

316L 不锈钢法兰腐蚀失效分析与对策

王凤平¹ 李晓刚¹ 林 翠¹ 李得超² 杨根柱² 王 博²

1. 北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心 北京 100083;

2. 石家庄化纤有限公司机动处 河北石家庄 050032

摘要 对 316L 不锈钢法兰在苯甲酸环境中因腐蚀失效进行了分析,发现不锈钢因焊接导致的晶间腐蚀是不锈钢法兰腐蚀失效的主要原因,此外,焊接材料与基体材料的不同以及使用了导电的垫片石墨会引起电偶腐蚀,不锈钢法兰之间存在缝隙会引发缝隙腐蚀,提出了解决措施。

关键词 316L 不锈钢 苯甲酸 腐蚀失效分析 防护对策

中图分类号 TG172 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2003)03-0180-04

ANALYSIS ON CORROSION FAILURES OF 316L STAINLESS STEEL AND PREVENTION METHODS

WANG Fengping¹, LI Xiaogang¹, LIN Cui¹, LI Dechao², YANG Genzhu², WANG Bo²

1. Corrosion and protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. The Corporation of Shijiazhang Chemical Fibre, Shijiazhang 050032

ABSTRACT An analysis was conducted on corrosion failure of 316L stainless steel flange in benzoic acid by diverse laboratory examinations. It has been found that intergranular corrosion caused by the joint of stainless steel is the immanent cause of corrosion failure of 316L stainless steel flange. Besides, the difference between jointing materials and base metal can give rise to dissimilar metal corrosion, so do the use of conductive material - plumbago served as a padding. The crevice between stainless steel flanges can cause crevice corrosion. Some pertinent preventive methods are put forward to on the basis of the analysis of corrosion failure and simulated tests in laboratory.

KEY WORDS 316L stainless steel, benzoic acid, analysis of corrosion failure, prevention methods

某厂 316L 不锈钢法兰在用于输送 283 的苯甲酸过程中发生严重的局部腐蚀,年腐蚀深度约为 10 mm/a,造成不锈钢法兰过早地失效。316L (00Cr17Ni14Mo2) 不锈钢为超低碳钢,主要成分 (mass %): 0.020 C, 16.2 Cr, 13.2 Ni, 2.20 Mo。不锈钢服役的工作介质苯甲酸 (Benzoic acid) 在室温下是白色晶体,相对密度 1.2659,微溶于冷水,溶于热水,易溶于乙醇、乙醚和其他有机溶剂;熔点 122,沸点 249。

本文对 316L 不锈钢法兰因腐蚀失效进行了分析,力图准确地分析腐蚀失效的原因,并提出了有针对性的解决措施。

1 宏观微观分析

1.1 宏观分析

对现场损害构件进行了宏观观测,结果表明,腐蚀区位于法兰盘对接面的内侧表面上,腐蚀区位于焊缝处,同时腐蚀破坏了少许基体金属(如图 1 所示)。被腐蚀的部位表面附有较多的黑色粉末,用刷子去掉黑色粉末,肉眼观察到的腐蚀形态为沿着对接面呈凹凸不平的沟状圆环,腐蚀沟宽度约为 2.4 mm ~ 4.7 mm,腐蚀沟深度约为 2.5 mm。

根据腐蚀的宏观观察可以初步判断 316L 不锈钢的腐蚀属于局部腐蚀,是由于金属在高温条件下和腐蚀性介质相互作用发生的电化学腐蚀。

1.2 微观分析

从现场不锈钢材料上的不同部位截取 5 个试样(见图 2),将试样横截面用碳化硅耐水砂纸从 200 #

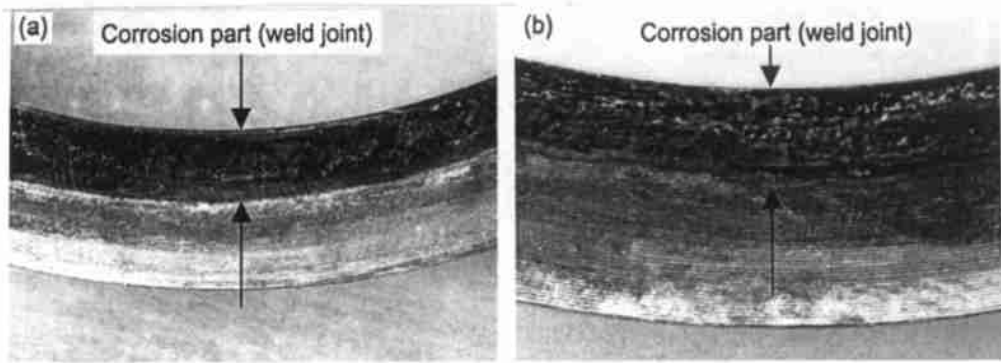


Fig. 1 Corrosion site of failed stainless steel flange. (a) original corroded surface of stainless steel flange (b) corroded flange surface after removing corrosion product

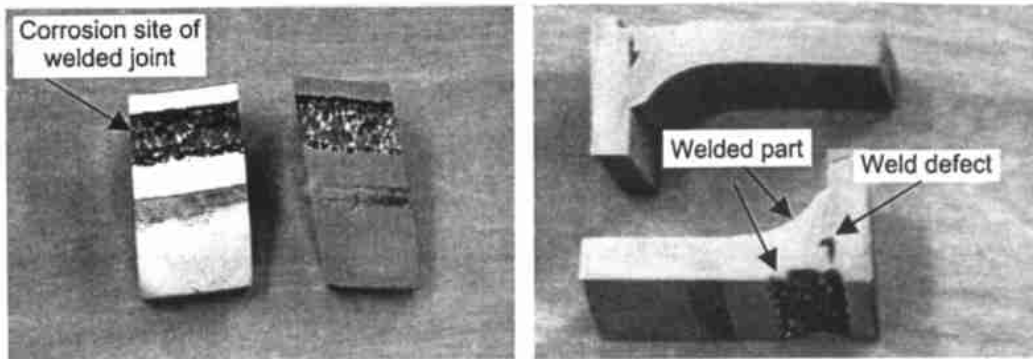


Fig. 2 Samples cut from failed stainless steel flange

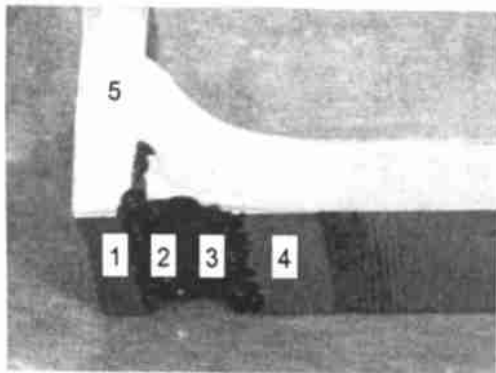


Fig. 3 Five different sites analyzed on surface of failed sample with scanning electron microscope

Table 1 Chemical composition of different sites of failed stainless steel flange

元素百分含量					
	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
分析部位					
1. base metal	0.36	18.08	69.85	10.27	1.43
2. welding site	0.43	18.58	68.38	10.68	1.93
3. welding site	0.42	19.13	67.15	11.59	1.71
4. base metal	0.56	17.89	69.54	10.71	1.31
5. welding site	0.28	18.82	67.48	12.18	1.24

依次打磨到 1500[#], 用 2.5[#] 金刚石抛光膏抛光, 分别用金相显微镜和扫描电子显微镜 (SEM) 进行显微组织观察, 观察表明, 316L 不锈钢法兰盘基体为奥氏体不锈钢, 焊接金属的金相组织为方向性很强的柱状晶组织。

对从现场取回的不锈钢试样的腐蚀表面的 5 个不同区域 (如图 3 所示) 进行微区成分分析, 分析结果见表 1。通过对现场不锈钢显微组织的分析及微区成分分析可知, 不锈钢基体与焊接金属的显微组织明显不同, 但两处钢的成分没有本质的区别。

图 4 为从现场取下的不锈钢表面处的腐蚀形貌。可以看到, 不锈钢晶界处的腐蚀很严重, 表面处的腐蚀形貌为典型的晶间腐蚀形貌, 所以, 不锈钢法兰盘的腐蚀表现为严重的晶间腐蚀。

2 腐蚀原因分析

根据上编写分析可以判断, 316L 不锈钢腐蚀类型为局部腐蚀, 失效的原因是 316L 不锈钢在服役期间同时受到几种腐蚀的综合作用, 这些腐蚀作用有: 1) 不锈钢焊缝的晶间腐蚀, 2) 法兰连接处不锈钢

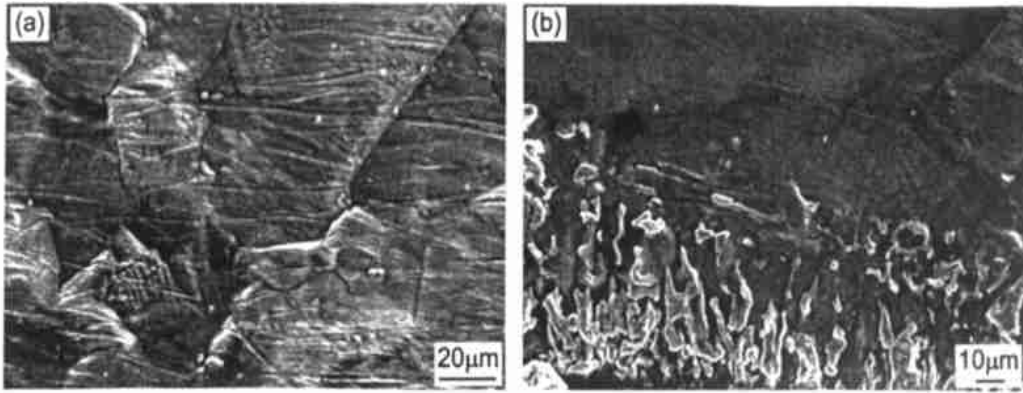


Fig. 4 Surface morphologies of failed flange. (a) surface morphology of the basemetal (b) surface morphology of welded seam

和导电性的非金属材料石墨相连而导致的电偶腐蚀,3)法兰连接处由于存在缝隙而发生的缝隙腐蚀,这三种腐蚀的综合作用导致了 316L 不锈钢严重的局部腐蚀.其中不锈钢焊缝的晶间腐蚀起主导作用.

2.1 不锈钢焊缝的晶间腐蚀

晶间腐蚀总是从金属表面开始,集中发生在金属显微组织晶界并向金属材料内部深入,这类腐蚀是一种有选择性的腐蚀破坏,它与一般选择性腐蚀不同之处在于,腐蚀的局部性是显微尺度的,而宏观上不一定是局部的.晶间腐蚀发生以后,有时从外观上不易被觉察,但由于晶界区因腐蚀已遭到破坏,晶粒间的结合强度几乎完全丧失.腐蚀深度较大者可失去金属声,受腐蚀严重的金属甚至形成为粉末,从构件上脱落下来,最终导致设备失效.

某厂提供的 316L 不锈钢法兰盘的焊缝处金属在宽 2.4 mm ~ 4.7 mm 范围、2.5 mm 深度之间完全形成了碳状粉末,属于较严重的晶间腐蚀.所以,对腐蚀损坏件表面进行宏观观察及腐蚀形貌微观检测可以判断,316L 不锈钢法兰盘的晶间腐蚀主要发生在焊缝上,同时在焊缝的熔合线上伴有刀状腐蚀,所以焊缝金属全部受到破坏,靠近焊缝的不锈钢基体也部分受到损失(如图 4b 所示).

焊缝上的晶间腐蚀通常是在多道多层焊的情况下出现,前一焊道金属受到后面焊道的热影响而处于敏化温度区间,从而出现晶间贫铬而不耐腐蚀.从图 2 可知,某厂的 316L 不锈钢法兰盘有两道焊缝,一处位于法兰盘对接面,另一处位于对接面的后侧,后一焊道的焊接对前一焊道的金属产生热影响,进而出现晶间腐蚀.

2.2 缝隙腐蚀

缝隙腐蚀是因金属与金属、金属与非金属的表面存在缝隙,并有介质存在时而发生的局部腐蚀.缝隙腐蚀的发生,首先应具有一腐蚀条件的缝隙,其缝

隙宽度必须使浸蚀液能进入缝隙内,同时缝隙宽又必须窄到能使液体在缝隙内滞留,一般发生缝隙腐蚀最敏感的缝隙宽度为 0.025 mm ~ 0.1 mm.

缝隙腐蚀可发生在所有金属与合金上,特别容易发生在靠钝化而耐蚀的金属及合金上,316L 不锈钢属奥氏体不锈钢,一般来说,奥氏体不锈钢耐缝隙腐蚀的性能不够理想.发生缝隙腐蚀的介质可以是任何侵蚀性溶液,酸性或中性,而含有氯离子的溶液最易引起缝隙腐蚀.与点蚀相比,对同一种合金而言,缝隙腐蚀更易发生,因为缝隙腐蚀的临界电位要比点蚀电位低.

该厂的 316L 不锈钢法兰处采用了约 0.5 mm 左右的石墨垫片,符合缝隙腐蚀发生的条件,所以,在法兰的联接处必然发生不锈钢的缝隙腐蚀.

2.3 电偶腐蚀

一种金属与另一种金属(包括处于另一种环境或不同使用状态的同种金属)或非金属电子导体,在腐蚀性电解质中电接触形成电偶对时,负极金属产生的加速腐蚀称为电偶腐蚀.电偶腐蚀的原因是:组成腐蚀电偶的两种金属或处于不同使用状态下的同种金属,在腐蚀介质中存在着电位差,当它们处在电联接状态时,在负极金属/电解质的界面上发生金属的阳极溶解并放出电子.后者通过电子导体流向正极材料,并在它与电解质的界面上发生阴极还原反应,在这一电场的持续作用下,就发生负极金属不断的加速溶解,而正极材料本来的自腐蚀过程因此而受到抑制.

316L 不锈钢法兰联接处使用的是导电的石墨材料,该法兰为非绝缘法兰,在管道内存在电解质苯甲酸的条件,根据电偶腐蚀的概念不难发现,不锈钢管道法兰联接处必然发生电偶腐蚀.

此外,不锈钢基体与焊接材料显微组织的差别也容易形成腐蚀微电池,这是电偶腐蚀的内在因素.

2.4 结论

通过对现场不锈钢法兰的一系列失效分析可以得出如下结论:

1 不锈钢法兰的腐蚀是典型的局部腐蚀,是多种因素共同作用的结果,其中不锈钢因焊接导致的晶间腐蚀是金属失效的主要原因。

2 在苯甲酸融液中,由于使用了导电的石墨垫片以及焊接材料与基体材料显微组织的不同而导致了电偶腐蚀。

3 由于不锈钢法兰之间存在缝隙而导致缝隙腐蚀是促进不锈钢构件失效因素之一。

4 多种腐蚀因素的相互作用使不锈钢法兰盘的腐蚀速率非常大,达 10 mm/a。

3 防护措施

根据对 316L 不锈钢法兰腐蚀失效原因的分析,提出如下防护措施:

1 选择整体法兰以避免不锈钢材料的焊接,可以防止 316L 不锈钢的晶间腐蚀。

2 选择高质量的焊接材料,避免大阴极、小阳极导致的局部腐蚀破坏。

3 选择合适的焊接工艺:1)焊前热处理,主要对不锈钢表面除油;2)必须在氩气保护的环境下焊接,即氩弧焊,防止空气侵入弧柱和熔池;3)焊后热处理,即焊接后将其处于 1100 温度以上保持 2 h,然后进行淬火处理,使其固化为奥氏体不锈钢,以避免马氏体相变。

4 在法兰盘上整体堆焊不锈钢,避免介质与焊缝的直接接触。

5 表面涂层。可以是无机涂层也可以是有机涂层,法兰盘表面堆焊 Ni235 能有效地防止苯甲酸腐蚀不锈钢。也可以选择聚四氟乙烯塑料(PTFE),PTFE 安全使用温度上限为 290 。

6 选择合适的垫片以避免电偶腐蚀。因此最好采用绝缘材料做法兰之间的垫片(即绝缘法兰),可选用的耐高温的绝缘材料包括聚四氟乙烯塑料,或在法兰的对接面进行表面喷塑处理。

新书介绍

金属高温氧化和热腐蚀

《金属高温氧化和热腐蚀》是中国腐蚀与防护学会邀请各领域的专家学者撰写的《腐蚀与防护全书》的专著之一。

撰写者李铁藩为中国科学院金属研究所研究员,曾任该所腐蚀与防护研究室主任和腐蚀与防护国家重点实验室学术委员会主任、中国腐蚀与防护学会高温委员会主任,并兼任多所高校教授。李铁藩教授自五十年代始从事金属材料腐蚀与防护,特别金属的高温氧化与防护科研与教学工作。曾编写出版有关非晶态合金水溶液腐蚀,金属间化合物高温氧化以及多本材料手册中有关高温氧化部分。在国内外刊物发表论文 200 余篇。

《金属高温氧化和热腐蚀》全面地介绍了金属高温氧化的基础知识,包括高温氧化热力学与动力学基础,氧化物的晶体结构与缺陷和氧化物中的扩散。系统地阐述了金属高温氧化理论及在纯金属与合金中应用,并扼要的介绍了金属高温氧化和热腐蚀试验方法和评价标准。适于从事材料与腐蚀相关的研究和开发工作的科研、工程技术人员阅读参考。

该书共 11 章,在第 1 章中指出金属高温氧化涉及的相关学科,和运用金属高温氧化的规律,开拓创新发展新技术、新材料,举出实际应用的实例,并在参考文献详细推荐了有关高温氧化的国外专著和学术会议情况。第 2 章提出狭义与广义高温氧化定义,和影响高温氧化的各种因素。第 3~5 章为金属高温氧化基础知识,在晶体缺陷中介绍了一种新的点缺陷—氢缺陷,以及对晶界扩散作了详细阐述。第 6~8 章为纯金属与合金高温氧化理论及应用。该书特别对金属高温氧化初始阶段—“初期氧化”作了详细介绍,对合金中反应元素效应(REE)作了深入阐述和提出“物理化学力学模型”,在内氧化方面指出内氧化物形貌的非唯一性。第 9 章介绍了广义高温氧化,包括硫化、碳化、卤化和氮。第 10 章扼要介绍热腐蚀,提供了薄膜熔盐电池的电化学研究方法。第 11 章介绍了高温合金的防护,重点介绍了腐蚀与防护国家重点实验室两项创新成果:微晶、纳米晶涂层及稀土氧化弥散强化(NiAl 涂层体系,还介绍了隔热涂层(TBCS)的失效机制。