

奥氏体不锈钢无缝钢管晶间腐蚀试验要求探讨

李茂林¹, 浦承皓¹, 王卫东², 杨雪¹

(1. 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082)

(2. 深圳中广核工程设计有限公司, 广东 深圳 518172)



浦承皓

摘要: 针对奥氏体不锈钢无缝钢管通过硫酸-硫酸铜法进行晶间腐蚀试验时, ASTM A262、NB/T 20004 和 GB/T 4334 三个标准中对实验要求的差异进行探讨, 主要从试样制备、敏化热处理制度、腐蚀试验和评定试验 4 个方面进行了分析对比, 结果显示这三个标准之间存在着明显的差异, 表明三个标准下硫酸-硫酸铜法晶间腐蚀试验之间没有必然的替代性, 因此在一定程度上说明: 不同材料体系中的奥氏体不锈钢无缝钢管, 在进行晶间腐蚀试验时应按照相应的标准规定进行。

关键词: 奥氏体不锈钢; 无缝钢管; 硫酸-硫酸铜法; 晶间腐蚀

中图分类号: TG142.25; TG174.3⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962 (2017)11-0868-05

Discussion on Intergranular Corrosion Test Requirements of Austenitic Seamless Stainless Steel Pipe

LI Maolin¹, PU Chenghao¹, WANG Weidong², YANG Xue¹

(1. Nuclear and Radiation Safety Center, MEP, Beijing 100082, China)

(2. China Nuclear Power Design Co., Ltd. (Shenzhen), Shenzhen 518172, China)

Abstract: In this paper, the differences of intergranular corrosion test requirements using copper sulfate-sulfuric acid test method in ASTM A262, NB/T 20004 and GB/T 4334 three standards were analyzed, and the conclusions were got through comparing from four aspects including specimen preparation, sensitization heat treatment, corrosion test and evaluation, it was concluded that the three standards are different, and there are no substitution among these standards. So to a certain extent, for austenitic seamless stainless steel pipe in different material systems, the intergranular corrosion test should be performed in accordance with the corresponding standard stipulated in the relative material procurement specifications.

Key words: austenitic stainless steel; seamless steel pipe; copper sulfate-sulfuric acid test; intergranular corrosion

1 前言

在核电站中, 奥氏体不锈钢无缝钢管(包括直管和弯管)因其具有良好的耐腐蚀性能, 被广泛使用。奥氏体不锈钢无缝钢管制造完成后, 一般均需要进行晶间腐蚀试验, 以验证其在安装和后续加工、焊接过程中, 是否可能发生敏化并导致晶间腐蚀失效。目前, 根据核电站设计堆型不同, 所使用的材料体系包括 ASME 规范体系、RCC-M 规范体系(包括按 RCC-M 的标准材料和以

RCC-M 为基础转化的 NB 标准材料)和 GB 标准体系, 不同规范体系所要求的试验标准不同, 这将导致相同材料在执行晶间腐蚀试验中的要求存在差异。ASME 规范体系中晶间腐蚀试验所适用的标准是 ASTM A262^[1], RCC-M^[2]体系中晶间腐蚀试验的试验标准是 RCC-M MC1310 或 NB/T 20004^[3](NB/T 20004-2014 中第 18 章为晶间腐蚀试验, 是在 RCC-M MC1310 篇的基础上编制而成, 在这两个标准中均仅包括硫酸-硫酸铜晶间腐蚀试验), GB 标准体系材料的晶间腐蚀试验标准是 GB/T 4334^[4]。

在硫酸-硫酸铜晶间腐蚀试验中, 在腐蚀介质中通常加入铜, 并使铜包裹住试样, 使得铜与试样之间形成电解耦合作用, 以加速腐蚀过程缩减腐蚀时间。硫酸-硫酸铜晶间腐蚀试验主要用来评估与奥氏体不锈钢晶间

收稿日期: 2017-02-15

第一作者: 李茂林, 男, 1978 年生, 高级工程师

通讯作者: 浦承皓, 男, 1987 年生, 工程师, Email: nsctyut@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.11.08

富铬碳化物沉积有关的晶间腐蚀敏感度, 该试验不检测与 σ 相(西格玛)析出有关的敏感度, 然后通过弯曲试验或金相试验来检测晶界是否开裂或存在微裂纹来判定晶间腐蚀倾向。

依据不同的试验标准, 硫酸-硫酸铜晶间腐蚀试验过程的试样制备、敏化热处理制度、腐蚀试验及评定试验都可能存在不同, 本文将从上述 4 个方面对不同标准中的硫酸-硫酸铜晶间腐蚀试验方法进行分析对比, 以期比较不同标准的腐蚀试验要求, 并通过分析对比, 总结各个标准的特点, 从而为核电站用核级奥氏体不锈钢无缝钢管的试验过程和选材过程提供理论分析支持。

2 试样制备

腐蚀试验一般至少需要 2 块试样, 一块用作腐蚀试验, 另一块用作分析对比观察, 不进行腐蚀试验。表 1 是 ASTM A262-2013、NB/T 20004-2014 和 GB/T 4334-2008 中的规定的管材晶间腐蚀试验用试样要求。

表 1 不同标准中管材晶间腐蚀试验试样要求

Table 1 Sample requirements of intergranular corrosion test for pipe in different standards

Standard	Type of pipe	Sample size requirements
ASTM A262	$D \leq 38$ mm	The whole ring, Length 25 mm
	$D > 38$ mm	Curved section, Length: at least 75 mm, Width: at least 25 mm, The sample thickness should be negotiated
NB/T 20004	$D \leq 30$ mm	The whole ring, Length 30 mm
	$D > 30$ mm	Curved section, Length 70 mm, Width 10 mm, Thickness $t \leq 4$ mm
GB/T 4334	$D < 5$ mm	The whole ring, Length 80 ~ 100 mm
	$5 \text{ mm} \leq D \leq 15$ mm	Semi-tubular or boat specimen, Length 80 ~ 100 mm
	$D > 15$ mm	Curved section, Length 80 ~ 100 mm, Width less than or equal to 25 mm, Thickness $t \leq 4$ mm

Note: 1. Diameter; D , nominal diameter of steel pipe;

2. For the whole ring sample, the thickness of the sample is equal to the wall thickness of the pipe.

依据 ASTM A262 E 法中的要求, 对于整环试样, 试样在放入试验溶液前, 不得进行压扁或任何机加工。对于试样的其他要求, 比如截取区域、厚度等, 则要求由采购方和制造厂(或试验单位)在订货协议中进行规定, 同时试样的最终尺寸和外形应保证其易于从试验容器的

径口自由放入和取出。

依据 NB/T 20004 中的要求, 对于公称直径 $D > 30$ mm 的钢管, 在截取弧形段试样时, 应保证试样中心线(长度方向)与钢管的轧制方向平行; 当钢管壁厚 $t > 4$ mm 时, 应从钢管外表面把试样加工到壁厚为 4 mm, 并保留将来与腐蚀性环境相接触的钢管表面; 壁厚 $t \leq 4$ mm 时, 试样厚度与钢管成品壁厚相同。

依据 GB/T 4334 中的要求, 试样的内外表面均需要进行弯曲试验。当钢管壁厚 $t \leq 4$ mm 时, 应截取 2 个试样, 且试样厚度等于钢管壁厚; 当钢管壁厚 $t > 4$ mm 时, 应截取 4 个试样, 一组试样从外壁加工到试样厚度, 另一组从内壁加工到试样厚度, 应对截取的试样被检验表面(保留表面)分别进行弯曲(即为弯曲后的外表面)。

通过表 1, 可以看出截取整环试样的钢管临界尺寸均不同, GB/T 4334 中规定只有外径 $D < 5$ mm 的钢管才允许截取整环试样, NB/T 20004 则允许外径 $D \leq 30$ mm 即可截取整环试样, 而在 ASTM A262 中, 可截取整环试样的钢管尺寸规格为外径 $D \leq 38$ mm。除此之外, ASTM A262 中对试样的要求相对比较宽松, 很多取样要求, 如取样方向、试样厚度等未作具体规定, 而是要求采购方和试验单位根据试验情况通过协商确定; NB/T 20004 对试样尺寸进行了详细规定, 且明确仅对与腐蚀环境相接触的表面进行腐蚀试验, 这意味着对公称外径 $D > 30$ mm 的钢管, 当作为流体输送的钢管(piping), 仅需要做内表面的弯曲试验, 而作为传热介质的换热管(tubing), 则需要对内、外表面均进行弯曲试验; GB/T 4334 对试样要求最为严格, 不仅明确了试样的取样要求, 而且明确了对内、外表面均需进行检查(即进行弯曲试验)。

3 敏化热处理制度

奥氏体不锈钢无缝钢管, 在交货前一般均需要进行固溶热处理(一般为 1050 ~ 1150 $^{\circ}\text{C}$), 以保证钢管具有优良的力学性能和抗腐蚀性能。相关研究表明, 晶间腐蚀试验的目的是为了研究奥氏体不锈钢在一定温度区间保温一定时间后, 随着晶间富铬碳化物的析出, 导致晶界贫铬, 使得晶界电极电位偏低或晶界形成不了连续致密的钝化膜, 导致晶界被腐蚀^[5-7]。因此, 奥氏体不锈钢在晶界腐蚀试验前, 一般需要进行敏化热处理, 以保证其在该温度区间富铬碳化物沿晶间最大程度析出。

依据 ASTM A262 E 法中的要求, 所有奥氏体不锈钢均应在交货状态(即固溶热处理后)在沸腾的腐蚀溶液中进行试验。另外, 对于碳含量规定最大值为 0.03% 的超

低碳不锈钢和经稳定化处理的不锈钢(如含 Ti 或 Nb),应在 650~675 ℃进行敏化热处理,最常用的敏化热处理温度是 675 ℃,敏化热处理时间为 1 h。

依据 NB/T 20004 中的要求,敏化热处理制度包括两种:A 处理和 B 处理。A 处理为:不含 Mo 钢的敏化热处理温度为 650±10 ℃,含 Mo 钢的敏化热处理温度为 675±10 ℃,保温时间为 10 min;B 处理为:不含 Mo 钢的敏化热处理温度为 700±10 ℃,含 Mo 钢的敏化热处理温度为 725±10 ℃,保温时间为 30 min;另外还规定了降温的速率要求,即保温后试样在炉内以 60±5 ℃/h 的速度缓慢冷至 500 ℃,然后在空气中冷却。敏化热处理制度的选择在材料采购技术条件中规定,目前执行的标准包括 RCC-M 材料标准和基于 RCC-M 转换的 NB/T 材料标准。根据 RCC-M M3303 和 M3304,奥氏体不锈钢无缝管采购技术条件中要求(在这两个标准中不包括含稳定化元素的钢种),当 $C_{\max} \leq 0.03\%$ (超低碳)和 $C_{\max} \leq 0.035\%$ (超低碳控氮)时,不需要进行晶间腐蚀试验;当 $C_{\max} \leq 0.06\%$ 不含 Mo (Z5CN18-10)和 $C_{\max} \leq 0.07\%$ 含 Mo (Z5CND17-12)时,敏化热处理制度选择 A 处理。在以 RCC-M 为基础转换的奥氏体不锈钢无缝管技术条件 NB/T 20007.8 和 NB/T 20007.12 中,规定对所有牌号的奥氏体不锈钢,均应进行晶间腐蚀试验,其中:当 $C_{\max} \leq 0.03\%$ (超低碳)和 $C_{\max} \leq 0.035\%$ (超低碳控氮)时,敏化热处理制度选择 B 处理;当 $C_{\max} \leq 0.06\%$ 且不含 Mo (05Cr19Ni10)和 $C_{\max} \leq 0.07\%$ 含 Mo (05Cr17Ni12Mo2)时,敏化热处理制度选择 A 法;当 $C_{\max} \leq 0.08\%$ 时,不需要进行敏化热处理,直接进行腐蚀试验。

依据 GB/T 4334 中的要求,只对超低碳(碳含量不大于 0.03%)和含稳定化元素(添加 Ti 或 Nb)的奥氏体不锈钢进行敏化处理,敏化处理温度为 650 ℃,保温时间为 2 h。

表 2 为不同标准的敏化热处理制度对比结果,可以看出,ASTM 和 GB 的要求比较接近,都是要求对超低碳和稳定化的奥氏体不锈钢进行敏化热处理,然后进行腐蚀试验;其他类型不锈钢不需要进行敏化热处理,直接进行腐蚀试验。在 RCC-M 中,材料的敏化热处理制度是在材料采购技术条件中规定,对于超低碳奥氏体不锈钢,不要求进行晶间腐蚀试验,其他类型奥氏体不锈钢根据碳含量的不同,选择不同温度的敏化热处理制度。鉴于 ASTM 和 GB 标准以及我国的实际情况,在相应的 NB 体系材料标准中,要求超低碳奥氏体不锈钢需要按 B 处理进行敏化;对于碳含量规定最大值为 0.06% 的奥氏体不锈钢,则要求按 A 处理进行敏化;其他碳含量更高的,则不需进行敏化热处

理,直接进行腐蚀试验。

表 2 不同标准中晶间腐蚀敏化热处理制度要求

Table 2 Intergranular corrosion sensitization heat treatment requirements in different standards

Standard	C_{\max} (C%)	Sensitization heat treatment	
		Temperature (°C)	Time (h)
ASTM A262	0.03% and stabilized	675	1
GB/T 4334	0.03% and stabilized	650	2
	0.03% or 0.035% ②	-	-
RCC-M ^①	0.06% or 0.07% ③	A treatment	
	0.08%	No treatment	
	0.03% or 0.035% ②	B treatment	
NB/T 20004	0.06% or 0.07% ③	A treatment	
	0.08%	-	-

①. RCC-M in the austenitic stainless steel seamless steel pipe material procurement technical conditions, does not include stabilized steels;

②. 0.03% corresponds to ultra low carbon austenitic stainless steel, 0.035% corresponds to ultra low carbon nitrogen austenitic stainless steel;

③. 0.06% corresponds to Mo-free austenitic stainless steel, such as Z5CN18-10 or 05Cr19Ni10; 0.07% corresponds to Mo-containing austenitic stainless steel, such as Z5CND17-12 or 05Cr17Ni12Mo2

通过上述比较可以看出,ASTM A262、GB/T 4334 和 NB 材料标准中的敏化热处理制度比较接近,但是 NB/T 材料标准中对碳含量规定最大值为 0.06% 或 0.07% 的奥氏体不锈钢也要进行敏化热处理,而 ASTM A262 和 GB/T 4334 中无此要求,据此可看出 NB/T 材料标准中的要求最为严格。

4 腐蚀试验

腐蚀试验用仪器和设备包括容量为 1 L、带回流冷凝器的磨口锥形烧瓶和使溶液能保持微沸状态的加热装置。试验过程中,试样不能与瓶底接触,且试样之间不能相互接触。

依据 ASTM A262 E 法中的要求,腐蚀溶液的配置方法如下:在 700 mL 蒸馏水中溶解 100 g 五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),然后加入 100 mL 硫酸(比容 1.84 的化学纯硫酸),并用蒸馏水稀释到 1000 mL。试验溶液的容量至少为 8 mL/cm² 试样表面积,腐蚀溶液中必须加入铜(可为铜粒或铜屑),腐蚀试验时间至少为 15 h。

依据 NB/T 20004 中的要求,腐蚀溶液中各种物质的重量百分比要求如下:10% 五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、10% 硫酸(H_2SO_4 , 比重为 1.84)、80% 蒸馏水。试验溶液的容量至少为 250 mL 且要求每一试验试样都要完全浸泡。腐蚀溶液中可加铜屑,也可不加铜屑;若加铜屑,则浸泡腐蚀时间为 24 h,若不加铜屑,则浸泡腐蚀时间为 72 h。

GB/T 4334 中的要求是, 除腐蚀试验时间为 16 h 以外, 腐蚀试验中的其他要求基本和 ASTM A262 E 法等同。

通过上述分析可以看出, 腐蚀试验过程的要求在 3 个标准中差异不大。存在差异包括: ① ASTM A262 和 GB/T 4334 都要求必须加铜, 而 NB/T 20004 则没有强制要求必须加铜, 当腐蚀试验中不加铜时可通过更长的腐蚀试验时间来补偿; ② NB/T 20004 中, 硫酸和硫酸铜均是重量百分比, 而 ASTM A262 和 GB/T 4334 采用易于操作和计算的质量和体积进行溶液配比, 由于 NB/T 20004 中腐蚀介质硫酸铜和硫酸的浓度较小, 即使在加铜的情况下也需要相对较长的腐蚀时间 24 h, 而 ASTM A262 和 GB/T 4334 的腐蚀时间则比较接近。

5 评定试验

腐蚀后的试样, 通过压扁试验或弯曲试验, 以检查被检验表面(对应试验后的外表面)是否存在裂纹或龟裂。

依据 ASTM A262 E 法中的要求, 结果判定包括工艺性能试验(包括弯曲试验和压扁试验)和金相检验。如果工艺性能试验存在疑问时, 应进行金相检验。在工艺性能试验中, 对于整环的管状产品, 应进行压扁试验, 且压扁至一个规定程度, 该程度在相关技术要求中规定; 对于弧形段试样, 应进行弯曲试验, 弯曲芯棒直径应等于待弯试样的厚度, 弯曲角度为 180°。工艺性能试验后, 在 5~20 倍放大倍数下观察外弯曲部位是否出现裂纹或龟裂来确定是否存在晶间腐蚀; 如有疑问, 则在 100~250 倍放大倍数下通过观察弯曲试样外半径纵截面的金相组织来确定。

依据 NB/T 20004 中的要求, 结果的判定包括声响试验、工艺性能试验(包括弯曲试验和压扁试验)和金相检验。如果声响试验和工艺性能试验存在疑问时, 应进行金相检验。在声响试验中, 如果试样跌落在金属检验平台上能发出清脆金属声, 则表明无晶间腐蚀。在工艺性能试验中, 对于整环的管状产品, 应进行压扁试验, 且压至管壁间的距离等于管壁厚度的 4 倍; 对于弧形段试样, 应进行弯曲试验, 弯曲芯棒直径应等于待弯试样厚度的 2 倍, 弯曲角度为 90°。

依据 GB/T 4334 中的要求, 结果的判定包括弯曲试验和金相检验。如果弯曲试验存在疑问时, 则在 100~500 倍放大倍数下进行金相检验来确定。在弯曲试验中, 当试样厚度不大于 1 mm 时, 弯曲芯棒直径为 1 mm; 当试样厚度大于 1 mm 时, 弯曲芯棒直径为 5 mm; 弯曲角度为 180°。

表 3 为不同标准中工艺性能试验的压扁试验和弯曲试验的适用范围和要求, 可以看出不同的标准要求存在明显差异, 相互之间无比较性。

表 3 不同标准中工艺评定试验要求

Table 3 Process qualification test requirements in different standards

Standard	Specification of steel pipe	Evaluation of process performance		
		Flattening test	Bending test	
			Curved mandrel diameter (mm)	Bending angle (°)
ASTM A262	$D \leq 38$ mm (Ring sample)	✓	—	—
	$D > 38$ mm (Curved sample)	—	Steel pipe wall thickness	180
NB/T 20004	$D \leq 30$ mm (Ring sample)	✓	—	—
	$D > 30$ mm (Curved sample)	—	2 times of steel pipe wall thickness	90
GB/T 4334	Sample thickness ≤ 1 mm	—	1	180
	Sample thickness > 1 mm	—	5	180

6 结 语

(1) 试样制备中, 3 个标准对截取的试样类型(如整环、弧形等)和试样尺寸的要求不尽相同, 另外 GB/T 4334 明确钢管的内、外表面均需要进行腐蚀检查, 因此相对于 ASTM A262 和 NB/T 20004 的要求更为严格。

(2) 敏化热处理制度方面, ASTM A262 和 GB/T 4334 要求比较接近, 均要求对超低碳和稳定化奥氏体不锈钢进行敏化热处理, 其他类型不锈钢直接在固溶状态下进行试验; NB/T 20004 中对于奥氏体不锈钢无缝管的敏化热处理制度在 NB/T 20007.8 和 NB/T 20007.12 中规定, 具体包括: 超低碳 ($C_{\max} \leq 0.03\%$) 和超低碳控氮 ($C_{\max} \leq 0.035\%$) 需要进行 B 处理; 对于 $C_{\max} \leq 0.06\%$ (不含 Mo) 和 $C_{\max} \leq 0.07\%$ (含 Mo) 需要进行 A 处理; 对于 $C_{\max} \leq 0.08\%$ 则不要求进行敏化热处理; 基于 RCC-M M3303 和 M3304 奥氏体不锈钢无缝管材料采购技术条件, 敏化热处理制度为: 超低碳 ($C_{\max} \leq 0.03\%$) 和超低碳控氮 ($C_{\max} \leq 0.035\%$) 不需要进行晶间腐蚀试验, 对于 $C_{\max} \leq 0.06\%$ (不含 Mo) 和 $C_{\max} \leq 0.07\%$ (含 Mo) 需要进行 A 处理。

(3) 腐蚀试验中, 3 个标准中腐蚀仪器的选择、腐蚀溶液的配比几乎相同; NB/T 20004 中没有强制要求腐蚀溶液中加入铜, 而 ASTM A262 和 GB/T 4334 中均要求加铜; ASTM A262 和 GB/T 4334 的沸腾浸泡时间几乎相同, 前者为 15 h, 后者为 16 h; 而 NB/T 20004 中即使加铜, 腐蚀试验时间也偏长, 为 24 h。

(4) 评定试验中, ASTM A262 包括工艺性能试验和金相检验, NB/T 20004 包括声响试验、工艺性能试验和金相检验, GB/T 4334 仅包括弯曲试验和金相检验, 且不同标准的弯曲芯棒直径和弯曲角度的要求都不尽相同。

鉴于上述差异, 可以看出 3 个标准下的晶间腐蚀试验之间不存在必然的代替性, 因此需要根据采购要求按照相应标准进行晶间腐蚀试验。

参考文献 References

[1] ASTM A262. *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*[S]. 2013.

- [2] RCC-M. *Design and Construction Rules for Mechanical Components of PWR Nuclear Islands*[S]. 2000+2002 Addendum.
- [3] NB/T 20004-2014. *Physical and Chemical Test Methods for Material Used in Nuclear Island Mechanical Components of Nuclear Power Plants* (核电厂核岛机械设备材料理化检验方法)[S]. 2014.
- [4] GB/T 4334-2008. *Corrosion of Metals and Alloys—Test Methods for Intergranular Corrosion of Stainless Steels* (金属和合金的腐蚀——不锈钢晶间腐蚀试验方法)[S]. 2008.
- [5] Liang Chenghao(梁成浩). *Introduction to Corrosion and Protection of Metals* (金属腐蚀学导论)[M]. Beijing: China Machine Press, 1999: 93-95.
- [6] Yang Dejun(杨德钧), Shen Zhuoshen(沈卓身). *Metal Corrosion* (金属腐蚀学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 120-125.
- [7] Song Zhigang(宋志刚), Feng Han(丰涵), Zheng Wenjie(郑文杰). *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报)[J], 2010, 22(5): 32-36.

(编辑 惠琼)