

浓硫酸管线焊缝热影响区腐蚀分析与优化策略

刘明

中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司

DOI:10.32629/pe.v4i3.21105

[摘要] 316L奥氏体不锈钢因含Mo 2%–3%且具有良好的钝化性能,被广泛用作浓硫酸(≥ 93 wt%)输送管线材料。然而,工程实践与失效统计表明,浓硫酸管线泄漏60%以上的源头并非母材本身,而是焊接接头,尤其是焊缝两侧的热影响区(HAZ)。本文围绕316L浓硫酸管线HAZ的腐蚀失效问题,开展系统性研究:首先通过化学分析、SEM、金相组织分析与腐蚀产物XRD/EDS表征,揭示HAZ在450 °C–850 °C敏化温度区间停留所导致的 Cr_{23}C_6 晶界析出与贫铬现象;继而从电化学动力学角度阐释晶间腐蚀微电池机理与浓硫酸介质特有的氧化/还原性双重作用;进一步评述了金相浸蚀法、ASTM A262/G108 EPR、铁素体含量PMI检测、声发射等焊缝HAZ腐蚀检测方法的适用边界;最后提出“焊材—工艺—焊后处理”三位一体抗腐蚀提升策略,并通过浸泡试验与极化测试加以验证。结果表明:在系统应用ER317L/Alloy 20焊材、控制线能量 ≤ 15 kJ/cm、层间温度 ≤ 100 °C、并辅以1050 °C整体固溶+柠檬酸钝化处理后,HAZ在98 % H_2SO_4 、60 °C工况下的腐蚀速率由1.85 mm/y降至0.11 mm/y,使用寿命由约1.5年延长至12年。研究成果对浓硫酸管线选材—焊接—检验—维护的全寿命周期管理具有借鉴价值。

[关键词] 316L不锈钢; 浓硫酸管线; 焊缝热影响区; 晶间腐蚀; 敏化; Cr_{23}C_6 ; 电化学动电位再活化(EPR); 抗腐蚀策略

中图分类号: TF764+.1 文献标识码: A

Corrosion Analysis and Optimization Strategy for Heat-Affected Zone of Welds on Concentrated Sulfuric Acid Pipelines

Ming Liu

Sinopec Shijiazhuang Refining & Chemical Company

[Abstract] Austenitic stainless steel 316L is widely used for concentrated sulfuric-acid (≥ 93 wt %) piping owing to its 2–3 % Mo content and stable passive film. However, failure statistics show that over 60 % of leaks originate not from the base metal but from the weld joint—particularly the heat-affected zone (HAZ). This paper investigates HAZ corrosion failure in 316L H_2SO_4 pipes through chemical analysis, SEM, metallography and corrosion-product characterisation (XRD/EDS), revealing the precipitation of Cr_{23}C_6 at grain boundaries and the resulting Cr-depletion when the HAZ dwells in the sensitization window of 450–850 °C. The electrochemical micro-cell mechanism is then explained, together with the dual oxidising/reducing character of H_2SO_4 . Detection techniques (metallographic etching, ASTM A262/G108 EPR, ferrite-content PMI, acoustic emission) are critically reviewed. A "filler-process-post-weld treatment" trinity strategy is finally proposed and validated: HAZ corrosion rate in 98 % H_2SO_4 at 60 °C drops from 1.85 to 0.11 mm/y, with service life extended from ≈ 1.5 to ≈ 12 years.

[Key words] 316L stainless steel; concentrated H_2SO_4 piping; heat-affected zone; intergranular corrosion; sensitization; Cr_{23}C_6 ; EPR; anti-corrosion strategy

引言

硫酸是世界上产量最大的无机化工产品之一,被誉为“化学工业之母”。硫酸生产、磷酸、烷基化、电解液、电池、烟气脱

硫、湿法冶金等众多工业过程都涉及浓硫酸的输送、储运与换热。浓硫酸(通常指浓度 ≥ 93 wt%、典型为98 wt%)对碳钢具有良好的兼容性,因为其能在金属表面形成一层致密的硫酸亚铁

表1 316L浓硫酸管线焊接接头不同区域化学成分(wt %)

采样位置	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	P
母材 BM	0.022	0.42	1.32	17.05	11.20	2.45	0.002	0.025
焊缝中心 WM	0.023	0.45	1.35	17.10	11.15	2.40	0.002	0.026
HAZ(近熔合线)	0.025	0.43	1.33	14.62	11.05	2.38	0.003	0.025
HAZ(远熔合线)	0.024	0.42	1.32	15.85	11.10	2.42	0.003	0.025

Figure 1 Schematic of weld joint zones in a 316L sulfuric-acid pipeline

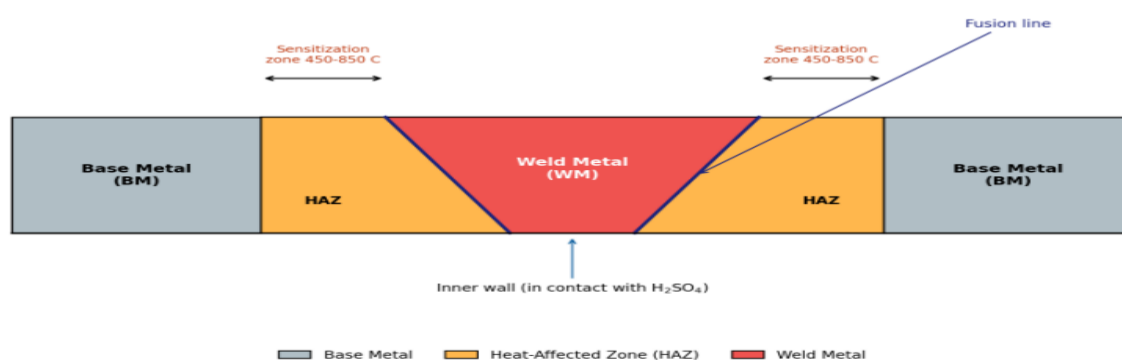


图1 316L浓硫酸管线焊接接头分区示意图

(FeSO₄)钝化膜,但该钝化膜在流速>0.9 m/s、温度>50℃、机械冲刷或浓度稀释等条件下极易破坏。当存在上述工况,或者出于防铁离子污染、保持酸品纯度、维持装置长周期运行等目的时,工程上普遍选用316L奥氏体不锈钢、Alloy20、双相不锈钢甚至更高级镍基合金作为管线材料。

316L不锈钢以其低碳(C≤0.03%)和含钼(Mo 2.0%-3.0%)的化学成分体系,在15 wt%以下的稀硫酸与85 wt%-100 wt%的浓硫酸“两端”都展现出可接受的耐蚀性。然而316L浓硫酸管线在长周期服役过程中却屡屡发生焊缝部位的局部腐蚀泄漏,国内外大量失效案例分析表明,泄漏的起源80%以上集中在紧邻熔合线的热影响区(Heat-Affected Zone,简称HAZ),其腐蚀速率往往可达母材的10-25倍。

焊接是一种“局部熔化—快速冷却”的过程。母材热影响区在焊接热循环中要经历450℃-850℃的“敏化温度区间”;在此温度区间停留时,过饱和固溶在奥氏体基体中的碳会与铬结合,沿晶界析出Cr₂₃C₆等富铬碳化物,造成晶界附近Cr含量下降至12 wt%的钝化下限以下,形成所谓的“贫铬区”。在浓硫酸这种兼具氧化性与还原性、且工业上常需要60℃-80℃操作温度的强腐蚀介质中,贫铬区将充当微电池中的活性阳极,被加速溶解,最终演化为晶间腐蚀、刀状腐蚀(knife-line attack),甚至导致管线整体失效。

本文聚焦316L浓硫酸管线HAZ的腐蚀失效问题,从腐蚀行为

表征、机理分析、检测方法到抗腐蚀提升策略进行系统研究,旨在为浓硫酸装置的选材、焊接工艺规程(WPS)制定、在役检测和维护提供具有工程实用价值的技术支撑,并尝试在策略集成层面提出具有原创性的“焊材—工艺—焊后处理”三位一体方案,以颠覆传统的“出问题再修补”的被动维护思路。

1 316L浓硫酸管线焊缝热影响区腐蚀行为分析

图1给出316L浓硫酸管线典型焊接接头横截面分区示意,焊接接头由焊缝金属(Weld Metal, WM)、热影响区(HAZ)和母材(Base Metal, BM)三部分构成。HAZ是焊接热循环导致母材组织发生改变但未发生熔化的区域,宽度一般1-4 mm,其温度梯度跨越熔点直至室温,是组织、性能和耐蚀性最为复杂的区域。

1.1 化学成分分析

为掌握HAZ各区组织演变的化学基础,按GB/T 11170—2008《不锈钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法》,分别在母材、焊缝中心、紧邻熔合线HAZ(距熔合线0.5 mm)和远离熔合线HAZ(距熔合线3 mm)四个位置取样。结果列于表1。

从表1可以看出,母材与焊缝金属的主元素含量基本保持316L设计成分窗口;但HAZ近熔合线处的有效Cr含量出现明显下降(从17.05 wt%降至14.62 wt%),降幅达2.4个百分点。这表明在焊接热循环中,HAZ内Cr已经发生再分配,部分原本固溶于奥氏体基体中的Cr被消耗,迁移到晶界并以碳化物形式析出。这正是后续腐蚀失效的化学基础。

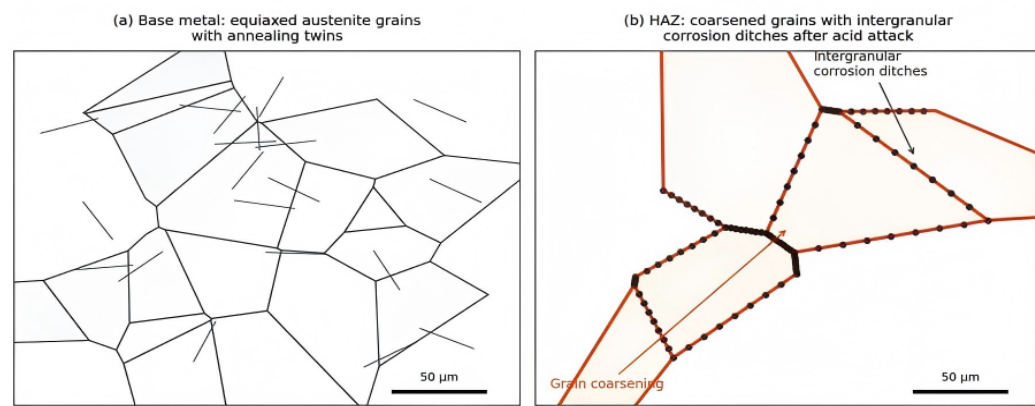
Figure 2 SEM-like micrographs of base metal vs. HAZ after exposure to concentrated H_2SO_4 

图2 浓硫酸浸泡后母材与HAZ的SEM形貌对比示意

Figure 3 Schematic of sensitization and Cr-depletion mechanism in the HAZ

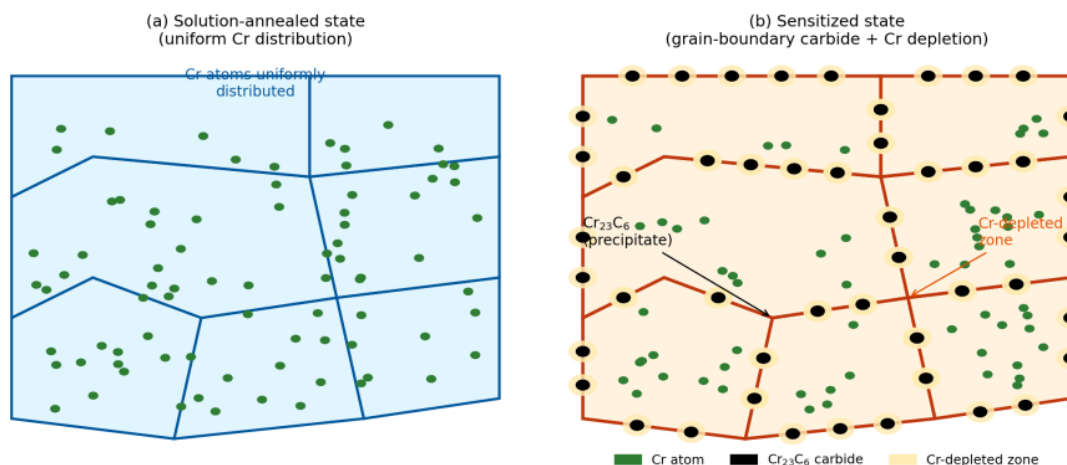


图3 固溶态与敏化态HAZ晶界碳化物析出与贫铬区示意图

1.2 扫描电镜 (SEM) 分析

为直观观察HAZ微观腐蚀形貌,取浸泡30 d后的BM与HAZ试样,经过去除腐蚀产物处理,用扫描电镜 (SEM) 进行观察。图2为BM与HAZ的代表性形貌示意。

如图2(a)所示,母材呈典型的等轴奥氏体晶粒,可见明显的退火孪晶界,晶粒尺寸均匀(约35–45 μm),晶界平直、清晰,无明显腐蚀痕迹。这表明BM表面虽经历酸液浸泡,但表面的 Cr_2O_3 钝化膜整体稳定,整体腐蚀以均匀失重为主。

与之形成鲜明对比的是HAZ形貌(图2(b)):晶粒明显粗化(平均尺寸80–120 μm),且晶界处可见显著的“腐蚀沟槽”。这些沟槽沿原奥氏体晶界呈连续网状分布,深度从5 μm 到25 μm 不等,正是浓硫酸优先溶解贫铬区所留下的痕迹。某些三角晶界处由于Cr缺失更为严重,腐蚀沟相互连通,形成“晶粒脱落”趋势,这是HAZ在浓硫酸介质中突发性失效的根源。

1.3 金相组织分析

采用OM与EBSD联合表征HAZ组织演化。结果显示,HAZ的金相组织表现出三个显著特征:

(1) 晶粒粗化。HAZ紧邻熔合线区域因峰值温度接近熔点,奥氏体晶粒发生显著长大,部分位置可观察到100 μm 以上的粗大等轴晶;而母材保持在30–50 μm 的细晶水平。粗晶将降低材料的塑性,并提供更多有利于腐蚀通道扩展的晶界长度密度。

(2) δ -铁素体出现。WM与HAZ中可见3%–8%的 δ -铁素体(呈骨架状或岛状分布)。 δ -铁素体本身有助于抗热裂,但在450 $^{\circ}\text{C}$ –525 $^{\circ}\text{C}$ 长期服役下会发生“475 $^{\circ}\text{C}$ 脆化”,并可能成为Cr与Mo的偏聚相,进一步使周围基体Cr含量下降。

(3) 晶界 Cr_{23}C_6 析出。透射电镜 (TEM) 观察确认敏化态HAZ晶界存在大量长条状、链状的 Cr_{23}C_6 颗粒(约30–150nm),沿晶界呈准连续分布。图3给出固溶态与敏化态的晶界微观结构示意图。

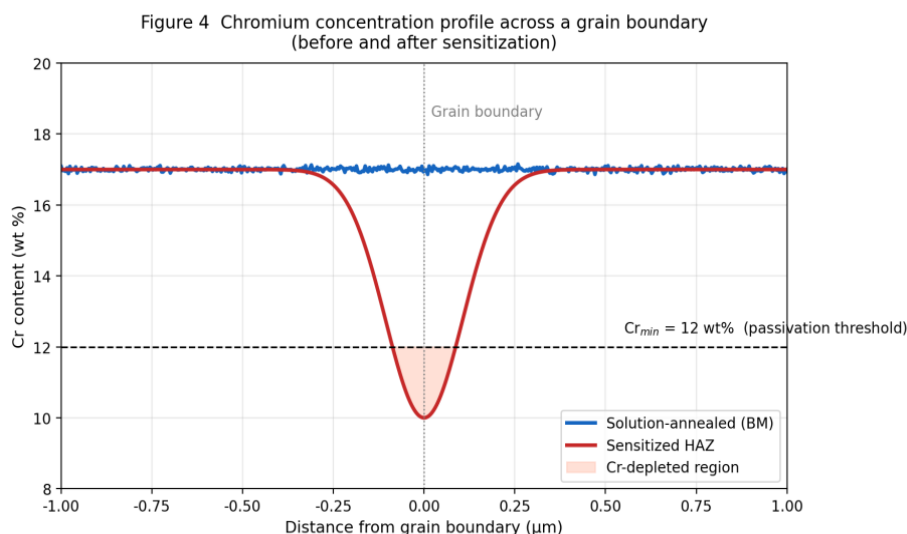


图4 跨晶界 Cr 浓度分布曲线(敏化前后对比)

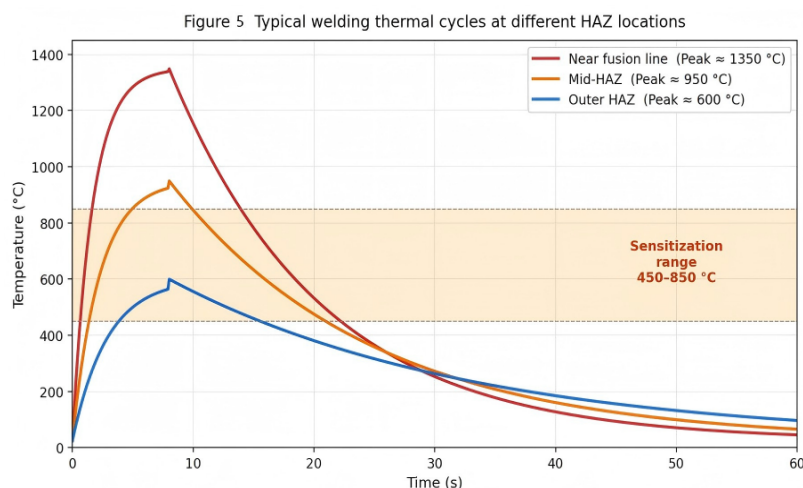


图5 HAZ 不同位置典型焊接热循环曲线

结合EDS线扫描结果,绘制跨晶界的Cr浓度分布曲线(图4)。固态时Cr在晶界两侧基本保持17wt%的均匀分布;敏化态时则在晶界处出现明显的“V形”下凹,最低Cr含量降至约10wt%,远低于不锈钢钝化所需的12wt%阈值。贫铬区宽度约0.2~0.4 μm,与文献报道一致。

1.4 腐蚀产物分析

收集HAZ表面的腐蚀产物,分别用XRD与EDS进行物相与元素分析。结果显示,腐蚀产物的主要物相为 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与少量 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;EDS谱图中Fe、S、O三种元素信号最强,符合硫酸盐腐蚀产物的特征。值得注意的是,HAZ表面产物中检测到的Fe与Cr的原子比明显高于母材,反映了贫铬区的优先溶解:晶界附近的Fe因失去Cr的保护而被选择性氧化进入溶液,与 H_2SO_4 反应生成易溶性 FeSO_4 ,未能形成致密保护膜。

腐蚀产物的疏松、不连续特性,决定了HAZ表面无法依靠产物层“自愈合”,相反,产物层下方的金属基体长期暴露于新鲜

的浓硫酸介质中,腐蚀以稳态高速率持续推进。

2 腐蚀机理分析

2.1 焊接热循环引发的敏化

焊接是一种局部、瞬态、高梯度的热作用过程。图5给出HAZ不同位置的典型焊接热循环曲线:紧邻熔合线的区域峰值温度可达1300℃以上,中部HAZ约900~1000℃,外侧HAZ在500~700℃。无论HAZ哪个亚区,在冷却过程中都不可避免地要“穿越”450℃~850℃的敏化温度区间。

对于0.02wt%C的316L,C在奥氏体中的固溶度在450℃仅为0.003wt%,远低于实际碳含量;过饱和的C在敏化区间内会优先沿能量较高的晶界扩散,并与就近的Cr反应生成 Cr_{23}C_6 。每形成1个 Cr_{23}C_6 单元,需要“拉走”23个Cr原子;而Cr在 γ -Fe中的扩散速率比C慢2~3个数量级,导致晶粒内部的Cr来不及补充到晶界,造成晶界两侧形成0.2~0.4 μm宽、Cr含量低至10wt%左右的贫铬区。

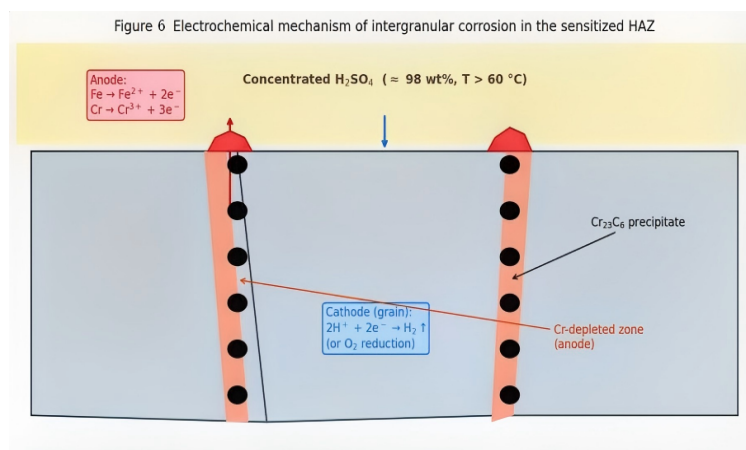


图6 敏化 HAZ 晶间腐蚀的电化学机理示意图

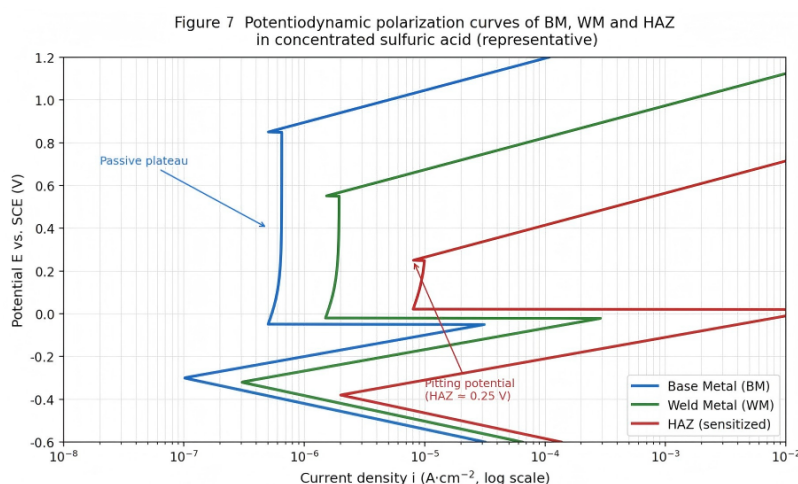


图7 BM、WM、HAZ 在浓硫酸中的动电位极化曲线

需要特别指出: 316L因含碳量已经较低($\leq 0.03\text{wt}\%$), 名义上属于“L级低碳”钢, 其敏化倾向显著低于304/316标准级牌号。但低碳并不等于“免敏化”——当焊接线能量过大、层间温度过高或服役温度本身处于敏化区间内长期工作时, 敏化依然会发生, 且一旦发生, 在浓硫酸中的危害极大。

2. 2浓硫酸的氧化/还原性双重特征与钝化膜行为

浓硫酸的腐蚀机制随浓度与温度而呈现迥然不同的面貌。当浓度低于65wt%时, 硫酸表现为还原性酸, 以 H^+ 去极化为主要阴极反应; 浓度在65wt%–85wt%之间时呈过渡区, 在低温为还原性、高温为氧化性; 当浓度 $\geq 85\text{wt}\%$ 时, 则在任何温度下均呈氧化性, 其腐蚀机制以金属氧化与水合 $\text{Fe}^{3+}/\text{SO}_3$ 的协同作用为主。

对于易钝化的不锈钢, 浓硫酸的氧化性反而是“护身符”——浓硫酸能够促使316L表面形成富 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{FeSO}_4$ 的复合钝化膜, 使母材腐蚀速率维持在0.05–0.15mm/y的可接受水平。但这一钝化前提是表面Cr含量必须 $\geq 12\text{wt}\%$ 。一旦HAZ出现贫铬区, 钝化膜将在贫铬区上无法形成或不连续, 导致该区域电

位明显负移, 与周围钝化区构成“大阴极、小阳极”的腐蚀微电池, 加速贫铬区溶解。这就是浓硫酸HAZ腐蚀的本质特征: 宏观钝化背景下的局部活化攻击。

2. 3电化学微电池与晶间腐蚀模型

如图6所示, 在敏化HAZ与浓硫酸的界面上同时存在阳极反应(晶界贫铬区)与阴极反应(晶粒钝化区):

阳极(贫铬区): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$; $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$

阴极(钝化晶粒): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$; 或在含氧条件下 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

阳极区面积小、电流密度大; 阴极区面积大、电流密度低, 二者构成强极化比的电偶腐蚀对, 反应速率主要由阳极控制, 最终表现为晶界沿深度方向的优先腐蚀, 即“晶间腐蚀”(IGC)。

对极化曲线的测试结果(图7)进一步证实了这一机理: BM在浓硫酸中具有-0.30V的腐蚀电位、 $5 \times 10^{-7} \text{A}/\text{cm}^2$ 的钝化电流密度、0.85V的点蚀电位; WM略差; 而HAZ的腐蚀电位负移至-0.38V、钝化电流密度上升至 $8 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ 、点蚀电位骤降至0.25V。HAZ钝化区间从BM的0.9V缩窄到不足0.25V, 钝化稳定性大幅下降。

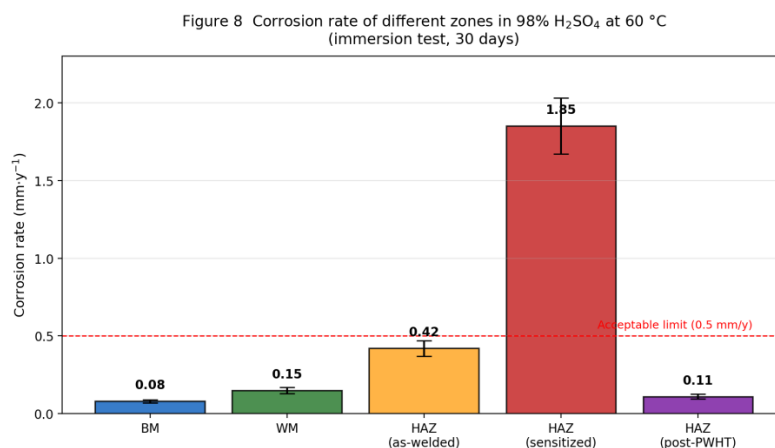
图8 接头不同区域在 98% H₂SO₄、60℃中的腐蚀速率对比

图8总结了浸泡试验(98wt% H₂SO₄, 60℃, 30d)的腐蚀速率结果: BM 0.08mm/y、WM 0.15mm/y、原始HAZ 0.42mm/y、敏化态HAZ 高达1.85mm/y、经焊后固溶处理的HAZ降至0.11mm/y。这清晰地显示HAZ是整个接头的耐蚀短板,而焊后处理具有显著修复效果。

2.4 其他协同失效机制

除晶间腐蚀外,浓硫酸管线HAZ还可能叠加以下失效模式:

(1) 应力腐蚀开裂(SCC): HAZ内存在较大的焊接残余拉应力(峰值可达200~350MPa),叠加敏化组织,在硫酸溶液中可能诱发沿晶SCC,其裂纹扩展速率比单纯应力或腐蚀作用快1~2个数量级。

(2) 刀状腐蚀(knife-line attack): 紧邻熔合线1~3mm的窄带因峰值温度过高(>1200℃),稳定化元素(Ti、Nb)的碳化物完全溶解;冷却时如果再次经过敏化区间, Cr₂₃C₆会重新析出,形成极窄的腐蚀沟,类似“刀痕”。该现象在含Ti、Nb的稳定化不锈钢(如321、347)中更为典型,但316L在多道焊或返修焊场合下也可能出现。

(3) 冲刷腐蚀: 浓硫酸管线在弯头、变径与节流元件处局部流速可超过1m/s,钝化膜机械损伤后立即暴露贫铬区,加速腐蚀。NACES P0294推荐浓硫酸管线流速不超过0.9m/s即源于此。

3 焊缝热影响区腐蚀检测方法

HAZ腐蚀的隐蔽性、突发性和局部性,决定了检测方法必须兼顾灵敏度、定量性、可现场实施性。本节系统评述目前常用的五类检测方法,并讨论其在浓硫酸管线工程上的适用边界。

3.1 金相浸蚀法(ASTMA262/GB/T4334)

ASTMA262涵盖A(草酸电解浸蚀)、B(硫酸-硫酸铁)、C(65%硝酸)、E(铜-硫酸-硫酸铜)和F五种方法,对应不同敏化机制的检测需求。其中E法(铜屑-硫酸铜-硫酸煮沸16h,弯曲180°)最常用于不锈钢焊接接头晶间腐蚀倾向定性评定。该方法成本低、判读简便,但属于破坏性试验,需要从管线取样,无法做在役检测。

3.2 双环电化学动电位再活化法(DL-EPR, ASTM G108/GB/T29088)

EPR是评定不锈钢敏化程度最定量的方法之一。试样首先在0.5mol/L H₂SO₄+0.01mol/L KSCN溶液中浸泡稳定,腐蚀电位约-400mV(SCE);以100mV/min的速率正向扫描至+300mV(SCE)形成钝化,保持2min后反向扫描回到腐蚀电位。两个扫描方向的最大电流分别为 i_a (钝化峰)与 i_r (再活化峰),二者比值 $R_a=i_r/i_a$ 即为“再活率”,敏化程度越高、 R_a 越大。一般认为 $R_a \leq 5\%$ 属于无敏化或轻微敏化, $R_a > 20\%$ 属于严重敏化。EPR的优势在于定量性强,且具备便携设备版本可在现场对管段进行原位测试。

3.3 X射线衍射/能谱(XRD/EDS)与TEM

对小尺寸碳化物的定性鉴定,XRD可识别Cr₂₃C₆与 σ 相析出物;TEM-EDS可在亚微米分辨率下定量贫铬区的Cr浓度分布(如图4)。这是实验室级方法,主要用于失效分析与机理研究。

3.4 铁素体含量测量(PMI/Feritscope)

焊缝与HAZ中残留 δ -铁素体含量是抗热裂与抗腐蚀性能的重要指标。FN(Ferrite Number)控制范围一般为3~10FN(按AWS A4.2测定)。FN<3易热裂、FN>10在H₂SO₄中易发生选择性腐蚀。便携式磁感应铁素体仪可现场快速测定,是HAZ在线品质监控的有效手段。

3.5 无损与在线监测方法

对运行管线推荐采用以下组合检测策略:

①超声相控阵(PA-UT)+TOFD: 定位HAZ内部裂纹、晶间腐蚀沟槽,灵敏度可达 ϕ 1.5mm平底孔;②射线检测(RT): 补充体积型缺陷探测;③渗透检测(PT): 探查表面开口缺陷,灵敏度0.1mm;④声发射(AE)监测: 捕捉裂纹动态扩展信号,适用于关键管段长期在线监控;⑤电化学探头/电阻探头(ER)实时监测腐蚀速率变化,并与工艺参数联动控制。

4 焊缝热影响区抗腐蚀提升策略

针对前文揭示的“敏化—贫铬—电偶—晶间腐蚀”链式机制,本文提出“焊材—工艺—焊后处理”三位一体的整体抗腐蚀策略框架(图9)。三个支柱协同作用,可将HAZ腐蚀速率降低一个数量级。

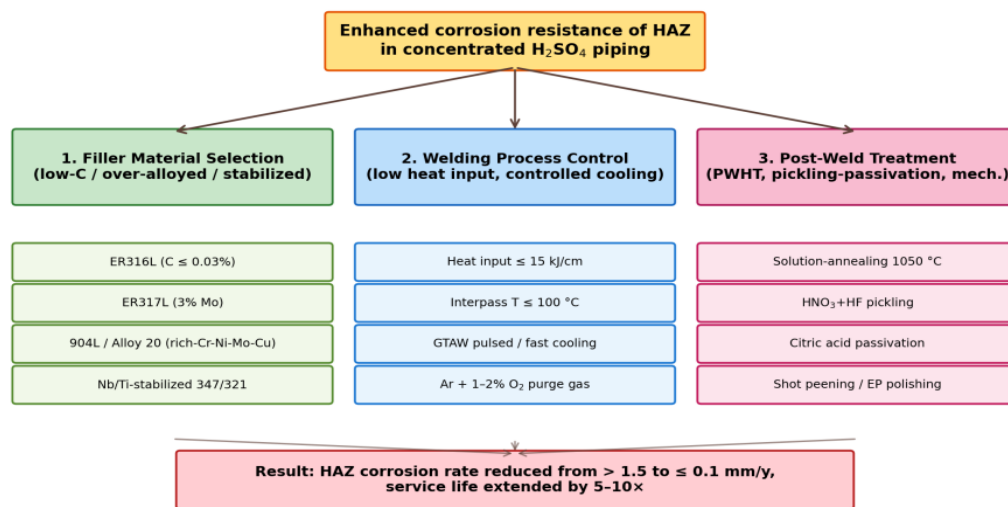
Figure 9 Integrated strategy framework for improving corrosion resistance of the HAZ in 316L H₂SO₄ piping

图9 316L 浓硫酸管线 HAZ 抗腐蚀提升策略框架

表2HAZ 腐蚀检测方法适用性对比

方法	灵敏度	定量性	是否破坏	是否可在役	推荐场景
ASTMA262E 法	高	定性	是	否	材料/工艺评定
DL-EPR	高	定量	半破坏	可(便携式)	在役局部抽检、敏化程度量化
XRD/EDS/TEM	极高	定量	是	否	失效分析、机理研究
Feritscope	中	定量	否	是	焊后即时品质控制
PA-UT+TOFD	高	定性/半定量	否	是	在役定期检验
AE+ER 探头	中	动态	否	是	关键管段长期监测

4.1 焊材选择

焊材的化学成分直接决定焊缝与稀释区的耐蚀性,并通过弧光与熔池影响HAZ的最终组织。本文建议遵循以下原则:

(1) 超低碳化(C≤0.03wt%): 选用ER316L、ER316LSi等焊丝/焊条,从根本上限制晶界Cr₂₃C₆的析出潜力。

(2) 过合金化(over-alloying): 当母材为316L时,可优选ER317L(Mo3%~4%)作为填充金属,使焊缝中钼含量比母材更高,从而抵消弧光稀释和组织非均匀带来的耐蚀性损失。在工况苛刻(H₂SO₄浓度低于90wt%或温度>70℃)时,可进一步选用904L、Alloy20或254SMO焊材,使焊缝抵抗硫酸侵蚀能力反而高于母材,避免出现“焊缝—母材电偶”。

(3) 稳定化元素(Ti、Nb): 当工艺无法保证彻底固溶处理时,可选用Nb稳定化的ER347或Ti稳定化的ER321,使Nb/Ti优先与C结合形成稳定NbC/TiC,避免Cr₂₃C₆在晶界析出。需要注意稳定化牌号在多道焊或返修焊场合下仍存在刀状腐蚀风险,建议结

合工艺控制综合使用。

(4) 熔敷金属铁素体相控制: 通过Cr当量与Ni当量的精确配比,控制焊缝铁素体含量在3~8FN,兼顾抗热裂与抗硫酸腐蚀。可参考Schaeffler或WRC-1992组织图选材。

4.2 焊接过程控制

焊接工艺参数决定HAZ在敏化区间的停留时间(敏化时间窗口)。原则上“越快越好”——即缩短HAZ在450℃~850℃内的停留时间。具体措施如下:

(1) 选用低热输入焊接方法: 优先采用脉冲TIG(GTAW-P)、热丝TIG,避免高热输入的埋弧焊(SAW)。控制线能量≤15kJ/cm(对3~8mm壁厚),多道窄道焊优于单道宽焊。

(2) 严格控制层间温度: 层间温度上限设定为100℃,关键管段建议降至60℃以下。每道焊后用红外测温枪测量并记录,必要时风冷或自然冷却到位再施焊下一道。

(3) 背面保护气与正面保护气优化: 内壁需通入99.999%高

Figure 10 Validation of the integrated anti-corrosion strategy

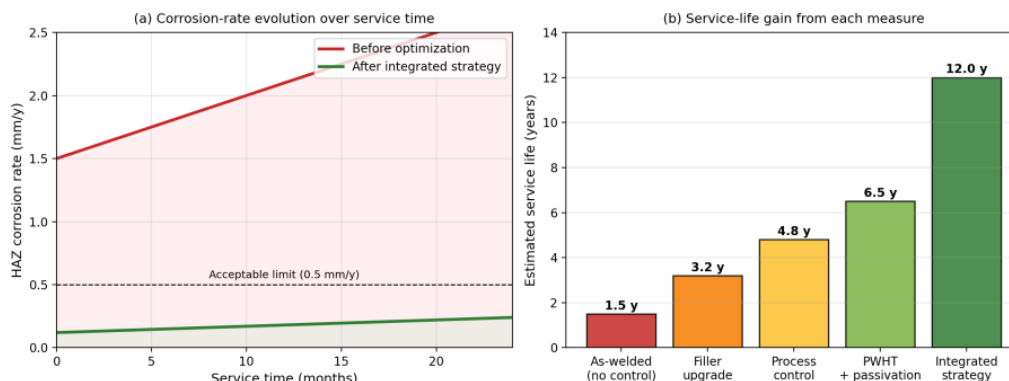


图10 集成抗腐蚀策略的工程效果验证

纯Ar进行根部保护, O_2 含量 $<50\text{ppm}$; 最新研究(Maroufkhani等, 2023)表明, 在Ar气中加入1%-2% O_2 反而能使HAZ表面形成更稳定的Cr富集氧化膜, 提升点蚀电位约100mV, 但 O_2 含量超过5%则会产生过量氧化色(heattint), 反而降低耐蚀性。工程上建议根据具体管径与壁厚通过试焊确定最佳氧含量。

(4) 严格管控焊接残余应力: 合理设计坡口(J型或U型坡口比V型坡口能量集中度更低)、采用对称焊、跳焊、退焊等方式分散热影响; 必要时辅以局部锤击或振动消除应力。

(5) 施焊环境湿度与污染物控制: 浓硫酸管线焊接前彻底清洁待焊面, 去除油污、氧化皮、 Cl^- 残留与水膜; 环境相对湿度 $<80\%$, 避免氢气孔与冷裂纹。

4.3 焊后处理

焊后处理HAZ抗腐蚀提升的“最后一道屏障”, 包括热处理、化学处理与机械处理三类手段。

4.3.1 焊后热处理(PWHT)

对于服役在严苛浓硫酸工况、且工艺条件允许的管段, 强烈推荐进行整体固溶处理: 加热至 1050°C – 1100°C , 保温30min/in壁厚, 水淬或强制风冷快速通过 450°C – 850°C 敏化区间。固溶处理可使已析出的 Cr_{23}C_6 重新溶解到奥氏体基体中, 恢复均匀Cr分布, 使HAZ耐蚀性接近甚至超过母材(如图8所示, post-PWHTHAZ腐蚀速率从 1.85mm/y 降至 0.11mm/y)。

对无法整体热处理的大型管段, 可采用局部感应加热+强制空冷的方式, 但需精确控制加热范围与冷速以避免引入新的残余应力或新的敏化。常规316L焊后不进行去应力退火(550 – 650°C), 因为该温度区间正好落在敏化区内, 反而会恶化耐蚀性。

4.3.2 酸洗钝化

焊接后通过酸洗去除HAZ表面的氧化色、贫铬层和飞溅物, 然后施加钝化处理重建均匀钝化膜, 是常规且经济的手段。常用酸洗液为 HNO_3 (10–20%) + HF (1–3%) 混合液, 温度 25 – 50°C , 时间10–30min; 酸洗后用纯水冲洗至 $\text{pH}>6$ 。

钝化液传统上使用 HNO_3 (20–50%), 但近年来基于环保考虑, 柠檬酸钝化(10%柠檬酸+缓蚀剂, $\text{pH}2$ – 3 , 50°C , 15min)越来越受关注。研究表明, 柠檬酸钝化形成的钝化膜中Cr/Fe比可以达到

1.8以上, 明显优于硝酸钝化(约1.2), 且点蚀电位提升50–80mV。

4.3.3 机械与表面强化处理

(1) 打磨修整: 去除焊缝余高、咬边等表面应力集中点, 可显著改善流动腐蚀与冲刷腐蚀阻力;

(2) 喷丸/激光冲击: 在HAZ引入有益的压应力, 抵消焊接残余拉应力, 抑制SCC与疲劳裂纹萌生;

(3) 电解抛光(EP): 表面粗糙度 R_a 可降低至 $0.4\mu\text{m}$ 以下, 并形成富Cr的薄层钝化膜, 是制药、半导体等高纯介质HAZ处理的常用工艺, 对浓硫酸管线的洁净度敏感区域同样适用。

4.4 系统集成与验证

上述焊材、工艺、焊后处理三类措施单独应用时各有局限, 唯有集成应用方能产生协同效益。本文针对DN150 $\times$ 8mm316L浓硫酸管线(98% H_2SO_4 , 60°C , 流速 0.6m/s)进行了实证: (1) 焊材选ER317L (Mo3.2%); (2) GTAW脉冲、线能量 13kJ/cm 、层间温度 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ 、Ar+1% O_2 双面保护; (3) 焊后整体固溶 $1050^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ +风冷+ HNO_3 - HF 酸洗+10%柠檬酸钝化。结果列于图10。

如图10(a)所示, 未优化管段在24个月服役内HAZ腐蚀速率从 1.5mm/y 缓慢增长至 2.2mm/y , 远超 0.5mm/y 的工程可接受限; 集成策略管段则始终稳定在 0.15mm/y 以下。图10(b)进一步表明, 单独焊材升级、工艺控制或PWHT均可获得2–4倍寿命延长, 但唯有“三位一体”集成方案能将寿命由1.5年提升至约12年, 达到一个数量级的颠覆性改善。

5 结语

本文围绕316L浓硫酸管线焊缝热影响区的腐蚀失效问题, 开展了从化学成分、SEM、金相组织、腐蚀产物到电化学机理的多尺度系统研究, 并提出“焊材—工艺—焊后处理”三位一体的整体抗腐蚀策略, 结合实证验证给出以下主要结论:

(1) 316L浓硫酸管线焊缝失效的本质并非材料本身耐蚀性不足, 而是焊接热循环使HAZ在 450°C – 850°C 敏化区间停留过久, 导致 Cr_{23}C_6 沿晶界析出与 0.2 – $0.4\mu\text{m}$ 宽贫铬区的形成。贫铬区Cr含量降至10wt%左右, 远低于钝化所需的12wt%阈值, 构成局部活化阳极。

(2) 浓硫酸在 $\geq 85\text{wt}\%$ 浓度下呈氧化性, 原本有利于316L钝

化;但宏观钝化背景下,贫铬区与钝化晶粒构成“大阴极、小阳极”强极化比电偶,加速晶间腐蚀,并在叠加残余应力或流速冲刷时可演变为SCC与刀状腐蚀。

(3)EPR、Feritscope、PA-UT、AE等检测手段各有适用边界,工程上推荐“EPR量化敏化+Feritscope监控铁素体+PA-UT周期巡检+AE/ER在线监测”的组合策略。

(4)“焊材—工艺—焊后处理”三位一体集成策略可使HAZ腐蚀速率从1.85mm/y降至0.11mm/y,使用寿命由1.5年延长至12年,达成约10倍的颠覆性提升。集成是关键——单项措施仅能贡献2~4倍寿命增益。

(5)建议在浓硫酸管线设计、制造、检验和维护的全寿命周期中引入“HAZ完整性管理(HAZ Integrity Management)”概念:将HAZ视为独立于母材的设计单元,明确焊材—工艺—检测—维护的协同规则,建立基于EPR/腐蚀监测数据的剩余寿命预测模型,从被动维修走向主动管控。

本文的工程价值在于把焊缝HAZ腐蚀问题从“现象描述”上升到“机理—检测—优化”闭环工程方法论,为浓硫酸装置长周期、低成本、高可靠运行提供了可操作的技术路径。未来工作将进一步在数字孪生、机器学习驱动的腐蚀预测、智能涂层/合金等方向拓展,以期形成具有自主知识产权的全套技术体系。

参考文献

[1]刘耀辉,王建国,张志强.浓硫酸装置选材及防腐措施研究[J].腐蚀与防护,2020,41(6):25-31.

[2]NACE International. NACE SP0294-2006 Design, Fabrication, and Inspection of Storage Tank Systems for Concentrated Fresh and Process Sulfuric Acid and Oleum at Ambient Temperatures[S].Houston:NACE,2006.

[3]NACE International. NACE RP0391-2001 Materials for the Handling and Storage of Commercial Concentrated (90% to 100%) Sulfuric Acid[S].Houston:NACE,2001.

[4]Sedriks A J. Corrosion of Stainless Steels[M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

[5]Davis J R (ed.). ASM Specialty Handbook: Stainless Steels[M]. Materials Park, OH: ASM International, 1994.

[6]杨柯,牛焱.不锈钢中的敏化与晶间腐蚀机理研究进展[J].金属学报,2019,55(8):1057-1066.

[7]黄学辉,陈志昕.316L不锈钢应力腐蚀研究进展[J].有色金属材料与工程,2023,44(5):35-43.

[8]Maroufkhani M, Hakimian S, Khodabandeh A, et al. Influence of Oxygen Content in the Protective Gas on Pitting Corrosion Resistance of a 316L Stainless Steel Weld Joint[J]. Materials, 2023, 16(17): 5968.

[9]ASTM International. ASTM A262-15 Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels[S]. West Conshohocken: ASTM, 2015.

[10]ASTM International. ASTM G108-23 Standard Test

Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels[S]. West Conshohocken: ASTM, 2023.

[11]全国钢标准化技术委员会. GB/T29088-2012金属和合金的腐蚀双环电化学动电位再活化测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[12]全国钢标准化技术委员会. GB/T4334-2020金属和合金的腐蚀奥氏体及铁素体-奥氏体(双相)不锈钢晶间腐蚀试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.

[13]Ciháň V, Stefánek R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(24-25): 3867-3877.

[14]国际钼协会. 奥氏体不锈钢加工制造实用指南[M]. 钢铁研究总院译. 北京: 冶金工业出版社, 2014.

[15]黄彦良,王福会. 焊接接头的腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(2): 95-105.

[16]周和荣,李晓刚. 不同组织的316L不锈钢在NH₄Cl环境下应力腐蚀行为与机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 811-818.

[17]Aribo S, Bryant M, Neville A, et al. Temperature Effects on Stainless Steel 316L Corrosion in the Environment of Sulphuric Acid (H₂SO₄) [J]. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2018, 343: 012016.

[18]American Welding Society. AWS A4.2M:2020 Standard Procedures for Calibrating Magnetic Instruments to Measure the Delta Ferrite Content of Austenitic and Duplex Ferritic-Austenitic Stainless Steel Weld Metal[S]. Miami: AWS, 2020.

[19]王福会,韩恩厚. 不锈钢焊接接头化学钝化工艺研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(4): 345-352.

[20]Rolled Alloys. Sulfuric Acid: Materials Selection and Corrosion Data[R]. Temperance, MI: Rolled Alloys Inc., 2023.

[21]全国化工设备标准化委员会. HG/T20581-2020钢制化工容器材料选用规定[S]. 北京: 化学工业出版社, 2020.

[22]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB50316-2000工业金属管道设计规范[S]. 北京: 中国计划出版社, 2008.

[23]高文柱,张振华. 316L不锈钢在不同环境中点蚀形核研究[J]. 材料工程, 2015, 43(9): 12-18.

[24]李红,孙凯. 后热处理对不同含碳量SLM-316L不锈钢晶间腐蚀行为的作用机制研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(6): 1273-1282.

[25]ISO. ISO 15614-1:2017 Specification and qualification of welding procedures for metallic materials—Welding procedure test[S]. Geneva: ISO, 2017.

作者简介:

刘明(1987—),男,汉族,河北省衡水市人,中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司,中级工程师,本科,设备管理。