

核电站延寿的拦路虎——应力腐蚀开裂

谢才博

上海大学材料科学与工程学院材料研究所

前言

2022 年是壬寅虎年，虎是象征吉祥与平安的瑞兽，同时从古至今老虎还是中国的万兽之王，代表着凶猛、压倒一切的威严。今天我们要介绍的这只拦路虎，在核电领域可谓横行霸道几十年，不仅不利于核电站延长寿命，还给核电站带来了巨大的经济损失，它所导致的裂纹与虎纹也有几分相似，这只拦路虎就是应力腐蚀开裂 SCC(Stress Corrosion Cracking)。

1. 堤溃蚁穴：核电中 SCC 的危害

1991 年 12 月 15 日，秦山核电站在东海之滨并网发电，打破了我国大陆无核电的历史，经过三十余年的漫漫征途，我国核电事业蒸蒸日上，发电量日益增加。目前我国主要依靠火力、水力、风力、核能和太阳能等进行发电，经国家统计局统计，2021 年火力发电量占 73.00%，而核能发电量仅占 5.04%^[1]，证明核能发电受各方面影响还任重而道远。由于建设核电站耗资巨大，因此保证核电站能够长期、安全而又稳定的运行十分关键，2020 年 9 月中国明确提出 2030 年“碳达峰”与 2060 年“碳中和”目标，与火力发电正相反，核能发电不会产生二氧化碳，符合双碳目标，这对我国核电材料和核电事业的发展具有重大意义。核电站使用寿命一般为 40-60 年，核电关键结构材料在高温高压水中的力学-化学-材料交互作用下的环境损伤行为是核电站老化和减寿的一个重要方面^[2]，因此说应力腐蚀开裂是核电站安全、延寿的拦路虎。应力腐蚀开裂是指金属设备或部件在应力和特定腐蚀性环境的联合作用下，出现低于材料强度极限的脆性开裂现象，称为应力腐蚀开裂，简称 SCC(Stress Corrosion Cracking)。核电材料在发生应力腐蚀时，应力是很低的，环境的腐蚀性也是很弱的，因此常人肉眼无法分别 SCC 是否发生，导致在实际应用中 SCC 现象常常被忽略，意外事故不断发生。核电站类型分为压水堆核电站(PWR)、沸水堆核电站(BWR)、高温气冷堆核电站(HTGR)和其他种类等，我国目前发展最多的是压水堆核电站(PWR)，据统计，

奥氏体不锈钢和镍基合金部件的 SCC 问题是我国压水堆(PWR)机组设备老化、减寿突出的问题^[3]。

表 1 国内 PWR 机组 SCC 失效案例^[3]

机组	设备部件	材料	失效情况	失效机理	处理措施
秦山一期	RPV 顶盖贯穿件	Inconel 600	顶盖发现硼结晶	PWSCC	局部维修, 并最终更换顶盖
秦山一期	CRDM Ω 焊缝及相邻母材	奥氏体不锈钢	发现硼结晶	SCC	局部维修+OVERLAY 堆焊
秦山一期	一回路管道	奥氏体不锈钢 (SUS321TP)	母材坡口 PT 发现裂纹	SCC	更换管道
大亚湾	一回路管道弯头	奥氏体不锈钢	冷却剂渗漏并硼结晶	SCC	更换管道+扩大检查
岭澳 1 号机组	CRDM Ω 焊缝及相邻母材	奥氏体不锈钢	发现硼结晶	SCC	更换 CRDM+OVERLAY 堆焊
秦山二期	一回路管道射线插塞及密封焊缝	奥氏体不锈钢	表面 PT 发现裂纹	SCC	更换管道+扩大检查
田湾 1 号机组	蒸汽发生器传热管	奥氏体不锈钢 0Cr18Ni10Ti	传热管 ET 发现裂纹	氯制 SCC	堵管+跟踪监督
秦山二期	换料水池	304L 不锈钢	PT 发现裂纹	氯制 SCC	补焊

如表 1 所示, 一些国内核电站构件产生了 SCC 现象进而正常运行以及结构完整性^[3]。在核电系统中设备材料的腐蚀失效对核电站的长期安全运转带来极大威胁, 美国电力研究院统计表明核电材料腐蚀问题大体分为 7 类, 核电材料的安全保证成为首要问题^[4]。例如, 2010 年 10 月 16 日大亚湾核电站 1 号机组例行大修中一主管道弯管母材处发现缺陷, 产生贯穿性裂纹, 相关单位便进行了无损探伤、化学成分分析和性能分析、裂纹的宏观和微观分析、失效环境因素分析等检验, 结果发现裂纹附近的管道材料抗拉强度和屈服强度较高, 通过计算得出该一主管道弯管部位的冷变形量远大于 15%, 在制造该弯管时未进行固溶热处理, 经扫描电镜观察到其断口为冰糖块花样的典型沿晶脆性破坏方式, 裂纹为典型沿晶裂纹并伴有少量分岔, 最终断定该弯头失效的原因为 SCC^[5]。如果未在例行大修中检查到该处问题, 则后患无穷, 可能造成更大事故。也从侧面说明了定期例行

检查的重要性，为保证核电站的安全运行和维持寿命，这些拦路虎应该毫不拖延的及时消灭！

2. 伺机而动：SCC 的现身与捕获

SCC 就像老虎一样会静候猎物、沉着现身、捕获猎物并不断攻击。SCC 过程包括裂纹萌生和扩展两大阶段^[5]。如示意图 1 所示，裂纹通常会在材料的点蚀处（即钝化膜破裂处）萌生，首先少量裂缝聚集，保持一定的速率持续合并裂纹，裂纹萌生阶段历时长而没有明显表现出来，达到 K_{ISCC} 点后速率迅速增加导致大量裂纹聚集，裂纹迅速发展，裂纹扩展阶段变化明显，历时较短，最终结果是导致材料失效^{[7][8]}。

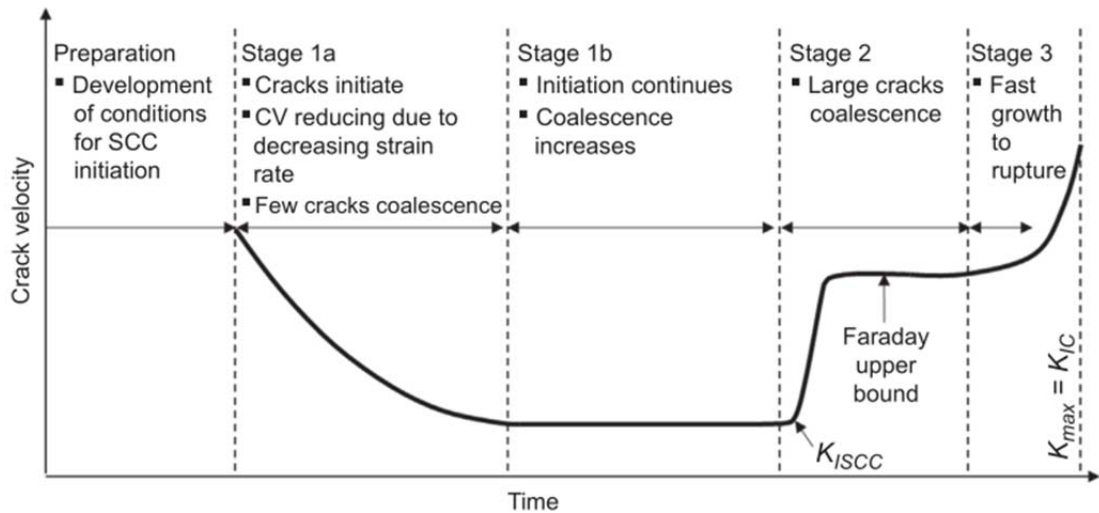


图 1 应力腐蚀开裂的各个阶段示意图^{[7][8]}

应力腐蚀开裂大体上按机理可分为阳极溶解型^{错误!未找到引用源。}和氢致开裂型^[9]两大类。如果应力腐蚀体系中阳极溶解所对应的阴极过程是吸氧反应，或者说虽然是析氢反应，但进入金属的氢不足以引起氢致开裂，这时应力腐蚀裂纹的形核和扩展就由金属的阳极溶解过程控制，称为阳极溶解型应力腐蚀开裂；如果应力腐蚀体系中阳极金属溶解（腐蚀）所对应的阴极过程是析氢反应，且原子氢能扩散进入金属并控制裂纹的形核和扩展，称为氢致开裂型应力腐蚀开裂。

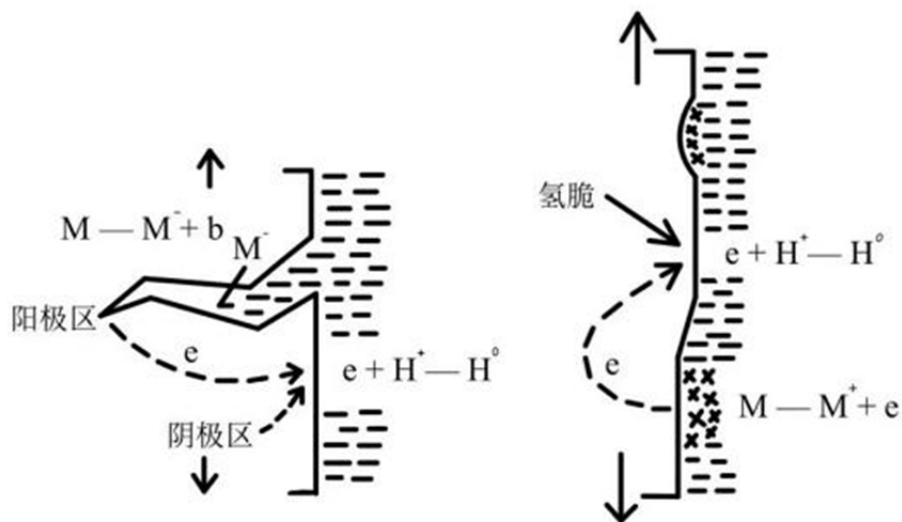


图2 阳极溶解型 SCC 和氢致开裂型 SCC 示意图
(参考“全面解析循环水九大腐蚀处理”一文)

通俗地讲，SCC 现象与冰面开裂现象类似，冰面开裂前，由于冰面各处所处的地质环境不同、水深不同、温度和水流速也不均衡，日照辐射的冰面区域和空气湍流方向也难以一致，这些都说明了冰面各处的所处环境存在差异，这与敏感材料所处的腐蚀性介质环境具有相似性。水结冰过程中难免会遇到多种杂质，因此冰中本身就会存在天然缺陷，而任何一种制造得到的核电关键结构金属或合金材料，再高超的工艺也会产生各种缺陷，因此当有开裂可能性时冰面和材料均对其有良好的敏感性。当日照辐射到整块冰面时，冰面某些区域的天然缺陷即结冰衔接缝处更容易解冻，日照辐射到不同区域也会导致局部温度不均衡而引起缺陷处的应力变化，从而导致冰面整体结构失衡而开裂，而对处于腐蚀性介质环境中的敏感材料而言，宏观上高度相似，最终都是导致材料在应力和腐蚀环境的作用下发生 SCC 现象。

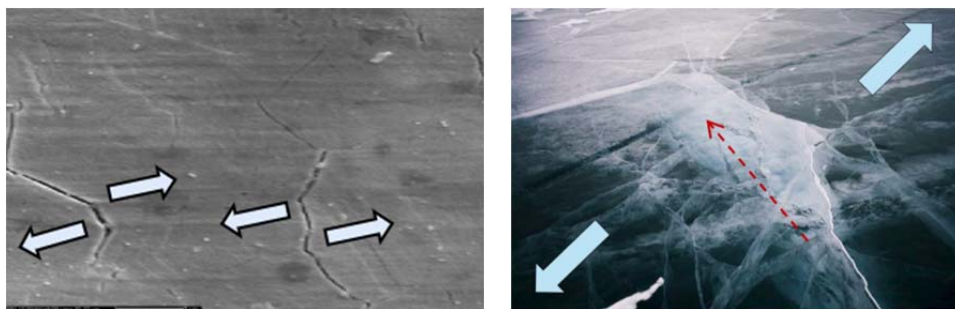


图3 SCC 现象与冰面开裂现象对比
(左图来自本课题组未发表数据图，右图为贝加尔湖冰裂缝)

具体的从微观角度看到底是什么样的机理，虽然对 SCC 已经研究了数十年以上，但科学界有关 SCC 理论模型和应力腐蚀控制机理的还有多种不同的观点，前边提到核电关键结构材料常用的奥氏体不锈钢和镍基合金部件的 SCC 问题压水堆(PWR)机组设备老化中延寿中需要解决的重要问题。

如图 4 为某种奥氏体不锈钢母材和焊缝在特定环境下的应力腐蚀裂纹扩展实验后，对母材和焊缝断口形貌进行 SEM 观察。在母材中，基体与粗大碳化物之间的界面作为材料自身的裂纹源，同时在母材边缘存在大量的滑移台阶，滑移台阶促进了阳极溶解过程中腐蚀坑的形成和生长，母材利用滑移台阶将可能的裂纹源转变为裂纹萌生点，通过分支和相互连接其他可能的裂纹进行扩展。焊缝中裂纹在热影响区(HAZ)和熔合线/HAZ 区域萌生和扩展，这些区域更容易发生 SCC，焊缝金属具有较好的抗 SCC 性能，但碳化物的存在又促进裂纹萌生，这些裂纹与主裂纹相互连接，并向焊缝金属中扩展^[11]。

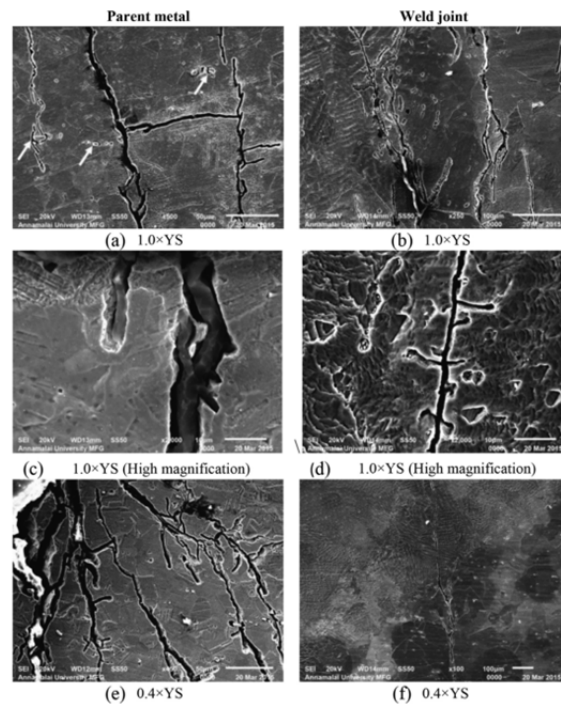


图 4 裂纹扩展实验后某奥氏体不锈钢试样母材和焊缝的断口形貌^[11]

如图 5 为某种镍基合金在模拟压水堆一回水环境中的应力腐蚀裂纹扩展试验后，对试样的断口形貌进行 SEM 观察，结果见图 5，为典型的 SCC 断口形貌，呈现冰糖状的沿晶开裂表面形貌，存在一些二次裂纹，这也与前边所类比的冰面开裂现象有相似之处；图 5 中高倍放大下的 SCC 沿晶开裂形貌，可以观察到明显的沿晶裂纹^[12]。

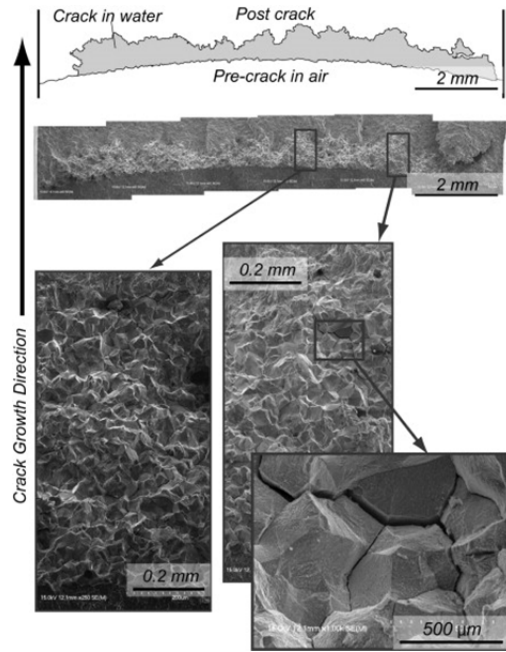


图 5 模拟压水堆一回路水环境中应力腐蚀裂纹扩展试验后试样的断口形貌^[12]

3. 武松打虎：SCC 的预测、预防与解决

SCC 是 PWR 核电站老化和减寿的关键结构材料主要的环境损伤行为之一^[13]。近年来学者们为了揭示核电关键结构材料的 SCC 行为进行了大量的科学研究，如图 6 所示重点围绕材料、环境和应力三个重要因素的交互作用方式和机理^[14-15]。

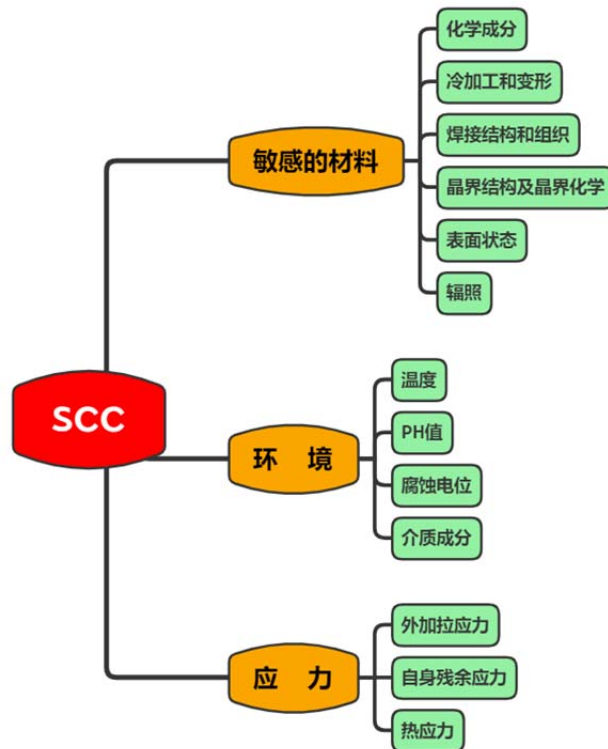


图 5 SCC 的主要影响因素（根据文献归纳）

要想保证核电站的安全运行和维持寿命，想办法解决掉 SCC 这个拦路虎才是根本之策。SCC 的预防与缓解，还要从影响核电站一回路高温高压水中 SCC 的三个重要因素敏感的材料、环境和应力来着手。从选材上来看可以因地制宜，研究开发新型材料对老核电站已发生腐蚀破裂的部件进行更换，比如 690 镍基合金基础上开发焊接材料用于替代 600 合金材料，研发出 SCC 抗力优秀、可焊性强的 PWR 关键结构材料，新部件全部采用抗 SCC 性能更高的 Inconel 690 合金和相应焊材^[13]。更可以因材施教，控制材料所处的环境在一定程度上能够缓解 SCC 发生，比如严格控制机组运行期间冷却剂的水化学指标，避免有害元素对材料进行侵蚀；又如在一回路冷却剂中加入某种盐溶液，使材料表面形成一种金属氧化膜以延长寿命、延缓 SCC 现象出现。从应力角度出发，要想改善材料本身的应力缺陷，最好的办法就是在应用材料之前完善热处理工艺、改善焊接工艺或者通过特殊的工艺设计改善部件表面应力或形成压应力来抑制 SCC。

要想深入解决 SCC 拦路虎，可以通过分析典型的应力腐蚀开裂事例及其相关数据，解析主要因素的规律，进一步对应力腐蚀开裂机理与模型进行深入研究，比如基于已有模型，发展高温水中应力腐蚀开裂裂纹扩展速率理论模型，对模型氧化动力学进行分析^[14]，这将有利于验证理论模型的合理性和实践应用的相关性，为完善理论与实际的统一提供支持。

结语

应力腐蚀开裂的研究还将继续，希望在未来应力腐蚀开裂不再成为核电站延寿的拦路虎，而是成为上海的老虎蟹，爬不了几步。推动核电站长期、安全而又稳定运行是我们核电材料腐蚀与防护工作者义不容辞的责任，我们致力于全面推动智能核电建设，谱写高质量发展新篇章，为中国核电科技自立自强贡献智慧，为助力碳达峰、碳中和目标，实现强核梦、强国梦贡献更大的力量！

致谢：感谢导师吕战鹏研究员在写作过程中的精心指导！

参考文献

- [1] 2021 年上半年全国发电量及发电结构统计分析 [OL].(2021-09-17).
<https://www.huaon.com/channel/disdata/749187.html>.
- [2] 孙海涛,孙造占,陈银强,李吉娃,刘超,孟凡江,郭彦辉.核电站关键设备及构筑物老化机理与寿命预测技术研究[J].中国基础科学,2021,23(03):34-41.
- [3] 孙海涛,凌礼恭,吕云鹤,盛朝阳,高晨,王臣,马若群,张新,贾盼盼.国内压水堆核电站设备材料应力腐蚀问题及安全管理[J].腐蚀科学与防护技术,2016,28(03):283-287.
- [4] 杨武.核电设备耐蚀材料及其评价技术[J].机械工程材料,1994(02):16-19.
- [5] 赫然.大亚湾核电站1号机组管道缺陷维修完毕[N].中国电力报,2010-11-18(001).
- [6] 陈俊劼.预形变不锈钢在模拟压水堆一回路水中的界面反应特征与应力腐蚀开裂行为[D].上海大学,2017.
- [7] Chen W. Modeling and prediction of stress corrosion cracking of pipeline steels[J]. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, 2017:707-748.
- [8] Parkins R N. Strain rate effects in stress corrosion cracking[J]. Corrosion-Houston Tx-, 1990, 46:3(3):178-189.
- [9] Chen H, Chu W Y, Gao K W, et al. Effect of hydrogen-induced martensite on stress corrosion cracking of type 304 stainless steel in boiling $MgCl_2$ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 21(17):1337-1338.
- [10] 褚武扬, 乔利杰, 李金许等. 氢脆与应力腐蚀基础部分[M]. 科学出版社: 北京, 2013:360-472.
- [11] Kumar M V, Balasubramanian V, Rajakumar S, et al. Stress corrosion cracking behaviour of gas tungsten arc welded super austenitic stainless steel joints[J]. Defence Technology, 2015, 11(3): 282-291.\
- [12] Lu Z P, Shoji T, Yamazaki S, Ogawa K. Characterization of microstructure, local deformation and microchemistry in Alloy 600 heat-affected zone and stress corrosion cracking in high temperature water [J]. Corros. Sci. May 2012, 58: 211-228
- [13] 李光福.压水堆压力容器接管-主管安全端焊接件在高温水中失效案例和相关研究[J].核技术,2013,36(04):232-237.
- [14] Z.P. Lu, T. Shoji, H. Xue, K Ogawa. Deterministic formulation of the effect of stress intensity factor on PWSCC of Ni-base alloys and weld metals [J], Journal of Pressure Vessel Technology-Transactions of the ASME, 2013, 135(2): 021402-(1-9).
- [15] 吕战鹏.高温水中应力腐蚀开裂机理及扩展模型[J].中国材料进展,2019,38(07):651-662+650.