

304 不锈钢在含硼和锂的高温水中的应力腐蚀破裂和表层氧化膜分析

Analysis of Surface Oxide Films on Stress Corrosion Cracking
Specimens of Type 304 Stainless Steel in High Temperature
Water Containing Boric Acid and Lithium Ion

李红梅¹, 蔡 王¹, 吕战鹏², 杨 武²

(1 上海交通大学材料学院, 上海 200030; 2 上海材料研究所, 上海 200437)

LI Hong-mei¹, CAI Xun¹, LU Zhan-peng², YANG Wu²

(1 Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2 Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

摘要: 采用高温高压慢应变速率拉伸试验方法, 考察 304 奥氏体不锈钢在含硼和锂离子的介质中的应力腐蚀敏感性。结果显示, 材料的处理方式、介质中含氧及氯离子等均影响该钢种的应力腐蚀破裂敏感性, 试样表层氧化膜也发生相应的变化。

关键词: 304 不锈钢; 应力腐蚀破裂; 表层氧化膜

中图分类号: TG 111.19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 04-0007-04

Abstract: Stress corrosion cracking (SCC) of 304 stainless steel in high temperature water containing H_3BO_3 and Li^+ was studied using slow strain rate test (SSRT). The results show that heat-treatment of the material, oxygen or/and chloride concentration in the water all affected the SCC susceptibility of this material. The surface oxide films changed relatively.

Key words: 304 stainless steel; stress corrosion cracking; oxide film

核电是具有高新技术特点的清洁能源, 发展核电是解决我国国民经济发展与能源分布不均衡之间矛盾的一个重要途径。304 奥氏体不锈钢由于其具有良好的力学性能, 在核电工业中得到较广泛的应用。但是核反应堆这一特殊的服役环境给材料造成的辐照损伤和对性能的影响已日益引起人们的关注。300 系列的不锈钢在此环境下服役过程中出现的应力腐蚀破裂 (SCC) 现象, 发生突然且危害严重, 促使人们对其诱发原因和破裂规律进行深入的探讨。已有的研究多集中于受力状态^[1]、表面膜^[2]、高温水环境^[3]、腐蚀破裂电位^[4]和材料的敏化处理^[5]等与应力腐蚀破裂间的联系。本研究模拟反应堆环境, 主要是压水堆 (PWR) 的环境, 即在高温高压和相应的介质条件下对 304 奥氏体不锈钢应力腐蚀破裂的现象及原因进行研究, 并着重于慢应变速率试验 (SSRT) 试样的应力腐蚀破裂敏感性和试样表层氧化膜的变化。

1 试验材料及试验条件

本研究采用的材料是 304 奥氏体不锈钢薄板, 成分见表 1 (质量分数由化学分析得到, 原子分数由质量

分数换算得到)。薄板经线切割加工成薄片的拉伸试样 (标距长 20mm, 宽 4mm, 厚 2mm)。所有拉伸试样均经高温固溶处理 (加热至 1050℃, 保温 60min, 水冷), 随后取其中部分试样进行敏化处理 (加热至 650℃, 保温 120min, 水冷)。所有欲拉伸的经固溶或敏化处理的试样表面均磨光 (水砂纸粒度至 500[#]), 用丙酮浸泡数分钟, 再经去离子水冲洗, 留待拉伸试验。本研究采用慢应变速率试验 (SSRT) 的方法, 拉伸速率为 4.17×10^{-6} /s, 试验在日本东升 SERT-5000 高温高压釜内进行。拉伸时的加热温度为 300℃。试验用介质水的调配, 主要模拟压水堆介质环境, 含硼 (1200mg/L)、锂离子 (2mg/L), 其它可详见表 2。

2 实验结果及讨论

详细的试验条件和试验结果列于表 2 中。其中 No. 1 和 No. 4 在高温 N_2 气中试验, 供对比用。

拉伸试验结束后, 在扫描电镜下观察试样的断口形貌, 若试样整个断口表面均为韧窝微孔, 则认为是韧性的机械断裂 (MF); 若试样的断口表面上均呈穿晶型 (TG) 或 (和) 沿晶型 (IG) 的断裂形貌, 则为

脆性断裂;若试样的断口中心部分为韧窝微孔,而边缘出现穿晶型或沿晶型的断裂形貌,则认为是具有应力腐蚀敏感性。表 2 中的断裂类型即由断口形貌而

定。

试样应力腐蚀破裂 (SCC) 敏感性还可用 I_{SCC}^x (称

表 1 试验用 304 不锈钢成分

Table 1 Composition of 304 stainless steel used in the test

Element symbol	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	P	Fe
Mass fraction/%	18.33	8.49	1.08	0.54	0.066	0.009	0.024	Balanced
Atom fraction/%	19.34	7.93	1.09	1.06	0.3	0.015	0.043	Balanced

表 2 不同条件下 304 不锈钢试验结果

Table 2 Test results of 304 stainless steel under different conditions

No.	Treat state	T/C	O ₂ / (mg/L)	Cl ⁻ / (mg/L)	t_f^* /h	RA [*] /%	UTS [*] /MPa	Type of broken	I_{SCC}^x
1	Annealed	300	N ₂		46.7	38.5	558	MF	—
2	Annealed	300	8	—	39.4	—	—	MF	15.6
3	Annealed	300	8	5	29.7	22	464	MF+TG	36.4
4	Sensitized	300	N ₂		39.7	35.9	510	MF	(15)
5	Sensitized	300	8	—	17.6	—	—	IG+TG	62.3
6	Sensitized	300	8	5	12.7	5.4	279	IG+TG	72.8

* t_f —time to finish; RA—reduction of area; UTS—ultimate tensile strength

SCC 敏感性指数) 来表示, 定义为: $I_{SCC}^x = \frac{t_f^{N_2} - t_f^x}{t_f^{N_2}} \times 100\%$ 。式中 $t_f^{N_2}$ 是试样在氮气中 SSRT 的至断时间, t_f^x 是相应编号试样在介质水中的 SSRT 至断时间, SCC 敏感性指数值越大, 则试样的应力腐蚀破裂敏感性越大。若以固溶试样在 300℃ N₂ 气中的试验数据作为基准, 将表 2 中的至断时间用上式换算后的结果列于表 2 的最后一列。

从表 2 可见, 试验温度为 300℃ 时, 固溶处理和敏化处理的试样在相同的实验条件下, 结果均有差异。总的来说, 经敏化处理的试样的断裂时间 (t_f)、断面收缩率 (RA)、最大断裂强度 (UTS) 均低于经固溶处理的试样。

在氮保护气氛中, 固溶处理的试样 (试样 1) 与敏化处理的试样 (试样 4) 的上述各项指标差异最小; 而当介质中含氧和 5mg/L Cl⁻ 时, 与固溶处理的试样 (试样 2 和试样 3) 相比, 敏化处理的试样 (分别对应的试样 5 和试样 6) 的上述各项指标下降非常明显, 而试样 6 的 SCC 敏感性指数达最大。所以, 试样经敏化处理、介质中含氯离子会提高该合金钢的应力腐蚀破裂的敏感性, 也就是说, 上述两个因素使试验的断裂时间缩短、断面收缩率变小、最大断裂强度下降、SCC 敏感性指数上升, 断口形貌由韧性的机械断裂向脆性的沿晶或穿晶断裂过渡。

由肉眼观察试样表面发现, 试样 3、试样 5 和试样 6 的表面均产生了明显的褐色或深褐色的氧化膜, 这

表明试样发生应力腐蚀破裂的敏感性与试样表层的氧化膜有直接的联系。

为进一步研究试样在高温水中慢应变拉伸过程产生应力腐蚀破裂的倾向与试样表层生成的氧化膜之间的联系, 本研究对上述 6 个拉伸后的试样表面进行了俄歇电子能谱测量, 测量中同时结合使用氦离子蚀刻技术, 即在测量中边用氦离子枪向样品表面溅射, 边测量试样表面的氧、铁、铬和镍的原子百分含量, 从而得到试样表面至内层的一定厚度内半定量化学组成与深度分布。具体的测试条件是: 一次电子束束压是 3 keV, 一次电子束束流是 1μA; 氦离子束束压为 3keV, 束斑直径为 5μm, 氦离子束流密度为 100μA。俄歇电子能谱测试的仪器型号是: PHI ES-CA/SAM。测量结果如图 1 所示。显然, 试样的氧含量从表面的较高值回落至接近零的整个过程中, 经历溅射的时间越长, 说明其表面所形成的氧化膜越厚。

从图 1a, b 可见, 试样由表及里的氧含量总的来说呈逐步递减趋势, 只是在近表层 (试样 1 在 0~120s 的溅射时间段, 试样 4 在 0~350s 的溅射时间段) 的递减趋势略显平缓, 通常认为这是由于试样表面吸附了一定浓度的氧所致, 因为这两个试样的慢应变拉伸试验是在氮保护气氛中进行的, 故当表面较高浓度的吸附氧去除后, 随后的氧含量便快速下降。而铁含量随之相对地逐步上升, 且试样 1 在溅射时间达 1000s 左右、试样 4 在溅射时间达 1200s 时铁含量回升至其原始的成分含量 (约 70%)。固溶态的试样 2 是在含硼

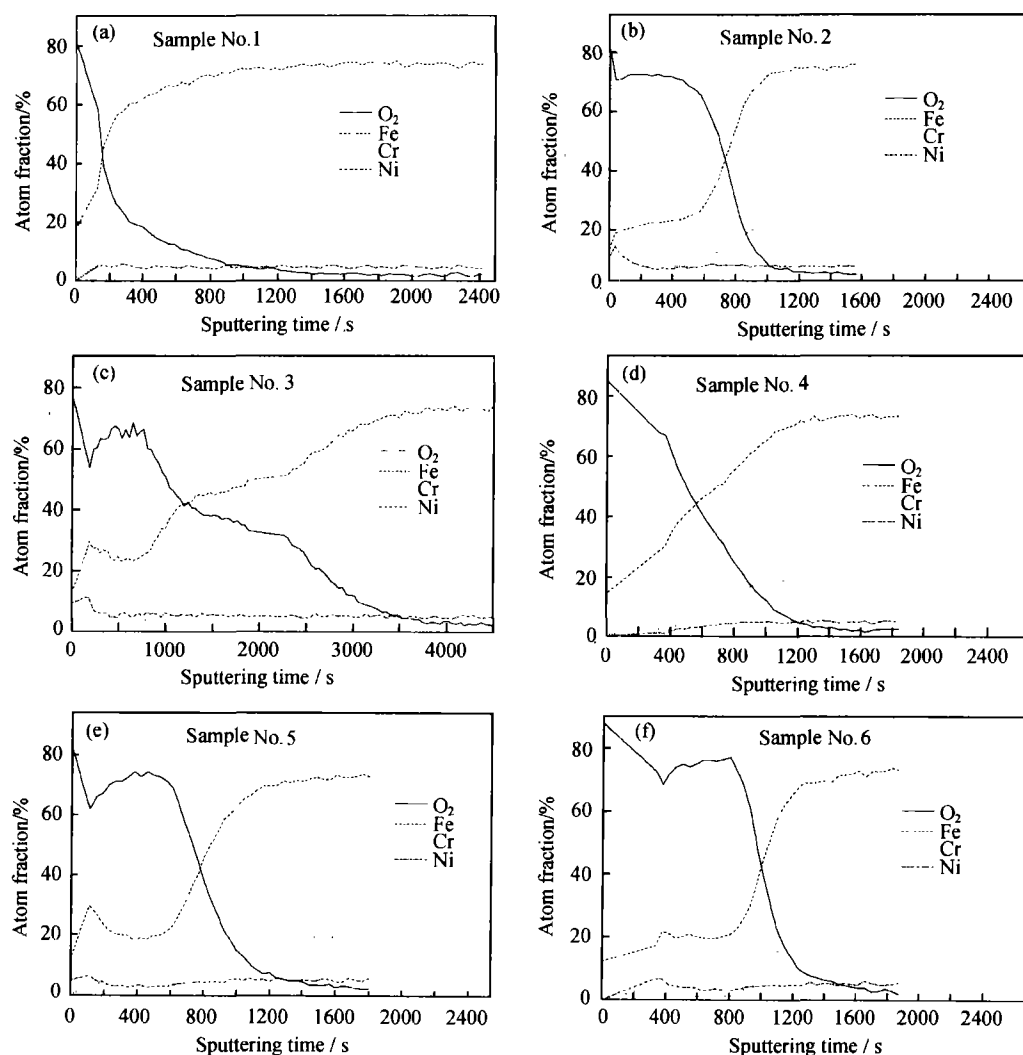


图1 慢拉伸试验后试样表层 AES 测试曲线

(a) 固溶态试样在氮气中; (b) 固溶态试样在不含氯离子的溶液中; (c) 固溶态试样在含氯离子的溶液中 (5mg/L);
(d) 敏化态试样在氮气中; (e) 敏化态试样在不含氯离子的溶液中; (f) 敏化态试样在含氯离子的溶液中 (5mg/L);

Fig. 1 AES measurement curves on surface layer after SSRT test

(a) annealed specimen in N_2 ; (b) annealed specimen in the solution having no Cl^- ;
(c) annealed specimen in the solution having Cl^- (5mg/L); (d) sensitized specimen in N_2 ;
(e) sensitized specimen in the solution having no Cl^- ; (f) sensitized specimen in the solution having Cl^- (5mg/L)

和锂离子同时饱和氧的介质中进行的试验,虽然其断裂形式同试样1和试样4,均为机械断裂,但图1b显示,试样表面层的成分组成却有所不同。从0至50s溅射段的成分变化看,一般认为试样表面或多或少受到污染,使此段吸附的氧含量较高。考虑溅射时间在100s到580s左右的这段时间内,氧、铁、铬和镍的原子含量均相对稳定在一定值,且铁、铬、镍三种原子百分含量的加和与氧原子百分含量之比大致为3:7,说明这段溅射时间对应着试样表面存在着很薄的合金氧化膜,膜形成的原因是在高温长时间的拉伸过程中,试样表面与介质中的氧发生反应的结果。尽管该试样表面出现了氧化膜,但对试样的断裂形式没有影

响,仍为机械断裂。试样3与试样2的试验条件不同之处在于介质中加入了 5×10^{-6} 的 Cl^- ,拉伸结果显示出现了应力腐蚀破裂敏感性,观察相应试样表面膜成分测试结果(图1c)发现,(1)试样表面的铁含量在溅射时间在长达3500s才回到70%;(2)图1c出现了两个不同铁铬镍与氧含量比的稳定段,即近表面处的3:7和较内层的1:1。从中可知,试样3在含有 Cl^- 离子的介质进行高温慢拉伸后,试样表面的合金氧化膜的厚度明显增加,且该试样表面的氧化膜的组成发生改变,近表层为氧含量较高的合金氧化物,而较里层为含氧量较低的合金氧化物。这些合金氧化物膜的晶体结构均不同于面心结构的不锈钢基体^[5],所

以氧化物膜与基体间存在界面。在氧化物膜的生长过程中,阴离子向基体的迁移量很小,主要依赖金属阳离子向外迁移,如此在合金基体表层留下很多空位,基体表层趋于收缩,而紧贴基体表层氧化膜阻碍其收缩,显然在合金基体表层和氧化膜界面间产生一附加拉应力^[6]。试样 3 较之试样 2,在拉伸过程中,由于介质中加入了微量的活性阴离子——氯离子,不仅改变了氧化膜的结构,而且使氧化膜的厚度有明显增加,这显然使上述的附加拉应力更大。在拉伸应力腐蚀过程中,因合金氧化膜总体上并不破裂,故该附加拉应力一直存在,且保持很高的值。此附加拉应力叠加在外应力上,因此,当外力还很小时,外加应力与附加应力之和就可达到临界值,引起位错的发射、运动和增值。当腐蚀促进的局部塑性变形达到临界条件,就会使局部应力集中(如无位错区中或位错塞积群前端)等于原子键合力,原子键断开而导致应力腐蚀破裂的微裂纹形核,又介质的存在阻碍裂纹钝化成空洞而使基体呈解理断裂或沿晶扩展断裂,即使韧性材料的应力腐蚀破裂断口从韧窝型的机械断裂变成解理的脆性断裂。对试样 3 来说,上述阳极溶解腐蚀过程本身引发应力腐蚀破裂可能是一种较合适的应力腐蚀机理。考虑试样 5 表面膜构成(图 1e),它与试样 2 情形的大致相同,即合金加和总量与氧的原子百分比仍为 3:7,膜的厚度稍大些,溅射时间在 1500s 时氧含量降至零,但该试样与试样 2 的区别是它经敏化处理,使晶界有合金碳化物析出^[7],弱化了晶界结合力,所以基体在服役过程中微裂纹易在晶界形核并沿着晶界扩展,断口显示以沿晶断裂为主,辅以少量的穿晶断裂。相比于试样 5,试样 6(图 1f)的表层污染稍显严重些,氧化膜结构和厚度无明显不同,试样 6 的试验条件唯一不同在于介质中含 $5 \times 10^{-6} \text{ Cl}^-$,是所有试样服役条件中最苛刻的,SCC 敏感性指数亦达最大。试样 6 与试样 3 相比,介质环境相同,但试样 3 是固溶态,而试样 6 是敏化态,所以试样 6 在慢应变拉伸过程中,既有表面膜的附加应力促使其破裂敏感性的增大,又有析出的晶界碳化物使一旦形成的微裂纹沿晶界的扩展变得较为容易。

3 结论

(1) 与经固溶处理、在 300℃ 氮保护气氛中进行的 SSRT 试验结果相比,试样经敏化处理、介质中含微量氯离子(300℃ 时含 5mg/L)使该合金钢出现应力腐蚀破裂,含氧(8mg/L)会使经敏化处理的试样出现应力腐蚀破裂。

(2) 高温水慢应变拉伸试验中,出现应力腐蚀破裂的试样表面较之不出应力腐蚀的试样表面均有

较厚的氧化膜,表现为近表层有一氧含量的平台,且氧含量回落至零所需的溅射时间较长。

参考文献

- [1] Yang Wu, Zhang Meijie, Zhao Guozhen, Congleton John. A Comparison of U-bend and Slow Strain Rate Procedures for Assessing the SCC Resistance of Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water [J]. Corrosion, 1991, 47 (4): 226—233.
- [2] Yang Wu, Zhao Guozhen, Zhang Meijie, Congleton John. An AES investigation of the surface films formed on stress corrosion test specimens of type 304 stainless steel in high temperature water [J]. Corrosion Science, 1992, 33 (1): 89—102.
- [3] Ruther 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.
- [4] Macdonald D D, Song H, Yoshida K. Corrosion Potential Measurements on Type 304 SS 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] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [7] 黄克智, 肖纪美. 材料的损伤断裂机理和宏微观力学理论 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [8] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划专项经费(G19990650)和上海市自然科学基金项目资助

收稿日期: 2003-07-02; 修订日期: 2004-01-10

作者简介: 李红梅(1959-),女,上海,在职博士,讲师,研究方向为材料的组织结构与性能,联系地址:上海市东川路 800 号上海交通大学教务处(200240)。

(上接第 6 页)

- study on reactive plasma sprayed titanium-titanium nitride coatings [J]. Thin Solid Films, 2001, 384: 223—229.
- [23] J Lausmaa, B Kasemo. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials [J]. Applied Surface Science, 1990, 44: 133—146.
 - [24] J Zhao, E G Garza, K Lam, C M Jones. Comparison study of physical vapor-deposited and chemical vapor-deposited titanium nitride thin films using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 2000, 158: 246—251.

基金项目: 天津市自然科学基金研究重点项目(043803311)

收稿日期: 2003-06-12; 修订日期: 2003-12-18

作者简介: 崔振铎(1962-),男,联系地址:天津大学材料学院(300072)。