

316Ti 焊接接头在静态钠液中腐蚀的表面膜

田松亚 陈学定 路文江 夏天东

(河海大学常州分校 常州 213022) (甘肃工业大学 兰州 730050)

摘 要 奥氏体不锈钢 SUS316Ti 的手工焊焊接接头(焊条 A102)承受 80% 的屈服拉应力 ,在氧浓度为 1.0×10^{-4} ,温度为 550℃ 的液态钠中腐蚀 1500h ,对试样进行 SEM 和 Auger 俄歇能谱分析以及 Ar^+ 的溅射 .结果表明 ,焊缝中由于存在 δ 铁素体 ,加速了 Cr ,Ni 的扩散 ,使其抗钠腐蚀性能下降 .而焊接接头的热影响区母材的腐蚀机理都为晶间腐蚀 ,所以无明显差异 .因此在制造快堆时 ,必须考虑到焊缝中的 δ 铁素体含量 ,以保证快中子增殖堆的安全运行 .

关键词 奥氏体不锈钢 ,焊接接头 ,钠腐蚀 ,表面膜

中图分类号 TG431

奥氏体不锈钢是制造快中子增殖反应堆的重要结构材料 ,国内外对这类材料本身在高温钠液中的腐蚀行为和机理进行了一定的研究 .

焊接工艺是制造快堆工程不可缺少的加工工艺 ,焊接质量的优劣以及焊缝在高温液态钠中的行为都影响到快堆的安全性 .国外对不锈钢焊接接头钠腐蚀的研究始于 1966 年 ,G. A. Ratz 等人分析了长期在高温钠回路中运行的 SUS304 不锈钢管子焊接接头后认为 ,钠腐蚀对焊接接头的性能影响不大^[1] .日本大阪工业大学加贺等人研究了 $2 \frac{1}{4}Cr - 1Mo$,SUS304 ,SUS321 不锈钢焊接接头在液态钠中的腐蚀 ,认为无明显影响^[2] .但法国 L. Valiblies 在研究奥氏体不锈钢的钠腐蚀时发现 ,随变形量的增大和晶粒度的增加 ,钠腐蚀加剧^[3] .因此 ,关于焊接接头在钠液中腐蚀行为的认识 ,尚远未达到一致 .

焊接过程是对焊接区的母材金属快速加热和冷却的过程 ,因而焊缝金属的组织与母材不同 .奥氏体不锈钢导热系数小 ,热膨胀系数大 ,焊后有较大的残余应力 ,此外 ,焊接接头的热影响区的组织粗大且不均匀 ,焊缝为树枝晶组织 ,且含有较多的 C ,H ,O ,N^[4] ,这些都有可能加剧 Na 对焊接接头的腐蚀^[5] .

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料及试样

试验材料为 SUS316Ti ,试板尺寸 180 mm × 400 mm × 8 mm ,在试板中央开 60°V 型坡口 ,单层焊经机加工成如图 1 所示焊接接头拉伸试样 ,该材料在 550℃ 时的屈服强度为 207.5 MPa ,试验时对试样施加应力为 176.4 MPa ,材料的化学成分见表 1 ,焊接工艺规范见表 2 .

1.2 试验方法

1.2.1 高温静态钠腐蚀试验

钠腐蚀试验是在配有高温静态钠回路的现有应力腐蚀装置上进行的 .本实验采用拉伸腐蚀试样和不受力腐蚀试样的对比方法 .试验前后按有关规定进行腐蚀前清洗和腐蚀后处理 .钠腐蚀温度为 550℃ ,时间为 1500 h ,钠液中含氧量为 100 mg/L .

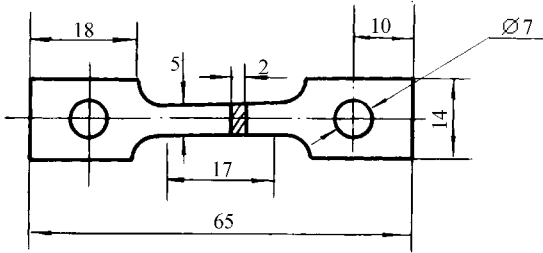


图 1 焊接接头拉伸试样尺寸

Fig.1 Tensile speciment of weld joint

1.2.2 钠蚀后试样表面膜的分析

用扫描电镜 SEM(S - 520)观察焊接接头钠腐蚀后的表面膜形貌 ,用俄歇电子显微探针(PHZ595)和二次离子质谱联合谱仪(PHZ3500) ,对钠蚀前后焊缝的表面膜进行表面 Auger 谱分析 ,对钠蚀后的焊缝和母材的表面膜进行 Auger 深度剖面分析 .进行 Auger 谱分析时样品室的真空度为 6.7×10^{-8} Pa ,电子枪电压为 3 kV ,束流强度 2.2 μ A ,溅射离子为 Ar^{+} ,离子能量选为 2.5 keV ,束流密度为 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

表 1 焊缝金属及母材的化学成分

Table 1 Chemical composition of weld metal and base metal									%
NO	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti
316TiBM	0.064	68	1.03	0.004	0.027	16.37	12.97	2.7	0.45
MMA WELD	0.065	0.34	1.83	0.004	0.023	18.69	12.68	2.6	0.46

表 2 拉伸试验的焊接工艺规范

Table 2 Weld technical procedure						
材料	焊接方法	焊条	I/A	U/V	$E/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-1})$	烘干条件
316Ti	手工焊	$\varnothing 4\text{A}212$ (E0 - 18 - 12M02Nb - 16)	160	22	1.8×10^4	200℃ 40 min

注 : I ——电流 ; U ——电压 ; E ——线能量 .

2 试验结果

2.1 表面膜的形貌

受拉伸试样在静态钠中腐蚀后的表面膜形貌见图 2 ,焊缝的表面膜有较多的腐蚀产物脱落 ,形成许多蚀坑(图 2 b)) ,但是母材的表面膜比焊缝致密 ,呈明显的白色块状(图 2 a)) .未受拉应力的焊接接头 ,钠腐蚀后的焊缝表面膜也有较少的蚀坑 ,而母材的表面膜中也存在白色块状的腐蚀产物 .无论是否承受拉应力 ,试样表面的颜色均为暗黑色 ,肉眼可直接辨别焊缝 ,热影响区及母材 .可见 316Ti 焊接接头在高温静态钠液中发生了明显的腐蚀 .

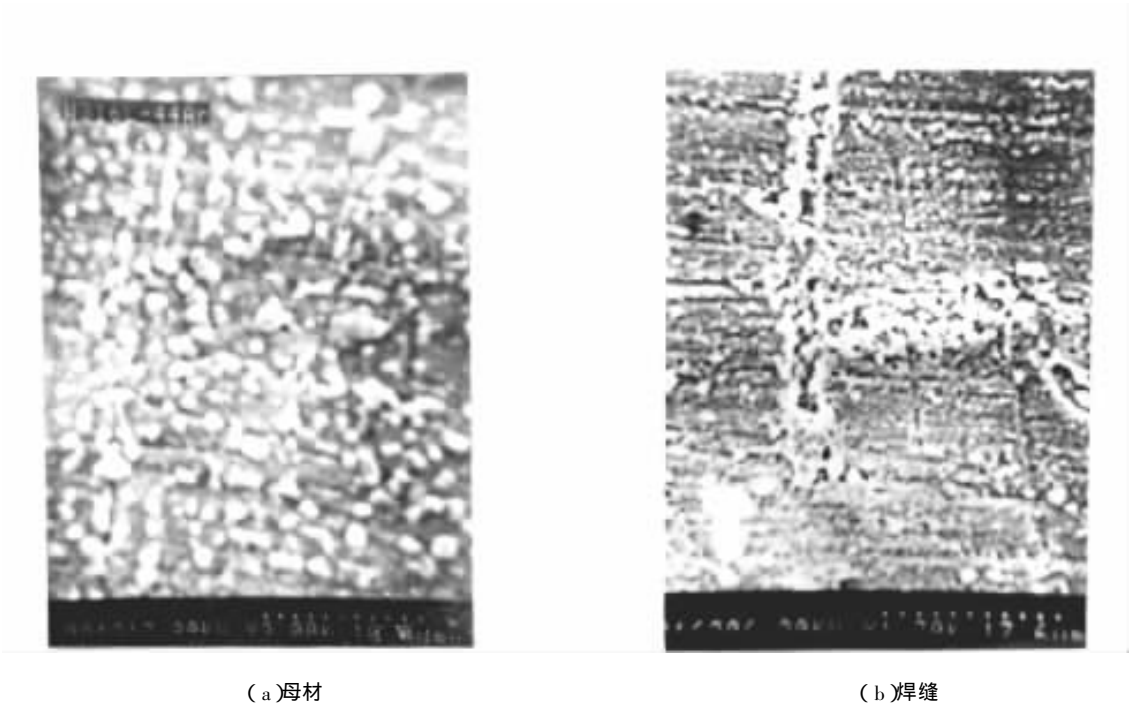


图 2 在静态钠中受拉伸试样的表面膜

Fig.2 Surface film tensile specimen in static liquid sodium

2.2 焊缝表面的 Auger 谱

承受拉伸应力的接头钠腐蚀后 ,焊缝的表面谱见图 3 ,在表面膜的表层含有较少的 Fe ,Ni 元素 ,而 Cr ,O

元素含量较高,Na元素并不多.对于未受拉应力的接头,经钠腐蚀后也有同样的现象.这表明,经钠腐蚀后,表面膜中的Fe、Ni元素减少,而Cr、O元素增多,因此可以推测,在316Ti焊接接头钠腐蚀过程中,焊缝区发生了Cr元素的严重富集.

2.3 焊缝和母材表面膜的 Auger 谱深度剖面分析

图4是受拉应力钠腐蚀试样表面膜中各元素沿深度分布的情况.图4(a)为焊缝表面膜各元素沿深度分布的情况. Ar⁺剥离达32 min之久,各元素才达到稳定值,且表面是氧和铬的富集体.图4(b)为母材表面膜各元素分布情况, Ar⁺剥离到16 min,各元素就达到稳定值,表面也是氧和铬的富集体,由此可见,焊缝抗蚀性能比母材差.

图5是未受拉应力的钠腐蚀试样表面膜中各元素沿深度分布的情况.图5(a)是焊缝表面膜的各元素沿深度分布情况, Ar⁺剥离到12 min,各元素就达到稳定值,表面也是Cr、O的富集体,但不如受拉应力试样富集的那么严重.图5(b)是母材的表面膜各元素沿深度分布情况, Ar⁺剥离10 min,各元素就达到稳定值,与图5(a)基本相同.由此可见,在无应力条件下,焊缝的抗蚀性能比母材低,但差别不太大.

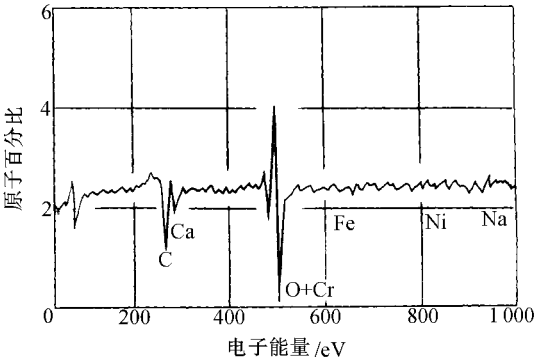


图3 承受拉应力焊接接头钠腐蚀后焊缝表面膜的 Auger 谱
Fig.3 Surface film Auger spectrum of weld in static liquid sodium under tensile stress

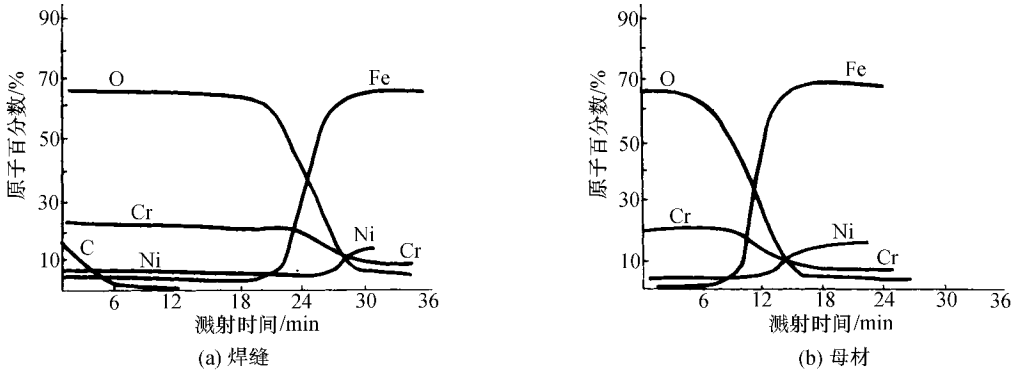


图4 拉应力腐蚀试样表面膜成分沿深度变化的俄歇电子分析
Fig.4 Ar⁺ spatter time of weld joint after corrosion under tensile stress in static sodium

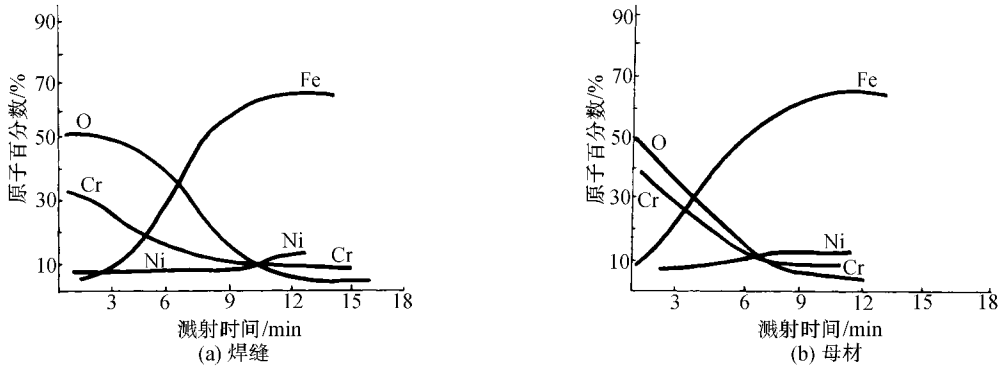


图5 无应力腐蚀试样表面膜成分沿深度变化的俄歇电子分析
Fig.5 Ar⁺ spatter time of weld joint after corrosion under no tensile stress in static sodium

图4和图5表明,焊接接头经长期的高温钠腐蚀后,形成的表面膜分为两层:第一层紧靠液态钠,是表面膜的表层,在这一层中主要含Cr、O元素,而Fe、Ni元素含量较小,并且Cr、O有非常好的对应关系,从Cr、O的原子比来看,这层膜主要是Cr₂O₃;第二层表面膜靠近基体,也是表面膜的重要组成部分,其特点是Cr、O元素迅速减少,Fe、Ni元素增加,直到所有元素都达到基体的平衡成分,此时表面膜已完全消失.

3 316Ti 焊接接头钠腐蚀表面膜的形成机理

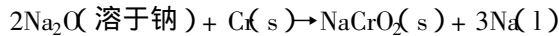
3.1 表面膜上的腐蚀坑

一般说来,未经钠腐蚀的不锈钢焊缝和母材的表面上都有一层非常薄但很致密的氧化膜.经过钠腐蚀后,这层膜大大地变厚了,这是材料被腐蚀的结果.由表面的腐蚀坑可以看出,钠腐蚀后的表面膜疏松且易脱落,当表面膜达到一定厚度之后,就逐渐脱落并沉淀在钠回路中,这一点和文献[6]结果相一致,未脱落的腐蚀产物呈白色块状,留在膜的表面.

受拉应力的焊接接头表面膜比未受拉应力的试样表面膜脱落得多,这说明受拉应力的焊接接头的腐蚀较为严重.无论焊接接头是否承受拉应力,同一接头的焊缝表面膜均比母材的略厚,且比母材的疏松,即焊缝比母材腐蚀严重.

3.2 表面膜中 Cr₂O₃ 的形成

表面膜中表层 Fe、Ni 元素极少,主要含 Cr₂O₃,这表明钠腐蚀过程中发生 Cr 元素的质量迁移.表面 Cr₂O₃ 厚度越大,钠腐蚀越严重,这是由于氧以 Na₂O 的形式存在于液态钠中.钠腐蚀过程如下^[1~4,6]:



自由焓

$$\Delta G = 60 - 155(T/10^3) \text{ kJ/mol}$$

式中 T 为温度(K),在 550℃时临界氧浓度为 1.0×10^{-5} ,而现在钠腐蚀环境中,氧浓度为 1.0×10^{-4} ,因此 Na 中的 Na₂O 促使表面的 Cr 生成 NaCrO₂(Na₂O·Cr₂O₃).铬腐蚀生成 Na₂O·Cr₂O₃ 可能是不锈钢钠腐蚀的一个特殊因素.而后来在水洗过程中,Na₂O·Cr₂O₃ 中 Na₂O 溶于水只剩下 Cr₂O₃.由于生成 Na₂O·Cr₂O₃ 层使奥氏体中 Fe、Ni 失去原有奥氏体的平衡成分,促使 Fe、Ni 的溶解.

钠中氧的浓度在 7.0×10^{-4} 以上时,Fe 才和 Na₂O 形成化合物^[6],以化合物的形式溶解,因此现在 Fe 仍以单质溶解.

Ni 的溶解不受氧的影响^[5],但 NaCrO₂ 的生成促使 Fe、Ni 溶解,而 Fe、Ni 的溶解造成 Cr 的富集,又生成 NaCrO₂,NaCrO₂ 的疏松使液态 Na 中 Na₂O 通过腐蚀膜进入基体,进一步腐蚀与基体 Cr 生成 NaCrO₂,造成一个循环,所以表面产生了较厚的 Cr₂O₃^[2].

3.3 焊缝中 δ 铁素体对钠腐蚀的促进作用

由于焊缝中组织为 $\gamma + \delta$,而 Fe、Ni 在 $\alpha - \text{Fe}$ 和 $\gamma - \text{Fe}$ 中扩散系数分别为^[7]:

$$D_{\alpha}^* = 5.8 \exp\left(-\frac{59\,700}{RT}\right) \quad D_{\gamma}^* = 0.58 \exp\left(-\frac{62\,900}{RT}\right)$$

式中 R 为摩尔气体常数,在 550℃时 D_{α}^* 与 D_{γ}^* 比值为 914,所以在这种扩散溶解腐蚀机理中 δ 铁素体比奥氏体优先腐蚀,并且 δ 铁素体为其内部腐蚀提供了隧道,加速腐蚀过程的进行.从而出现焊缝腐蚀比母材严重得多的现象.从腐蚀试样截面观察到^[8],焊缝的腐蚀是沿着 δ 铁素体进行的,而母材的腐蚀则是沿着奥氏体晶界进行的.

3.4 拉应力的影响

从图 4、图 5 可以看出,受拉应力和未受拉应力的钠腐蚀试样,腐蚀情况相差较大,这是由于外力作用产生较多的位错.位错对扩散的影响与晶界类似.从晶界的位错模型来讲,小角度晶间可以看作是刃型位错墙,通过位错扩散的激活能与通过晶界扩散的激活能相同,因此在拉应力的作用下,晶体中的 Fe、Ni 溶解大大加快,因而腐蚀也更严重.受拉应力的试样由于滑移台阶对膜的撕裂作用,进一步促使膜局部破裂和脱落,使腐蚀深度进一步增加.受拉应力的试样明显比无拉应力试样 Ar⁺ 剥离时间长,因此可以认为,受拉应力的焊缝腐蚀之所以这样严重,是由于位错的扩散作用和 δ 铁素体的隧道作用两者叠加的结果.

4 结 论

- a. 316Ti 焊接接头在 550℃静态钠中腐蚀 1 500 h 后形成了不致密的表面膜,此膜由表层及过渡层组成,表层是增厚了的 Cr₂O₃,其厚度随钠腐蚀的加重而增大.
- b. 未受拉应力的焊缝钠腐蚀比母材稍有增加.
- c. 拉应力加速了不锈钢焊接接头的钠腐蚀,而焊缝由于 δ 铁素体和拉应力的共同作用,受腐蚀的程度

最为严重.

参 考 文 献

1 Ratz R A ,Bricker K G. Effect of liquid sodium on welded AISI type 304 stainless steel pipe. Nuclear Applications ,1968(4) :154 ~ 158

2 加贺精一 ,藤井克弘 ,田村年弘 ,山本義秋 ,小川恒一. 小型ナトソウル パを用いをSUS321 钢 ,SUS304 钢 , $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 钢 溶接部のナトリウム腐食に研究. 溶接学会论文集. 1989. (1) 33 ~ 38

3 Valibus L. Influence of grain size and work harding on the carburizing of austenitic stainless steel in liquid sodium. Conf—820544. 1980. 1 ~ 3

4 张文钺 ,周振丰. 焊接冶金与金属焊接性. 北京 :机械工业出版社 ,1988. 50 ~ 100

5 Borgsteelt H H , Mathens C K. Applied chemistry of alkali metal. New York :Plenum Press ,1987. 23

6 陈鹤鸣 ,马春来 ,白新德. 核反应堆材料腐蚀及其防腐. 北京 :原子能工业出版社 ,1984. 292

7 余宗森 ,田中卓. 金属物理. 北京 :冶金工业出版社 ,1982. 152 ~ 158

8 田松亚 ,朱庄安. SUS316Ti 焊接接头在静态钠中的腐蚀. 河海大学机械学院学报 ,1995 9(4) :7 ~ 15

Corrosion Film of 316Ti Austenitic Stainless Steel
Weld Joint in Static Liquid Sodium

Tian Songya

(Hohai Univ. , Changzhou Branch ,Changzhou 213022)

Chen Xueding Lu Wenjiang Xia Tiandong

(Gansu Technology of Univ. ,Lanzhou 730050)

Abstract The corrosion of the weld joint of 316Ti austenitic stainless steel is studied under 80% yield stress in static liquid sodium at the temperature of 550℃ for 1500 hours. By use of SEM ,Auger energy specturm and Ar⁺ spatter under tensile stress ,as the element Cr in δ-ferrite of the weld metal is changed into NaCrO₂ ,the elements Fe and Ni are dissolved acceleratively in the solution. This is why the corrosion-resistance of the weld metal is poorer than that of the base metal. Nevertheless ,there is no obvious difference between their resistance when test is conducted without tensile stress. δ ferrite content must be taken care of when liquid sodium fast breeder reactor is made ,so that the reactor can work safely.

Key words austenitic stainless steel ;weld joint ;sodium corrosion ;surface film