

304L 不锈钢在核电一回路水中应力腐蚀行为的研究

关裔心^{1,2}, 董超芳², 李岩¹, 程学群², 刘飞华¹, 李晓刚², 任爱¹

1. 苏州热工研究院寿命评估中心, 江苏苏州 215004

2. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

摘要 在模拟核电一回路高温高压水环境中, 采用慢应变速率拉伸试验方法, 研究温度对 304L 不锈钢应力腐蚀开裂的影响规律。通过扫描电镜观察, 对试样断口形貌进行分析。结果表明, 在高压水环境中, 随着温度的升高, 材料有向脆性断裂转变的倾向, 抗拉强度等参数变化不大, 延伸率和断面收缩率略有降低; 在研究温度范围内, 304L 不锈钢试样断口未发现明显脆性解理特征; 温度处于 200—345℃ 区间时, 没有发现存在 304L 不锈钢敏感温度, 材料应力腐蚀敏感性较低。

关键词 304L 不锈钢; 应力腐蚀开裂; 核电; 高温水

中图分类号 TG172.82

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.21.001

Stress Corrosion Cracking of 304L Stainless Steel in a Simulated PWR Environment

GUAN Yuxin^{1,2}, DONG Chaofang², LI Yan¹, CHENG Xuequn², LIU Feihua¹, LI Xiaogang², REN Ai¹

1. Life Assessment Center, Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, Jiangsu Province, China

2. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract In a simulated primary circuit of PWR environment, the effect of temperature on Stress Corrosion Cracking (SCC) of 304L stainless steel in high-temperature and high-pressure water was investigated using Slow Strain Rate Tests (SSRT). And the fracture morphology of specimens was analyzed with the aid of Scanning Electron Microscopy (SEM). The results show that 304L stainless steel tends towards a brittle fracture as temperature increasing. Certain parameters, such as tensile strength, almost remain unchanged, while both elongation and section shrinkage slightly decrease. During the test, no obvious cleavage character is found on the fracture surfaces of 304L stainless steel specimens. With temperature increasing from 200℃ to 345℃, no sensitive temperature is found for 304L stainless steel and the susceptibility to SCC is low.

Keywords 304L stainless steel; stress corrosion cracking; nuclear power; high temperature water

0 引言

核电工程结构材料在高温水中时, 发生以应力腐蚀开裂为代表的环境敏感断裂是影响核电设备长期安全运行的关键问题之一^[1]。已有的研究多集中在侵蚀性阴离子、氧化膜、材料冶金条件、高温纯水环境、腐蚀开裂电位等因素对应力腐蚀开裂 (SCC) 影响的分析^[2-6], 另一重要参数——温度的影响也逐渐得到重视, 但相关研究较少。在压水堆核电站正常运行过程中, 介质温度随着机组启动、热备用、功率运行、停堆等状态的变化而改变。研究核电材料应力腐蚀开裂敏感性

温度, 减少或避免设备在敏感温度区停留, 对确保设备安全可靠很有意义。

关于温度对不锈钢应力腐蚀开裂影响的研究此前已有文献报道。杨武等^[7]采用 U 型弯曲法研究了 304 不锈钢在含 8mg/L 氧和 100mg/L 氯离子的高温水中的应力腐蚀开裂行为, 发现 304 不锈钢的应力腐蚀开裂敏感性随温度的升高 (200—300℃) 而降低。Andresen^[8]采用标准断裂力学试样, 研究了敏化的不锈钢在 25—288℃、含 200μg/L 氧气和 0.3μg/L H₂SO₄ 的水中的裂纹扩展速度, 发现温度约 200℃ 时裂纹扩展

收稿日期: 2011-06-24; 修回日期: 2011-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50871020)

作者简介: 关裔心, 助理工程师, 研究方向为核电站系统与设备的腐蚀与防护管理和技术, 电子信箱: yuxinguan@sina.com

速度最快,是 25℃或 288℃时的 30—100 倍。对于压水堆核电站而言,一回路管道中的冷却水溶液主要由硼酸(H_3BO_3)和氢氧化锂(LiOH)调配而成,也有相关文献报道过在模拟一回路高温高压环境下温度对不锈钢应力腐蚀开裂的影响。李红梅等^[9]研究了 304 不锈钢在含硼和锂离子的高温介质中的应力腐蚀敏感性,结果表明在氧含量为 8mg/L 时,试验温度为 300℃的应力腐蚀开裂敏感性高于 250℃。关裔心等^[10]曾采用高温高压慢应变速率拉伸试验法研究了在含硼和锂离子的介质中温度对 316L 不锈钢应力腐蚀开裂的影响规律,结果表明温度为 200—345℃时,316L 不锈钢具有应力腐蚀开裂敏感性,250℃是 316L 不锈钢发生应力腐蚀开裂的敏感温度。对于在核电站一回路广泛使用的 304L 不锈钢材料而言,已有研究多集中在介质成分变化对 304L 不锈钢应力腐蚀行为的影响,温度参数选取多为 1—2 个,而关于温度变化对其应力腐蚀开裂敏感性影响的研究鲜有报道。

在模拟压水堆一回路高温高压环境下,本文研究了温度变化对 304L 奥氏体不锈钢在含硼和锂离子的水溶液中应力

腐蚀开裂行为的影响规律,并对断口形貌进行分析,以期核电站中 304L 不锈钢的服役行为提供参考。

1 试验方法

本文使用的 304L 奥氏体不锈钢化学成分为(质量分数):C,0.01%;Si,0.27%;Mn,1.95%;P,0.018%;S,0.0045%;Cr,17.76%;Ni,9.20%,其余成分为 Fe。304L 不锈钢经 1080℃固熔退火,水冷却。所用 304L 不锈钢原始力学性能为抗拉强度 560MPa、屈服强度 246MPa、延伸率 67.8%、断面收缩率 83.5%。

将 304L 不锈钢加工成标准棒状拉伸试样,如图 1 所示。试验前用砂纸逐级打磨至 1000#,抛光后用超声波清洗仪加丙酮溶液清洗干净,再用去离子水冲洗并吹干密封待用。

试验溶液用经 3 级过滤的超纯水调配,其中硼离子为 1100mg/L,锂离子为 2.5mg/L,溶液 25℃时 pH 值为 6.9 ± 0.5 ,电导率小于 $2.0 \mu S/cm$,试验用化学药品 H_3BO_3 和 $LiOH \cdot H_2O$ 均为分析纯。

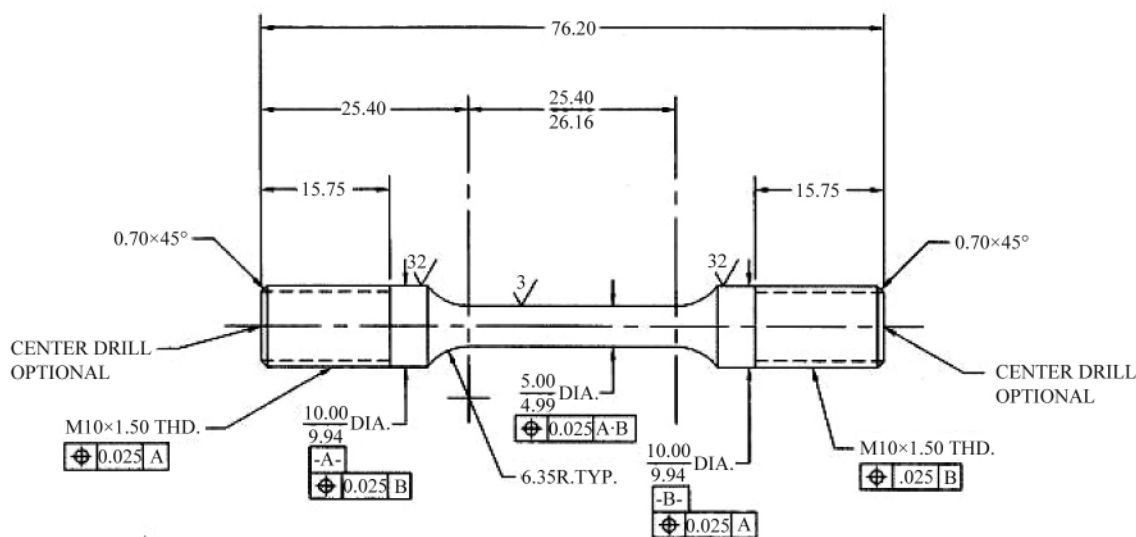


图 1 试样形状及尺寸

Fig. 1 Shape and size of specimens

试验设备采用美国 CORTEST 公司生产的慢应变速率应力腐蚀试验机,参照有关研究结果^[11-13],本试验采用应变速率 $\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-6} S$ 。拉伸试验选取的加热温度范围为 200—345℃,压力为 15.5MPa,试验在除氧条件下进行。试验结束后,用有机溶剂和去离子水冲洗试样并吹干,测量断裂后的试样标距长度、断口直径等尺寸,将拉断试样放入干燥器皿中并标注好,以便进行断口形貌的观察。

2 结果与讨论

2.1 断口形貌分析

图 2 和图 3 为高温水环境中试样断裂后的宏观形貌。从图 2 中可以看出,与原始试样相比,所有试样表面都失去光



图 2 304L 不锈钢试样在试验前后的宏观形貌

Fig. 2 Macroscopic morphology of 304L stainless steel specimens before and after slow strain rate tests

泽,完全被形成的暗色或棕色膜所覆盖,并且其表面颜色随着温度的升高而略变深。断裂后试样都带有明显的颈缩特



图3 304L 不锈钢试样断口宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphology of fracture surface for 304L stainless steel specimens

征,宏观上呈杯锥形态,这是塑性断裂特征,断口附近明显可见慢应变速率拉伸试验过程中引发的小裂纹,如图3所示。

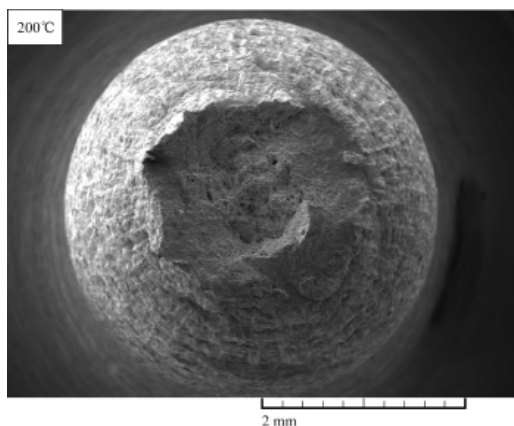
图4(a)和图4(b)是温度为200℃时304L试样断口的SEM照片。可以看出,试样出现明显颈缩,整个断口界面布满韧窝微孔,微孔深且边缘被拉长,有些大韧窝中间还布有小韧窝,韧窝底部有孔洞存在,这是因为在断裂过程中试样受到连续的拉应力而发生了强烈变形,从试样的加杂处起裂。

从试样断口分析来看,没有应力腐蚀开裂的迹象,试样的失效形式属于韧性断裂。

温度为250℃下,试样仍然出现颈缩现象,塑性变形大,断口凹凸不平,如图4(c)和图4(d)所示。整个断口界面形貌与200℃时相比没有太大变化,剪切唇部分因拉伸过程中发生较大的塑性变形,韧窝变形孔洞相连,形成内部“台阶”,促使试样最终断裂。断口形貌表明,在该温度下304L试样的失效形式依然是韧性断裂,未显示出任何应力腐蚀开裂迹象。

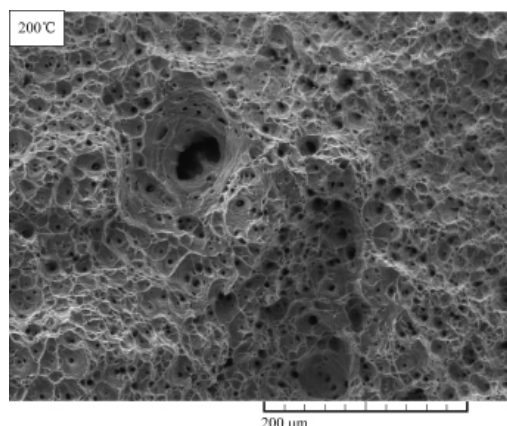
在温度为300℃下,如图4(e)和图4(f)所示,试样的断口依旧呈现出明显的颈缩现象,整个断口布满韧窝,但与200℃和250℃相比,韧窝密度增加,韧窝直径减小,深度变浅,韧窝外形均匀,表明随着温度的升高,材料有脆性断裂的倾向。在断口边缘未发现较明显的解理特征,因此可以认为在此温度下304L试样的失效形式仍为韧性断裂。

在温度为345℃下,试样的断口颈缩明显,断口仍然全部为韧窝形貌,如图4(g)和图4(h)所示。与其他3个温度条件相比,韧窝密度明显减小,韧窝直径减小,深度变浅,显示脆性断裂倾向,但是主要以韧性断裂为主。随着温度升高,304L



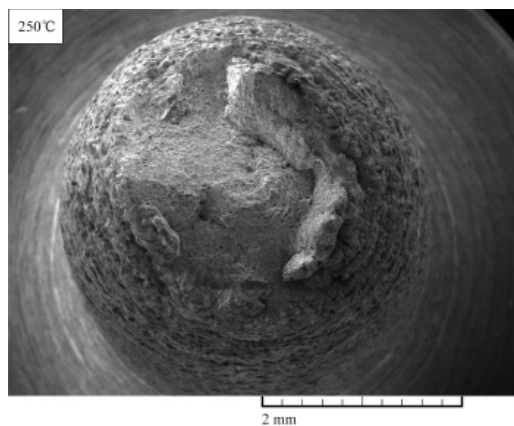
(a) 200℃时试样断口宏观形貌

(a) Macro-morphology of specimen fracture at 200℃



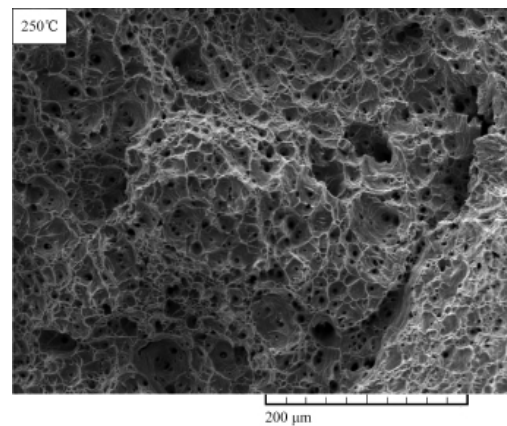
(b) 200℃时试样断口微观形貌

(b) Micro-morphology of specimen fracture at 200℃



(c) 250℃时试样断口宏观形貌

(c) Macro-morphology of specimen fracture at 250℃

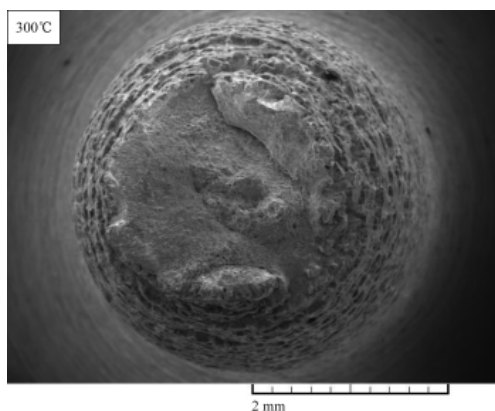


(d) 250℃时试样断口微观形貌

(d) Micro-morphology of specimen fracture at 250℃

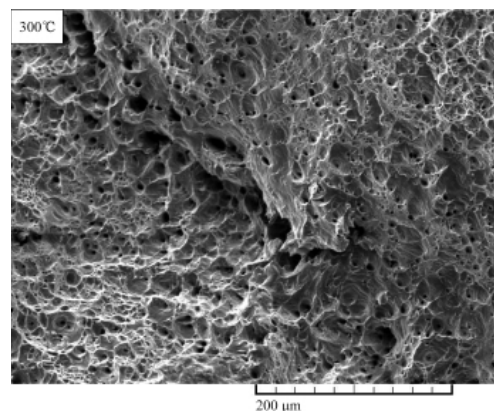
图4 304L 不锈钢在不同温度下断裂的断口形貌

Fig. 4 Fracture morphology of 304L stainless steel at different temperatures



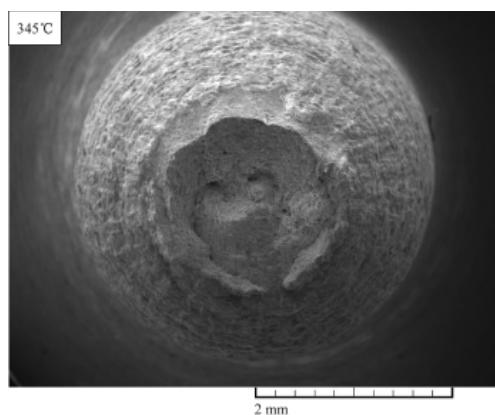
(e) 300°C时试样断口宏观形貌

(e) Macro-morphology of specimen fracture at 300°C



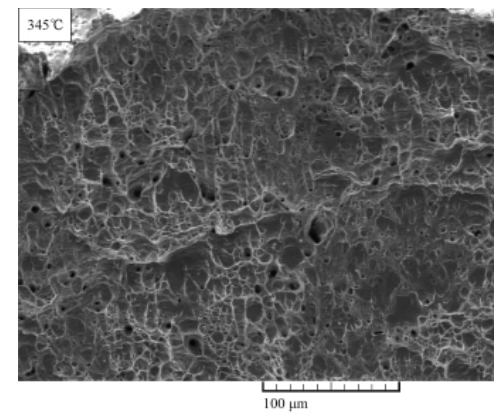
(f) 300°C时试样断口微观形貌

(f) Micro-morphology of specimen fracture at 300°C



(g) 345°C时试样断口宏观形貌

(g) Macro-morphology of specimen fracture at 345°C



(h) 345°C时试样断口微观形貌

(h) Micro-morphology of specimen fracture at 345°C

图4 304L 不锈钢在不同温度下断裂的断口形貌 (续)

Fig. 4 Fracture morphology of 304L stainless steel at different temperatures (continued)

试样表现了从没有任何脆性断口特征到显示脆性断裂倾向, 尽管这种倾向不甚明显。

2.2 力学性能分析

对 304L 试样, 分别在温度为 200、250、300 和 345°C, 压力为 15.5MPa 的高温除氧水中采用慢拉伸试验方法(拉伸速率为 2.5×10^{-5} mm/s)得到其应力-应变曲线(图 5)和温度-总延伸率及温度-断面收缩率曲线(图 6)。从图 5 可以看出, 304L

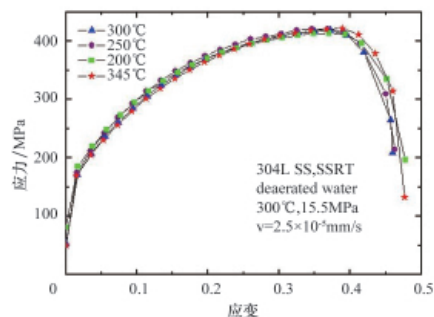


图5 304L 不锈钢在不同温度下的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curve of 304L stainless steel under different temperatures

在不同温度下的应力-应变曲线走势一致, 最大抗拉强度基本相等, 且曲线下面积相等, 表明试样断裂前吸收的能量大致相等。从图 6 可以看出, 随着温度的增加, 试样总延伸率和断面收缩率的变化不明显, 表明在各个温度下 SCC 敏感性几乎相等。对 304L 不锈钢的高温力学性能的比较表明, 在高温水环境中试样的最大抗拉强度等参数变化不大, 当温度低于

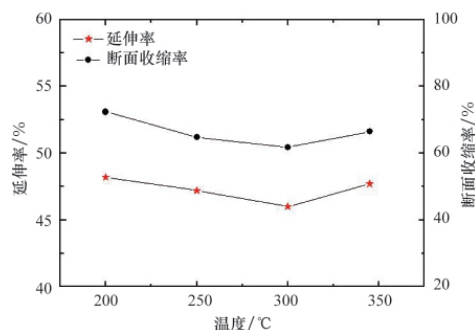


图6 304L 不锈钢在不同温度下的总延伸率和断面收缩率曲线

Fig. 6 Elongation and section shrinkage curves of 304L stainless steel under different temperatures

300℃时延伸率和断面收缩率略有降低。

对 304L 不锈钢, 分别在温度为 200、250、300 和 345℃, 压力为 15.5MPa 的高温除氧水中采用慢拉伸试验方法(拉伸速率为 2.5×10^{-5} mm/s) 得到其最大抗拉强度和断裂时间随温度的变化曲线(图 7), 进一步证明了在本试验温度范围内, 没有明显的敏感温度存在。以上力学参数随温度变化的趋势表明, 在 200—345℃范围内, 在模拟高温水环境中没有发现存在 304L 不锈钢敏感温度, 应力腐蚀敏感性较低。

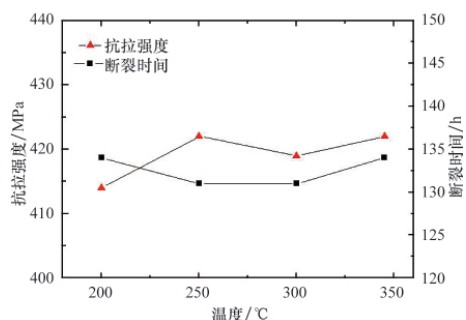


图 7 304L 不锈钢在不同温度下的最大抗拉强度和断裂时间
Fig. 7 Tensile strength and fracture time of 304L stainless steel under different temperatures

2.3 模拟高温水中温度对 304L 不锈钢 SCC 的影响分析

通过以上对 304L 不锈钢试样宏观形貌和微观断口结果的分析, 得出试样的失效模式为韧性断裂。随温度的升高, 断口边缘处未呈现明显准解理面或解理面等脆性断口形貌信息, 表明在模拟压水堆一回路水环境下, 在本试验温度范围内, 温度升高对 304L 不锈钢的应力腐蚀开裂影响很小。但是从韧窝大小及密度来分析, 可以看出随着温度的升高, 材料表现出的应力腐蚀开裂倾向性渐强。

Katada^[14]和 Atkinson^[15]的动态应变时效(DSA)理论认为发生 DSA 会促进材料的环境敏感断裂(EAC)。应变速率很低时 DSA 多发生在 100—350℃范围内, 并且由于晶间夹杂离子(如 N 和 C)的扩散而更明显。虽然 DSA 不是发生环境敏感断裂的前提条件, 但 Couvant^等^[16]认为有明显的证据显示, DSA 与温度的关系同 EAC 敏感性与温度的关系是一致的, EAC 敏感性与温度的关系表现为裂纹扩展速率在某一温度下出现一峰值, 而 DSA 与温度的关系表现在断面收缩率在同一温度下出现一谷值。这个极值点所对应的温度就是发生 SCC 的敏感温度, 本试验中的敏感温度即 250℃。DSA 通过促进平面变形而增强局部塑性变形, 从而促进脆性裂纹扩展, 同时它还可能影响氧化膜开裂, 增加裂纹扩展速率, 这些还需进一步研究。

3 结论

(1) 在模拟压水堆一回路高温高压水环境中, 慢应变速率拉伸试验后试样断口布满韧窝形貌, 颈缩严重, 304L 不锈钢试样在各温度下拉断的失效模式为韧性断裂。随着试验温度的升高, 材料显现脆性断裂倾向, SCC 倾向性渐强。

(2) 在本试验条件下, 304L 试样力学性能随温度的升高没有明显变化, 各参数几乎相等, 在试验温度范围内 304L 不锈钢的强度和塑性损失不随温度变化而变化, 表明在 200—345℃温度范围内, 304L 不锈钢在含硼、锂高温高压水中的应力腐蚀敏感性很低。

参考文献 (References)

- [1] Parkins R N, Singh P M. Stress corrosion crack coalescence[J]. *Corrosion*, 1990, 46(6): 485-499.
- [2] Ruth W E, Soppet W K, Kassner T F. Effect of temperature and ionic impurities at very low concentrations on stress corrosion cracking of AISI 304 stainless steel[J]. *Corrosion*, 1988, 44(11): 791-799.
- [3] Yang W, Zhao G Z, Zhang M J, et al. An AES investigation of the surface films formed stress corrosion test specimens of type 304 stainless steel in high temperature[J]. *Corrosion Science*, 1992, 33(1): 89-102.
- [4] Macdonald D D, Song H, Yoshida K. Corrosion potential measurements on type 304SS and alloy 182 in simulated BWR environments [J]. *Corrosion*, 1993, 49(1): 8-16.
- [5] Congleton J, Berrisford R A, Yang W. Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in doped high-temperature water[J]. *Corrosion*, 1995, 51(12): 901-910.
- [6] Ljungberg L G, Cubicciotti D. Effects of impurities on the IGSCC of stainless steel in high-temperature water[J]. *Corrosion*, 1988, 44(2): 66-72.
- [7] 杨武, 张美杰, 赵国珍, 等. 304 不锈钢在高温水中的应力腐蚀破裂[J]. 金属学报, 1991, 27(2): 124-128.
Yang Wu, Zhang Meijie, Zhao Guozhen, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 1991, 27(2): 124-128.
- [8] Andresen P L. Effects of temperature on crack growth rate in sensitized type 304 stainless steel and alloy 600[J]. *Corrosion*, 1993, 49(9): 714-725.
- [9] 李红梅, 杨武, 蔡珣, 等. 304 不锈钢在含硼和锂的高温水中的应力腐蚀破裂和断口分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(1): 16-19.
Li Hongmei, Yang Wu, Cai Xun, et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2004, 24(1): 16-19.
- [10] 关齐心, 李岩, 董超芳, 等. 高温水环境下温度对 316L 不锈钢应力腐蚀开裂的影响[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(9): 1123-1125.
Guan Yuxin, Li Yan, Dong Chaofang, et al. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2009, 31(9): 1123-1125.
- [11] Rondelli G, Vicentini B, Sicieri E. Stress corrosion cracking of stainless steels in high temperature caustic solutions[J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(6): 1037-1049.
- [12] Jane D, Dong Z H, Benjamin L, et al. De-alloying of type 316 stainless steels in hot concentrated sodium hydroxide solution [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(9): 2117-2133.
- [13] Zhang S H, Toshio S. Crack initiation and propagation of sensitized type 304 stainless steel in the mixed solutions of sulfate and borate [J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(5): 853-867.
- [14] Katada Y, Nagata N. The effect of temperature on fatigue crack growth behavior of a low-alloy pressure vessel steel in a simulated BWR environment[J]. *Corrosion Science*, 1985, 25(8-9): 693-704.
- [15] Atkinson J D, Yu J. The role of dynamic strain-ageing in the environment assisted cracking observed in pressure vessel steels [J]. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 1997, 20(1): 1-12.
- [16] Couvant T, Massoud M J. Environmentally assisted cracking[R]. Moret sur Loing France, 2006: 3-52.

(责任编辑 孙秀云)