

# Study on Thermal Aging Behavior of 304 Stainless Steel Weld for Nuclear Internals

Siwei Liu, Qiang Luo, Kun He

National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials of Nuclear Power Institute of China, Chengdu Sichuan  
Email: [luoqiang-ok@163.com](mailto:luoqiang-ok@163.com)

Received: Apr. 26<sup>th</sup>, 2016; accepted: May 16<sup>th</sup>, 2016; published: May 20<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

The stainless steel welds used for PWR internals after a long service faces thermal aging embrittlement. In this study, the accelerated thermal aging experiments of nuclear internals 304 stainless steel weld were performed at 325°C, 365°C and 400°C for 15,000 h. Microstructure evolution of weld after aging was observed by TEM and HRTEM. Changes of the Charpy impact energy and nanohardness were studied by Charpy impact and nano-indenter test. The results indicated that Spinodal decomposition and G-phase precipitation in the ferrite was observed after aging. The impact toughness of weld decreased with the increase of aging temperature, and cleavage feature was observed after aging. The nanohardness of ferrite increased, plastic deformation ability of ferrite phase declined, and the nanohardness of austenite hardness had no change. Taking the nanohardness as the standard of thermal aging embrittlement, the thermal aging activation energy was determined for 304 weld in the temperature range 325°C - 400°C based on Arrhenius relationship.

## Keywords

304 Stainless Steel Welds, Thermal Aging, Impact Behavior, Nanohardness, Thermal Aging Activation Energy

# 核电站堆内构件用304不锈钢焊缝热老化行为研究

刘思维, 罗强, 何琨

中国核动力研究设计院, 核燃料及材料国家重点实验室, 四川 成都

Email: luoqiang-ok@163.com

收稿日期: 2016年4月26日; 录用日期: 2016年5月16日; 发布日期: 2016年5月20日

## 摘要

压水堆核电站堆内构件用奥氏体不锈钢焊缝在长期服役过程中会面临着热老化脆化。本文开展了核电站堆内构件用304不锈钢焊缝在325℃、365℃和400℃下15,000 h的加速热老化试验,利用TEM和HRTEM研究了热老化后焊缝微观组织演变,采用冲击实验设备和纳米力学探针分别对热老化后焊缝冲击行为和纳米硬度变化进行了测试,并使用SEM观察了冲击断口形貌。结果表明:热老化后,焊缝内铁素体相发生了调幅分解;随着热老化温度增加,焊缝的冲击韧性显著下降,冲击断口呈现解理断裂特征;焊缝中铁素体相塑性变形能力不断下降,纳米硬度快速增加,而奥氏体相纳米硬度未发生改变。并以焊缝铁素体纳米硬度作为热老化程度指标,利用阿累尼乌斯Arrhenius方程得出304不锈钢焊缝在325℃~400℃内的热老化激活能约为80.4 kJ/mol。

## 关键词

304不锈钢焊缝, 热老化, 冲击性能, 纳米硬度, 热老化激活能

## 1. 引言

304 奥氏体不锈钢由于具有较好的力学性能、抗腐蚀性能和焊接性能,广泛的作为核电站堆内构件材料。堆内构件制造过程中通常采用焊接的方式进行连接,为了防止焊缝热裂和提高焊缝抗应力腐蚀开裂的能力,焊缝中通常含有 5%~12%的铁素体[1]。国内外对铸造奥氏体不锈钢进行了大量研究[2]-[6],研究表明:在核电站 250℃~320℃的工况环境下长期服役,铸造奥氏体不锈钢(CASS)中的铁素体相会发生调幅分解和析出 G 相,导致材料发生热老化脆化。由于堆内构件不锈钢焊缝中存在一定量的铁素体,因此焊缝在核电站运行环境中长期服役存在热老化脆化趋向,因此,有必要开展堆内构件不锈钢焊缝在运行环境下的热老化研究工作。

本文开展了核电站堆内构件用 304 不锈钢焊缝在 325℃、365℃和 400℃下 15,000 h 的加速热老化试验,研究了热老化过程中焊缝微观组织演变,分析了热老化对焊缝铁素体和奥氏体的纳米硬度的影响以及热老化过程中焊缝冲击性能的变化,获得了焊缝的热老化激活能,研究结果可为开展堆内构件的长寿命设计、安全评价和延寿论证工作提供基础数据。

## 2. 实验材料及方法

### 2.1. 实验材料

试验用材为堆内构件 304 不锈钢焊缝。焊缝焊接形式为板材对接焊,厚度为 40 mm,坡口形式为 V 型,焊丝为  $\Phi 1.2$  mm 的 308L 不锈钢,焊接工艺为热丝 TIG 自动焊,焊接速度和电压分别为 140 mm/min 和 11 V。304 基体和 308L 焊丝化学成分见表 1。并从沿焊缝外表面约 1/4T 处截取 70 mm  $\times$  40 mm  $\times$  20 mm (焊缝位于试样中心位置)的试样用于热老化试验。

### 2.2. 热老化条件

将试样置于三个 KSL-1200-MK 型箱式热老化炉中,分别升温至 325℃、365℃和 400℃,升温速率为

**Table 1.** Chemical composition (wt%) of 304 base metal and SS304 filler wire (mass, %)  
**表 1.** 304 母材和 308L 焊丝化学成分(质量分数, %)

成分	Cr	Ni	Mn	Si	C	P	S	Fe
304	18.50	9.53	1.90	0.45	0.055	0.020	0.015	余量
SS308L	19.78	9.85	1.74	0.16	0.008	0.011	0.009	余量

$10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 热老化取样时间分别为 1000 h、6000 h、10,000 h 和 15,000 h, 冷却方式空冷, 试验过程中对试验样品温度进行在线监测, 试验表面温差小于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.3. 组织及性能测试

采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电镜(TEM)观察热老化 304 焊缝焊微观组织演变, TEM 样品的制备过程如下: 先将焊缝研磨至 0.08 mm 附近, 然后电解双喷至穿孔。双喷液为硫酸:甲醇 = 1:4, 电压为 20 V, 温度为  $10^{\circ}\text{C}$ 。从热老化后的  $70\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  的热老化试样上切取标准的 Charpy 冲击样品(焊缝位于样品中心位置, 见图 1), 测量在不同热老化时间后焊缝的室温冲击性能。并利用 Nano Intender II 型纳米压入仪器对热老化过程中焊缝组织中的铁素体和奥氏体相纳米硬度进行了测试, 最大载荷为 20 mN。

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 微观组织

图 2 为 304 不锈钢焊缝经  $325^{\circ}\text{C}$ 、 $365^{\circ}\text{C}$  和  $400^{\circ}\text{C}$  下热老化 10,000 h 后的 TEM 图。由图可知, 热老化后焊缝中铁素体内出现了黑白相间的斑驳组织。根据同类文献的研究结果[7] [8], 这些黑白相间的斑驳组织为铁素体发生调幅分解形成的富 Cr 的  $\alpha$  相和富铁的  $\alpha'$  相。

### 3.2. 室温冲击性能

由图 3 可知, 与热老化前相比, 304 不锈钢焊缝热老化 15,000 h 后, 冲击功均降低, 且冲击功降低程度随热老化温度越高而增大; 在  $325^{\circ}\text{C}$ 、 $365^{\circ}\text{C}$  和  $400^{\circ}\text{C}$  热老化 15,000 h 后, 焊缝冲击功分别下降了 25.4%、30.2% 和 33.9%。从图 4 中可以看出, 未热老化试样(见图 a)断口存在大量的韧窝, 属于韧性断裂; 热老化后 15,000 h (见图 b)断口出现较明显的解理断裂特征。

### 3.3. 纳米硬度

由图 5 可知, 在  $325^{\circ}\text{C}$ 、 $365^{\circ}\text{C}$  和  $400^{\circ}\text{C}$  三种温度下, 随着热老化时间延长, 铁素体载荷 - 位移曲线逐渐左移, 加载曲线的平均斜率越来越大, 卸载曲线的平均斜率变化不大, 在  $325^{\circ}\text{C}$ 、 $365^{\circ}\text{C}$  和  $400^{\circ}\text{C}$  下热老化 15,000 h 后, 压头最终压入样品的深度  $h_p$  从原始的 420.86 nm 分别减小到 337.79 nm、314.50 nm 和 288.95 nm, 表明在热老化过程中铁素体的塑形变形量逐渐减小, 塑形变形能力不断下降。由图 6 可知, 在  $325^{\circ}\text{C}$ 、 $365^{\circ}\text{C}$  和  $400^{\circ}\text{C}$  下, 铁素体的纳米硬度值均随着热老化时间延长而增加, 随着热老化温度的升高和增加; 热老化 15,000 h 后, 铁素体相纳米硬度值分别增加了 39%、67% 和 92%, 而奥氏体的纳米硬度变化不明显。

### 3.4. 焊缝热老化激活能

不锈钢在不同温度和时间热老化满足阿累尼乌斯 Arrhenius 方程[7]:

$$t = t_0 \times e^{Q/RT} \quad (1)$$

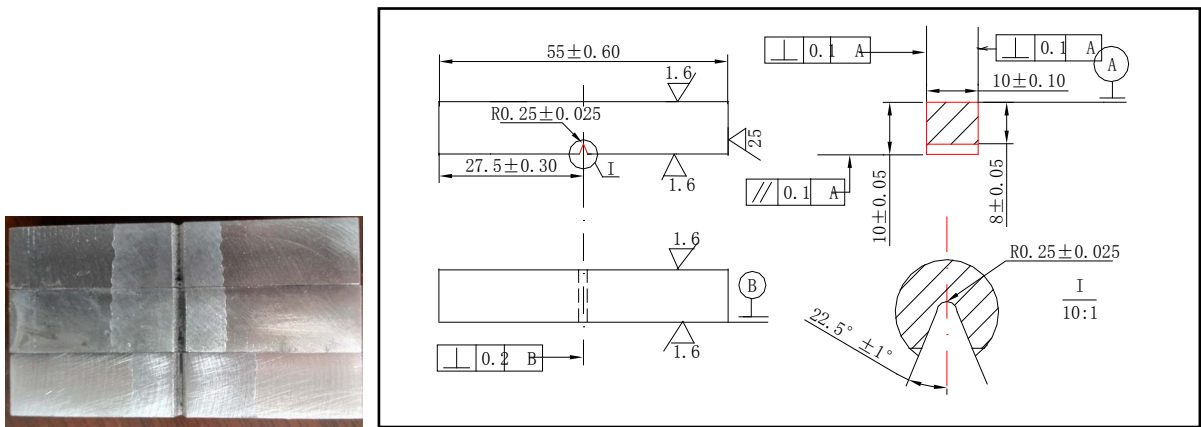


Figure 1. Schematic diagram showing the Charpy impact

图 1. Charpy 冲击样品图

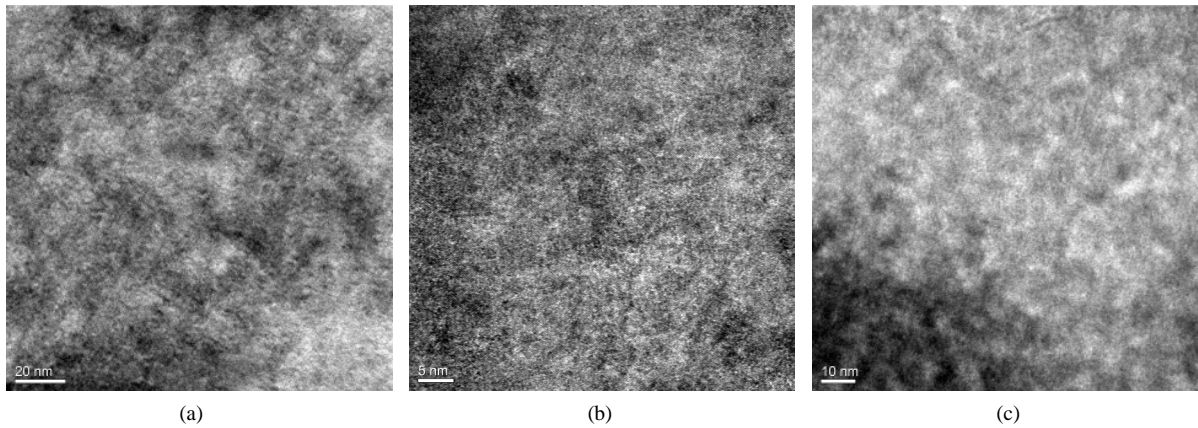


Figure 2. Bright-field TEM images of 304 stainless steel weld after aging up to 10,000 h. (a) 325°C, (b) 365°C and (c) 400°C

图 2. 304 不锈钢焊缝在不同温度下热老化 10,000 h 后的 TEM 图。(a) 325°C; (b) 365°C; (c) 400°C

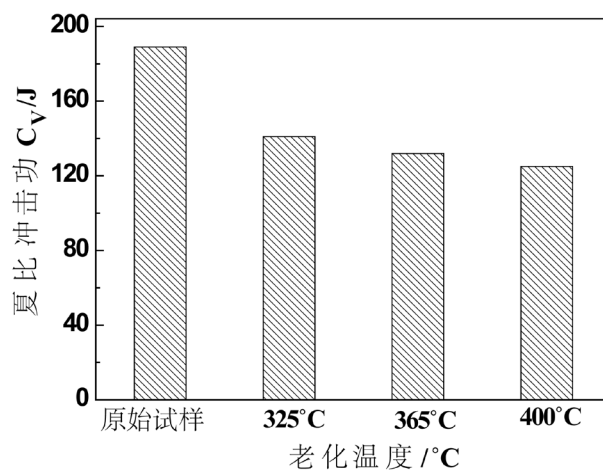


Figure 3. Charpy energy of type 304 stainless steel weld aged at different aging temperature

图 3. 304 不锈钢焊缝在不同老化温度下的 Charpy 冲击能量值

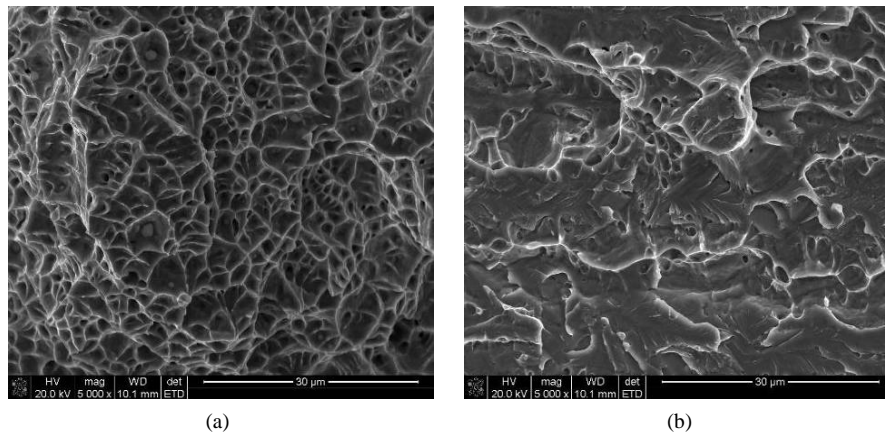


Figure 4. Fracture morphology of 304 stainless steel before (a) and after (b) thermal aging for 15,000 h at 400°C

图 4. 304 不锈钢焊缝热老化前后冲击断口形貌。(a) 原始态；(b) 15,000 h

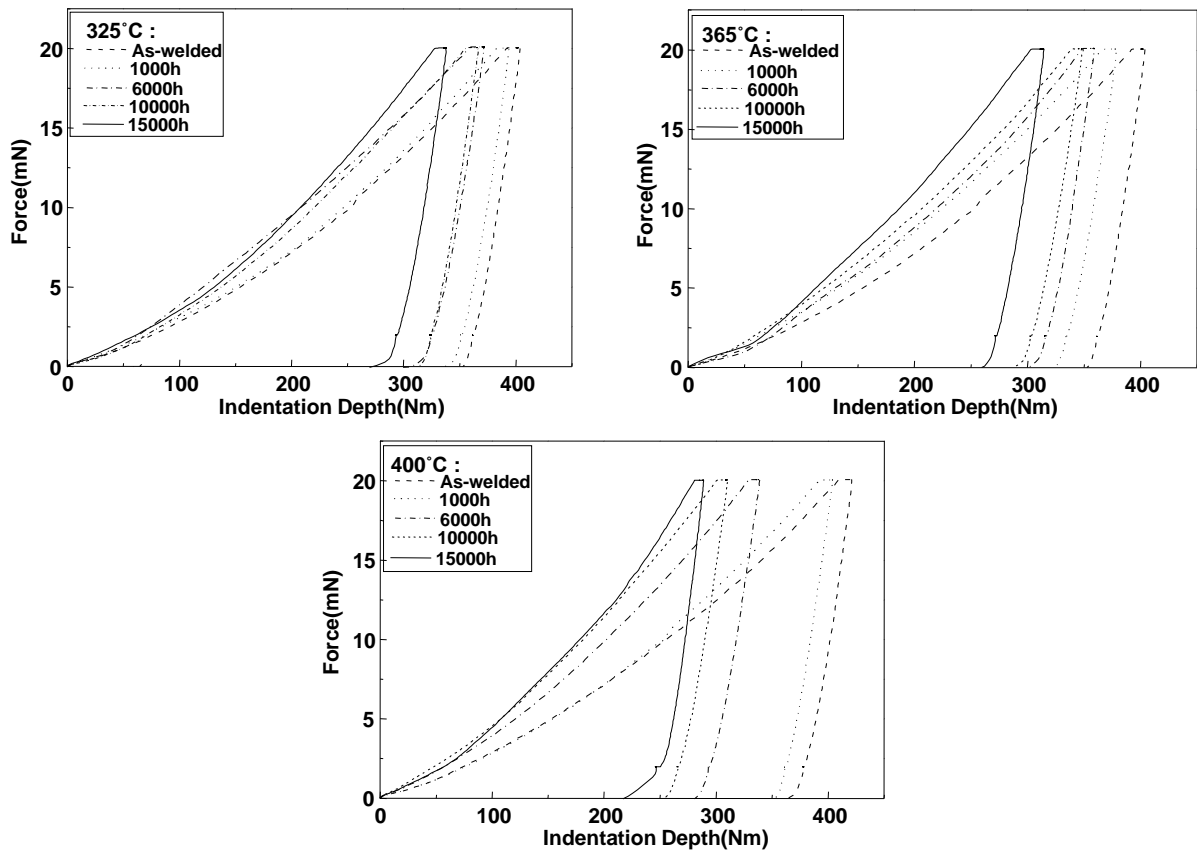


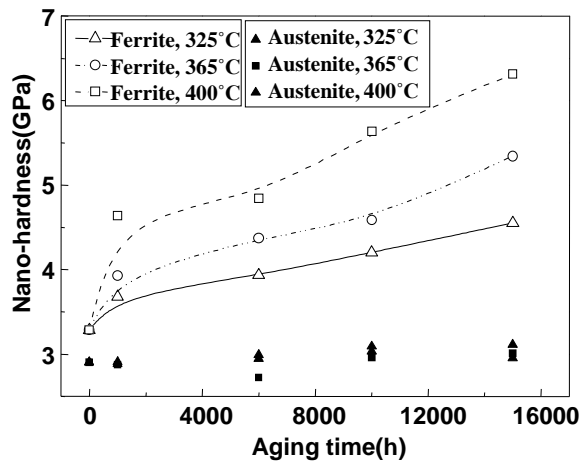
Figure 5. Force-indentation depth curves of ferrite phase in 304 weld for various aging time

图 5. 304 焊缝热老化后铁素体载荷 - 位移曲线

式中： $Q$  为热老化激活能，kJ/mol； $t$  为热老化时间，h； $T$  为热老化温度，K， $R$  为气体常数。

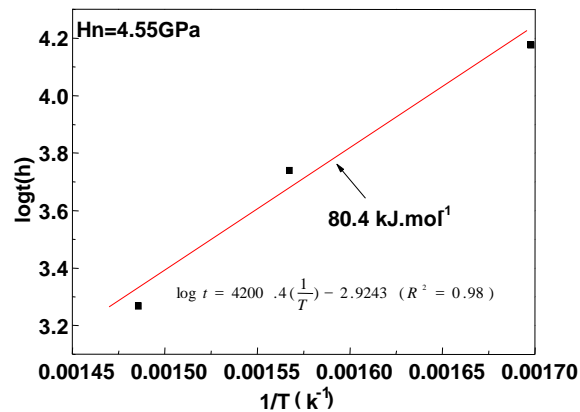
将公式(1)两边取对数可得到公式(2)：

$$\log t = \left( \frac{Q}{2.3033R} \right) \frac{1}{T} + \log t_0 \quad (2)$$



**Figure 6.** Effect of aging duration on Vickers nano-hardness of ferrite and austenite phases in 304 welds aged at 325, 365 and 400 °C

**图 6.** 325 °C、365 °C 和 400 °C 热老化后铁素体和奥氏体相纳米硬度影响



**Figure 7.** Aging time-temperature pairs for a fixed nano-hardness value of 4.55 GPa for SS 304 weld

**图 7.** 304 不锈钢焊缝铁素体纳米硬度为 4.55 GPa 下的热老化时间和温度的拟合曲线

由公式(2)可知, 材料的热老化激活能  $Q$  等于  $\log t$  和  $1/T$  构成的直线的斜率( $\alpha$ )乘以  $2.3033R$ , 即:  
 $Q = \alpha \times 2.3033R$ 。

由 304 不锈钢焊缝热老化后的微观组织演化分析结果可知(见图 1 和图 2), 焊缝发生热老化脆化主要是由于铁素体相中  $\alpha'$  或 G 相析出造成的, 因此, 热老化后焊缝铁素体的纳米硬度能真实反映材料的热老化程度。所以, 本研究采用了试验后 325 °C、365 °C 和 400 °C 温度下测得的焊缝铁素体纳米硬度值计算焊缝的热老化激活能。

本文以焊缝铁素体在 325 °C 下热老化 15,000 h 的纳米硬度值(4.55 GP)为基准, 通过图 6 求得在 365 °C 和 400 °C 下分别获得焊缝铁素体纳米硬度值为 4.55 GP 所对应的热老化时间。然后以三种热老化温度  $T$  和达到相同热老化程度的热老化时间  $t$  为参量作图, 求得斜率, 最后计算出材料的热老化激活能  $Q$  值。

采用三种温度下对应的相同纳米硬度值(4.55 GP)的热老化时间作图, 得到如图 7 所示的三种温度对应时间的关系图, 温度与时间的拟合公式为:

$$\log t = 4200.4 \left( \frac{1}{T} \right) - 2.9243 \quad (R^2 = 0.98) \quad (3)$$

将公式(3)的直线斜率带入公式(2), 计算得到焊缝热老化激活能  $Q$  为  $80.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

#### 4. 结论

- 1) 经在  $400^\circ\text{C} \times 10,000 \text{ h}$  热老化后, 304 不锈钢焊缝铁素体中析出了黑白相间的斑驳组织。
- 2) 304 不锈钢焊缝室温夏比冲击功随热老化温度增加不断下降, 在  $325^\circ\text{C}$ 、 $365$  和  $400^\circ\text{C}$  下热老化后 15,000 h 后, 焊缝冲击功值分别下降了 25.4%、30.2% 和 33.9%。
- 3) 304 不锈钢焊缝热老化过程中铁素体相的塑形变形量逐渐减小, 塑形变形能力不断下降; 纳米硬度值随着热老化时间延长而快速增大, 随着热老化温度增加而降低, 奥氏体相的纳米硬度变化不明显。
- 4) 以焊缝铁素体显微硬度值作为热老化程度指标, 根据阿累尼乌斯公式计算得到 304 不锈钢焊缝在  $325^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  温度范围内的热老化激活能约为  $80.4 \text{ kJ/mol}$ 。

#### 基金项目

国家科技重大专项资助项目(2011ZX06004-002)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Yamada, T., Okano, S. and Kuwano, H. (2006) Mechanical Property and Microstructural Change by Thermal Aging of SCS14A Cast Duplex Stainless Steel. *Journal of Nuclear Materials*, **350**, 47-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.11.008>
- [2] Chopra, O.K. and Ayrault, G. (1985) Aging Degradation of Cast Stainless Steel: Status and Program. *Nuclear Engineering and Design*, **6**, 305-318. [http://dx.doi.org/10.1016/0029-5493\(85\)90069-X](http://dx.doi.org/10.1016/0029-5493(85)90069-X)
- [3] Goto, T., Naito, T. and Yamaoka, T. (1998) A Study on NDE Method of Thermal Aging of Cast Duplex Stainless Steels. *Nuclear Engineering and Design*, **182**, 181-192. [http://dx.doi.org/10.1016/S0029-5493\(97\)00360-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0029-5493(97)00360-9)
- [4] 王毓, 王正品, 薛飞, 等. 热老化对铸造双相不锈钢显微组织的影响[J]. 铸造技术, 2009, 30(1): 26-30.
- [5] 王永强, 李时磊, 杨滨, 等. 核电站一回路主管道铸造奥氏体不锈钢热老化研究现状与展望[J]. 材料导报, 2012, 26(2): 101-105.
- [6] Chandra, K., Kain, V., Raja, V.S., Tewari, R. and Dey, G.K. (2012) Low Temperature Thermal Ageing Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Welds and Its Electrochemical Assessment. *Corrosion Science*, **54**, 278-290. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.031>
- [7] Chandra, K., Kain, V. and Bhutani, V. (2012) Low Temperature Thermal Aging of Austenitic Stainless Steel Welds: Kinetics and Effects on Mechanical Properties. *Materials Science and Engineering*, **A534**, 163-175.
- [8] 郑凯, 王艳丽, 李时磊, 等. 长期热老化后 Z3CN20-09M 不锈钢的微观组织与拉伸断裂行为[J]. 金属学报, 2013, 49(1): 175-180.