



核电站堆内构件用奥氏体不锈钢冷拉棒材的研制

谭庆丰¹, 贾红帅¹, 王宇², 闫占东¹, 运永佳², 王玉辉¹, 郑继辉¹

(1 抚顺特殊钢股份有限公司技术中心, 抚顺 113001; 2 抚顺特殊钢股份有限公司中心试验室, 抚顺 113001)

摘要:核电站堆内构件用奥氏体不锈钢对材料的纯净度、晶粒度、耐腐蚀性及力学性能要求极其严格, 质量稳定的材料对核电站的安全运行至关重要。通过对 316 不锈钢设计合理的化学成分(质量分数/%: 0.045C、0.06N、17.00Cr、2.50Mo、12.50Ni、1.80Mn); 采用三元预熔渣重熔冶炼提升钢液纯净度, 低熔速减少冶炼偏析; 锻造+轧制联合开坯; 依据材料规格控制固溶保温时间; 精确控制冷拉变形量 2 mm。成功研制出堆内构件用奥氏体不锈钢 SA-479 316 (N-60-6) 冷拉棒材。其非金属夹杂物 A、B、C、D 类粗系、细系单项均 ≤ 1.0 级, 晶粒度达到 5 级, 晶间腐蚀合格, 室温拉伸屈服强度 479~545 MPa, 350 °C 高温拉伸强度 515~575 MPa, 满足堆内构件用冷拉棒材使用要求。

关键词:堆内构件; 奥氏体不锈钢; 冷拉棒材; 力学性能

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00207 **中图分类号:**TG356.3

Development of Austenitic Stainless Steel Cold-drawn Rods for Nuclear Power Plant Reactor Internals

Tan Qingfeng¹, Jia Hongshuai¹, Wang Yu², Yan Zhandong¹,
Yun Yongjia², Wang Yuhui¹, Zheng Jihui¹

(1 Technology Center, Fushun Special Steel Co., Ltd., Fushun 113001, China; 2 Technology Center, Fushun Special Steel Co., Ltd., Fushun 113001, China)

Abstract: Austenitic stainless steel for nuclear power plant reactor internals is extremely strict in terms of purity, grain size, corrosion resistance and mechanical properties, and stable quality materials are crucial to the safe operation of nuclear power plants. By setting a reasonable chemical composition (mass fraction) target value for 316 stainless steel, namely $w[C]$ 0.045%, $w[N]$ 0.06%, $w[Cr]$ 17.00%, $w[Mo]$ 2.50%, $w[Ni]$ 12.50, $w[Mn]$ 1.80%; Three dimensional pre-melting and remelting smelting is used to improve the purity of molten steel, and low melting speed is set to reduce smelting segregation. Combine forging and rolling; control the consolidation insulation time according to material specifications and accurately control the cold drawing deformation at 2 mm. The austenitic stainless steel SA-479 316 (N-60-6) cold-drawn bar for reactor internals has been successfully developed. Its non-metallic inclusions A, B, C and D are all ≤ 1.0 grade, grain size reaches grade 5, intergranular corrosion qualified, room temperature yield strength 479-545 MPa, high temperature tensile strength 515-575 MPa at 350 °C, meeting the requirements for the use of cold drawn bars for in-stack components.

Key Words: Reactor Internals; Austenitic Stainless Steel; Cold Drawn Bars; Mechanical Property

堆内构件是压水堆核电站核岛的“心脏”设备^[1], 长期处于高温、高压的工作环境, 持续经受一回路冷却剂的流动冲刷, 设计使用的材料应充分考虑材料的力学性能及耐腐蚀性能。316(0Cr17Ni12Mo2) 系列材料的耐蚀性和力学性能优良^[2-5], 室温屈服强度可达到 200 MPa 以上, 抗拉强度可达到 520 MPa 以上, 满足多种核电零件的设计要求, 但对于有特殊性能(室温屈服强度 415~620 MPa、350 °C 高温拉伸强度 ≥ 480 MPa)且细晶粒要求的堆内构件用冷拉材, 材料专家及学者研究较少。基于抚顺特殊钢股份有限公司(以下简称“抚钢”)的装备情况, 通过设计合适的化学成分、工艺路线、冶炼、加工及热处理

工艺, 研制出有特殊性能要求、细晶且耐蚀性良好的堆内构件用冷拉材并实现批量生产。

1 材料要求及工艺设计

1.1 材料要求

SA-479 316 (N-60-6) 不锈钢 $\phi 65$ mm、 $\phi 75$ mm 规格冷拉棒材按照 ASME(2007 版)规范第 III 卷 NG 分卷及 ASME 规范案例 N-60-6 的要求进行研制, 其主要技术指标要求如下。

1.1.1 化学成分

成品化学成分分析的试样取自拉伸试样的相邻区域, 按照 ASME A 751-01 的规定进行试验, 其化学成分要

求见表 1。

1.1.2 力学性能

室温拉伸试验、纵向冲击试验按 ASME A 370-03 的规定进行,高温拉伸试验按 ASTM E 21-98 的规定进行,拉伸试样标距为 50 mm、直径为 $\phi 12.5$ mm,棒材 1/2 半径处的力学性能要求见表 2。

1.1.3 金相检验

棒材的晶粒度检验按 ASTM E112-96 规定进行检验,结果应为 4 级或更高。

非金属夹杂物按 ASTM E45-02 规定的 A 法进行检验,结果应满足表 3 规定。

1.1.4 晶间腐蚀试验

晶间腐蚀试样应取自固溶处理后、冷拉硬化前的棒材上,按 ASTM A262-02 E 法的规定检验,经试验的试样按规定弯曲后,在 10 倍放大镜下观察其弯曲外表面,应无因晶间腐蚀而产生的裂纹。

1.2 化学成分目标值设计

化学成分设计是实现良好的力学性能、耐腐蚀性及显微组织的基础,查阅奥氏体不锈钢 304 系列及 316 系列材料相关研究成果,在满足标准化学成分要求的前提下,对 SA-479 316(N-60-6) 目标值进行化学成分设计。

(1)C、N 元素:C 为奥氏体形成元素,在低碳的 316 系列不锈钢中,C 元素以间隙固溶体的方式形成晶格畸变,增加位错密度,起到固溶强化的作用,适当高控 C 含量能够提高材料的高温强度,但当 C 含量较高、无法全部固溶于基体时,未被固溶的 C 元素会与周围的 Cr 元素结合,形成以 $M_{23}C_6$ 为主的碳化物在晶内及晶界上析出,导致其相邻区域 Cr 含量降低,出现电极电位差,在材料服役过程中产生电化学腐蚀。李宁^[6]等研究表明, $w[C]$ 为 0.047% 时 0Cr19Ni9 钢具有较好的耐晶间腐蚀及高温力学性能,综合考虑以上因素,设计 $w[C]$ 目标值 0.045%。N 元素是另一种奥氏体形成元素,N 元素能够明显地提高材料的耐点蚀及

抗裂纹腐蚀能力,当奥氏体相中大量溶解 N 元素时,由于间隙原子的强化作用使其强度提高,但较高的 N 含量促使材料中 Cr_2N 相析出的倾向更大^[7],影响材料的耐蚀性及材料的塑韧性^[8],综合考虑以上因素,设计 $w[N]$ 目标值 0.06%。

(2)Cr、Mo、Ni、Mn、Si 元素:Cr、Mo 元素为铁素体形成元素,根据耐点蚀当量 $PREN=Cr+3.3Mo+16N$ 可知 Cr、Mo 含量越高,材料的耐蚀性越好,但过高的 Cr、Mo 元素含量促使材料组织中形成较多的铁素体,由于铁素体的存在易导致其周边基体组织出现贫 Cr 区,且热加工时铁素体、奥氏体二者之间变形抗力不同,使得材料在两相组织相界链接薄弱处出现裂纹,从耐蚀性及热加工塑性角度出发应低控铁素体含量。Ni 元素是一种强奥氏体形成元素,是优良抗腐蚀性材料的必须元素之一,同时也会抑制 σ 相、 Cr_2N 等金属间有害相的形成,且在 Cr 元素同等含量的情况下,随着钢中 Ni 元素在一定范围内的增加,钢种的抗腐蚀性性能会得到一定程度的提高^[9-10]。Mn 元素是扩大奥氏体相区和稳定奥氏体组织的元素,同时 Mn 元素也可提高材料中 N 的溶解度。Si 元素为铁素体形成元素,其在 316 不锈钢中的主要作用为脱氧。综合以上学者的研究成果及无铁素体含量的目标,设计 $w[Cr]$ 目标值 17.00%、 $w[Mo]$ 目标值 2.50%、 $w[Ni]$ 目标值 12.50%、 $w[Mn]$ 目标值 1.80%、 $w[Si]$ 目标值 0.40%。依据 Delong 图,按设计目标值计算铁素体含量为 0%,考虑到冶炼生产过程中化学成分无法实现点控,设计化学成分控制范围及目标值见表 4。

1.3 工艺路线

根据抚钢工艺、装备情况,设计 SA-479 316(N-60-6) 不锈钢冷拉棒材生产工艺路线为:30 t 电弧炉+LF+VOD/VHD+浇注 $\phi 470$ mm 电极→电渣重熔 $\phi 610$ mm 电渣锭(3.6 t)→3150T 快锻机+1800T 径锻机联合开坯→430 轧机轧制开坯($\phi 70$ mm、 $\phi 80$ mm)→固

表 1 奥氏体不锈钢 SA-479 316(N-60-6) 化学成分要求(质量分数)

Table 1 Chemical composition requirements of austenitic stainless steel SA-479 316(N-60-6) %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N	Ta	B
≤0.065	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.010	16.00~18.00	10.00~14.00	2.25~3.00	≤0.05	≤1.00	≤0.10	≤0.15	≤0.001 8

表 2 奥氏体不锈钢 SA-479 316(N-60-6) 力学性能要求

Table 2 Austenitic stainless steel SA-479 316(N-60-6) mechanical properties requirements

室温拉伸试验				室温冲击		硬度/HBW (冷拉前)	350 °C 拉伸试验	
Rm/MPa	Rp _{0.2} /MPa	A/%	Z/%	KV ₂ /J	Rm/MPa		Rp _{0.2} /MPa	
≥585	415~620	≥30	≥60	≥80	≤192	≥480	≥325	

表3 奥氏体不锈钢SA-479 316(N-60-6)非金属夹杂物要求/级

Table 3 Austenitic stainless steel SA-479 316 (N-60-6) non-metallic inclusion requirements

A细	A粗	B细	B粗	C细	C粗	D细	D粗
≤1.5	≤1.5	≤1.5	≤1.5	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.0

溶处理→冷拉成材($\phi 65$ mm、 $\phi 75$ mm)→检验→精整→成品入库。

1.4 电渣重熔工艺

为获得化学成分偏析程度低的铸态组织,采用气氛保护电渣炉进行冶炼,设置熔速5.5 kg/min。电渣重熔渣系选用65% CaF₂+30% Al₂O₃+5% MgO预熔渣,该渣系对传统的“三七”渣进行了改进,CaF₂质量分数由70%降低到了65%,加入5%的MgO。MgO的作用是在渣池表面形成一层半凝固膜,防止渣池吸氧或渣中变价氧化物向金属熔池传递供氧,从而防止Si、Mn元素的氧化^[11]。

1.5 开坯工艺

316系列不锈钢因合金比较高,热加工塑性明显低于碳钢及合金结构钢,应适当高控钢锭、钢坯加热温度,但由于在热加工后的固溶处理过程中晶粒度无法细化,所以在开坯阶段应严格控制开锻及开轧温度、终锻及终轧温度等热加工工艺参数,通过动态再结晶获得均匀、细化的晶粒。冉熊波^[12]等研究表明,锻造坯料加热温度为1 100 °C时,在30%变形量下,锻件的晶粒细小均匀,无混晶、粗晶产生,晶粒度在7级左右。抚钢采用 $\phi 610$ mm电渣锭经“锻造+轧制”联合开坯产 $\phi 80$ mm、 $\phi 70$ mm黑皮态坯料,锻造及轧制开坯阶段,坯料加热温度设定1 100 °C。

1.6 固溶工艺

固溶处理影响材料的组织、耐蚀性及力学性能,是本材料生产的重点工序,孙小燕^[13]等研究表明,316L不锈钢试样在1 100 °C固溶时间越长,晶粒尺寸越大,耐腐蚀性能越好,固溶时间0.5~1 h的试样综合性能最佳。乔思凡^[14]等研究表明,晶粒尺寸随固溶处理温度的提高而增大,在1 050 °C固溶处理时,所对应的晶粒较细,力学性能最好。侯东

坡^[15-16]等研究表明,厚度为4 mm的316L不锈钢最佳的固溶处理工艺为:1 050 °C保温6 min,水冷;邵春娟^[17]等研究表明,316H不锈钢锻件固溶处理后,随着冷速变慢,晶间腐蚀敏感性增加,晶间腐蚀性能恶化。

综合以上学者的研究结果,根据本材料化学成分设计目标值、晶粒度、晶间腐蚀性能要求,选择固溶处理温度1 060 °C,保温时间根据316L不锈钢保温时间的经验公式(1)进行确定。

$$T=1.5 \times h \quad (1)$$

式中, T 为保温时间,min; h 为试样厚度,mm。

由于固溶时间短,抚钢采用有效长度16 m的连续式辊底炉进行固溶处理,棒材在辊底炉中四周受辐射传热,试样厚度 h 取棒材的半径长度,同时为避免棒材在连续炉固溶过程中头尾差异,采用快进快出的方式进行固溶处理,固溶后入水冷却。

1.7 冷拉成材

冷拉为堆内构件用冷拉棒材生产的最关键工序,其目的为通过冷拉变形达到提高材料强度的目的,确保棒材1/2半径处力学性能合格,同时,需重点关注棒材冷拉硬化后的弯曲程度,需采用特制冷拉润滑剂,以减轻精整矫直的压力。由于本材料规格较大,抚钢采用65 t冷拉机进行冷拉硬化,通过试验确定采用三次冷拉、总计变形量2 mm冷拉硬化后棒材力学性能及直线度控制最佳。

2 产品质量水平

按设计工艺生产出的 $\phi 65$ mm、 $\phi 75$ mm SA-479 316 (N-60-6)冷拉棒材理化指标完全满足采购规范要求,达到设计目标要求,具体化学成分、力学性能检验结果分别见表5、表6。

2.1 金相检验

$\phi 65$ mm、 $\phi 75$ mm冷拉棒材的晶粒度检验按ASTM E112-96进行检验结果为5级。 $\phi 65$ mm、 $\phi 75$ mm冷拉棒材非金属夹杂物按ASTM E45-02 A法进行检验,仅存在B细1.0级、D细1.0级非金属夹杂物,其余类型夹杂物均未发现。晶粒度金相照片如图1所示。

表4 SA-479 316(N-60-6)不锈钢化学成分控制及目标要求(质量分数)

Table 4 Chemical composition control and target requirements of SA-479 316(N-60-6) stainless steel

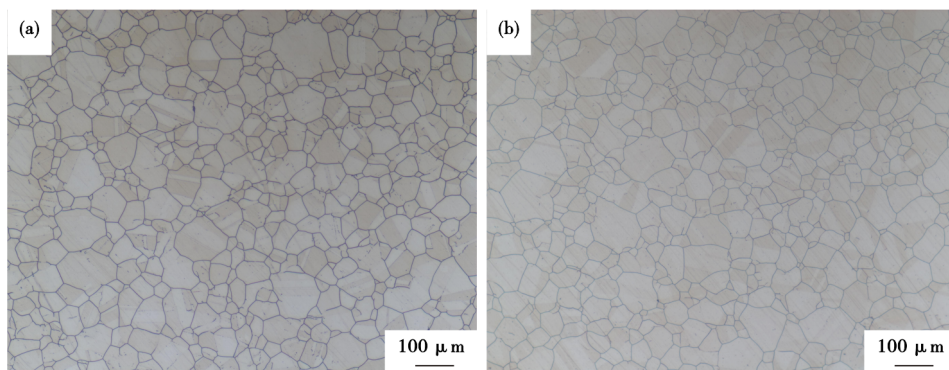
项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N	Ta	B
控制范围	0.04~0.05	0.30~0.50	1.70~1.90	≤0.030	≤0.005	16.80~17.20	12.30~12.70	2.40~2.60	≤0.05	≤0.20	0.05~0.07	≤0.15	≤0.001 5
目标要求	0.045	0.40	1.80	≤0.020	≤0.001	17.00	12.50	2.50	≤0.05	≤0.20	0.06	≤0.15	≤0.001 5

表 5 SA-479 316(N-60-6) 不锈钢 $\phi 65$ mm、 $\phi 75$ mm 冷拉棒材成品的化学成分(质量分数)Table 5 $\phi 65$ mm and $\phi 75$ mm cold drawn bar product chemical composition of SA-479 316(N-60-6) stainless steel %

直径规格/mm	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N	Ta	B
65	0.043	0.41	1.81	0.010	0.001	17.12	12.44	2.54	0.01	0.06	0.06	0.01	0.001 0
75	0.045	0.45	1.75	0.010	0.001	17.17	12.37	2.56	0.01	0.06	0.06	0.01	0.001 0

表 6 SA-479 316(N-60-6) 不锈钢 $\phi 65$ mm、 $\phi 75$ mm 冷拉棒材室温与 350 °C 力学性能Table 6 $\phi 65$ mm and $\phi 75$ mm cold drawn bar at room temperature and 350 °C mechanical properties of SA-479 316(N-60-6) stainless steel

直径规格/mm	室温拉伸试验				室温冲击	硬度/(HBW) (冷拉前)	350 °C 拉伸试验	
	Rm/MPa	RP _{0.2} /MPa	A/%	Z/%	KV ₂ /J		Rm/MPa	RP _{0.2} /MPa
65	690	545	44	82	355	160	575	460
75	620	479	40	80	287	153	515	375

图 1 SA-479 316(N-60-6) 钢冷拉棒材晶粒度: (a) $\phi 65$ mm, (b) $\phi 75$ mmFig. 1 Grain size of SA-479 316(N-60-6) steel cold drawn bar: (a) $\phi 65$ mm, (b) $\phi 75$ mm

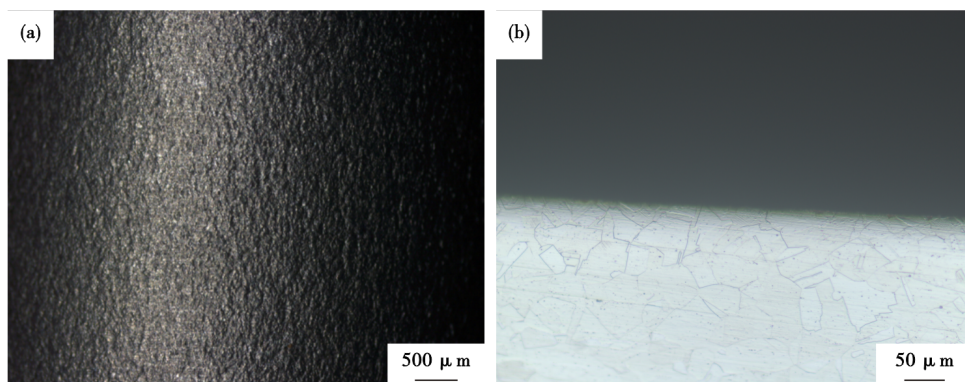
2.2 晶间腐蚀试验

冷拉硬化前将中间坯料 $\phi 70$ mm(对应成品 $\phi 65$ mm)和 $\phi 80$ mm 的坯料(对应成品 $\phi 75$ mm)进行固溶处理后取样,按 ASTM A262-02 E 法进行试验,试样弯曲后,在体视显微镜下放大 10 倍观察,无晶间腐蚀引起的裂纹,采用金相法进一步确认,晶间腐蚀检验合格, $\phi 70$ mm 中间坯的晶间腐蚀结果

如图 2 所示。

3 应用情况

抚钢通过设计合适的化学成分(质量分数)(% : 0.045C、0.06N、17.00Cr、2.50Mo、12.50Ni、1.80Mn),按“电弧炉+炉外精炼→电渣重熔→径快锻联合开坯→轧制开坯→固溶处理→冷拉成材”工

图 2 SA-479 316(N-60-6) 不锈钢 $\phi 70$ mm 中间坯晶间腐蚀图: (a) 体视显微镜, (b) 光学显微镜Fig. 2 intergranular corrosion diagram of $\phi 70$ mm SA-479 316(N-60-6) stainless steel : (a) stereoscopic microscope, (b) Optical microscope

艺路线生产的核电站堆内构件用SA-479 316(N-60-6)冷拉棒材经用户复验合格,顺利应用在太平岭核电站一期工程,鉴于抚钢核电站用冷拉棒材产品质量稳定,陆续中标陆丰、廉江等核电项目的堆内构件冷拉棒材合同,进一步开发了核电用钢市场、丰富了核电用钢产品类型。

4 结论

(1)采用“65% CaF₂+30% Al₂O₃+5% MgO”三元预熔渣重熔冶炼提升钢液纯净度,设置5.5 kg/min低熔速冶炼减少偏析;锻造+轧制联合开坯;按照

φ65 mm棒材保温53 min、φ75 mm棒材保温60 min控制固溶时间;精确控制冷拉变形量2 mm加工硬化。

(2)生产出SA-479 316(N-60-6)不锈钢φ65 mm、φ75 mm冷拉棒材,其非金属夹杂物A、B、C、D类粗系、细系单项均≤1.0级,晶粒度达到5级,晶间腐蚀合格,室温拉伸屈服强度479~545 MPa,350 °C高温拉伸强度515~575 MPa。

(3)SA-479 316(N-60-6)不锈钢冷拉棒材的纯净度良好、组织均匀、性能稳定,其产品质量完全满足核电站堆内构件用冷拉棒材标准。

参考文献

- [1] 张纪锋,何馨培,顾庆同,等.堆内构件用S21800奥氏体不锈钢锻棒的制造[J].热加工工艺,2021,50(23):113-115+118.
- [2] 李青,崔利民,史咏鑫,等.核电用超纯316H奥氏体不锈钢锻件的质量控制[J].特殊钢,2022,43(3):30-34.
- [3] 李昌义,刘正东,林肇杰.核电站反应堆压力容器用钢的研究与应用[J].特殊钢,2010,31(4):14-17.
- [4] 陈润泽,卫晓霞.不同轧制工艺对316奥氏体不锈钢晶粒度的影响研究[J].山西冶金,2021,44(5):24-25+28.
- [5] 陆世英,张廷凯,康喜范,等.不锈钢[M].北京:原子能出版社,1995.
- [6] 李宁,杨功斌,金艳阳.C元素对0Cr19Ni9钢高温力学性能的影响[J].山西冶金,2018,41(3):7-8+58.
- [7] 王哨兵,周珠,孙文强,等.超级双相不锈钢S32760凝固过程Thermo-Calc热力学软件的应用[J].特殊钢,2020,41(3):15-19.
- [8] 刘香军,杨吉春,杨昌桥,等.N含量对06Cr19Ni10不锈钢组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2018,38(11):1189-1193.
- [9] 张占川.增氮降镍316L奥氏体不锈钢抗腐蚀性能研究[D].包头:内蒙古科技大学,2020.
- [10] 桂艳,高岩.不锈钢表面钝化膜特性的研究进展[J].特殊钢,2011,32(3):20-24.
- [11] 郭诚,都祥元,李红军,等.不同冶炼工艺对1Cr18Ni10Ti钢夹杂物的影响[J].航空制造技术,2016,59(S2):129-132.
- [12] 冉熊波,刘虹伶,汪洪宇,等.核电用316H奥氏体不锈钢锻件的晶粒度控制[J].金属热处理,2021,46(4):192-195.
- [13] 孙小燕,刘孝光,汪列隆,等.固溶处理对316L不锈钢晶间腐蚀性能的影响[J].腐蚀科学与防护技术,2014,26(3):228-232.
- [14] 乔思凡,赵志伟,许少言,等.固溶温度对316L不锈钢性能的影响[J].辽宁工业大学学报(自然科学版),2017,37(3):177-179+189.
- [15] 侯东坡,宋仁伯,项建英,等.固溶处理对316L不锈钢组织和性能的影响[J].材料热处理学报,2010,31(12):61-65.
- [16] 程含文,赵国昌,林明新,等.热处理工艺对核电站用SA-738Gr. B钢板组织和性能的影响[J].特殊钢,2021,42(2):56-59.
- [17] 邵春娟,米国发,许磊,等.冷速对316H大锻件固溶处理后析出相及晶间腐蚀的影响[J].金属热处理,2018,43(10):60-66.