢片自腐蚀电位为 $-0.583 V$;联合保护母材区最佳保护电位为 $0.05 V$,影响区和焊缝区最佳保护电位为 $0.1 V$ 。

(4)316L不锈钢在最佳保护电位下采用联合防护可以使焊缝三区的保护度均达到99.2%以上。

参考文献

- [1] 樊新民,任小敏. 316L 不锈钢表面耐高温氧化涂层的制备与性能[J]. 材料科学与工艺, 2014, 22(1): 105-109.
- [2] 车俊铁,张兵. 316J1L 不锈钢焊接接头海水点蚀研究[J]. 焊接, 2010(2): 51-53, 71.
- [3] 黄本生,卢东华,杨逸莎,等. Q345/316L 钢焊接接头的腐蚀性能[J]. 材料保护, 2014, 47(9): 22-25, 27.
- [4] 张林,吕文斌. 浅谈不锈钢的局部腐蚀行为及其阴极保护控制[J]. 钢结构, 2012(S1): 381-384.
- [5] Wu J, Xing S, Yun F. The influence of coating damage on the ICCP cathodic protection effect[C]. Proceedings of the 3rd International Conference on the Simulation of Electrochemical Processes, Electrocor 2009, June 24, 2009-June 26, 2009, Bologna, Italy, WITPress, 2009: 89-96.
- [6] 孙兆栋,杜敏,张静,等. 316L 不锈钢在海水中的阴极极化行为研究[J]. 材料科学与工艺, 2011(1): 36-40.
- [7] 李天. 外加电流阴极保护在工程上的应用实例[J]. 港口科技, 2007(8): 29-32.
- [8] 赵增元,吕伟艳,刘存,等. 阴极保护和有机涂层联合防腐在深海石油设施中的应用研究[J]. 全面腐蚀控制, 2012, 26(9): 20-22.
- [9] 姚新阳,赵宇航,姜胜利,等. 316L 不锈钢表面激光熔覆 Co 基合金层的耐冲刷腐蚀性能[J]. 材料保护, 2015, 48(6): 32-35, 38.
- [10] Fang X X, Zhou H Z, Xue Y J. Corrosion properties of stainless steel 316L/Ni-Cu-P coatings in warm acidic solution [J]. Transactions of Nonferrous

- Metals Society of China (English Edition), 2015, 25(8):2594-2600.
- [11] 方健君, 沈海鹰, 王秀娟, 等. 海洋环境下抗阴极剥离重防腐涂层的研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(10):1-4, 7.
- [12] 陈丽君. 滨海电厂凝汽器阴极保护系统的研究及应用[J]. 电站辅机, 2012, 33(3):23-26.
- [13] 刘锐, 戴维艾. 东营港码头工程钢管桩防腐措施及应用[J]. 中国港湾建设, 2008(3):21-23.
- [14] 栾桂涛, 唐聪. 牺牲阳极和包覆材料联合保护在友谊港的防腐应用[J]. 中国港湾建设, 2012(2):106-109.
- [15] 杨海, 陆卫中, 赵洪涛, 等. 氯化钠溶液浓度和阴极保护对环氧粉末涂层性能的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(7):1-5.
- [16] 李成杰, 杜敏. 深海钢铁材料的阴极保护技术研究及发展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(1):10-16.
- [17] Brioua S, Belmokre K, Debout V, et al. Corrosion behavior in artificial seawater of thermal-sprayed WC-CoCr coatings on mild steel by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(2):633-648.
- [18] Bulbul F, Altun H, Ezirmik V, et al. Investigation of structural, tribological and corrosion properties of electroless Ni-B coating deposited on 316L stainless steel[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2013, 227(6):629-639.
- [19] 李京, 陆卫中, 赵健, 等. 跨海大桥钢管桩复合涂层与牺牲阳极联合防护方法的研究应用[C]. 中国公路学会桥梁和结构工程分会 2005 年全国桥梁学术会议论文集. 宁波. 2005:1203-1216.
- [20] 吴继勋, 傅争光, 张普强, 等. 用交流阻抗技术确定船用钢的最佳阴极保护电位[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(2):160-164.
- [21] Mansfeld F, Kendig M. Proceedings of the 8th International Cryogenic Materials Conference ICMC[C], 1982, 38(9):478.

(上接第 29 页)

Structural 模块对结果进行对比分析。计算了在相同工况下, 导管架平台在 2 种固定方式下的变化情况。得出了在相同情况下, 对于导管架的安全评价分析中, 两端固定模式能较好地校核导管架的安全性。由于网格划分对计算机的要求较高, 只以 0.5 m 的大小对网格进行了划分, 后续工作可以对模型的不同部分进行细化, 并进行双向耦合分析, 从而更好地对导管架的安全性进行评价分析。

参考文献

- [1] 赵峰, 吴乘胜, 黄少锋, 等. 数值水池路线图[J]. 船舶力学, 2014(8):924-932.
- [2] 廉静静, 尹勇, 杨晓, 等. 基于粘性流船舶数值波浪水池造波和消波方法研究[J]. 船舶力学, 2013, 17(1/2):56-62.
- [3] 刘莎莎, 顾煜炯, 惠万馨, 等. 基于边界造波法的波浪数值模拟[J]. 可再生能源, 2013(2):100-103.
- [4] 管陈, 董国祥, 金允龙. 三维数值波浪水池造波技术研究[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2013, 36(2):11-15.
- [5] 代峰燕, 李冬冬, 胡勇, 等. 海洋立管涡激振动位移响应测试方法及试验研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2016, 24(3):32-36.
- [6] 杨全. 数值波浪模拟及其在海洋平台动态特性分析中的应用研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2013.