

学校编码: 10384

密级_____

学号: 32420130154023

廈門大學

博 士 学 位 论 文

304/316 不锈钢冲蚀腐蚀行为研究

Erosion corrosion behavior of AISI 304/316 stainless steel

周芳

指导教师姓名: 姚军 教授

专 业 名 称: 核工程与材料

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

2016 年 5 月

304/316 不锈钢冲蚀腐蚀行为研究

周芳

指导教师

姚军 教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

304/316 不锈钢以其良好的抗腐蚀性能和机械性能而得到广泛应用，尤其是在核电行业。然而，在其应用中存在着冲蚀磨损，腐蚀磨损，应力腐蚀开裂和高温氧化等问题。本文研究了 304/316 不锈钢两相射流冲蚀磨损行为，在 NaCl、HCl 和 NaOH 中的腐蚀磨损行为，在实验室模拟压水堆条件下的应力腐蚀开裂和高温氧化腐蚀行为。

(1) 本文通过两相高速射流对 304/316 不锈钢的冲蚀实验，通过失重法和材料表面形貌、结构和成分微观分析，研究材料冲蚀磨损失效过程以及冲蚀机理分析，通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱探讨不同冲蚀条件下样品的腐蚀性能。结果表明：颗粒种类、颗粒粒径、颗粒浓度、冲蚀角度、冲蚀时间以及样品材料对平板不锈钢材料冲蚀磨损结果均有影响，304 钢的抗冲蚀磨损性能比 316 钢差，颗粒浓度与冲蚀磨损率成正比关系，小角度冲蚀磨损机理多为切削作用，大角度冲蚀磨损则机理则为撞击作用。冲蚀时间为 0-12 小时为稳定冲蚀阶段，冲蚀磨损率是恒定的，冲蚀时间为 12-21 小时，冲蚀磨损率波动较大且增大，在 12-15 小时内，冲蚀磨损率最大，在冲蚀 21 小时后，冲蚀磨损率再次趋于恒定。运用芬尼的微切削理论进行理论分析，实验结果和理论分析结果吻合良好

(2) 通过 CFD 模拟两相高速射流对 304/316 不锈钢的冲蚀磨损行为，采用定常拉格朗日 DPM 模型和 E/CRC 冲蚀模型，结果表明：模拟结果与实验结果吻合良好。样品磨损分为三个区域：区域 I 为停滞区域；区域 II 为切削过渡区域；区域 III 贴壁射流区域。不同颗粒浓度冲蚀后的样品轮廓线型是一样的，不同粒径颗粒冲蚀后的样品轮廓线有些微区别。总的来说，在样品径向方向 7-10mm 处磨损量最大。

(3) 研究了 304/316 不锈钢在 NaCl 溶液中的腐蚀磨损行为，通过失重法和电化学方法以及微观组织结构分析，研究腐蚀磨损交互作用和腐蚀对磨损的促进作用以及在 NaCl 溶液中热力学性能。结果表明：氯离子浓度增加、温度上升、腐蚀时间增加对不锈钢腐蚀磨损有促进作用，力学作用是造成材料质量损失的主要因素。304 不锈钢在 NaCl 溶液中点蚀电位随温度增加而降低，腐蚀电流密

度随温度增加而增加。

(4) 研究 304/316 不锈钢在 HCl 和 NaOH 溶液中的腐蚀磨损行为, 通过失重法和电化学方法以及微观组织结构分析, 研究腐蚀磨损交互作用, 冲蚀腐蚀和静态腐蚀, 并研究 pH 值对 304 不锈钢腐蚀的影响。结果表明: 304 不锈钢在 NaOH 溶液中的静态腐蚀性, 冲蚀腐蚀性和冲蚀腐蚀磨损性能优于 HCl 溶液。304 不锈钢在 HCl 溶液中, 随着 pH 值增加, 腐蚀电流密度降低, 抗腐蚀性能增加; 在 NaOH 溶液中, 随着 pH 值增加, 腐蚀电位增大, 抗腐蚀性能增加。304 和 316 不锈钢在 HCl 和 NaOH 溶液中静态腐蚀性能相似, 304 不锈钢在 HCl 和 NaOH 溶液中冲蚀腐蚀性能稍差于 316 不锈钢。

(5) 通过 SSRT 实验, 失重法, SEM 形貌分析, AES 表面元素分析和电化学方法等研究 304/316 不锈钢在实验室模拟压水堆条件下的应力腐蚀开裂, 研究了 304/316 不锈钢材料在高温高压腐蚀环境下的腐蚀性能, 以及高温高压腐蚀后的磨损性能。结果表明: 压水堆条件下, 加锌后, 304/316 不锈钢的力学性能更好, 平均腐蚀速率降低。氮气保护后, 304/316 不锈钢抗腐蚀性能提升。

关键词: 不锈钢 冲蚀磨损 腐蚀磨损 应力腐蚀开裂 CFD 模拟

Abstract

304/316 stainless steel are widely used because of their good corrosion resistance and mechanical properties, especially in the nuclear power industry. However, there is erosion, corrosion-erosion, stress corrosion cracking, high temperature oxidation and other issues in its application. In this paper, the study has been conducted to assess the erosion behavior of 304/316 SS through two-phase high-speed jet impingement, corrosion-erosion behavior in NaCl, HCl and NaOH solutions, stress corrosion cracking and high temperature oxidation behavior under PWR conditions.

(1) In this paper, The study has been conducted to assess the performance of 304/316 SS under two-phase high-speed jet impingement through weight loss and surface morphology, structure and composition analysis, erosion processes and erosion mechanism of failure observed. Study the corrosion erosion behavior by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy under different conditions. The results show that: the particle material, particle size, particle concentration, impact angle, impact time and sample material affect the erosion process, Erosion Resistance of 304 SS is worse than 316 SS, particle concentration is proportional to erosion rate. The small-angle erosion mechanism mostly was cutting action, high angle erosion mechanism was the knock-on effect. Erosion time of 0-12 hours is stabilize erosion phase, erosion rate is constant, erosion time of 12-21 hours, erosion rate fluctuations and increases, maximum erosion rate occurred in 12-15 hour, after 21 hours, erosion rate tends to constant again.

(2) By CFD simulation of erosion behavior of 304/316 SS under two-phase high-speed jet impingement, using steady Lagrangian DPM model, the results showed that: simulation and experimental results are in good agreement. The eroded sample is divided into three areas: Region I is stagnant zone; Region II is cutting transition zone; Region III is adherent jet impingement zone. The maximum erosion rate occurs in the radial direction of 7-10mm.

(3) The study has been conducted to assess the corrosion-erosion behavior of

304/316 SS in NaCl solution by weight loss, electrochemical methods and surface morphology analysis. It is expected to know the interaction between corrosion and erosion, corrosive erosion behavior and the thermal performance in NaCl solution. The results showed that: chloride ion concentration increases, the temperature rises, the corrosion time increased can promote corrosion of stainless steel, and mechanical action is the main factor causing material loss. Pitting potential of 304 SS in NaCl solution decreases with increasing temperature, the corrosion current density increases with increasing temperature.

(4) The study has been conducted to assess corrosion-erosion behavior of 304/316 SS in HCl and NaOH solution by weight loss, electrochemical methods and microstructure analysis. It is expected to know corrosive-erosion, static corrosion, erosive-corrosion and the impact of pH value on corrosion of 304 SS. The results showed that: corrosive-erosion, static corrosion, erosive-corrosion of 304 SS in NaOH solution were better than in HCl solution. Corrosion current density of 304 SS in HCl solution decreased with increasing pH value, corrosion potential in NaOH solution increased with increasing pH value. The static corrosion property of 304 and 316 SS in HCl and NaOH solution is similar, the erosive corrosion of 304 SS was somewhat worse than 316SS

(5) By SSRT test, weight loss, SEM morphology analysis, AES surface elemental analysis and electrochemical methods, The study has been conducted to assess the stress corrosion cracking of 304/316 SS under laboratory simulated PWR conditions, corrosion under high pressure high temperature corrosive environments and erosion properties after high temperature and pressure corrosion. The results show that: under PWR conditions, with zinc, the mechanical properties of 304/316 SS promotes, the average corrosion rate decreases. After nitrogen protection, the corrosion resistance of 304 and 316 SS enhances.

Key words: Stainless steel; Erosion; Corrosion erosion; Stress corrosion cracking; CFD simulation

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 不锈钢冲蚀磨损行为	9
1.2.1 不锈钢冲蚀磨损影响因素.....	12
1.2.2 不锈钢冲蚀磨损机理.....	13
1.3 不锈钢腐蚀行为	15
1.3.1 不锈钢常温腐蚀磨损行为.....	17
1.3.2 不锈钢高温腐蚀和应力腐蚀开裂.....	20
1.4 选题意义和研究内容	20
第二章 两相射流冲蚀平板的实验研究	23
2.1 引言	23
2.2 实验方法	23
2.2.1 实验材料与实验装置.....	23
2.2.2 实验过程.....	25
2.3 实验结果与讨论	26
2.3.1 颗粒属性影响.....	26
2.3.2 样品材质影响.....	31
2.3.3 冲蚀角度影响.....	35
2.3.4 动电位极化曲线.....	41
2.3.5 电化学阻抗谱.....	45
2.4 模型计算分析	49
2.5 结论	50
第三章 两相射流平板的 CFD 模拟研究	52
3.1 引言	52

3.2 模型	52
3.2.1 连续相模型.....	52
3.2.2 紊流剪切应力输运模型(SST).....	53
3.2.3 离散相模型.....	53
3.2.4 速度反弹模型.....	54
3.2.5 冲蚀模型.....	55
3.2.6 几何模型.....	55
3.3 结果与分析	56
3.3.1 模型假设.....	56
3.3.2 模型验证.....	57
3.3.3 冲蚀磨损形貌.....	59
3.4 结论	65
第四章 304 和 316 不锈钢在 NaCl 溶液中腐蚀磨损行为的研究	66
4.1 引言	66
4.2 实验方法	66
4.2.1 实验装置与实验方法.....	66
4.2.2 腐蚀磨损交互作用.....	67
4.2.3 腐蚀对磨损的促进作用.....	68
4.3 结果与分析	68
4.3.1 腐蚀磨损交互作用.....	68
4.3.2 腐蚀对磨损的促进作用.....	78
4.3.3 热力学性能分析.....	88
4.3.4 静态腐蚀和冲蚀腐蚀.....	92
4.4 结论	98
第五章 304 和 316 不锈钢在 HCl 和 NaOH 溶液中的腐蚀磨损行为的研究	100
5.1 引言	100
5.2 实验方法	100
5.2.1 实验装置与实验方法.....	100
5.3 结果与分析	101

5.3.1 质量损失分析.....	101
5.3.2 表面形貌.....	102
5.3.3 静态腐蚀和冲蚀腐蚀.....	106
5.4 结论.....	121
第六章 在高温高压条件下应力腐蚀开裂和氧化腐蚀的研究.....	123
6.1 引言.....	123
6.2 实验方法.....	123
6.3 实验结果与讨论.....	124
6.3.1 应力腐蚀开裂.....	124
6.3.2 氧化腐蚀.....	126
6.3.3 动电位极化曲线.....	132
6.4 结论.....	134
第七章 结论和展望.....	135
7.1 全文总结.....	135
7.2 研究展望.....	137
参考文献.....	138

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 The erosion behavior of stainless steel	9
1.2.1 Influence factors on stainless steel erosion	12
1.2.2 Mechanism of stainless steel erosion	13
1.3 The corrosion erosion behavior of stainless steel	15
1.3.1 The corrosion erosion behavior at room temperature	17
1.3.2 The corrosion erosion behavior at high temperature	20
1.4 Purposes, significances and contents of the Research	20
Chapter 2 Experimental study on two pHase jet erosion	23
.....	23
2.1 Introduction	23
2.2 Experimental methods	23
2.2.1 Experimental materials and devices.....	23
2.2.2 Experiment procedure	25
2.3 Results and discuss	26
2.3.1 Particle proterties	26
2.3.2 Material proteries	31
2.3.3 Impact angle.....	35
2.3.4 Polarization curves	41
2.3.5 EIS.....	45
2.4 Modelling and calculation	49
2.5 Conclusion	50
第三章 CFD modelling study on two pHase jet erosion	52

3.1 Introduction	52
3.2 Model	52
3.2.1 Continuous pHase model	52
3.2.2 SST.....	53
3.2.3 Discrete pHase model	53
3.2.4 Velocity rebound model	54
3.2.5 Erosion model	55
3.2.6 Geometric model.....	55
3.3 Result and discuss.....	56
3.3.1 Modelling hypothesis.....	56
3.3.2 Modelling proving	57
3.3.3 Erosion patterns	59
3.4 Conclusion.....	65
Chapter 4 The study on erosion-corrosion behavior of 304 and 316 stainless steel in the NaCl solution	66
4.1 Introduction	66
4.2 Experimental methods	66
4.2.1 Experimental devices and methods.....	66
4.2.2 Corrosion/erosion interaction.....	67
4.2.3 Corrosion enhancement on erosion.....	68
4.3 Result and discuss.....	68
4.3.1 Corrosion/erosion interaction.....	68
4.3.2 Corrosion enhancement on erosion.....	78
4.3.3 Thermodynamic Analysis	88
4.3.4 Static corrosion and erosive corrosion.....	92
4.4 Conclusion.....	98
Chapter 5 The study on corrosion erosion behavior of 304 and 316 stainless steel in the HCl solution and NaOH solution respectively.	100
5.1 Introduction	100
5.2 Experimental methods	100

5.2.1 Experimental devices and methods.....	100
5.3 Results and discuss	101
5.3.1 Mass loss analysis	101
5.3.2 Surface morphology	102
5.3.3 Static corrosion and erosive corrosion	106
5.4 Conclusion	121
Chapter 6 The study on stress corrosion cracking and oxidation corrosion at high temperature	123
6.1 Introduction	123
6.2 Methods	123
6.3 Results and discuss	124
6.3.1 Stress corrosion cracking	124
6.3.2 Oxidation corrosion	126
6.3.3 Polarization curves	132
6.4 Conclusion	134
Chapter 7 Conclusion and prospect	135
7.1 Conclusion	135
7.2 Prospect	137
Reference.....	138

第一章 绪论

1.1 引言

不锈钢是在普通钢材基体中加入铬、镍等合金元素，其中铬元素含量不低于12%的钢，以不锈钢性和耐蚀性为主要特征。不锈钢种类繁多，通常以金相组织分类，主要分为五大类：奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、奥氏体-铁素体双相不锈钢和沉淀硬化不锈钢。

通常奥氏体不锈钢铬含量为18%，镍含量为8%~10%，奥氏体不锈钢具有优良的机械强度，耐晶间腐蚀、应力腐蚀和点蚀等，耐热性，表面易抛光，焊接、冲压、弯曲等热加工性能好，易于加工成各种形状，韧性及低温韧性良好，没有冷脆性倾向，无热处理感化现象（无磁性，使用温度-96℃-800℃）等优点，在各行各业中有广泛的应用。

核反应堆是在高温、高压、腐蚀以及强辐射条件下运行，因此核电站的部件结构、选材和系统组成以及安全设施等远比火电厂复杂，并且要求更加严格。核电站涉及的材料领域十分广泛，主要包括核燃料、中子慢化剂、核反应控制和反射材料、反应堆冷却剂以及反应堆结构材料。而核燃料包壳材料、核反应堆压力壳、反应堆堆内构件、蒸汽发生器传热管等都是核电站的关键结构材料。锆与锆合金、钢与镍基合金、铝合金是核电站最主要的三种结构材料，其中钢与镍合金由于经济性和材料适用性等因素，是反应堆结构材料的首选。

例如发电能力在100万千瓦的核电站消耗钢材5万吨以上，而反应堆本体的压力壳、堆内构件、控制棒驱动机构、一回路系统的设备、结构等关键部位使用的钢与镍合金，其数量多达数千吨，就压水堆和沸水堆而言，与一回路冷却剂接触的设备 and 构件，90%以上使用的是钢与镍合金，其中不锈钢占80-90%，如表1.1所示。

表 1.1 核电站不锈钢使用情况

Table 1.1 Stainless steel used in nuclear plant

部件	工作环境	概况	材料
压力容器	350℃ 18.5MPa	是核电站最关键的设备，防止放射性外逸的重要屏障。	压水堆和沸水堆使用不锈钢内衬，重水堆和钠冷快堆压力容器采用奥氏体铬镍不锈钢
燃料组件	280-350℃ 9-15MPa 在强中子、冲刷、水力振动等恶劣条件下工作	由燃料元件棒、定位格架、组件骨架等组成	元件棒包壳由锆合金制造，定位格架中的条带、围板为高镍合金或奥氏体不锈钢，组件骨架为铬镍不锈钢
控制棒组件	上同	一般有安全棒、补偿棒、调节棒	内装吸收中子的材料，外套为铬镍奥氏体不锈钢，控制导向管采用铬镍不锈钢紧密管
堆内构件	上同	包括吊兰部件、压力部件、堆内温度测量系统组件	采用铬镍不锈钢板材、锻材、管材、板材等
控制棒驱动机构	上同	作为反应堆重要部件，在反应堆运行过程中要进行百万次动作而不发生故障	主要有不锈钢制造
回路管道	反应堆回路管道包括主（冷却）回路管道、二（冷却）回路管道，压水堆核电站一、二回路服役环境苛刻，对材料性能要求极高，除了要具有良好的综合力学性能（足够的强度、高的塑性和韧性）外，还要求耐高温高压水腐蚀，并具有良好的抗疲劳性能、易加工性和焊接性能等。	维持和约束冷却剂循环流动的通道，是系统承压边界的一部分，被称为核电站的“主动脉”。它封闭着高温、高压且带有放射性的冷却剂，对反应堆的安全和正常运行起着重要的保障作用。反应堆一回路主管道内的冷却剂在较高流速下进入蒸汽发生器并将热量传给二回路水，然后再由冷却剂泵循环回到反应堆内。	反应堆一、二回路管道用材全部使用奥氏体不锈钢，其中应用最广的是304、316不锈钢。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.