

# 脱硫搅拌器叶片焊接试件耐腐蚀性能试验与研究

王环丽<sup>1</sup>, 杨庆旭<sup>2</sup>, 曾勇<sup>2</sup>

(1. 国华徐州发电有限公司, 江苏 徐州 221166; 2. 江苏方天电力技术有限公司, 江苏 南京 211102)

**摘要:**采用电化学腐蚀试验与浸泡腐蚀试验的方法,对超超临界机组脱硫搅拌器叶片焊接修复模拟试件母材和焊缝的耐腐蚀性能进行对比试验研究。结果表明,在试验介质条件下母材和焊缝均具有极强的耐腐蚀性,其不同条件下耐腐蚀性能差别不大,焊缝耐蚀性能可以满足现场使用要求。

**关键词:**脱硫搅拌器叶片;焊接修复;模拟试件;耐腐蚀性

**中图分类号:**TG174.3+6

**文献标志码:**B

**文章编号:**1009-0665(2016)04-0090-05

目前,超超临界机组脱硫脱硝技术以锅炉尾部加装脱硫脱硝装置并利用碱性溶液为吸收剂对锅炉烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  进行吸收的湿法为主<sup>[1,2]</sup>,脱硫吸收塔是湿法脱硫装置的核心设备,脱硫吸收塔搅拌器是脱硫吸收塔的关键设备之一,多采用国外进口设备,一旦搅拌器设备磨损破坏,备品备件进货及更换周期长,进口单价高等因素制约着脱硫装置的可靠运行。为研究一种相对更经济、快速、有效的技术措施修复脱硫用搅拌器的磨损腐蚀部件以替代原有的更换备品备件措施,针对叶轮模拟试件焊缝与母材的耐腐蚀性进行了对比试验研究,为焊缝替代母材的可行性提供依据。

## 1 试验方法

脱硫搅拌器叶片选用的材料为欧洲标准 EN10213《用于压力设备的钢铁铸件》中牌号为 1.4517 的超低碳超级双相不锈钢,因其材料为铸造用钢,无法取得叶片用材料的试件,采用化学成分和耐腐蚀性能类似的 25Cr-7Ni-3.7Mo-0.27N 型超级双相不锈钢 2507 替代焊接模拟试件,2 者的化学成分和性能对比如表 1 和表 2 所示( $PRE$ ,点腐蚀抗力当量,表 2 所列为最大值)。采用  $\delta=15\text{ mm}$  的 2507 板材开 V 型坡口,选用 Er2594 焊材,直流反接,焊接电流为 90~120 A,焊接模拟试件。

表 1 2 种材料的化学成分对比

材料	Ni	Cr	C	Mn	Si
1.4517	5.0~7.0	24.5~26.5	≤0.030	≤1.50	≤1.00
2507	6.0~8.0	24.0~26.0	≤0.030	≤1.00	≤0.8
材料	Cu	Mo	N	P	S
1.4517	2.75~3.50	2.5~3.5	0.12~0.22	≤0.035	≤0.025
2507	≤0.50	3.0~5.0	0.24~0.32	≤0.035	≤0.020

试验按照 ASTM G3-89 标准与 ASTM G31-04 标准,分别采用电化学腐蚀试验与浸泡腐蚀试验对焊缝

表 2 2 种材料的常温性能对比

产品	$R_{p02}/$ ( $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ )	$R_m/$ ( $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ )	A5/%	PRE
1.4517	480	650~850	22	41.57
2507	550	800~1000	25	47.60

与母材的耐腐蚀性能进行测试。

试验条件的选择<sup>[3]</sup>参照搅拌器叶片服役的工作环境,以  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ (F<sup>-</sup>) 的腐蚀为主要腐蚀介质,吸收塔浆液 pH 值为 4~6.5,其中  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  溶于水主要形成  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子形成腐蚀, F<sup>-</sup> 和  $\text{Cl}^-$  均为卤素离子,其腐蚀作用类似,因此在试验时对其进行归一化处理,采用  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  溶液模拟现场腐蚀环境。

电化学测试利用 Parstat 2273 型电化学工作站完成,试样尺寸为  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ,试验中以制备好的试样为工作电极、饱和氯化钾/甘汞电极为参比电极、铂电极为辅助电极的标准三电极系统如图 1 所示。以  $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ,  $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 10\text{ (wt)\% NaCl}$  2 种溶液为电解质溶液。制备电化学腐蚀试样时,用铜导线与基体连接,留出  $1\text{ cm}^2$  的腐蚀电极表面,其他非测试面与导线裸露部分用环氧树脂密封。为了具有对比性与可重复性,试验前所有试样表面都按照 ASTM G1-03 标准经过不同目数砂纸打磨并抛光,使其平均表面粗糙度为  $0.02\text{ }\mu\text{m}$ ,然后在丙酮中超声清洗,放入烘箱烘干并干燥保存。

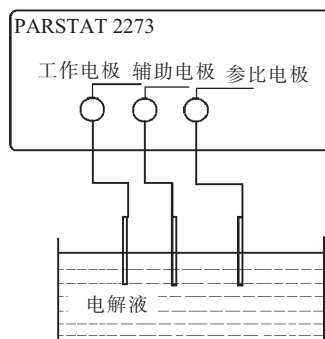


图 1 三电极测试体系示意图

采用扫描极化测试和电化学阻抗频谱测试进行电化学检测。腐蚀试验前将试样放入电解质溶液中浸泡 100 min, 以获得稳定的开路电位, 并在此稳定开路电位下进行电化学测试, 扫描极化测试的扫描速率为 1 mV/s, 电化学阻抗频谱测试的扫描频率为 100 kHz~10 MHz, 外加激励信号电压幅度为 10 mV。

浸泡腐蚀测试以 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+3.5 (wt)% NaCl, 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10 (wt)% NaCl 4 种溶液为电解质溶液。试验温度为室温条件, 腐蚀溶液全浸试样后, 腐蚀溶液的量按每 1 cm<sup>2</sup> 涂层的面积计算不低于 20 mL。实验烧杯用保鲜膜密封, 以防止溶液蒸发导致溶液浓度变化过快。试验时, 定期将试样从烧杯取出, 用不高于 40 °C 的清洁蒸馏水轻轻清洗以除去试样表面残留的腐蚀溶液, 放置于 70 °C 的烘箱中烘 2 h, 用精度为 0.1 mg 的电子天平进行称重, 计算重量变化, 并记录试样表面形貌变化。

## 2 试验结果

### 2.1 电化学腐蚀试验结果

焊缝与母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学阻抗谱曲线如图 2 所示。

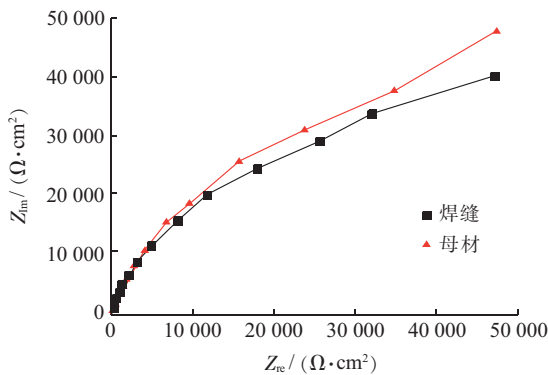


图 2 焊缝与母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学阻抗谱曲线图

从图 2 中可以看出, 焊缝与母材的阻抗谱均呈现为半圆形的容抗弧, 但是容抗弧的半径存在着差别, 母材的容抗弧半径大于焊缝。这表明焊缝与母材的电化学腐蚀机理相似, 但是它们的腐蚀速率不同。研究表明, 容抗弧的半径与电荷转移电阻(即耐腐蚀性)有关, 容抗弧的半径越大, 就意味着腐蚀速率越低<sup>[4]</sup>。因此母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率要低于焊缝。

2 种材料的电化学阻抗谱通过 ZSimpWin 软件拟合计算用 R(Q(R(QR))) 型等效电路图来表示, C 为常相位角元件, 如图 3 所示。具体参数拟合如表 3 所示。其中 R<sub>s</sub> 为溶液电阻; R<sub>a</sub> 为氧化层电阻; R<sub>i</sub> 为电化学反应电阻; C<sub>dl</sub> 为金属/溶液双层电容; C<sub>f</sub> 为工作电极表面的氧化层电容; Y 为常相系数; n 为弥散系数。母材的电化学反应电阻为 11 550 Ω, 大于焊缝的电化学

反应电阻 10 610 Ω, 说明母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐腐蚀性优于焊缝的<sup>[5]</sup>, 这与图 2 所得结果一致。

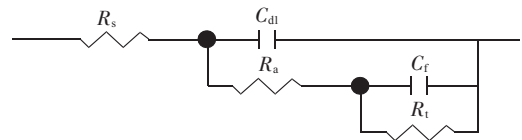


图 3 EIS 等效电路图

表 3 电化学阻抗谱(EIS)拟合结果

试样	R <sub>s</sub> /Ω	R <sub>a</sub> /Ω	R <sub>i</sub> /Ω	Y <sub>x</sub> /10 <sup>-3</sup>	n
母材	4.008	1 410.0	11 550	0.053	0.757 3
焊缝	7.402	638.2	10 610	0.047	0.690 2

图 4、图 5 分别为焊缝与母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学 Tafel 极化曲线。由 Tafel 外推法计算得到相应的腐蚀电位、腐蚀电流密度值如表 4 所示。

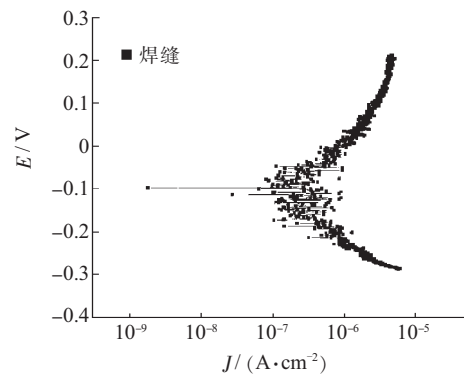


图 4 焊缝在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 Tafel 曲线

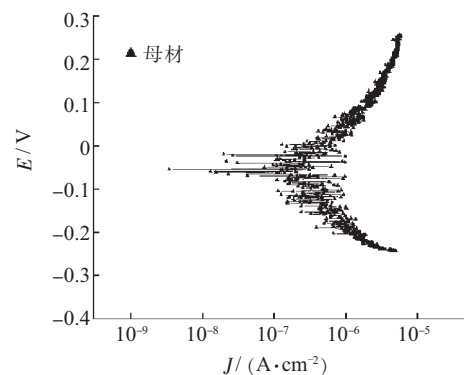


图 5 母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 Tafel 曲线

表 4 焊缝与母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀电位与电流密度

材料	腐蚀电位 E <sub>corr</sub> /mV	腐蚀电流密度 J <sub>corr</sub> /(μA·cm <sup>-2</sup> )
焊缝	-96.8	0.31
母材	-53.6	0.27

从图 4、图 5 中看出, 涂层的极化曲线形状相似, 焊缝与母材层腐蚀电位分别是 -96.8 mV 与 -53.6 mV, 腐蚀电流密度分别是 0.31 μA/cm<sup>2</sup> 与 0.27 μA/cm<sup>2</sup>, 母材的腐蚀电位更高、腐蚀电流密度更小。按照“腐蚀电位越高、电流密度越小, 耐腐蚀性越好”的原则<sup>[5]</sup>, 母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐腐蚀性能优于焊缝。

焊缝与母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱曲线如图 6 所示。

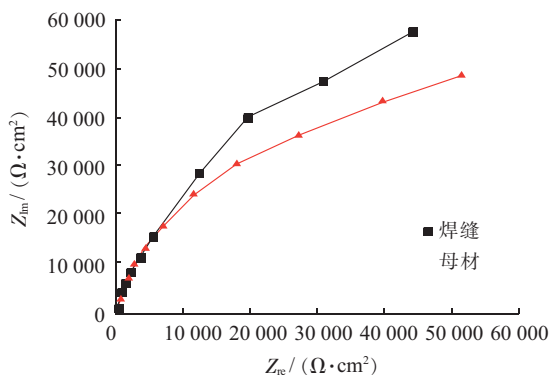


图 6 试样在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱曲线图

从图 6 可以看出,焊缝的容抗弧半径大于母材。这表明焊缝在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)% NaCl 溶液中的腐蚀速率要低于母材。

2 种材料在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)%NaCl 溶液中的等效电路图与在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中相同,对应的电化学阻抗谱拟合数据如表 5 所示。

表 5 电化学阻抗谱(EIS)拟合结果

试样	$R_s/\Omega$	$R_a/\Omega$	$R_t/\Omega$	$Y_x/10^{-3}$	$n$
母材	3.555	153.8	10 590	0.066	0.778 4
焊缝	4.318	26.65	14 300	0.078	0.883 1

由表 5 可知,焊缝的电化学反应电阻为 14 300 Ω,大于母材的电化学反应电阻 10 590 Ω,说明焊缝在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)%NaCl 溶液中的耐腐蚀性优于母材,这与图 6 所得结果一致。

焊缝与母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)% NaCl 溶液中的电化学 Tafel 极化曲线如图 7、图 8 所示。由 Tafel 外推法计算得到相应的腐蚀电位、腐蚀电流密度值如表 6 所示。

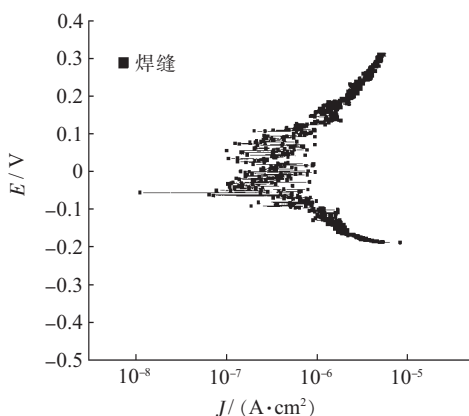


图 7 焊缝在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)% NaCl 溶液中的Tafel 曲线

从图 7、图 8 中可以看出,焊缝与母材层的腐蚀电位分别是-56.6 mV 与-240.5 mV, 腐蚀电流密度分别是 0.38 μA/cm<sup>2</sup> 与 0.86 μA/cm<sup>2</sup>,焊缝的腐蚀电位更高、

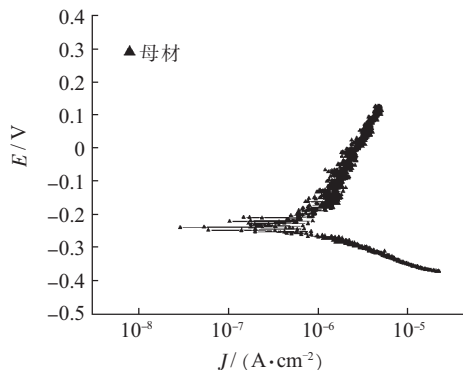


图 8 母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

表 6 焊缝与母材在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)%NaCl 溶液中腐蚀电位与电流密度

材料	腐蚀电位 $E_{corr}/mV$	腐蚀电流密度 $J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
焊缝	-56.6	0.38
母材	-240.5	0.86

腐蚀电流密度更小,焊缝在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 10 (wt)% NaCl 溶液中耐腐蚀性能优于母材。

## 2.2 浸泡腐蚀试验结果

焊缝与母材分别在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 3.5 (wt)% NaCl 2 种溶液中的浸泡腐蚀失重曲线如图 9、图 10 所示。

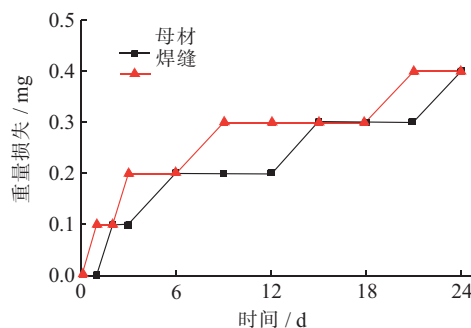


图 9 试样在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的失重随时间的变化曲线

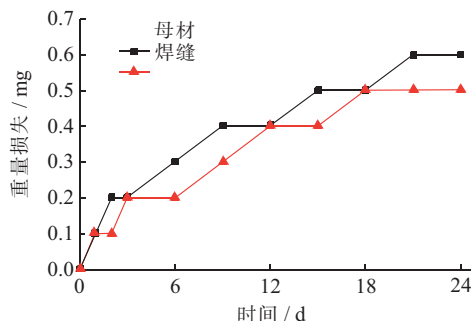


图 10 试样在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 3.5(wt)% NaCl 溶液中失重随时间变化曲线

由图 9、图 10 可以知道,焊缝与母材在 2 种溶液中浸泡了 24 d 后几乎没有重量损失,损失均小于 0.6 mg,表明焊缝和母材在 2 种条件下均具有极强的耐腐蚀性能。

焊缝与母材分别在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 3.5 (wt)% NaCl 2 种溶液中的浸泡腐蚀失重曲线如图 9、图 10 所示。

3.5(wt)%NaCl 2 种溶液中浸泡 24 d 后的表面形貌如图 11、图 12 所示。



(a) 焊缝 (b) 母材

图 11 试样在 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中浸泡 24 d 后的表面形貌



(a) 焊缝 (b) 母材

图 12 试样在 1 mol/L  $H_2SO_4$  + 3.5(wt)% NaCl 溶液浸泡 24 d 后的表面形貌

由图 11、图 12 可知,焊缝与母材在 2 种溶液中浸泡 24 d 后均没有发生明显的变化,这也验证了 2 种材料在此种介质条件下均具有极强的耐腐蚀性能。

焊缝与母材分别在 5 mol/L  $H_2SO_4$ , 5 mol/L  $H_2SO_4$  + 10 (wt)% NaCl 2 种溶液中的浸泡腐蚀失重曲线图 13、图 14 所示。

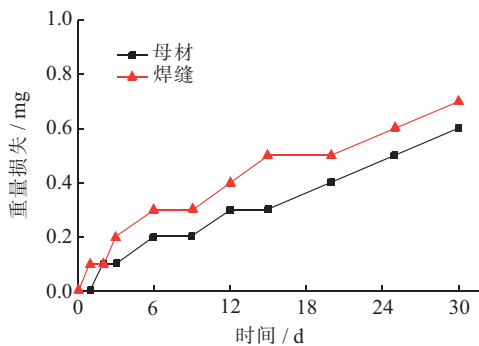


图 13 试样在 5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的失重随时间的变化曲线

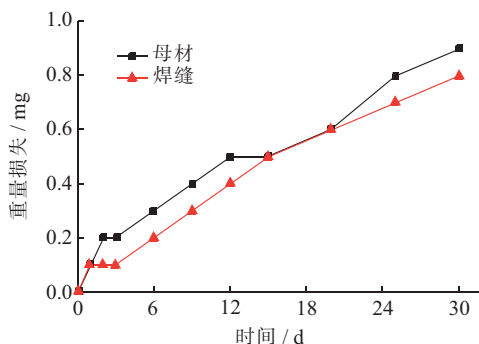


图 14 试样在 5 mol/L  $H_2SO_4$  + 10(wt)% NaCl 溶液中失重随时间变化曲线

由图 13、图 14 可知,焊缝与母材在 2 种溶液中浸泡 30 d 后几乎没有重量损失,损失均小于 1 mg。说明 2 种材料在此种介质条件下均具有极强的耐腐蚀性能。

焊缝与母材分别在 5 mol/L  $H_2SO_4$ , 5 mol/L  $H_2SO_4$  + 10 (wt)% NaCl 2 种溶液中浸泡 30 d 后的表面形貌如图 15、图 16 所示。



(a) 焊缝 (b) 母材

图 15 试样在 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中浸泡 30 d 后的表面形貌



(a) 焊缝 (b) 母材

图 16 试样在 1 mol/L  $H_2SO_4$  + 3.5(wt)% NaCl 溶液浸泡 30 d 后的表面形貌

由图 15、图 16 可知,焊缝与母材在 2 种溶液中浸泡 30 d 后均没有发生明显的变化,这也验证了 2 种材料在此种介质条件下均具有极强的耐腐蚀性能。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 电化学腐蚀测试实验

在 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中母材的电化学反应电阻为 11.55 k $\Omega$ , 大于焊缝的电化学反应电阻 10.61 k $\Omega$ , 且母材和焊缝的电化学反应电阻都在 10 k $\Omega$  以上且基本相同, 说明母材在 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的耐腐蚀性稍优于焊缝的耐腐蚀性, 但都具有极强的耐腐蚀性且耐腐蚀性能差别不大; 在 1 mol/L  $H_2SO_4$  + 10(wt)% NaCl 溶液中, 焊缝的电化学反应电阻为 14.3 k $\Omega$ , 大于母材的电化学反应电阻 10.59 k $\Omega$ , 且母材和焊缝的电化学反应电阻都在 10 k $\Omega$  以上且基本相同, 说明焊缝在 1 mol/L  $H_2SO_4$  + 10 (wt)% NaCl 溶液中的耐腐蚀性优于母材, 但都是具有极强的耐腐蚀性, 且耐腐蚀性能差别不大。

#### 3.2 腐蚀浸泡试验

在 1 mol/L  $H_2SO_4$ , 1 mol/L  $H_2SO_4$  + 3.5 (wt)% NaCl, 5 mol/L  $H_2SO_4$ , 5 mol/L  $H_2SO_4$  + 10(wt)% NaCl 4 种介质条件下腐蚀速率均在 0.008~0.012 mm/a, 腐蚀速率极低, 说明双相不锈钢的母材和焊缝在此种条件下具有极强的耐腐蚀性且耐腐蚀性能差别不大。同时



通过表面形貌观察,焊缝与母材在四种条件下浸泡 30 d 后均没有发生明显的变化,这也验证了焊缝和母材均具有极强的耐腐蚀性能。

## 5 结束语

通过对焊缝与母材在  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 + NaCl$  2 种溶液中的电化学腐蚀测试与浸泡腐蚀测试,完成了对焊缝替代母材可行性的评估,并得到以下结论:

(1) 母材在 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的耐腐蚀性能优于焊缝;

(2) 焊缝在 1 mol/L  $H_2SO_4 + 10$  (wt)%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能优于母材;

(3) 母材和焊缝均具有极强的耐腐蚀性,其不同条件下耐腐蚀性能差别不大。

综合各种条件下,母材和焊缝的耐腐蚀性能基本相当,焊接修复后形成的焊缝耐腐蚀性能可以满足现场使用要求。

## 参考文献:

- [1] 彭祖辉. 江苏省燃煤机组脱硝装置运行现状分析[J]. 江苏电机工程, 2013, 32(6): 77-80.
- [2] 祝业青, 傅高健, 顾兴俊, 等. 脱硫废水处理装置运行现状及优化建议[J]. 江苏电机工程, 2014, 33(1): 72-75.
- [3] 刘英炎, 曾庭华. 连州发电厂烟气脱硫系统吸收塔搅拌器损坏的原因分析[J]. 广东电力, 2003, 16(3): 69-71.
- [4] 雍兴跃, 刘景军, 林玉珍, 等. 金属在流动氯化物体系中流动腐蚀的 EIS 研究[J]. 金属学报, 2005, 41(8): 871-875.
- [5] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 44-45, 106-109.

## 作者简介:

王环丽(1967), 女, 江苏徐州人, 高级工程师, 从事电厂金属与焊接管理工作;

杨庆旭(1978), 男, 河南平顶山人, 高级工程师, 从事电站焊接、金属结构评估和金属材料理化分析等相关工作;

曾勇(1987), 男, 重庆万州人, 工程师, 从事电站金属腐蚀分析等相关工作。

## Corrosion Resistance Test and Research on the Welding of the Desulfurization Agitator Blade

WANG Huanli<sup>1</sup>, YANG Qingxu<sup>2</sup>, ZENG Yong<sup>2</sup>

(1. Guohua Xuzhou Electric Power Generating Company Limited, Xuzhou 221166, China

2. Jiangsu Frontier Electric Power Technology Co. Ltd., Nanjing 211102, China)

**Abstract:** Desulfurization agitator blade specimens, which have been used in the repair welding simulation test, were utilized to research the corrosion resistant of their base metal and welds, combining electrochemical corrosion test with immersion corrosion test. The results indicated that the corrosion resistance of the base metal and the welds was extremely strong in the test environment. The circumstance had no obvious effect on corrosion resistance, and corrosion resistance of weld was sufficient to meet the field operation demand.

**Key words:** desulfurization agitator blade; welding repair; simulated specimen; corrosion resistance

## 下 期 要 目

- 适应新型电力供需的多元化友好互动体系研究
- 考虑相关性的沿海大规模风电场出力特性研究
- 锅炉蒸汽侧氧化膜对过热器金属壁温的影响分析
- 基于 WAMS 的强迫振荡源在线定位方法
- 采样数据对综合负荷模型参数辨识的影响
- 电容式电压互感器状态监测技术研究现状与发展
- 计及孤岛约束的微网经济优化
- 离网型海岛综合能源微电网架构设计与实现
- 基于二维码技术的智能电网保护设备管理方法研究
- 基于积分制的燃煤机组节能减排综合绩效评估方法与应用