

堆内构件 304L 焊接件在除氧和氯离子环境中的应力腐蚀开裂研究

彭德全, 胡石林, 张平柱, 王 辉

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘 要: 采用高温高压慢应变速率拉伸试验方法 (SSRT), 研究了在除氧环境下不同浓度氯离子对 304L 焊接件在模拟一回路高温高压硼锂水介质中氯致应力腐蚀开裂的影响。结果表明: 当氯离子浓度为 1 mg/L 时, 其各项力学性能指标与惰性氮气空白样一致, 表明在低浓度氯离子除氧条件下, 304L 焊接件没有应力腐蚀敏感性。随着氯离子含量 (1~50 mg/L) 的增加, 304L 焊接件应力腐蚀敏感指数变化呈增加趋势。断口侧面没有观察到明显的裂纹, 氯离子浓度越低, 断口缩颈现象越明显, 表明主要是机械断裂。氯离子浓度较高时, 棱角部分出现微裂纹源, 可能与棱角部分应力更为集中相关。所有样品的断裂位置都在焊缝和热影响区, 在焊缝和热影响区发生了巨大的形变, 离断口越近, 变形越严重。焊接部位是 304L 堆内构件中薄弱环节, 应该成为应力腐蚀开裂和其他性能检测的重点部位。

关键词: 应力腐蚀破裂; 慢应变速率实验; 304L 焊接件; 除氧; 高温水

中图分类号: TN249

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1771-06

发展核电是解决我国经济发展与能源分布不均衡的一个重要途径。奥氏体不锈钢由于其具有良好的力学性能和耐腐蚀性能, 在核电站得到广泛的应用, 特别是用在压水堆一回路堆内构件和主管道中。例如反应堆压力容器和稳压器的堆焊衬里、反应堆排泄口喷嘴、主泵、主回路管路。在核反应堆这一特殊的服役条件下, 金属材料会发生辐照脆化和性能降解, 此服役条件下会出现应力腐蚀破裂 (SCC) [1-5]。304L 奥氏体不锈钢相比于 304 不锈钢, 其碳含量更低, 焊接性能更好, 广泛应用于压水堆核电站一回路堆内构件和主管道。在核反应堆内构件中某些关键部位必需焊接。由于焊接时焊缝区经历着一系列复杂的非平衡物理化学过程, 从而造成焊缝区和热影响区化学成分不均匀、晶粒粗大、组织偏析等缺陷 [6]; 在焊接和焊后热处理过程中, 会形成马氏体和焊缝金属稀释、融合线附近成分显著变化、碳扩散和内应力等一系列问题 [7-9]。这使得接头处的腐蚀抗力较低, 石油输气管线 X70 钢的数据显示焊接接头往往是金属结构应力腐蚀开裂的敏感部位 [10-13]。

304L 将用作我国第 3 代压水堆 AP1000 堆内构件的主要材料, 关于 304L 焊接件材料氯致应力腐蚀开裂的研究较少, 有必要对其进行系统研究, 得到 304L 焊接件在压水堆一回路水化学条件下的应力腐蚀敏感性

的基础数据。

AP1000 核电站采用硼锂协调来控制一回路 pH 值, 使得其高温 300 °C 的 pH 值在 6.9~7.4 之间, 最佳范围为 7.2~7.4。1000 mg/L B+2.2 mg/L Li 为压水堆核电站一回路运行工况。为了消除氧的不利影响, 压水堆核电站一回路氧的含量一般控制在 0.1 mg/L 以下。

堆内构件包括上部堆内构件、下部堆内构件、压紧弹簧、径向支撑键、U 形嵌入键以及一些紧固键。堆内构件的零部件多达一万余件, 焊缝焊点多达两万余处, 涉及到的焊接方法也较多, 但对于堆内构件的现场焊接, 涉及到的焊接方法主要为手工 TIG 焊, TIG 焊的全称是 Tungsten Inert Gas arc Welding, 即惰性气体钨极保护电弧焊, 惰性气体一般是氩气。

本研究主要采用 SSRT 方法研究了 304L 焊接件在 300 °C 高温硼锂水中的不同氯离子浓度下的应力腐蚀敏感性, 探讨了除氧和不同浓度氯离子作用下对 304L 焊接件应力腐蚀敏感性的影响, 并对 SSRT 拉断后样品进行了侧面观察与分析, 探讨了 304L 焊接件在除氧环境中的断裂机理。

1 实 验

实验母材为 304L 不锈钢板材, 焊丝为堆内构件手

收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 国家重大专项资助项目 (2011ZX06004-009-0101, 2011ZX06004-009-0402); 核能开发资助项目 (HK DG1001-20102301)

作者简介: 彭德全, 男, 1971 年生, 博士, 副研究员, 中国原子能科学研究院, 北京 102413, 电话: 010-69359296, E-mail: pengdequan@tsinghua.org.cn

工 TIG 焊用丝 308LN。其化学成分（质量分数，%）见表 1。可以看出，焊丝 Cr、Ni 的含量要稍微比母材的高，这是考虑到在高温焊接时，主要元素铬镍等会烧蚀一部分，焊丝中铬镍含量稍高就是希望最终的焊接件与母材化学成分保持一致。

采用双 U 型坡口手工 TIG 氩弧焊，与堆内构件现场焊接工艺一致。第 1 遍焊接所用电流为 80~90 A，第 2 遍至第 9 遍所用电流为 120~130 A。焊完后板材经线切割加工成单轴拉伸试样，试样的厚度为 2 mm。焊缝区在标距中央，宽度在 8 mm 左右。

空白样品是充入惰性气体氮气气氛下的样品，高压釜中首先用氮气 0.3~0.1 MPa 排氧 3 次，最后 1 次充入高纯氮 0.1 MPa，试验温度为 300 °C。

用去离子水、分析纯硼酸、氢氧化锂和 NaCl 配制 1000 mg/L B+2.2 mg/L Li 的基准溶液，加上不同氯离子浓度的溶液，实验温度为 300 °C，压力为饱和蒸气压。除氧条件：高压釜密封好后，用 0.8 MPa 氮气排气至压力接近 0.1 MPa 3 次，然后待高压釜升温至 106 °C 时排气 1 次。除氧后溶液中氧浓度应低于 0.02 mg/L^[14,15]。

实验在日本东伸公司生产的 SERT-5000DP9H 型慢应变速率腐蚀试验机上进行，慢应变腐蚀试验机的高温高压釜容积为 1.9 L。实验过程中的应变速率为 $4.17 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。试样经 400#，800#，1200# SiC 金相砂纸打磨至光亮，蒸馏水和无水乙醇清洗、烘干、测量并记录试样的标距尺寸。放置在干燥器中待用。实验结束后，试样随高压釜冷却至室温然后取出，烘干后在奥林巴斯 GX71 金相显微镜上观察断裂样品侧面形貌。

采用慢应变速率测试(SSRT)来评价材料发生 SCC 敏感性的主要原理是 SCC 会导致韧性指标明显下降，

如试样最大抗拉强度、总延伸率、断面收缩率以及断裂吸收能（载荷-伸长曲线下的面积）等，降低得越多表明 SCC 敏感性越高。在相同的应变速率下，试样断裂时间越短表明 SCC 敏感性越高。

实验条件如表 2 所示，其中 N₂ 为惰性氮气空白对比试样。

慢拉伸试验结束后，用光学显微镜观察断裂样品侧面的形貌。试样的应力腐蚀敏感性用 SCC 敏感指数 I_{SCC}^X 来表示，定义为： $I_{SCC}^X = \frac{t_f^i - t_f^X}{t_f^i} \times 100\%$ 。其中 t_f^i 为试样

在空白对比实验中的至断时间， t_f^X 为相应编号试样在其它不同条件中的至断时间。SCC 敏感指数越大，则试样的应力腐蚀敏感性越大。

2 结果与讨论

2.1 应力应变曲线

慢应变速率试验过程中数据采集系统实时采集得到的数据见表 3，通过 Origin 数据处理软件绘制出的应力-应变曲线如图 1 所示。

由表 3 可知，当氯离子浓度为 1 mg/L 除氧条件下各项力学指标与惰性气氛空白样品相当，其应力腐蚀敏感指数为-0.9%，证明在除氧 1mg/L 条件下，304L 焊接件不具有应力腐蚀开裂敏感性。随着氯离子浓度从 1 mg/L 增加到 50 mg/L，304L 焊接件的应力腐蚀敏感指数变化的趋势是随氯离子浓度的增大而增大。所有焊接件断裂位置都在焊缝及热影响区，对比以前的未焊接 304L 样品，焊接样品的各项力学性能指标都偏低。可见，焊接部位是核电站堆内构件部分薄弱环节，是整个堆内构件部分的瓶颈，需要重点关注。

表 1 堆内构件母材与焊材化学成分

Table 1 Chemical composition of reactor components 304L substrate and wire 308LN (ω%)

Element	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Co	Al	Nb	N	Fe
Substrate 304L	0.028	0.54	1.77	0.0008	0.022	18.18	8.0	0.15	-	-	-	0.055	Bal.
Welding wire 308LN	0.02	0.49	1.75	0.0047	0.056	19.57	10.72	0.005	0.005	0.005	0.005	0.01	Bal.

表 2 实验条件

Table 2 Experimental conditions

Sample No.	T/°C	O ₂ concentration/ mg L ⁻¹	Cl ⁻ concentration/ mg L ⁻¹	Environment
N ₂	300	-	-	0.1 MPa nitrogen
Cl1	300	0.02	1	Solution 1000 mg/L B+2.2 mg/L Li
Cl2	300	0.02	2	
Cl5	300	0.02	5	
Cl10	300	0.02	10	
Cl20	300	0.02	20	
Cl50	300	0.02	50	

表 3 304L 焊接件在 300 °C 惰性气体氮气和不同氯离子浓度下的实验结果

Table 3 Slow strain rate testing results of welded 304L in inert nitrogen atmosphere or in solution with different chloride concentration at 300 °C

Sample No.	Max fracture stress, σ_f /MPa	Elongation/%	Fracture time, t_f /h	Yield stress, σ_y /MPa	Max fracture power/kJ·m ²	I_{SCC}^x	Fracture position
N ₂	431.2	27.391	18.261	245.28	1871.80	-	Weld and heat affected zone (HAZ)
Cl1	443.32	27.639	18.424	245.21	1960.69	-0.9	Weld and HAZ
Cl2	475.17	23.742	15.828	328.18	1813.10	13.3	Weld and HAZ
Cl5	462.20	23.048	15.365	325.70	1729.21	15.9	Weld and HAZ
Cl10	453.19	23.046	15.364	281.92	1701.18	15.9	Weld and HAZ
Cl20	432.44	24.565	16.377	258.90	1643.66	10.3	Weld and HAZ
Cl50	437.53	22.971	15.314	283.61	1616.61	16.1	Weld and HAZ

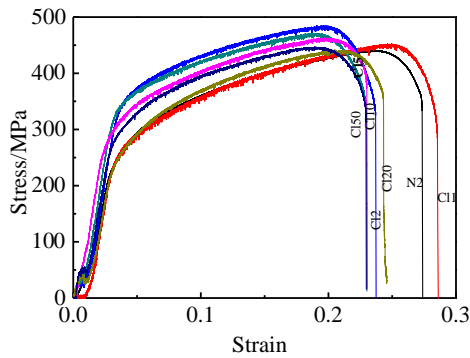


图 1 304L 焊接件在惰性气氛和不同浓度氯离子溶液中的应力-应变曲线

Fig.1 Strain-stress curves of welded 304L in inert atmosphere and in solution with different chloride ion concentrations

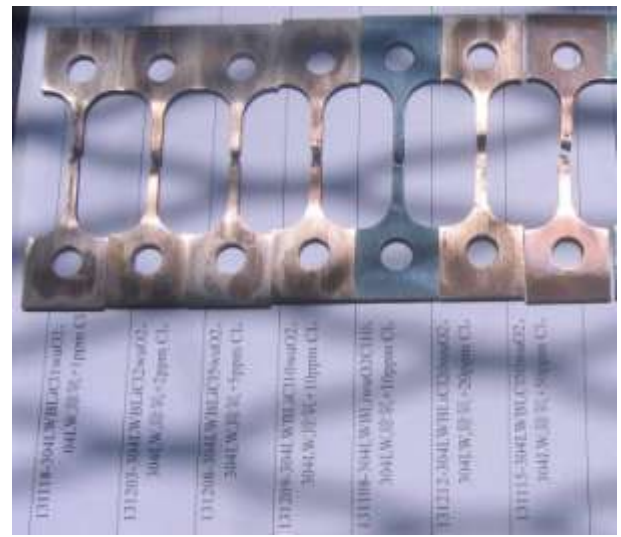


图 3 除氧不同氯离子条件下的宏观断口形貌

Fig.3 Macrograph of fractured specimens of welded 304L after SSRT in solution with different chloride ion concentrations

2.2 断口宏观形貌

图 2 为空白样品氮气惰性气氛下 304L 焊接件样品拉断后宏观形貌。由图可知，在氮气惰性气氛下，经过高温慢拉伸试验后，样品表面还是明亮的金属光泽，能看出明显的缩颈现象，为机械韧窝断裂。图 3 为不同氯离子除氧条件下的慢拉伸试验后断裂样品宏观表面形貌。可见，大部分样品呈现明亮的金属光泽，断口都位于焊缝和热影响区。氯离子浓度为 10 mg/L 的样品做了 2 次试验，第 1 次时，除氧不干净，氧含量超标，试验后样品表面呈蓝色，各项力学性能指标也偏低。第 2 次试验除氧充分，试验后样品表面呈现明亮金属光泽，



图 2 空白样品氮气惰性气氛下宏观断口形貌

Fig.2 Macrograph of fractured specimens of welded 304L after SSRT in inert nitrogen atmosphere

各项力学指标正常。可见，溶液中溶解氧和氯离子的协同作用对 304L 焊接件的应力腐蚀开裂影响很大。

2.3 断裂样品侧面形貌分析

图 4 为惰性氮气气氛断裂样品侧面形貌。由图可知，对于无氯离子的空白样品，断口明显有缩颈现象，整个侧面没有看到明显的裂纹，表明 304L 焊接件在惰性气氛条件下只是纯粹机械断裂。

图 5~图 7 分别为 Cl11, Cl12, Cl15 断裂样品侧面形貌。由图可知，当氯离子浓度为 2 和 5 mg/L，除氧条件下，断裂样品侧面没有观察到明显的裂纹，断口附近有明显的缩颈现象，断裂类型主要为机械断裂。在焊缝和热影响区可以观察到巨大的形变，离断口越近，形变越大，远离断口和标距之外，形变较小。

图 8~图 10 分别为 Cl110, Cl120, Cl150 断裂样品侧面形貌。由图可知，在氯离子在 1~50 mg/L 范围内除氧条件下，整个样品侧面没有观察到明显的裂纹，但从

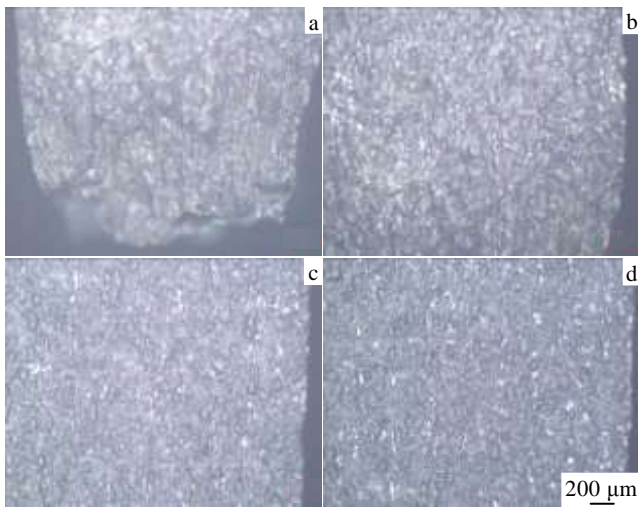


图 4 惰性氮气气氛断裂样品侧面形貌

Fig.4 Side morphologies of fractured N₂ specimen (from Fig.4a to 4d is the fracture to far from the facture)

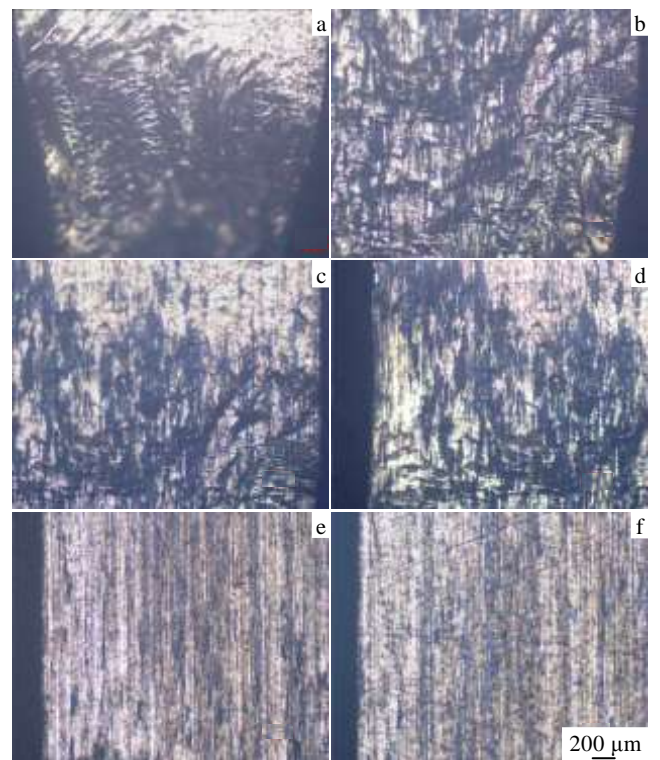


图 6 C12 断裂样品侧面形貌

Fig.6 Side morphologies of fractured C12 specimen (from Fig.6a to 6f is the fracture to far from the facture)

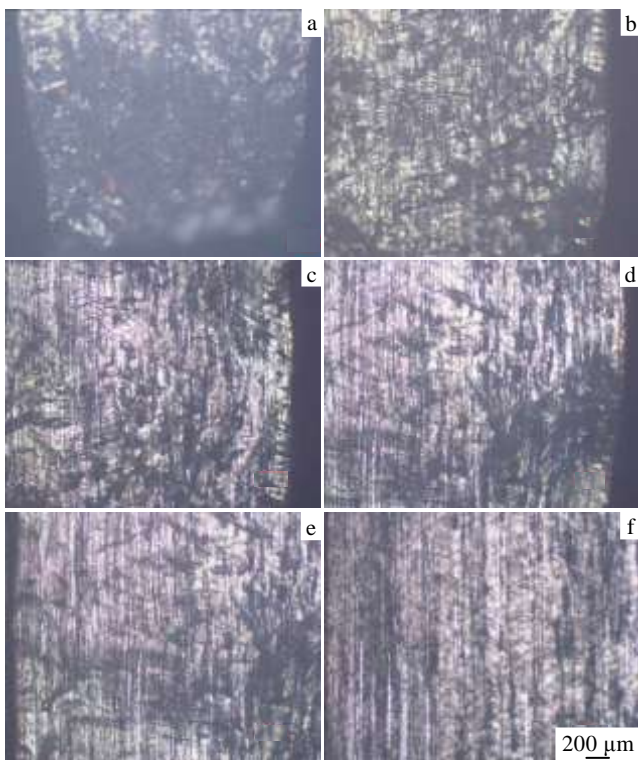


图 5 C11 断裂样品侧面形貌

Fig.5 Side morphologies of fractured C11 specimen (from Fig.5a to 5f is the fracture to far from the facture)

焊缝和热影响区可以看到巨大的形变，离焊缝越近形变越大，焊缝和热影响区之外形变较小，证明焊缝和热影响区是焊接件的薄弱环节，由于高温焊接时，样品经历的十分复杂的非平衡物理化学变化，导致化学成分偏析、新相生成、晶粒长大等各种不利因素，使

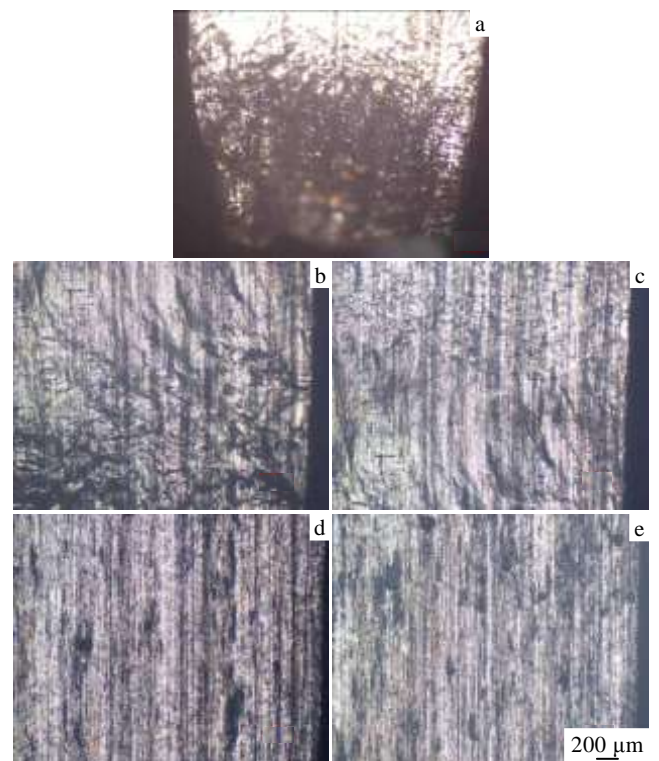


图 7 C15 断裂样品侧面形貌

Fig.7 Side morphologies of fractured C15 specimen (from Fig.7a to 7f is the fracture to far from the facture)

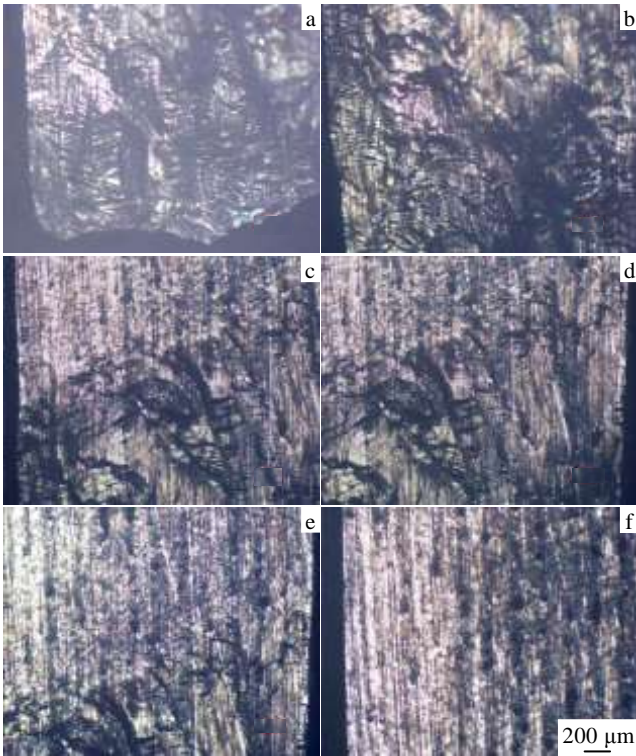


图 8 C110 断裂样品侧面形貌

Fig.8 Side morphologies of fractured C110 specimen (from Fig.8a to 8f is the fracture to far from the fracture)

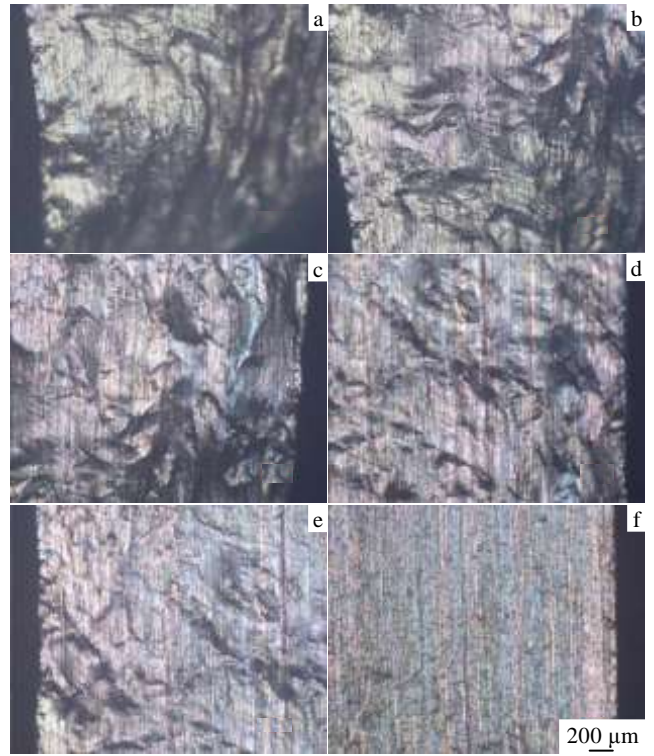


图 10 C150 断裂样品侧面形貌

Fig.10 Side morphologies of fractured C150 specimen (from Fig.10a to 10f is the fracture to far from the fracture)

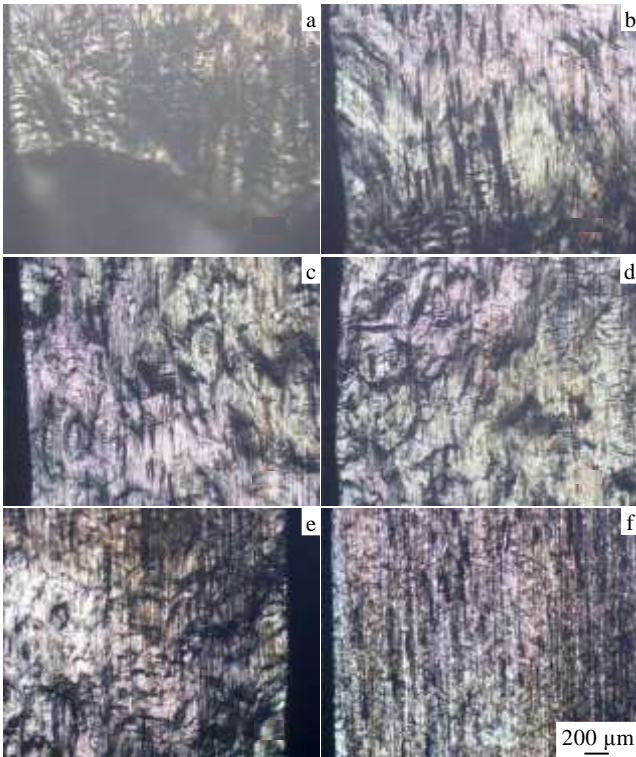


图 9 C120 断裂样品侧面形貌

Fig.9 Side morphologies of fractured C120 specimen (from Fig.9a to 9f is the fracture to far from the fracture)

得焊接部位成为整个部件最为薄弱的环节。氯离子浓度越低，断口附近观察到的缩颈现象越明显，表明断裂类型主要为机械断裂。随着氯离子浓度的增大，明显看到样品棱角位置微裂纹源增多，这可能与棱角位置应力更加集中有关。

3 结 论

1) 当氯离子含量为 1 mg/L 时，样品的各项力学性能与空白惰性氮气气氛样品相当，证明在除氧 1 mg/L 条件下样品没有应力腐蚀开裂敏感性。

2) 随着氯离子浓度的增加，其应力腐蚀敏感指数增大。

3) 在氯离子浓度为 1~50 mg/L 范围除氧条件下，整个断口侧面没有观察到明显的裂纹，氯离子浓度越小，断口附近缩颈现象越明显，表明主要为机械断裂。在焊缝和热影响区可以明显观察到巨大的形变，离断口越近，形变越严重，越远离断口形变越小。当氯离子浓度较大时，在标距的棱角部位出现微裂纹源，可能与棱角部位应力更加集中有关。

4) 所有样品的断裂位置都在焊缝和热影响区，此区域是堆内构件 304L 焊接件的薄弱环节，因此堆内构件的焊接部位必需是应力腐蚀开裂和其他性能监测的

重点部位。

参考文献 References

- [1] Miwa Y, Tsukada T, Jitsukawa S. *J Nucl Mater*[J], 2007, 367-370: 1175
- [2] Fukuya K, Nakano M, Fujii K *et al. J Nucl Sci Technol*[J], 2004, 41: 673
- [3] Miwa Y, Tsukada T, Tsuji H *et al. J Nucl Mater*[J], 2002, 307-311: 347
- [4] Tsukada T, Miwa Y, Jitsukawa S *et al. J Nucl Mater*[J], 2004, 329-333: 657
- [5] Lopez H F, Cisneros M M, Mancha H *et al. Corrosion Science* [J], 2006, 48: 913
- [6] Kong Dejun(孔德军), Wu Yongzhong(吴永忠), Long Dan(龙丹) *et al. J Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2011, 31(2): 125
- [7] Lundin C D. *Weld Res*[J], 1982, 61(S1): 58
- [8] Karlson L. *Weld World*[J], 1995, 36: 125
- [9] Li Guangfu(李光福), Li Guanjun(李冠军), Fang Kewei(方可伟) *et al. Acta Metall Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 797
- [10] Du Zeyu(杜则裕), Tao Yongyin(陶勇寅), Li Yuntao(李云涛) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2004, 25(5): 13
- [11] Li Yuntso(李云涛), Du Zeyu(杜则裕), Tao Yongyin(陶勇寅) *et al. J Tianjin Univ*(天津大学学报)[J], 2005, 38(3): 2274
- [12] Zhao Mingchun(赵明纯), Shan Yiyin(单以银), Li Yuhai(李玉海) *et al. Acta Metall Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(10): 1087
- [13] Zhao Xinwei(赵新伟), Luo Jinheng(罗金恒), Lu Minxv(路民旭) *et al. Acta Petr Sin*(石油学报)[J], 2003, 24(5): 108
- [14] Yang W, Zhang M, Zhao G *et al. J Corrosion*[J], 1991, 47(4): 226
- [15] Yang Wu(杨武), Zhang Yunke(张云柯), Zhao Guozhen(赵国珍) *et al. Corrosion Science and Protect Technologies*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1993, 5(2): 94

Stress Corrosion Cracking Behavior of Reactor Components Welded 304L Stainless Steel in Deoxygenized and Chloride Ions Solution

Peng Dequan, Hu Shilin, Zhang Pingzhu, Wang Hui
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Stress corrosion cracking (SCC) of reactor components welded 304L stainless steel in deoxygenized solution with different concentrations of chloride ions was studied using slow strain rate testing (SSRT), and the basic water chemistry was simulated in pressure water reactor (PWR) primary loop of high temperature and high pressure water containing boric and lithium ion. Results show the mechanical properties of welded 304L in 1 mg/L chloride solution are consistent with those of welded 304L in inert nitrogen atmosphere, which indicates welded 304L is immune to SCC in deoxygenized solution with low concentration chloride ion. The SCC susceptibility of welded 304L increases with increasing chloride ion concentration in range of 1 mg/L to 50 mg/L. There is no obvious crack on the side of fracture. The lower the chloride concentration, the more obvious the necking-down phenomenon, which suggests mechanical fracture. There appears microcrack source at angular parts when the chloride ion concentration is high, which may be relative to the stress concentration of these parts. All the fractures are in the weld and heat affected zone. Huge deformation occurs in the weld and heat affected zone. The nearer to the fracture, the more serious the deformation. The welded parts are weaknesses in the reactor components, which should be key monitoring sites for SCC susceptibility and other properties.

Key words: stress corrosion cracking (SCC); slow strain rate testing (SSRT); welded 304L stainless steel; deoxygenized; high temperature water

Corresponding author: Peng Dequan, Ph. D., Associate Researcher Fellow, China Institute of Atomic Energy (CIAE), Beijing 102413, P. R. China, Tel: 0086-10-69359296, E-mail: pengdequan@tsinghua.org.cn