

不锈钢堆焊层在 Cl^- 溶液中的腐蚀性能研究

卢媛媛¹, 刘金华^{2,*}, 龚 宾², 姜 峨²

(1. 绵阳师范学院, 四川 绵阳 621000; 2. 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610041)

摘要:采用浸泡腐蚀试验方法,研究了不锈钢堆焊层材料在 Cl^- 溶液中的腐蚀情况,并通过金相显微镜、扫描电子显微镜、能谱分析观察表面形貌。研究表明,室温条件下堆焊层材料未发生任何腐蚀。在高温条件下, Cl^- 的存在诱导了点腐蚀的发生,且随着 Cl^- 浓度的增加,点腐蚀加剧;较高浓度的 Cl^- 可导致缝隙内金属元素 Cr 的流失,缝隙腐蚀加深;应力腐蚀裂纹有沿晶开裂的特征,应力腐蚀敏感性随 Cl^- 浓度的增加有提高的趋势。

关键词:腐蚀;堆焊层;点腐蚀;缝隙腐蚀;应力腐蚀开裂

中图分类号: TQ051; TG17

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2013)11-1951-05

doi: 10.7538/yzk.2013.47.11.1951

Corrosion Property of Stainless Steel Surfacing Layer in Chloride Solution

LU Yuan-yuan¹, LIU Jin-hua^{2,*}, GONG Bin², JIANG E²

(1. Mianyang Normal University, Mianyang 621000, China;

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The corrosion properties of stainless steel surfacing layer in chloride solution were investigated using immersion corrosion test. The morphology of corrosion surfaces was inspected by using metallography, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrum (EDS). The results indicate that no evidence of corrosion on stainless steel surfacing layer is found at room temperature condition. In the condition of high temperature, the pitting corrosion is induced by Cl^- and the corrosion increases with Cl^- concentration. The lack of Cr on the surface of metal is resulted from the high Cl^- concentration in crevice solution, then the crevice corrosion increases. The susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) of the stainless steel increases with Cl^- concentration, and the SCC exhibits the character of intergranular crack.

Key words: corrosion; surfacing layer; pitting corrosion; crevice corrosion; stress corrosion cracking

奥氏体不锈钢因具有优异的耐腐蚀性能和力学性能,被广泛应用于低温至高温的各种腐蚀性环境^[1-3]。308L 奥氏体不锈钢作为焊接材料

应用于反应堆及核电站,如反应堆压力容器密封面堆焊层材料采用 308L 不锈钢,在国内外核电站已有成熟的使用经验^[4]。焊缝区域通常是部

收稿日期:2012-06-18;修回日期:2013-01-07

作者简介:卢媛媛(1980—),女,湖北当阳人,讲师,硕士,从事环境评价与规划、材料等研究

* 通信作者:刘金华, E-mail: hua412@126.com

件最为脆弱的部位,对于奥氏体不锈钢焊接材料的使用性能,其抗腐蚀性能必须予以重点关注。本文以 308L 堆焊层为研究对象,采用浸泡腐蚀试验方法,结合腐蚀形貌,研究 Cl^- 对堆焊层材料腐蚀行为的影响,以期为不锈钢堆焊层材料在反应堆及核电站的安全应用提供参考。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为 308L 不锈钢堆焊层,焊接方法为带极电渣堆焊,在 610 ℃ 下进行 29 h 焊后热处理,其化学成分列于表 1。

表 1 不锈钢堆焊层的化学成分
Table 1 Chemical composition
of stainless steel surfacing layer

元素	w/%	元素	w/%
Cr	20.22	Mn	1.24
Ni	10.44	P	0.016
S	0.014	Si	0.76
C	0.025	Fe	余量
N	0.035		

1.2 试样制备

在 308L 不锈钢堆焊层上取样制成 40 mm×20 mm×2 mm 的点腐蚀片状试样、应力腐蚀标准 U 形试样和缝隙腐蚀试样。缝隙腐蚀试样(图 1)由 2 片 30 mm×30 mm×2 mm 的 308L 试样板夹持一段 $\phi 12.7\text{ mm}\times 1.27\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的 O 形环制成。试样的每个表面在磨抛机上依次用 400[#]、800[#]、1200[#] SiC 水砂纸打磨,然后用氧化铝抛光粉抛光至镜面。在丙酮中用超声波清洗,再用去离子水冲洗,恒重 24 h 后,用游标卡尺测量试样尺寸,并用精度为 0.1 mg

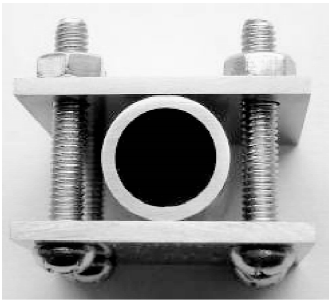


图 1 缝隙腐蚀试样

Fig. 1 Specimen for crevice corrosion test

的电子天平称重。

1.3 试验方法

室温浸泡腐蚀试验溶液采用优级纯 NaCl 和电导率小于 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水配制, Cl^- 浓度为 0.1、1、10、50 和 100 mg/L,溶液介质不除氧,各种腐蚀条件下平行试样各 3 个,浸泡时间为 3 000 h。

高温浸泡腐蚀试验在高压釜中进行。将点腐蚀试样、缝隙腐蚀试样和应力腐蚀试样置于高压釜中,平行试样各 3 个,试验介质为 Cl^- 浓度分别为 1、10、50 mg/L 的溶液,不除氧,试验温度为 270 ℃,压力为 5.5 MPa,试验时间为 2 500 h 以上,每隔 168 h 取出试样,进行超声波清洗以除去表面的可溶性沉积物,干燥后经分析天平称重计算腐蚀速率,再由光学显微镜和 SEM 观察腐蚀形貌,用 EDS 分析腐蚀表面成分。

2 试验结果与分析

2.1 均匀腐蚀速率

室温下堆焊层试样在不同 Cl^- 浓度的介质中经 3 000 h 浸泡试验后,试样表面均光亮如初,呈金属色泽,未发现任何局部腐蚀,即腐蚀速率为零,表现出良好的耐腐蚀性能。

试样在不同 Cl^- 浓度下于 270 ℃ 水中的腐蚀增重曲线示于图 2。随着腐蚀时间的增加,不锈钢堆焊层的腐蚀增重也增加,在腐蚀 500 h 后,1 mg/L Cl^- 试样腐蚀增重逐渐减缓并趋于恒定值,而 10 mg/L Cl^- 试样在 2 000 h 时才基本达平衡态。随着介质中 Cl^- 浓度的提高,腐蚀量增加,达平衡态后 50 mg/L Cl^- 时的腐蚀增重约为 1 mg/L Cl^- 时的 5 倍,腐蚀增重和腐蚀

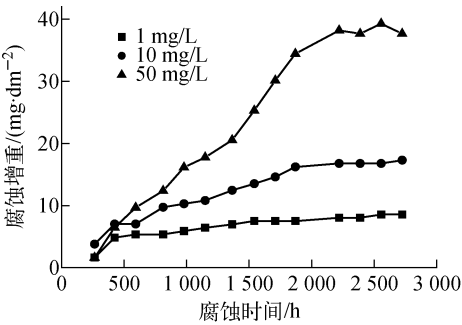


图 2 不同氯离子浓度下的腐蚀增重曲线

Fig. 2 Weight gain curves
at different Cl^- concentrations

速率分别为45 mg/dm²和1.44 mg/(m²·h),这说明Cl⁻的存在对堆焊层材料在高温水溶液中腐蚀的发生发挥了重要作用。

2.2 点腐蚀

1) 宏观分析

Cl⁻浓度为1 mg/L时,试样表面未发现点腐蚀。在10 mg/L Cl⁻下,试验初期试样表面产生了少量轻微疑似点腐蚀的痕迹,但随着试验的进行,点腐蚀痕迹不明显,分析认为是氧化膜增厚覆盖点腐蚀坑所致,因不锈钢具有良好的自我修复能力,可阻止点腐蚀的发展。50 mg/L Cl⁻下,材料表面失去原有光泽,形成片状或条状腐蚀产物,发生了明显的点腐蚀。脱膜处理后点腐蚀坑清晰可见,许多点腐蚀坑连成线状(图3)。

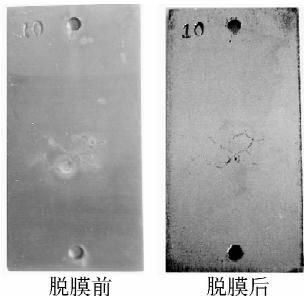
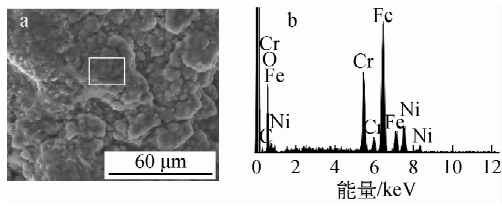


图3 点腐蚀样品的宏观照片

Fig. 3 Macroscopical morphology of sample after pitting corrosion

2) 微观分析

对点腐蚀坑的腐蚀产物进行扫描电镜观察和能谱分析,结果示于图4,腐蚀产物主要由Fe、Cr、Ni、O等元素组成。扫描区域各元素的定量分析显示,材料主要合金元素Cr、Ni的质量分数分别为12.3%和8.76%。与堆焊层材料308L不锈钢初始成分相比,元素Cr相对含



a——点腐蚀产物微观形貌;b——点腐蚀产物能谱

图4 样品表面点腐蚀部位的扫描电镜分析

Fig. 4 Scanning area and spectrogram of sample after pitting corrosion

量明显降低,说明材料在含Cl⁻的水溶液介质中发生了化学作用,形成离子或其他可溶性腐蚀产物,溶解到溶液介质中。对点腐蚀坑进行解剖和金相检查,发现点腐蚀坑下面有裂纹(图5),最大裂纹深度达0.44 mm。

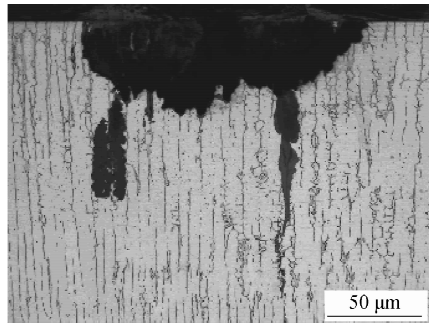


图5 点腐蚀部位断面微观形貌(200×)

Fig. 5 Microscopical morphology of pitting corrosion (200×)

Cl⁻导致不锈钢点腐蚀的直接原因在于Cl⁻的离子半径小,穿透能力强,易被氧化膜优先吸附,能轻易穿过氧化膜的极小孔隙在坑底聚集,并将氧原子排挤掉,与阳离子形成可溶性氯化物如FeCl₂,而富氯的溶液可使孔内金属保持活性,氯化物水解又可使介质呈酸性,进一步导致金属溶解加快,使点腐蚀坑得以扩展,所以Cl⁻的存在对不锈钢堆焊层的钝化起着直接的破坏作用。

另外,材料化学成分的不均匀性及显微组织的不均匀,也是促进点腐蚀形成的重要因素之一。有研究^[5]表明,一般奥氏体不锈钢处于卤素离子介质中大多会发生点腐蚀,点腐蚀的产生与钢的夹杂物、表面相组织及成分的不均匀性有关。材料内部非均匀分布的夹杂物以及加工导致的表面缺陷往往是点腐蚀的源头,这些微小区域之间的电极电位差是点腐蚀的诱因。50 mg/L Cl⁻浓度下形成的点腐蚀坑较深,并伴有裂纹,这可能与堆焊层的焊态组织及焊接应力有关。

高温条件下,Cl⁻的存在诱导了不锈钢堆焊层点腐蚀的发生。随着Cl⁻浓度的增加,点腐蚀加剧。Cl⁻浓度为50 mg/L时,材料发生了明显的点腐蚀。

2.3 缝隙腐蚀

1) 宏观分析

1 mg/L Cl⁻试样表面未发现缝隙腐蚀缺

陷,但氧化膜沿缝隙处有明显的色差变化,采用国标 PAC 法进行脱膜,未发现异常。在 10 mg/L Cl^- 浓度条件下高温浸泡 1 000 h,部分试样出现缝隙腐蚀痕迹。试验后将模拟件拆开,发现有明显的缝隙腐蚀,腐蚀形貌为典型的溃瘍般沟槽。在 50 mg/L Cl^- 浓度下高温浸泡 1 000 h,试样全部出现缝隙腐蚀迹象,随着试验的继续,缝隙腐蚀程度加深,脱膜可见明显的腐蚀沟槽,如图 6 所示。

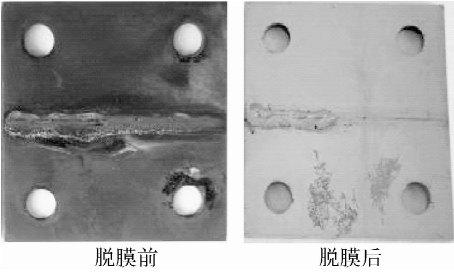
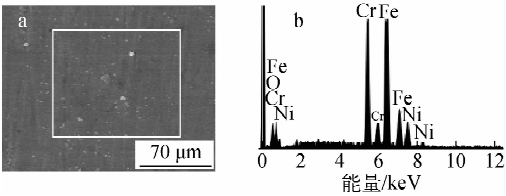


图 6 50 mg/L Cl^- 缝隙腐蚀试验后试样形貌
Fig. 6 Macroscopical morphology of sample after crevice corrosion in 50 mg/L Cl^- solution

2) 微观分析

对缝隙腐蚀样品氧化膜色差部位进行了扫描电镜观察和能谱分析。图 7 为 1 mg/L Cl^- 缝隙腐蚀试样微区能谱分析结果,深色区域的材料主要由 Fe、Cr、Ni、O 等元素组成,元素 Cr 和 Ni 的质量分数分别为 20.83%和 9.56%,与 308L 堆焊层材料初始成分相比无明显变化。对此区域进行金相检查,也未发现任何腐蚀缺陷,进一步证实 1 mg/L Cl^- 条件下 308L 堆焊层材料未发生缝隙腐蚀。对 50 mg/L Cl^- 试样进行线扫描和能谱分析,扫描方向垂直于缝隙,结果如图 8 所示。在缝隙腐蚀沟槽内, Cr 因优先腐蚀

而流失。Cr 是热力学上易钝化的金属元素,能促进不锈钢的钝化,在增强材料耐蚀性能上扮演着极为重要的角色。在不能钝化的环境下,当存在一定浓度的 Cl^- 时,富 Cr 的氧化膜被破坏而失去保护性,将导致缝隙腐蚀加剧。



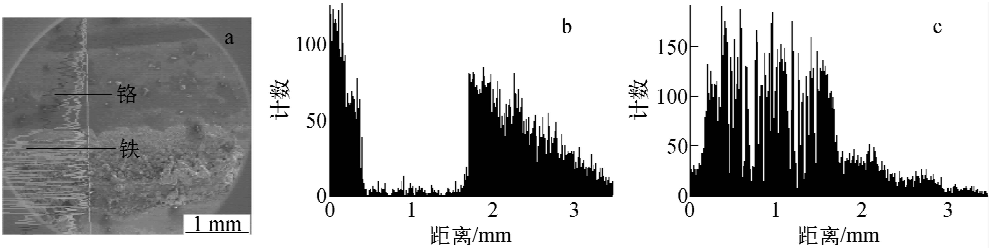
a——试样微观形貌; b——色差部位微区能谱
图 7 1 mg/L Cl^- 缝隙腐蚀试样能谱分析
Fig. 7 Scanning area and spectrogram of sample after crevice corrosion in 1 mg/L Cl^- solution

狭小缝隙限制了溶液中与腐蚀有关的物质(如溶解氧)的扩散,形成以缝隙为阳极的氧浓差电池,进而导致缝隙内金属的局部腐蚀。对于依赖氧化膜或钝化层来维持耐蚀性的不锈钢,较易受到缝隙腐蚀^[6]。由于缝隙腐蚀的临界电位较点腐蚀电位低,缝隙腐蚀较点腐蚀更易发生^[7]。在本试验中,相同溶液条件下堆焊层材料发生缝隙腐蚀的几率和程度均较点腐蚀的大。

2.4 应力腐蚀

1) 宏观分析

1 mg/L Cl^- 时 U 形试样无裂纹。在 10 mg/L Cl^- 浓度条件下,其中 1 个 U 形试样发生应力腐蚀开裂(SCC),如图 9 所示,目视检查,试样外侧应力集中边缘产生 2~3 mm 长的裂纹。在 50 mg/L Cl^- 浓度条件下,所有 U 形试样均出现微裂纹。随着 Cl^- 浓度的增加,不锈钢堆焊层应力腐蚀敏感性有提高的趋势。



a——形貌及成分分布; b——铬成分分布; c——铁成分分布
图 8 50 mg/L Cl^- 缝隙腐蚀试样扫描电镜能谱分析

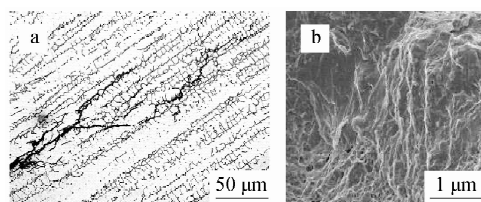
Fig. 8 SEM spectra of sample after crevice corrosion in 50 mg/L Cl^- solution



图9 270 °C、10 mg/L Cl^- 试样的 SCC 宏观形貌
Fig. 9 SCC macroscopical morphology of sample in 10 mg/L Cl^- solution at 270 °C

2) 微观分析

图 10a 为腐蚀试验后试样裂纹微观形貌,裂纹呈明显的沿晶开裂特征。利用扫描电镜观察到河流状解理脆性断口形貌(图 10b),表明堆焊层在此条件下有明显的沿晶应力腐蚀开裂。



a——裂纹;b——断口

图 10 270 °C、50 mg/L Cl^- 腐蚀后的试样裂纹
Fig. 10 SEM photograph of sample after corrosion in 50 mg/L Cl^- solution at 270 °C

不锈钢在高温水溶液中的应力腐蚀开裂行为,尤其是 Cl^- 和溶解氧的影响在国际上已有广泛研究^[8]。在反应堆一回路非正常水化学工况下,溶解氧和 Cl^- 是导致奥氏体不锈钢应力腐蚀开裂的主要因素,根据 Herbsleb^[9] 统计得出的规律可知,当溶解氧和 Cl^- 浓度满足 $[\text{O}] \times [\text{Cl}^-] > 10^{-11}$ 关系时,不锈钢可产生应力腐蚀断裂。

1 mg/L Cl^- 时未发现 SCC,可归因于此浓度的 Cl^- 不足以破坏钝化膜的稳定性。在 10 和 50 mg/L Cl^- 下均出现 SCC,而这两种条件下的 Cl^- 与饱和氧的浓度乘积均大于 10^{-11} ,满足诱发 SCC 所需的水化学条件。

3 结论

1) 308L 不锈钢堆焊层材料在室温条件下

表现出良好的耐腐蚀性能。

2) 高温条件下, Cl^- 的存在诱导了不锈钢堆焊层点蚀的发生。随着 Cl^- 浓度的增加,点蚀加剧。

3) 较高浓度的 Cl^- 可导致缝隙内的金属表面 Cr 元素溶解流失,氧化膜将失去保护作用并导致缝隙腐蚀加深。

4) 不锈钢堆焊层在含 Cl^- 介质中的应力腐蚀裂纹有沿晶开裂的特征,应力腐蚀敏感性随着 Cl^- 浓度的增加有提高的趋势。

参考文献:

- [1] CUI Y, LUNDIN C D. Mechanical behavior of austenitic stainless steel weld metals with microfissures[J]. Materials Processing Technology, 2006, 171(1): 150-155.
- [2] CUI Y, LUNDIN C D. Effect of microfissures on mechanical properties of 308L austenitic stainless steel weld metals[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 40(5): 1 281-1 283.
- [3] LIU F, HWANG Y H, NAM S W. Precipitation of σ -phase and creep-fatigue behavior of 308L steel weldment[J]. Materials Science and Engineering, 2008, 483(15): 418-421.
- [4] 刘金华,文燕,张雪梅,等. 反应堆压力容器密封面材料非正常工况下的腐蚀性能研究[J]. 核动力工程,2012,33(1):83-87.
LIU Jinhua, WEN Yan, ZHANG Xuemei, et al. Corrosion properties of sealing surface material for RPV under abnormal working conditions[J]. Nuclear Power Engineering, 2012, 33(1): 83-87 (in Chinese).
- [5] 黄建中,左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京:化学工业出版社,2003:148-165.
- [6] 曾荣昌,韩恩厚. 材料的腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社,2006:79-82.
- [7] 白新德. 材料腐蚀与控制[M]. 北京:清华大学出版社,2005:122-125.
- [8] LI G F, CONGLETON J. Stress corrosion cracking of a low alloy steel to stainless steel transition weld in PWR primary waters at 292 °C [J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 1 005-1 021.
- [9] HERBSLEB G. The stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steels and nickel-base alloys[J]. Corrosion Science, 1980, 20(2): 243-268.