

核材料会议文集·1986·

核电站结构材料

HEDIANZHAN JIEGOU CAILIAO

原子能出版社

核材料会议文集·1986·

核电站结构材料

原子能出版社

内 容 简 介

本文集收入了1986年12月中国核材料学会于浙江海盐秦山核电站召开的第三届结构材料学术交流会的部分论文。内容包括：核电站蒸发器、主管道用不锈钢及压力容器用钢，燃料元件包壳管用锆合金等的研究试制成果。这些论文具有一定的深度和广度，在一定程度上反映了我国核电站用金属结构材料研制方面的水平。

本文集可供从事核能、化工、石油化工及冶金等部门的工程技术人员参阅，亦可供大专院校有关专业的师生参考。

核材料会议文集·1986·

核电站结构材料

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092¹/₁₆·印张9·字数216千字

1986年12月北京第一版·1986年12月北京第一次印刷

印数1—900

ISBN 7-5022-0146-7

TL·60 定价：4.50元

编 者 的 话

1986年12月,中国核学会核材料学会于浙江海盐秦山核电站召开了第三届核结构材料学术交流会。

与会代表重点交流了核电站用金属结构材料的研究、发展、试制与生产方面的信息和成果。在会上交流的论文有40余篇。会议决定将其中部分论文汇集成册正式出版。这些论文具有一定的深度和广度,反映了我国近年来在核电站用金属材料的研究及生产方面取得的成果。

本文集的出版得到冶金部钢铁研究总院、宝鸡稀有金属加工研究所的资助,在此表示感谢。

文集内容按不同材料编排,各篇文章中所用的术语、符号、单位等,全文集未求统一。文集中不当之处,敬请指正。

核材料专业组

1988年3月

目 录

管端开裂原因及开裂机理研究·····	朱 尔 谨 (1)
核蒸发器用0Cr30Ni60Fe (Inconel-690) 合金的发展·····	陆 世 英 (17)
高速旋转体用马氏体时效钢的研究·····	李 荣 (27)
C和N对核级316不锈钢性能的影响·····	康喜范等 (41)
压水堆蒸汽发生器传热管合金的应力腐蚀破裂行为研究·····	张伟国等 (49)
铌在A508-3钢中作用的研究·····	吴光大 詹燕南 李家训等 (54)
4 %Ni-Cr-Mo 压 力 容 器 钢 韧 化 工 艺 及 机 理 研 究·····	沈蕴华等 (61)
Al对Ni-Cr40合金组织性能的影响——耐酸轴承材料NiCr40Al4 (M) 研究·····	褚翰林等 (70)
锆-4合金管材性能改进·····	吕培成 田振业等 (77)
锆-4合金棒生产工艺研究·····	王金刚等 (86)
锆合金管材氢化物取向的测定方法研究·····	田振业等 (94)
锆合金包壳管材内表面喷砂处理·····	魏松彦 王树人等 (101)
商用 Zr-4 合金中的两种沉淀相·····	张廷杰等 (108)
锆及其合金的高温氧化研究·····	陈鹤鸣等 (116)
利用激光束改善核工程结构材料抗腐蚀性质的研究·····	周昌炽 吴学义等 (121)
应变时效对锆-4合金性能的影响·····	田振业 吕培成等 (126)
保温时间对锆-4合金管材组织性能的影响·····	吕培成 田振业等 (134)

管端开裂原因及开裂机理研究

朱 尔 谨

(北京钢铁研究总院)

摘 要

本文研究蒸汽发生器制造过程中管板接头管端发生开裂的原因。通过金相、扫描电镜、俄歇谱仪等手段分析证明管端开裂是由于铜沿晶界渗入引起晶间脆性开裂。铜来源于生产过程。使用切过铜管的砂轮片,它使管子端面附铜,在焊接热作用下,管端附铜熔化,液态铜侵蚀管端晶界,使晶界弱化,并在焊接热和应力的作用下导致管端沿侵蚀晶界开裂,铜沿开裂晶界进一步渗入,在焊接热循环和焊接应力作用下裂纹进一步扩大,形成宏观裂纹。因此,从本质上讲管端开裂是“液态金属铜腐蚀引起的管端沿晶开裂”。

一、前 言

某厂在使用新13号管制造蒸汽发生器时,经过检查发现有一排蒸汽发生器管端有裂纹,裂纹一般肉眼可见,裂纹均从管端向焊缝方向发展,与管轴线大致呈 45° 角。裂纹长度在0.5—2.5mm之间,管口裂纹大都为一条主裂纹,也有少数两条,个别三条裂纹,裂纹面有氧化色,焊缝及热影响区未见裂纹。管子的化学成分、冶金质量、机械性能、工艺性能经检查均符合技术条件要求,焊接严格按蒸汽发生器焊接规范进行,经过检查,质量符合技术条件要求。从蒸汽发生器取下的裂纹管,取样在模板上进行焊接试验,裂纹均未能重现。本文对管端开裂原因和裂纹形成机制进行了分析和讨论。

二、管端开裂原因分析

1. 宏观和金相检查

经肉眼和10倍放大镜检查,在蒸汽发生器第二排管上共发现22个管端有裂纹,裂纹均由管端向焊缝方向发展,与管轴向大致呈 45° 角。端面裂缝一般1~3条,有的贯穿端面,有的未贯穿。裂纹面有氧化色。用机械方法从蒸汽发生器上把有裂纹接头取下,经金相检查,所有裂纹均为晶间裂纹。焊缝部位完好,未发现凝固裂纹。熔合线和紧接熔合线的高温区,未发现液化裂纹。照片1示出管子与管板角焊缝接头,在管子端面有肉眼可见裂纹,裂纹从端面向焊缝方向呈一定角度发展。照片2是管端裂纹照片,在照片上可见管子端面有三条裂纹,裂纹源均在管子端部。照片3为该样金相照片。从照片上可见裂纹是晶间裂纹,由端面向焊缝方向发展。照片4为焊缝和热影响区,焊缝和熔合线区未发现有裂纹。

2. 断口表面分析和管端开裂原因探讨

断口表面分析采用了扫描电镜和俄歇谱仪,对表面形貌和元素成分及分布状态进行了分析。查明了所有断口裂纹源均在管端,断口平坦,有氧化色,高倍下观察裂纹面均为冰糖块状脆性断口。照片5示出1*样断口全貌。从照片上看到裂纹面平坦、无塑性,撕裂部分焊缝塑性很好。在高倍下观察能清晰见到裂纹面呈冰糖块状,有氧化物,可见到二次裂纹,与晶间应力腐蚀相似。照片6、照片7示出人工撕裂管子基体部分,断口形貌与裂纹面有很大差别,撕裂面为韧窝状塑性断口,韧窝很深,说明塑性很好;而撕裂的焊缝部位,断口也是韧窝状塑性断口,塑性较管子差,韧窝底部有析出物(见照片8)。为了查明开裂的原因,应用俄歇谱仪对1*样裂纹面进行了分析,发现裂纹表面铜含量甚高,而管子和焊缝则无铜(见俄歇分析谱线——照片9-10)。裂纹面有铜,说明管端开裂与铜有关。铜在断口表面分布不均,管口裂纹源附近铜层较厚,裂纹延伸部分铜层较薄,撕裂管子部分无铜。照片11示出俄歇分析的两条曲线,第一点位于裂纹源附近,第二点位于延伸裂纹部位,利用离子溅射逐层剥离,通过不同剥离深度,测出铜层厚度,结果第一点溅射45分钟尚见铜峰,第二点浅射26分钟铜即已消失,说明裂纹根部铜层较厚,厚度大致为 $0.25-0.5\mu\text{m}$,通过电子计算机计算铜含量为7.845%。此外,还发现含有0.25%锌。对撕裂管子和焊缝分析未发现铜和锌,也未发现铜、锌在晶界偏聚。照片12示出3*样裂纹金相磨面。从照片上可见裂纹沿晶界发展,开裂晶界可见有异物。照片上A点经扫描电镜能谱分析主要是铜,B点在晶内,经分析无铜。照片13为2号样断口面能谱分析照片。从照片上能见到铜峰和锌峰,经电子计算机计算的结果列于表1。

表1 铜峰和锌峰的电子计算机计算结果

元素(%) 部位	Si	S	Cr	Ni	Mn	Fe	Cu	Zn
裂纹面	0.339	0.000	25.989	25.815	1.302	33.844	10.782	1.927

断口表面铜、锌含量甚高,上述分析结果说明端面开裂是由铜引起的晶间脆性开裂。铜只在开裂晶界发现,晶粒内部则无,正常晶界也未发现铜、锌等元素偏聚。铜的来源和引起开裂机制还不清楚。为了分析可靠,从蒸汽发生器上取下开裂的全部试样进行分析,所有试样的分析结果大致相同,即裂纹面有铜,有的试样同时存在锌,晶粒内部无铜、锌,管子和焊缝未发现铜锌晶界偏聚现象。分析结果列于表2。

表2 蒸汽发生器试样分析结果

试样号 分析部位	%				
	1*	2*	3*	4*	5*
裂纹晶界Cu	7.845	10.282	8.76 (62.974)	8.25	0.216
裂纹晶界Zn	0.280	1.927	0.187	未发现	0.133
裂纹面晶内Cu	无	无	无	无	无
裂纹面晶内Zn	无	无	无	无	无
管子晶界Cu	无	无	无	无	无
管子晶界Zn	无	无	无	无	无
焊缝晶界Cu	无	无	无	无	无
焊缝晶界Zn	无	无	无	无	无

通过对管端裂纹的全面分析,可以看出管端开裂原因与裂纹面的铜和锌有关。但铜和锌的来源及引起晶界开裂的机制还不清楚。因为新13号合金管本身不含铜和锌,不可能在晶界偏聚如此高的铜,根据开裂管成分分析,合金中铜含量小于0.05%,锌含量小于0.005%,铜锌残余含量极微。扫描电镜能谱分析,在管子晶界、焊缝晶界也未发现铜、锌在晶界偏聚。铜在奥氏体不锈钢及合金中固溶度比较大,因此合金中微量铜不可能在晶界偏聚形成低熔点化合物使得在焊接过程中引起管端沿晶开裂,而且对热裂纹最敏感的焊缝和熔合线高温区也未发现凝固裂纹和液化裂纹。为了查明原因进行了模拟焊接试验。模拟试验在试板上进行,试板与蒸汽发生器管板相同。方法是把裂纹管取下,在模拟板上按正常焊接规范和加强规范进行焊接试验。经多次试验,管端均未出现裂纹,说明管端开裂与管子性能、冶金质量无直接关系,与焊接工艺关系也不大。管端开裂之迷还未揭开,但管端开裂原因与断口表面存在铜有关是确凿无疑的事实。铜的来源需进一步调查。

3. 铜来源的发现和对开裂机制的认识

通过对裂纹断口的分析,管端开裂与开裂面存在铜有直接关系。但是铜从何来又是如何在焊接过程中导致晶间脆性开裂的机制还不清楚。经过深入调查,生产车间经反复讨论,回忆起在蒸汽发生器制造期间,车间正在生产电站用低压铜管加热器,曾借用蒸汽发生器弯管车间平台切管机切铜管,切完铜管后未换新砂轮片又切新13号管,可能使管子端面附铜,这是重要线索,是否正确需要做验证实验。验证试验是在与管板相同的模板上进行的,方法是在平台砂轮片切管机上先切铜管若干次,然后切试验样管。样管焊接在准备好的模板上进行,焊接规范同实物。焊后对管板接头进行检查,结果发现管子端部出现裂纹,裂纹产生的位置、走向、宏观形态与蒸汽发生器上出现的裂纹大致相同。将裂纹试样用机械方法从模板上取下,人工方法将裂纹撕开,检查断口。照片14、15示出模拟试验裂纹断口全貌,裂纹表面平坦,有黑褐色的氧化物,在高倍下观察,断面呈冰糖块状晶间脆断,裂纹面有可见二次裂纹(见照片15)。裂纹面氧化物经扫描电镜能谱分析,主要是铜的化合物。从照片16示出断口表面铜元素分布的X光面扫描图像,可以清楚看到铜在断口表面的分布状态。说明铜在断口表面的分布是不均匀的,大多分布在断面晶界处,经扫描电镜能谱分析铜含量分别为3.548%、7.589%和16.265%,详细成分见表3。

表3 模拟试验裂纹断面EDAS分析结果

元素含量 (%) 分析部位	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
第一点	0.691	0.062	25.149	0.784	35.295	34.868	3.548	0.000
第二点	0.784	0.000	26.955	1.205	35.242	28.221	7.589	0.000
第三点	0.816	0.726	23.528	0.786	30.385	25.593	16.215	0.000

撕裂的管子和焊缝部位经反复检查,未发现铜和锌。裂纹表面未发现锌,可能与焊接过程中锌易挥发有关。模拟试验证明,切过铜管的砂轮片再切新13号管有可能使管子端面附铜,在焊接过程中端面铜熔化,铜沿晶界渗透可导致晶间开裂。但是管端是否附铜还需证实。为此进行了切管试验,仔细观察切管过程,见到切完铜管后,砂轮片空隙粘附有大量铜屑,切完铜管再切试管,试管经肉眼检查看不出异常。试管端面经扫描电镜检查,发现试管

端面附铜和锌。有的切管端面发现已有微裂纹(见照片17)。切管端面经Cu-K α 和Zn-K α X光面扫描,发现端面附有铜、锌,其分布情况见照片18—20即Cu-K α 和Zn-K α X光面扫描照片。铜和锌的含量经分析分别为8.706%和2.275%。铜和锌在端面的分布是不均匀的,个别试样局部区铜含量高达40%。上述分析结果充分证明切完铜管的砂轮片再切其他不锈钢及合金,可能使端面附铜,并在焊接过程中造成严重后果,故在工程上应特别注意。

模拟切管试验和模拟焊接试验,找到了断口表面铜的来源,解开了蒸汽发生器管端开裂之谜,证明了蒸汽发生器第二排管管端严重开裂原因是由于制造厂在生产过程中偶而使用了切过铜管的砂轮切片机,未换新片又切新13号管,使管子端面附铜。因为黄铜中含有10—30%的锌,黄铜的熔点为900℃左右。在焊接过程中受焊接热和焊接应力作用,端面附铜熔化,液态铜侵蚀管端晶界,使晶界弱化,液态铜沿晶界渗入,在焊接应力作用下,管端沿铜渗入晶界开裂。在多次焊接热循环和应力作用下液态铜沿开裂晶界进一步渗入,裂纹进一步扩大最后形成宏观裂纹。由于铜在高温下不易挥发而锌易挥发,所以在开裂面上只发现大量铜而锌则甚微。

三、试验结果讨论

新13号合金是我国研制的新型铁镍基合金,具有优良的耐腐蚀性能,耐应力腐蚀性能优于国外Incoloy-800和Inconel-600合金,有良好的冷热加工性能和可焊性。在试验室和设备制造中从未出现过焊接裂纹,更未发生过端面开裂现象。某厂在蒸汽发生器制造过程发现第二排管22个管端有裂纹,其它各排均未发现,显然是由于某种原因造成的。破裂管取下后经全面检查,化学成分、机械性能、工艺性能均符合技术条件要求。焊接规范也是按技术条件进行的,但裂纹的确是焊接过程中形成的,因为裂纹出现在焊接热影响区,裂纹面有氧化色,因此和焊接过程有密切联系。经大量检查,裂纹均发生在管端,裂纹由管端向焊缝方向大体呈45°方向发展,说明裂纹走向与焊接最大应力方向是一致的。但对裂纹最敏感的焊缝和熔合线高温区未发现凝固裂纹和液化裂纹。通常纯奥氏体不锈钢和合金对焊接热裂纹是敏感的,特别是在焊缝区由于Nb、Si、P、S等元素在奥氏体柱状晶和枝晶界偏聚形成低熔点化合物,在焊缝凝固过程产生收缩应力作用下引起晶界开裂。新13号合金焊缝采用新2号焊丝,焊丝中钼含量甚高,提高了焊缝再结晶温度,从而缩小了脆性转变温度区间,能有效的防止凝固裂纹的产生。这次检查了大量的焊缝,未发现焊缝区有凝固裂纹,在焊缝熔合线及邻近的高温区,也未发现低熔点化合物或Nb、Si等元素在晶界偏聚,及在焊缝熔化和快速凝固过程由于低熔点化合物熔化或生成G相而形成液化裂纹。而裂纹均发生在管端850—1200℃区间。在这个温度区间,奥氏体不锈钢及合金易产生高温低塑性裂纹。新13号合金在这个温度区间塑性良好,在加热和再结晶过程无明显的高温低塑性区,因此不能用高温低塑性裂纹形成机制来解释这次发生的管端裂纹现象,特别是裂纹断面均有铜和锌偏聚。经过分析,铜和锌仅存在于裂纹晶界,而正常晶界并未发现铜和锌的偏聚,因此断口表面铜和锌也不可能是由于合金本身含有微量残铜和锌在晶界偏聚形成低熔点化合物。在焊接过程,由于低熔点化合物熔化而引起沿晶开裂,故更不可能是焊接过程引起合金中微量铜、锌杂质元素向晶界扩散而导致沿晶界开裂。通过调查和验证试验查明,铜是外来的,是通过切管过程粘附在切管端面的,模拟验证试验已经证明,管端附铜在焊接过程中可以导致管端沿晶界开

裂,其开裂机制从本质上讲可以认为是“由液态金属铜腐蚀引起合金的晶间脆性开裂”。这次管端开裂是蒸汽发生器制造过程偶然使用了切过铜管的砂轮片又切新13号管,使管子端面附铜,在焊接过程中,受焊接热和焊接应力影响使端面附铜熔化,液态铜侵蚀管子端面晶界,使晶界弱化,液态铜沿晶界渗入,在焊接应力作用下,沿管最大应力方向产生沿晶开裂,在焊接热和应力循环作用下,液态铜沿开裂晶界进一步渗入,裂纹进一步扩大,形成宏观裂纹,因此裂纹只发生在管端,由管端向焊缝大致成 45° 角方向发展。扫描电镜能谱分析和俄歇谱仪对裂纹面分析能见到铜峰,个别能见到锌峰,而在正常晶界和晶粒内部均无铜峰和锌峰出现,证明铜是外来的,是焊接过程渗入的,不是合金本身固有的。这种开裂机制,和液态金属引起合金的晶间脆性开裂机制本质上是是一致的。

根据上述认识,建议制造厂采取了相应的措施,效果很好。在以后的焊接过程中未出现管端开裂现象,这证明对开裂原因、和开裂机制的认识是正确的。

四、结 论

1. 通过全面分析,蒸汽发生器第二排管,管端开裂原因不是由于钢管质量差或焊接工艺不正常造成的。管端开裂是由于偶然使用了切过铜管的砂轮片又切新13号管,使管端附铜,在焊接热和焊接应力作用下引起管端沿晶开裂。

2. 裂纹的性质不同于一般奥氏体不锈钢及合金在焊接过程常见的凝固裂纹、液化裂纹,或高温低塑性裂纹,它是在焊接过程由铜在焊接热影响区引起的晶间脆性开裂,本质上讲是“液态金属铜腐蚀引起晶间脆性开裂”。

3. 开裂机制是由于切管过程使管子端面附铜,在焊接过程,受焊接热和焊接应力的影响,使端面附铜熔化,液态铜侵蚀管端晶界,使晶界弱化,铜沿晶界渗入,在焊接应力作用下导致沿晶界开裂。在焊接热循环和应力作用下,液态铜沿开裂晶界进一步渗入,裂纹进一步扩大,形成宏观裂纹。

4. 根据上述结论,采取了相应的措施,恢复生产后,焊接工作进展顺利,蒸汽发生器所有焊接接头,经严格检查均未发现管端开裂现象,进一步证明了对开裂原因和开裂机理的认识是正确的,采取的措施是有效的。



图1 角焊缝管端裂纹形貌



图2 管端裂纹照片

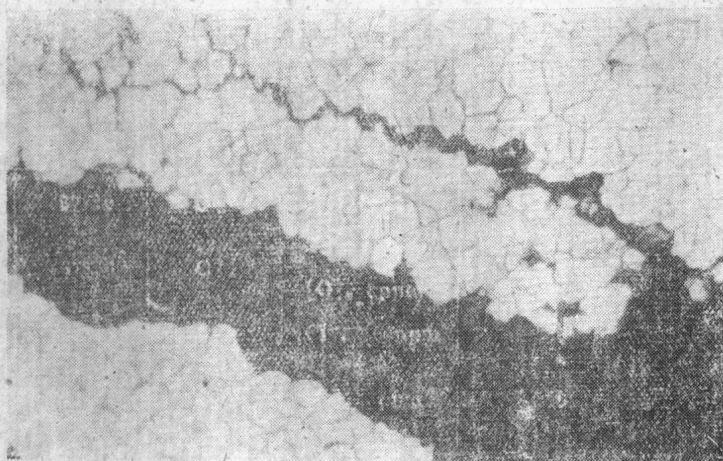


图3 管端沿晶裂纹 (200×)

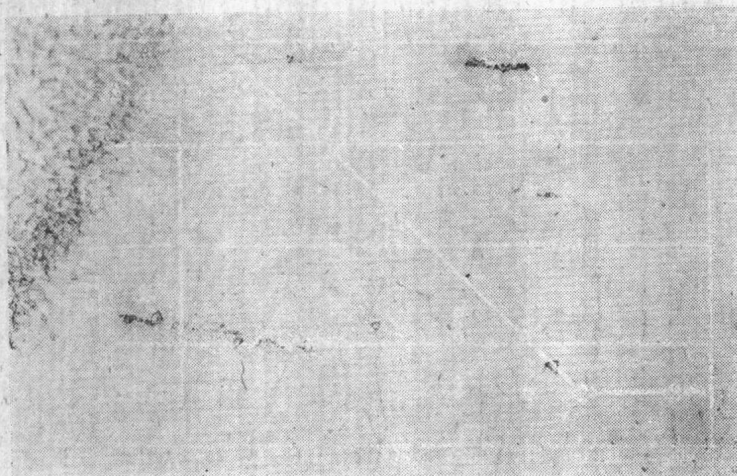


图4 管端焊缝熔化线热影响区 (200×)

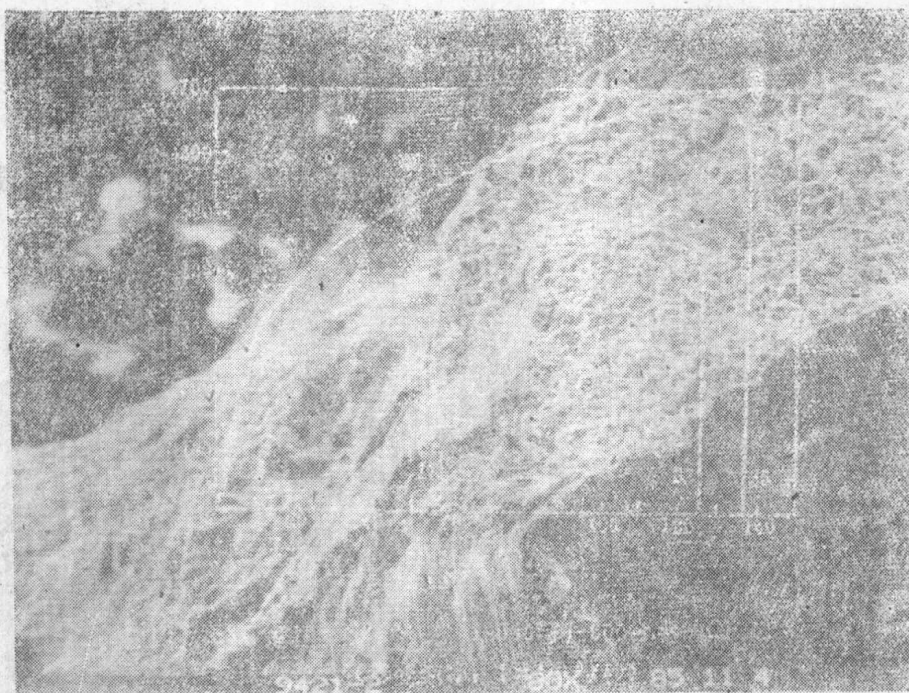


图5 1#样裂纹断口全貌

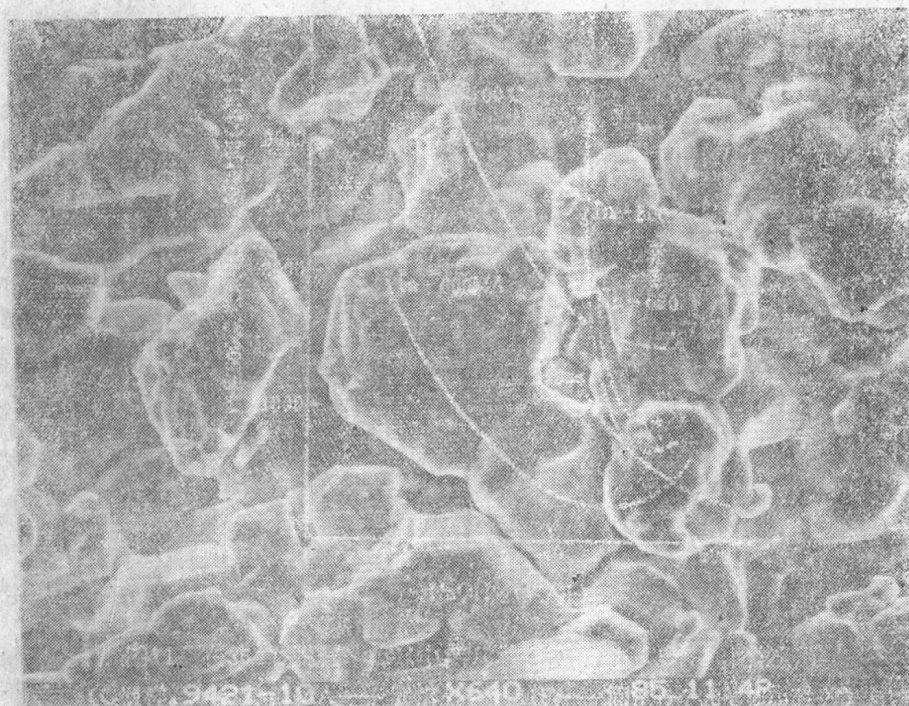


图6 1#断口的沿晶脆性开裂 (640×)



图7 1*样裂纹延伸撕裂部分

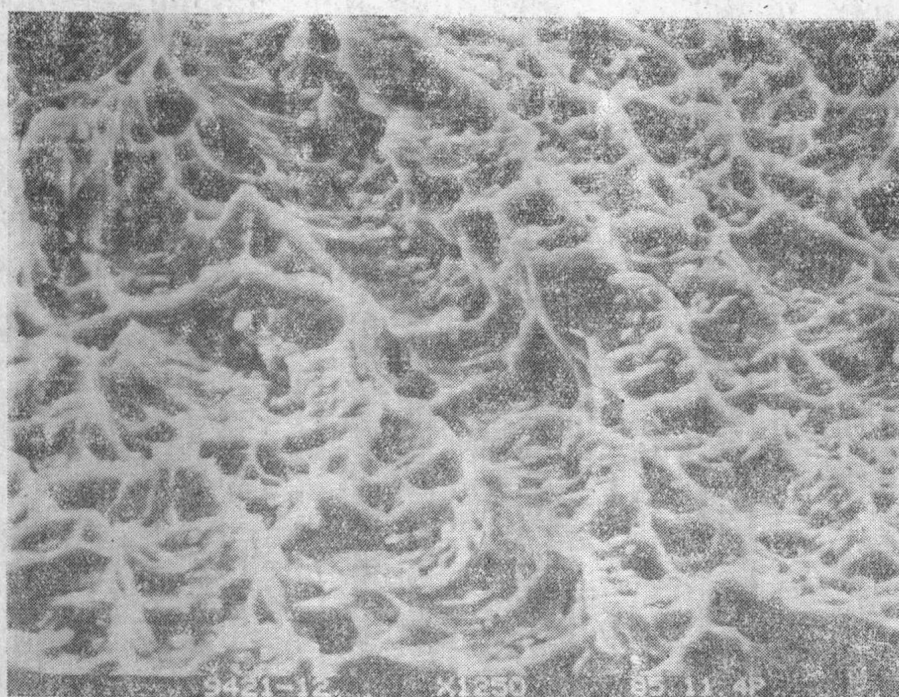


图8 1*样焊缝撕裂部分

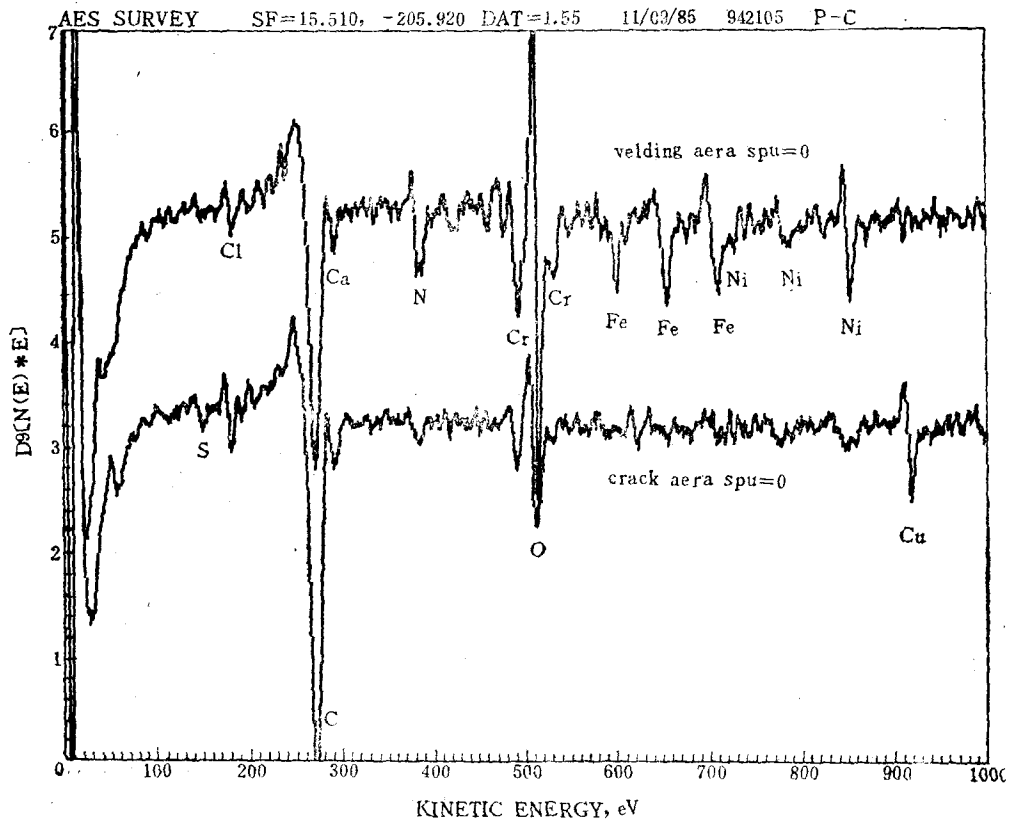


图9 焊缝和裂纹部位俄歇谱仪分析结果

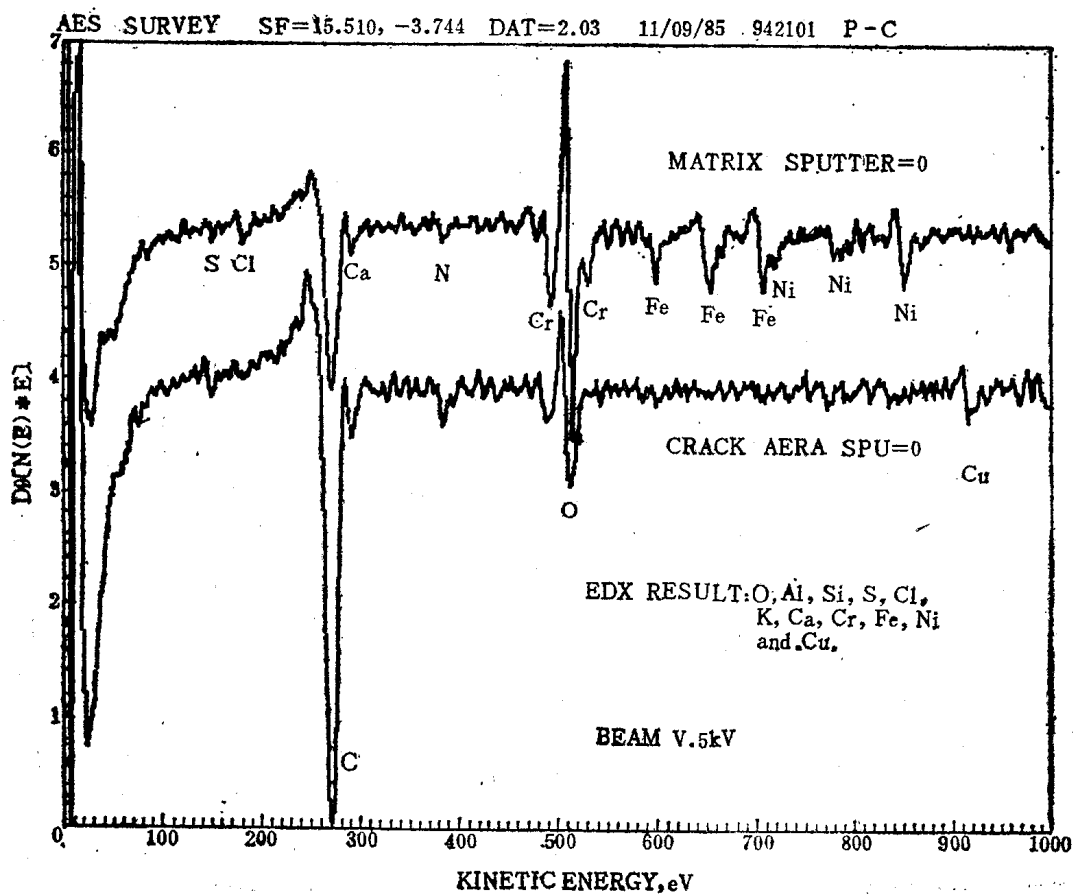


图10 基体和裂纹区俄歇谱仪分析结果

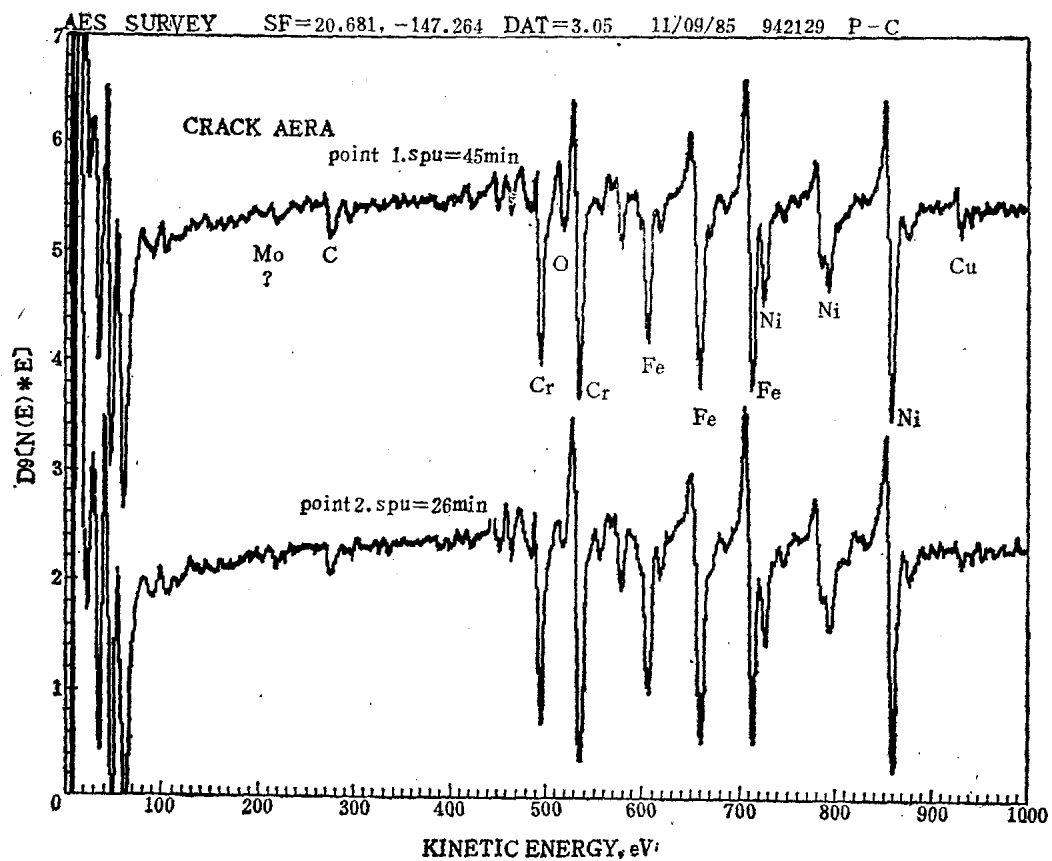


图11 裂纹区不同部位俄歇谱仪分析结果

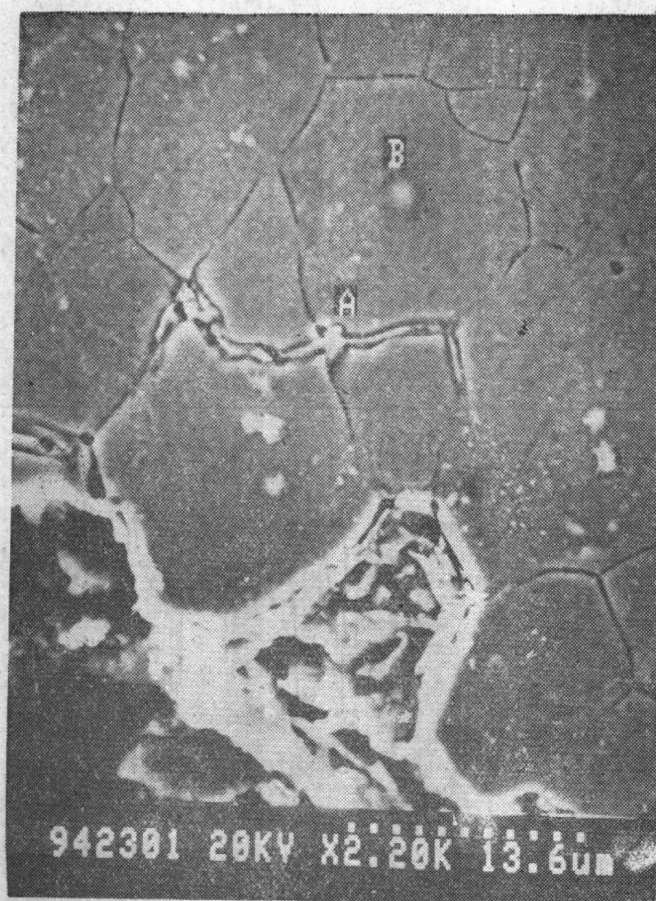


图12 3*样裂纹晶界和晶内分析

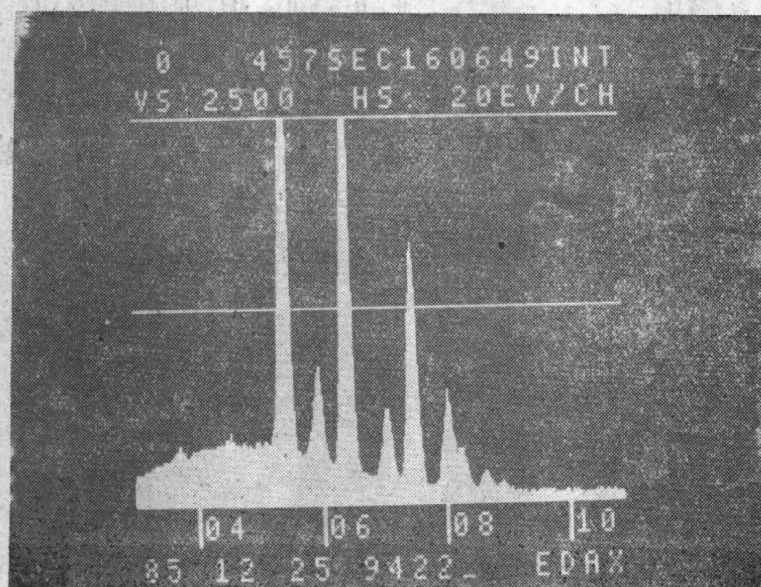


图13 2*样断面能谱分析照片