

中国实验快堆栅板联箱焊接件与钠的相容性

李化青, 张金权, 许咏丽

(中国原子能科学研究院 中国实验快堆工程部, 北京 102413)

摘要:在模拟中国实验快堆运行工况条件下, 对用不同来源 304 不锈钢制造的栅板联箱焊接件进行试验研究, 分析和测试在 450 °C 钠中浸泡 3 000 h 后焊接件的晶间腐蚀状况及其力学性能变化。试验结果表明: 在本试验条件下, 焊接件试样的平均腐蚀速率均小于 0.9 mg/(m²·h); 焊接件的焊接区及热影响区表面均未出现晶间腐蚀; 试验前后, 试样的屈服强度、抗拉强度及延伸率均无明显变化。

关键词:304S. S. 焊接件; 晶间腐蚀; 高温钠; 相容性; 渗铬氮化

中图分类号: TG174.33

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2006)05-0534-05

Compatibility Between China Experimental Fast Reactor Welded 304S. S. Specimens With Sodium

LI Hua-qing, ZHANG Jin-quan, XU Yong-li

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-92, Beijing 102413, China)

Abstract: The investigation on the compatibility between China Experimental Fast Reactor (CEFR) welded specimens with sodium was performed under simulative operation conditions of CEFR. The intergranular corrosion and the variation in mechanical properties were observed and determined after test in 450 °C sodium for 3 000 h. The average corrosion rate is less than 0.9 mg/(m²·h) and the intergranular corrosion is not observed at the welded specimen surface contacted with sodium. Comparing tensile behaviors of as-received specimens with that of corroded specimens, the difference on the yield strength(R_{0.2}%) and ultimate tensile strength(UTS) as well as elongation percent(A%) are not considerable before and after of experiment.

Key words: 304S. S. weldment; intergranular corrosion; high temperature sodium; compatibility; Cr penetration and nitriding

中国实验快堆(CEFR)大、小栅板联箱是堆芯支承结构的主要部件, 分别采用瑞典进口的 304S. S. 和国产 304S. S. 制造, 在快堆的寿命期内不可更换, 为核安全一级设备。在连续

长时间的高温钠中浸泡及载荷条件下, 该部件焊接部位的晶间腐蚀倾向及其力学性能变化是 CEFR 安全运行特别关注的问题。本工作采用与 CEFR 栅板联箱相同材质和焊接工艺的

304S. S. 焊接件试样,在模拟 CEFR 运行工况条件下进行焊接件的相容性试验研究,测试分析焊接件的晶间腐蚀状况以及力学性能变化,为 CEFR 栅板联箱的焊接工艺及其焊接件的运行安全分析提供模拟试验验证数据。

1 试验方法

1.1 试验设备

试验设备为高温钠静态试验装置及试验釜。试验釜由 CEFR 用不锈钢 0Cr18Ni9 加工而成。试验釜内表面按 CEFR 流体系统与相关部件的清洗技术条件进行清洗处理。

1.2 焊接件试样

1) 大联箱焊接件母材采用瑞典进口的 304 型不锈钢(304S. S.),焊材为锦州市特种焊条厂的 E308-16 不锈钢焊条。采用与 CEFR 实际焊接工艺相同的焊接工艺制备焊接件试样。试样尺寸为 $50\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,焊后在惰性气体保护下热处理($600\text{ }^\circ\text{C}$)30 h。

2) 小联箱焊接件母材为国产 304S. S.,焊材采用瑞典进口的 ER 308 L 焊丝。焊接工艺与 CEFR 实际焊接工艺相同。焊后经 $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 奥氏体化热处理,再进行渗铬氮化,并随炉冷却。腐蚀试样尺寸为 $40\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 。

所有试样均取自实际焊接工艺评定试件,焊缝位于试样中部。

1.3 试验参数

试验温度及介质为 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 核级 Na。钠中氧含量为 $18\text{ }\mu\text{g/g}$,碳含量 $<14\text{ }\mu\text{g/g}$;面容比为 $1/20\text{ cm}^{-1}$;试验时间为 3 000 h。

1.4 试验方法

在进行焊接件相容性试验前,按 CEFR 的清洗技术条件对大小联箱焊接件试样进行清

洗、称重及尺寸测量。在惰性气体净化手套箱中将定量的高纯钠及试样放入试验釜,先用冷焊钳将实验釜的进钠管和排气管焊封,之后,将实验釜从手套箱中移出,并用氩弧焊焊封。将该试验釜置于高温钠静态试验装置中,调试温控设备,使温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$,进行焊接件与钠的相容性试验。

相容性试验 3 000 h 后,将试样从试验釜中取出,进行清洗处理。相继对试样进行宏观腐蚀形貌观察与照相、试样质量变化测试。之后,进行金相试样制备、微观腐蚀形貌及腐蚀深度观察与测试、表面腐蚀产物 X 射线衍射分析、组分元素分布的 SEM 及能谱测试分析、力学性能测试及断口形貌分析等。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率

经 3 000 h 相容性试验后,大小联箱焊接件试样的平均腐蚀速率分别为 4.8×10^{-2} 和 $3.42 \times 10^{-1}\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (表 1),均小于 $0.9\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。按金属材料耐蚀性的十级标准划分,焊接件试样的耐蚀等级为第 I 类,即完全耐蚀^[1-3]。

2.2 微观组织及表面形貌

小联箱试样表面微观形貌示于图 1。从图 1 可看出:试样表面的渗铬氮化层明显可见,氮化层厚度约为 $60\text{ }\mu\text{m}$;试验前后焊接件的焊接区微观结构均非常见的奥氏体枝状晶,而是晶粒粗大、似拉长变形的晶粒,这一微观组织的成因尚有待于进一步探讨,但应与钠的腐蚀无关;热影响区的微观结构为正常长大的奥氏体晶粒,但试验后试样的微观结构与试验前的无明显差异,试验后与钠接触的表面未见晶间腐蚀。

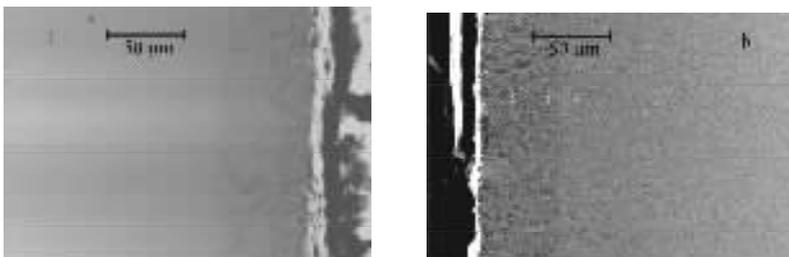


图 1 小联箱试样试验前(a)和试验后(b)的表面微观形貌($\times 500$)

Fig. 1 Micro-morphologies of small grid box surface before(a) and after(b) experiment($\times 500$)

大联箱试样焊接区的微观形貌在试验前后基本上未发生变化(图2)。焊接区为奥氏体枝状晶结构,热影响区为正常长大的奥氏体晶粒结构。试验前,焊接试样虽经600℃、30h的热处理,但试验后与钠接触的表面并未见晶间腐蚀。原因可能是热处理时间较长,形成的碳化铬较均匀,且不沿晶界形成,因此,其晶间腐蚀倾向较低。可见,焊后热处理工艺对该焊接件的抗钠腐蚀性能无影响。

2.3 表面X射线衍射谱

试样表面的X射线衍射谱(图3)显示:试验前,大联箱试样表面主要是 γ -(Fe,C)相;试验后,有少量的 α -Fe相。这是由于在试验过程中微量奥氏体形成元素Mn、Ni、C溶解于钠中,使基体形成少量的铁素体相所致。

小联箱试样表面由于经过了高温渗铬氮化处理,在试验前的试样中,除 γ -(Fe,C)相外,还有 $Cr_xN_yC_z$ 等异相;试验后,在渗铬氮化层有微量 $NaCrO_3$ 及 Cr_2O_3 生成。 $NaCrO_3$ 是一种可溶性的腐蚀产物,随着试验时间的延续, $NaCrO_3$ 将溶解于钠中,表层仅保存具有保护性的腐蚀产物 Cr_2O_3 ,它阻挡钠和氧对试样表面的进一步侵蚀。

2.4 显微硬度

小联箱试样的显微硬度测试结果示于图4。试验前,小联箱试样的渗铬层维氏硬度(HV)可达700~800 kg/cm²。由图4可看出,在距表面约60 μ m处,显微硬度曲线出现陡峭的跌落,表明渗铬层的厚度约为60 μ m;从距表面约75 μ m处开始,铬含量逐渐降低,在距表面约150 μ m处到达试样基体,这时的HV值

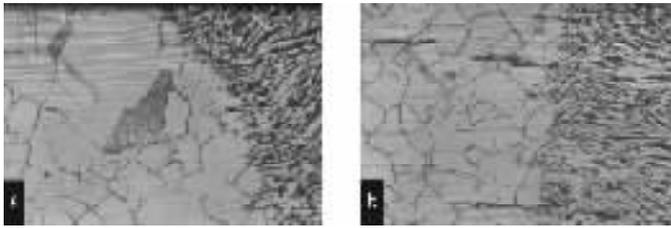


图2 大联箱试样试验前(a)与试验后(b)焊接区的微观形貌($\times 400$)

Fig. 2 Micro-morphologies of big grid box surface before(a) and after(b) experiment($\times 400$)

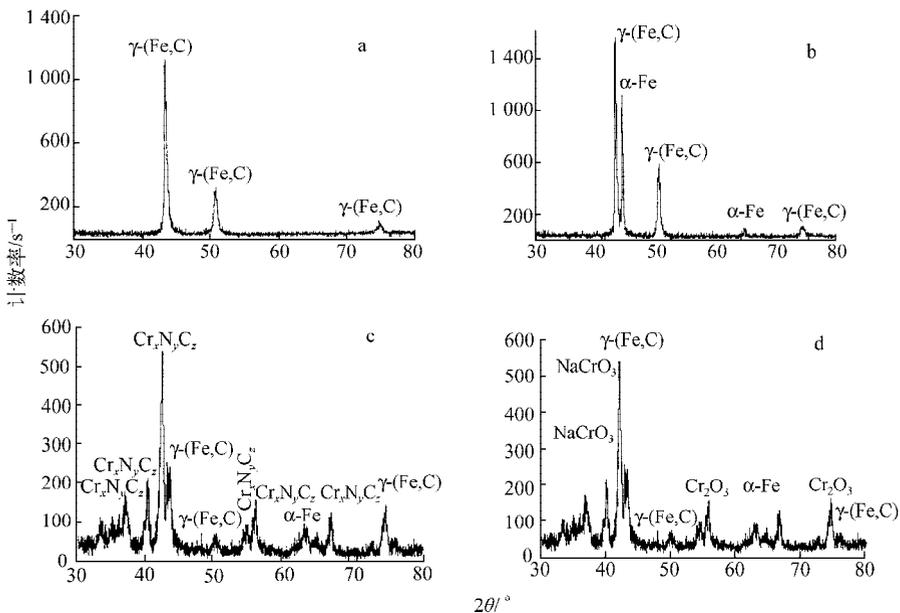


图3 大小联箱试样的X射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of small and big grid box surface

a——大联箱试验前;b——大联箱试验后;c——小联箱试验前;d——小联箱试验后

约为 200 kg/cm²。比较图 4 中的两条曲线可知,试验后的试样渗铬层显微硬度比试验前的略低,但两者差异不大。可见,本实验条件下,钠对渗铬氮化层的显微硬度基本上无影响,渗铬氮化层可有效防止燃料组件对小联箱的磨损。

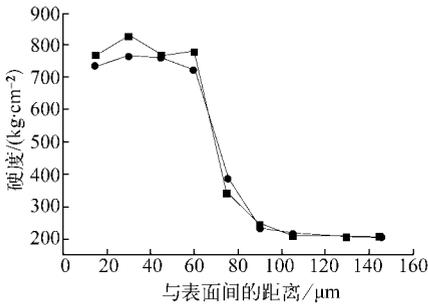


图 4 小联箱试样的显微硬度曲线
Fig. 4 Hardness of small grid box
■——试验前;●——试验后

2.5 能谱分析

小联箱试样表面渗铬层的铁、铬、镍线扫描及其 EDS 分析显示:试验前,渗铬氮化层上的铬含量明显高于基体(图 5a);试验后,渗铬氮化层表面的铬含量略有降低(图 5b),说明有微量铬溶解于钠中,这与试样的质量测试及显微硬度测试结果相一致。

从大联箱试样的线扫描分析曲线(图 5c、d)可看出:除试验后的热影响区在表面倒角

(样品抛光所致,约 10 μm 深)处的铁、铬、镍含量较正常的明显下降外,从表面到基体,这些元素的含量无明显变化;试验后,焊缝表面的铁、铬、镍有微量溶解。试验后焊缝晶界的 EDS 分析显示,与试验前相比,晶界上的铬、镍含量无显著变化,未见晶界贫铬。因此,焊接件应具有好的抗晶间腐蚀性能,这已被上述微观形貌的金相分析所证实。

2.6 力学性能

小联箱试样的力学性能测试结果列于表 1。由表 1 可知,试验前后,试样的抗拉强度无明显变化,试验后其屈服强度略有下降,延伸率略有增加。试验前后,小联箱试样的断口形貌均呈韧性断裂特征(图 6a, b),二者的形貌几乎无差别。由于表面与基体的延性不同,拉伸后的试样表面有被撕裂的痕迹,因此,表面的渗铬层应不对其力学性能有所贡献。

试验前后,大联箱试样的屈服强度及延伸率无明显变化(表 1),抗拉强度比试验前稍高,但处于测量误差之内。断口分析显示,试样断面呈现韧性断裂特征,但含有脆性相,韧窝中含有夹杂(图 6c, d),这可能是引起延伸率较低的因素之一。脆性相可能与原始试样的加工工艺有关,这尚有待进一步分析证实。

大、小联箱原始焊接件的成分、冶炼工艺、焊接工艺以及焊后热处理的差别是导致进口和国产 304S. S. 焊接件的力学性能明显差异的主

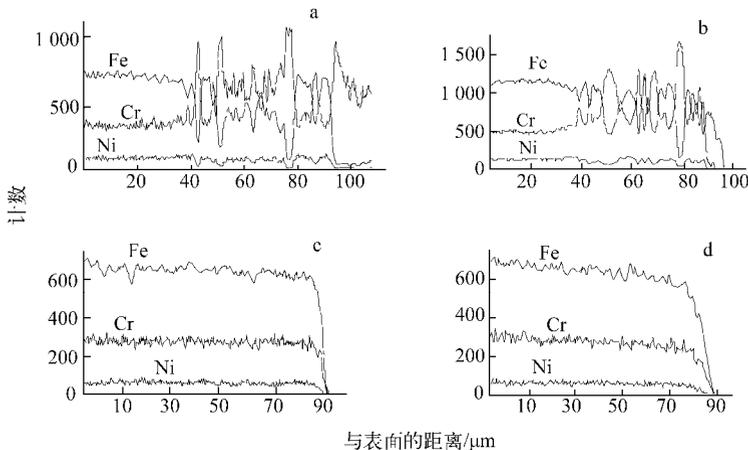


图 5 试样的线扫描分析

Fig. 5 Line scanning of specimens

a——小联箱试验前; b——小联箱试验后; c——大联箱试验前; d——大联箱试验后

表 1 试样的力学性能

Table 1 Mechanical properties of specimens

试样	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	抗拉强度 σ_b /MPa	延伸率/%
试验前小联箱	184.5	533.7	61.5
试验后小联箱	167.9	531.7	67.7
试验前大联箱	355.1	592.9	27.3
试验后大联箱	365.4	619.0	28.6

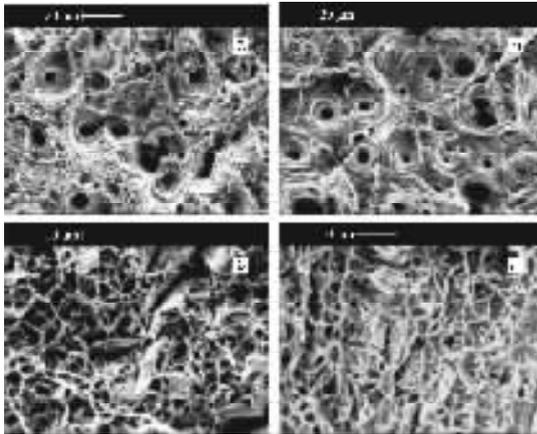


图 6 试样的断口形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of specimens

- a——小联箱试验前(SEM×1 000);
b——小联箱试验后(SEM×1 000);
c——大联箱试验前(SEM×3 000);
d——大联箱试验后(SEM×3 000)

要原因。钠的影响主要是晶间腐蚀,致使材料表面形成沿晶的小空洞,小空洞的增长形成微裂纹,进而导致材料力学性能的降级^[4]。比较试验前后的数据(表 1)可看出,试样的力学性

能未出现明显变化,说明钠腐蚀对两种304S. S. 焊接件的力学性能均未造成明显的影响。

3 结论

1) 在本试验条件下,进口和国产 304S. S. 焊接件试样的平均腐蚀速率均小于 0.9 mg/(m²·h),耐蚀等级为 I 级,即完全耐蚀。焊接件的焊接区及热影响区表面均未出现晶间腐蚀。

2) 进口和国产 304S. S. 焊接件试样在 450 °C 钠腐蚀后的力学性能均未出现明显的变化,说明在本实验条件下,钠腐蚀对材料的力学性能未造成显著影响。

3) 在本实验条件下,试验后的小联箱试样渗铬氮化层保持完整;其 HV 值达 700~800 kg/cm²,试验前后的 HV 值无明显变化;在此 HV 值下,渗铬氮化层可有效防止燃料组件对小联箱的磨损。

参考文献:

- [1] 冈毅民. 中国不锈钢腐蚀手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992:874.
- [2] 北京钢铁学院金属腐蚀教研室. 金属腐蚀试验方法[M]. 北京: 北京钢铁学院金属腐蚀教研室, 1984:17.
- [3] 虞莲莲, 曾正明. 实用钢铁材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001:335.
- [4] BORGSTEDT H, MATHEWS C K. Applied chemistry of the alkali metals[M]. New York and London: Plenum Press, 1987: 201-204.