

690 合金的 Pb 致应力腐蚀行为

刘飞华¹⁾, 李成涛¹⁾✉, 张新²⁾, 李岩¹⁾, 任爱¹⁾

1) 苏州热工研究院电站寿命管理研究中心, 苏州 215004 2) 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082

✉ 通信作者, E-mail: lctslj0630@hotmail.com

摘 要 采用反 U 型试样, 对 690 合金样品在高压釜内进行了 4400 h 的应力腐蚀实验, 以研究其在含 Pb 溶液中的应力腐蚀规律. 利用扫描电镜和能谱仪等分析了 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中的应力腐蚀行为. 扫描电镜结果表明, 690 合金在测试溶液中发生穿晶型应力腐蚀开裂, 裂纹内部堆积着腐蚀产物, 并且 Pb 掺杂在其中. 裂纹区域的元素面扫描表明, 690 合金表面生成的腐蚀产物膜内层富 Cr、外层富 Ni, 腐蚀产物与基体膨胀系数的差异导致裂纹快速扩展. 试样内外表面的腐蚀形貌差异明显, 内壁呈晶格网状, 外壁呈一定方向性腐蚀沟壑, 主要是由于内外表面状态不同造成的.

关键词 镍合金; 应力腐蚀开裂; 铅; 腐蚀; 核电站

分类号 TG172.8

Lead-induced stress corrosion behavior of Alloy 690

LIU Fei-hua¹⁾, LI Cheng-tao¹⁾✉, ZHANG Xin²⁾, LI Yan¹⁾, REN Ai¹⁾

1) Plant Life Management Research Center, Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China

2) Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection of China, Beijing 100082, China

✉ Corresponding author, E-mail: lctslj0630@hotmail.com

ABSTRACT Reverse U type specimens of Alloy 690 were put in an autoclave to conduct the stress corrosion test for 4400 h. The stress corrosion behavior of the alloy in a high-temperature and high-pressure water solution containing Pb was studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The results show that transgranular stress corrosion cracking occurs in the alloy. Corrosion products with Pb can be found to accumulate in the crack. EDS face scanning of the crack zone indicates that the corrosion film formed in the test solution is a double-layer structure, the outer layer is rich in Ni and the inner layer is rich in Cr. The difference of expansion coefficients between corrosion products in the crack and the matrix causes a faster crack propagation. Due to different surface treatments, the inner surface and outer surface of the specimens have different corrosion morphologies, the inner surface is lattice-like, but the outer surface shows a certain direction groove.

KEY WORDS nickel alloys; stress corrosion cracking; lead; corrosion; nuclear power plants

蒸汽发生器传热管是分隔压水堆核电站一次侧介质和二次侧介质的主要屏障, 它对核电厂的安全运行十分重要. 传热管面积占一回路承压边界面积的 80%左右, 壁厚一般为 1~1.2 mm, 因此传热管是整个一回路压力边界中最薄弱的部分. 运行经验表明蒸汽发生器传热管破裂事故在核电厂事故中占首要地位. 目前广泛使用含 Ni 量介于 600 合金和

800 合金之间的 690 合金^[1], 后者各方面综合性能优于前者. 690 合金不仅在氢氧化钠溶液等腐蚀性介质中具有优异的耐腐蚀性能, 还具有高的强度、良好的冶金稳定性和优良的加工特性^[2].

传热管的主要失效形式为应力腐蚀, 因此 690 合金的应力腐蚀行为受到研究者的广泛关注. 研究表明 690 合金在纯水和含 Cl 水的高温高压环境中

都具有优异的抗应力腐蚀性能,但是在含 Pb 环境中 690 合金的应力腐蚀敏感性大大提高,因此 690 合金的 Pb 致应力腐蚀行为一直是研究的重点. Kim 等^[3]利用反 U 型试样在 10% NaOH 介质中进行恒载荷拉伸试验,在 315 °C 温度条件下,经过 60 d, 690 合金都未有裂纹产生,而在 10% NaOH+10⁻³ Pb 溶液中,所有试样都发生应力腐蚀开裂. Peng 等^[4]的研究结果显示在不同 pH 值环境下 Pb 对钝化膜具有不同程度的影响,在 pH 1.5 的情况下 Pb 的影响不明显,而当 pH 12.7 的情况下 Pb 有极大的影响. 胡轶嵩等^[5]研究 690 合金在含铅碱液中的腐蚀行为,认为加入氧化铅能导致合金表面钝化膜不稳定,在 330 °C 的 10% NaOH+10 g·L⁻¹ PbO 含铅碱液中发生晶间腐蚀,试样失重,且试样表面越粗糙,腐蚀越严重.

核电站中, Pb 可经过补给水、化学保养、封焊、涡轮机启动、二回路侧的元件表面溶解以及停止运行期间的污染等多种途径进入回路水系统^[6]. 1987 年, St. Lucie 核电站蒸汽发生器传热管发生应力腐蚀开裂失效被认为是由 Pb 导致的. 因此,研究 Pb

对 690 合金耐应力腐蚀性能的影响,对确保设备安全可靠运行很有意义. 本文利用高压釜模拟核电站高温高压环境,并在溶液中加入一定量的 Pb,研究 Pb 对 690 合金应力腐蚀行为的影响,从而更好地认识 690 合金的 Pb 致应力腐蚀规律.

1 实验方法

实验材料选用壁厚 1.09 mm, 外径 19.05 mm 的商用 690 合金管,其化学成分如表 1 所示. 利用线切割方法在 690 合金管材上截取 80 mm 长的圆管,然后沿直径纵向剖开,距两端 10 mm 处各加工直径为 7 mm 的圆孔,用砂纸对试样横切面和纵切面逐级研磨至 1200#,最后利用液压弯曲机压弯成反 U 型试样,并用同种材质的螺栓将样品固定,样品形貌如图 1 所示.

表 1 690 合金的化学成分 (质量分数)

Table 1 Chemical composition of Alloy 690								%
Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	P	S	N
58.64	30.47	9.97	0.020	0.21	0.14	0.007	0.001	0.027



图 1 690 合金试样外观形貌. (a) 弯曲前; (b) 弯曲后

Fig.1 Micrographs of Alloy 690 specimens: (a) before bending; (b) after bending

实验溶液采用超纯水配制,加入 1000 mg·L⁻¹Pb,化学药品采用分析纯黄色 PbO,实验设备主要使用体积为 5 L 的高压釜. 将试样放入高压釜中,并固定在试样架上,密封高压釜,充 5 MPa 氮气,待稳定 5 min 后,放气;重复三次. 在第三次放气时放到 1 MPa 为止,关闭阀门,升温到 104 °C 时,打开放气阀,冷凝放气. 采用上述方法,溶液中的含氧量小于 0.2 mg·kg⁻¹. 最终高压釜的实验温度为 320 °C,压力为 10 MPa,腐蚀时间为 4400 h. 等实验结束后,取出试样,冷风吹干,采用扫描电镜和能谱分析等方法对内外表面腐蚀产物膜进行表征. 在试样的两肩部位沿横向切割,然后镶样,砂纸逐级研磨,抛光后用溴-甲醇侵蚀,观察应力腐蚀形貌.

2 实验结果与分析

2.1 应力腐蚀截面形貌

图 2(a) 为 690 合金在含 Pb 离子的高温高压水

环境经历 4400 h 应力腐蚀实验后的截面形貌. 由图可以看到样品表面形成一层较厚的腐蚀产物膜,厚度在 4 μm 左右;腐蚀产物膜与基体交界处出现许多小的裂纹,裂纹形式为穿晶型应力腐蚀开裂,并且个别裂纹穿过晶界,如图 2(b) 所示. 由图 2(b) 还可以观察到裂纹内有腐蚀产物生成,这对裂纹扩展具有重要作用. 以上实验结果表明 690 合金在含 1000 mg·L⁻¹ Pb,温度为 320 °C,压力为 10 MPa 的实验条件下,经过 4400 h 的实验后发生穿晶型应力腐蚀开裂,这与已有文献报告结果相一致,即 690 合金在含 Pb 环境中多形成穿晶型应力裂纹^[7].

图 3(a) 为 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中形成的应力腐蚀裂纹形貌. 由图可以更清楚地看到裂纹形式为穿晶型,裂纹内部堆积着大量的腐蚀产物. 由图 3(a) 还可以清楚地看到裂纹形成位置有发生点蚀的痕迹,这说明点蚀处可能是裂纹形成几率

较大的位置,与点蚀导致应力开裂机理相吻合,但不是所有点蚀位置会扩展形成裂纹,裂纹形成位置只会沿着易于扩展的路径.图 3(a) 的下部有明显的点蚀坑,此点蚀坑并未形成应力腐蚀开裂.为了更清楚地了解裂纹内腐蚀产物的信息,对裂纹内的腐

蚀产物进行能谱分析,结果如图 3(b) 所示.由图可以看到裂纹内腐蚀产物中有 Pb 的存在,说明在裂纹形成后,Pb 会扩散到裂纹尖端,使得裂纹内的腐蚀保持较快速率,从而造成腐蚀产物在裂纹内部快速堆积^[8-10].

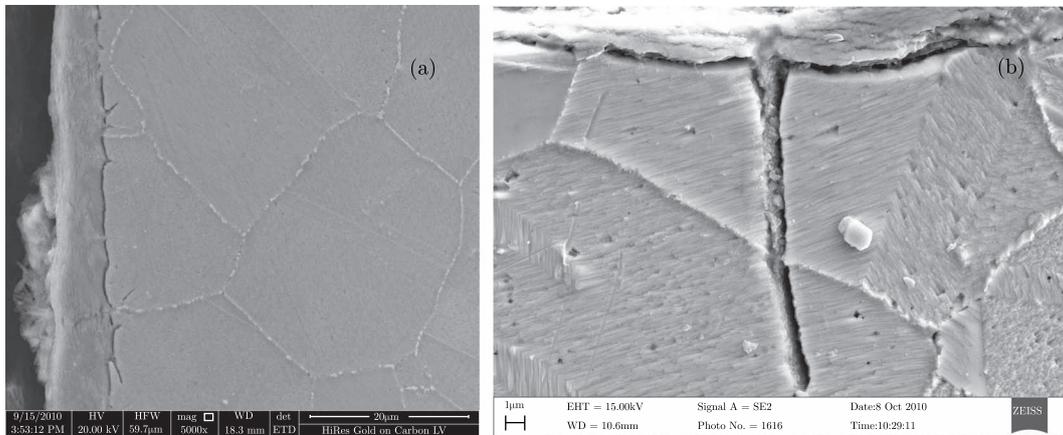


图 2 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中应力腐蚀后的应力腐蚀截面形貌 (a) 和穿晶应力腐蚀裂纹 (b)

Fig.2 Cross-section image (a) and transgranular stress corrosion cracking (b) of Alloy 690 after stress corrosion in the high-temperature and high-pressure water solution with Pb

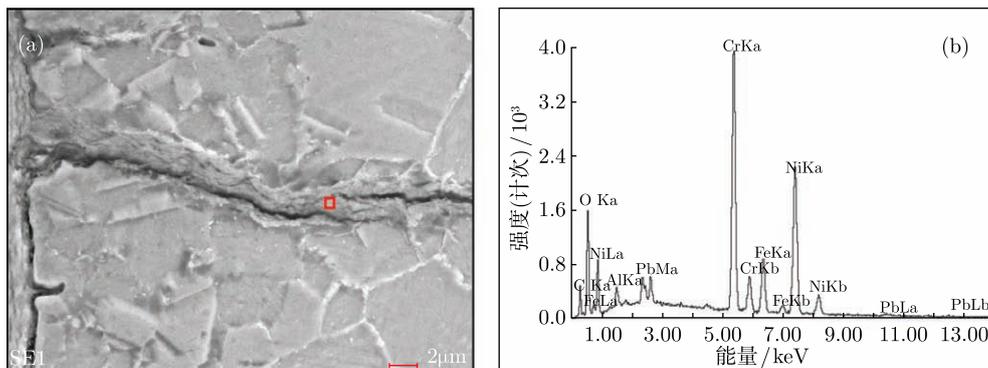


图 3 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中应力腐蚀后的穿晶应力腐蚀裂纹 (a) 和裂纹内腐蚀产物的能谱 (b)

Fig.3 Transgranular stress corrosion cracking (a) and EDS spectrum of corrosion products (b) in the crack of Alloy 690 after stress corrosion in the high-temperature and high-pressure water solution with Pb

2.2 裂纹区域的元素面扫描结果

图 4 为 690 合金在含 Pb 的高温高压环境中形成的穿晶型应力腐蚀裂纹区域的元素面扫描结果,图 4(a) 为裂纹形貌,图 4(b)、(c)、(d)、(e) 和 (f) 分别为元素 Cr、Fe、Ni、O 和 Pb 的元素扫描结果.由图 4(a) 可以清楚看到表面腐蚀产物膜呈双层结构,此结果可以通过图 4(b) 和 (d) 等到验证,由上两图可以发现表面形成的钝化膜靠近基体侧的成分富含 Cr 元素,而外层钝化膜 Ni 元素很多.根据已有的镍基合金、不锈钢等在高温高压环境中形成钝化膜的研究结果可知,内层钝化膜主要是 Cr_2O_3 ,而外层是 $NiFe_2O_4$ 和 NiO ^[11-12].由图 4(e) 的元素

扫描结果可以看到裂纹内部有较多 O 元素存在,说明堆积在裂纹内的物质应该是氧化物,主要是由于腐蚀造成的.图 4(f) 中表面腐蚀产物膜的 Pb 元素较多,说明 Pb 参与 690 合金的腐蚀过程,并且掺杂到腐蚀产物膜中.综合图 2(a) 的实验结果,可以发现虽然 690 合金在含 Pb 溶液中形成的腐蚀产物膜较厚,但是由于 Pb 掺杂到腐蚀产物膜中,这会增加腐蚀产物膜的电导率,对基体的保护性较差.裂纹内腐蚀产物的膨胀系数与基体的膨胀系数相差较大,这会造成裂纹两侧受到较大的拉应力,导致裂纹的快速扩展,从而形成较深的应力腐蚀裂纹.

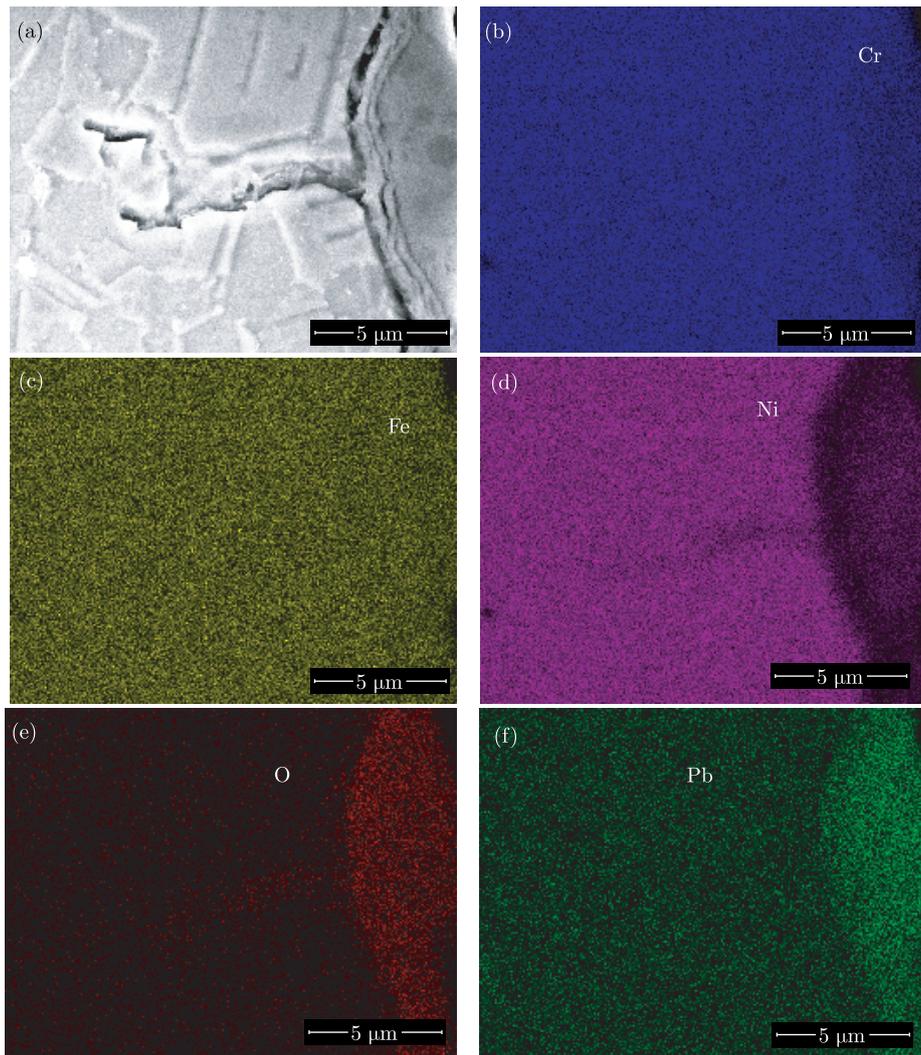


图 4 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中应力腐蚀后的应力腐蚀裂纹 (a) 以及 Cr(b)、Fe(c)、Ni(d)、O(e) 和 Pb(f) 元素在裂纹区域的能谱面扫描结果

Fig.4 Stress corrosion cracking (a) and EDS face scanning of Cr (b), Fe (c), Ni (d), O (e) and Pb (f) in the crack zone of Alloy 690 after stress corrosion in the high-temperature and high-pressure water solution with Pb

2.3 表面腐蚀形貌

图 5 为 690 合金在含 Pb 的高温高压水环境中经历 4400 h 实验后的内表面腐蚀形貌, 图 6 为外表面腐蚀形貌. 内表面的腐蚀产物呈晶格网状, 并且较为平整; 而外表面腐蚀产物总体呈现一定的方向性, 并且存在沟槽. 内外表面腐蚀形貌的差异主要是由于内外表面状态不同造成的, 即内表面为轧制后的原始状态而外表面为抛光态. 内表面的腐蚀纹路应该是由晶内和晶界处的腐蚀速率不同造成的, 690 合金 TT 处理后晶界分布着致密连续的晶界碳化物, 而这些碳化物会作为阴极相被保存下来, 晶内作为阳极相被优先腐蚀^[13-14]. 外表面的腐蚀形貌主要是由于抛光导致表面的凹凸不平, 凹凸部位的腐蚀速率通常不同, 从而形成

一定方向性沟壑. 图 7 为外表面腐蚀产物膜所选区域的能谱分析结果, 可以清楚地看到腐蚀产物膜中有 Pb 的存在, 这再次说明 Pb 参与腐蚀产物膜的形成, 并且对 690 合金的腐蚀行为有较大影响.

2.4 应力腐蚀结果讨论

采用反 U 型试样的 690 合金在 320 °C 的超纯水 +1000 mg·L⁻¹ 的 Pb 介质中经历 4400 h 的腐蚀实验后, 样品发生应力腐蚀开裂. 已有文献表明 690 合金在超纯水和含 Cl 水环境中都不会发生应力腐蚀开裂. 由此可见, Pb 对 690 合金的应力腐蚀性能有较大影响. 腐蚀表明膜和裂纹内腐蚀产物的分析表明, Pb 参与到腐蚀产物膜的形成过程, 并导致腐蚀速率加快, 形成较厚的腐蚀产物膜.

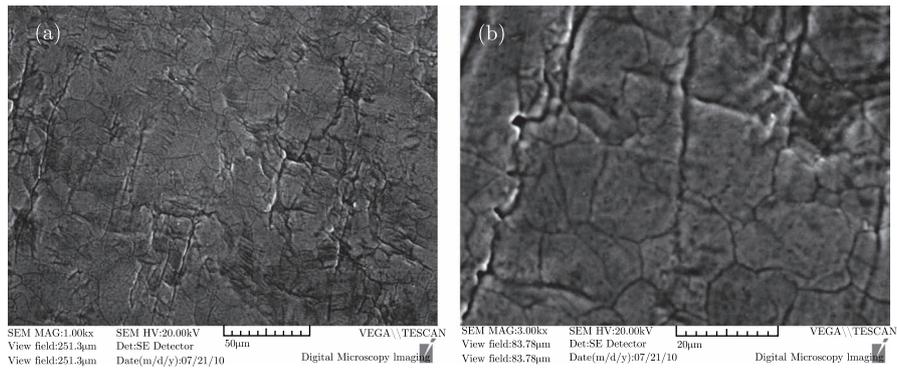


图 5 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中应力腐蚀后内表面腐蚀形貌. (a) 低倍; (b) 高倍

Fig.5 Inner-surface corrosion images of Alloy 690 after stress corrosion in high-temperature and high-pressure water solution with Pb: (a) low magnification; (b) high magnification

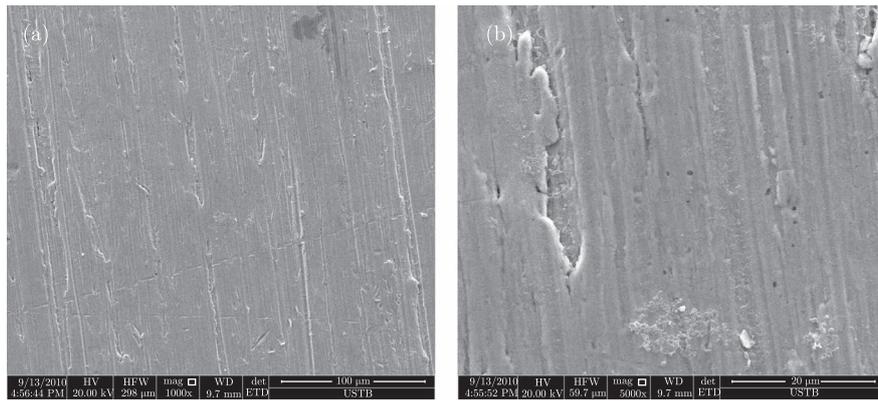


图 6 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中应力腐蚀后外表面腐蚀形貌.(a) 低倍; (b) 高倍

Fig.6 Outer-surface corrosion image of Alloy 690 after stress corrosion in the high-temperature and high-pressure water solution with Pb: (a) low magnification; (b) high magnification

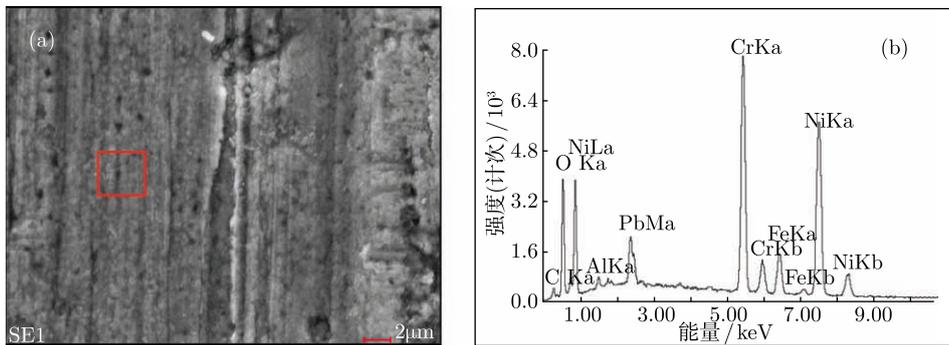
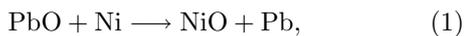


图 7 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中应力腐蚀后的表面腐蚀形貌 (a) 和腐蚀产物膜的能谱 (b)

Fig.7 Surface corrosion image (a) and EDS spectrum of corrosion products (b) of Alloy 690 after stress corrosion in the high-temperature and high-pressure water solution with Pb

Pb 之所以对 690 合金的抗应力腐蚀性能产生较大影响, 主要原因是当溶液有 PbO 存在时, 依据 Feron 和 Lambert 的研究结果 690 合金可能发生的如下的反应:



反应的吉布斯自由能 ΔG 分别为 -25 、 -275 和 $-500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可以看出 PbO 与 Cr 的反应最容易进行^[15]. Pb 除了以单质的形式存在之外, 只能是以 Pb 离子的形式存在. 因此当引入 PbO 后, 由于 PbO 参与反应生成 Pb 单质, 但 Pb 不能再被氧化只能以单质形式掺杂到表面膜中. Pb 进入到氧

化层中会造成电导率的增加, 会降低钝化膜的保护性, 从而使得腐蚀速率增加。

690 合金的 Pb 致应力腐蚀机理至今尚不明确, 有文献报道 690 合金的 Pb 致应力腐蚀机理, 认为表面应力是导致初始裂纹的形成原因^[7,16-17], 但这就无法区别有 Pb 和无 Pb 环境下的应力腐蚀裂纹形式的不同。比较 690 合金在含 Pb 高温高压水环境中腐蚀产物膜的表面和截面形貌分析, 发现含 Pb 环境中的腐蚀产物膜较厚, 并且在腐蚀产物膜中有 Pb 的存在。Pb 掺杂到腐蚀产物膜中, 导致腐蚀产物膜的电导率增大, 保护性变差, 腐蚀的加快。基体的薄弱处可以成为裂纹优先形成位置, 微裂纹形成以后, Pb 扩散到裂纹尖端处, 腐蚀继续进行, 裂纹内堆积腐蚀产物, 腐蚀产物与及基体的膨胀系数差异较大, 裂纹扩展, 从而形成穿晶型腐蚀裂纹。Pb 的存在导致 690 合金腐蚀速率的加快可能是形成穿晶型应力腐蚀裂纹的重要原因。

3 结论

(1) 690 合金在含 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb 的高温高压水环境中经历 4400 h 的实验会发生应力腐蚀开裂现象, 应力腐蚀裂纹表现为穿晶型, 裂纹内腐蚀产物中有 Pb 的存在。

(2) 表面生成的腐蚀产物膜内层富 Cr、外层富 Ni, 并且腐蚀产物内层有 Pb, 应力腐蚀裂纹内部堆积着一定数量的腐蚀产物。Pb 在表面腐蚀产物膜的生成和裂纹形成过程中扮演重要的作用。

(3) 690 合金管的内外表面腐蚀形貌差异明显, 主要是由于内外表面的状态不同造成的。

(4) Pb 的存在导致 690 合金的腐蚀速率加快, 并且掺杂在腐蚀产物膜中, 这会使得钝化膜的保护性变差, 裂纹中腐蚀产物与基体膨胀系数的差异使得裂纹快速扩展从而导致应力腐蚀裂纹形成。

参考文献

- [1] Was G S. Grain boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic nickel base alloys: a review. *Corrosion*, 1990, 46(4): 319
- [2] Angeliu T M, Was G S. Behavior of grain boundary chemistry and precipitates upon thermal treatment of controlled purity Alloy 690. *Metall Trans A*, 1990, 21 (8): 2097
- [3] Kim U C, Kim K M, Lee E H. Effects of chemical compounds on the stress corrosion cracking of steam generator tubing materials in a caustic solution. *J Nucl Mater*, 2005, 341(2/3):169
- [4] Peng B, Lu B T, Luo J L, et al. Investigation of passive films on nickel Alloy 690 in lead-containing environments. *J Nucl Mater*, 2008, 378(3): 333
- [5] Hu Y S, Wang J Q, Ke W, et al. Corrosion behavior of Alloy 690TT in high temperature lead-containing caustic solution. *J Chin Soci Corros Prot*, 2010, 30(6): 427 (胡轶嵩, 王俭秋, 柯伟, 等. 690TT 合金在高温含铅碱液中的腐蚀行为. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(6): 427)
- [6] Hua F H, Huang C B, Lu Z P, et al. Lead-induced stress corrosion cracking of alloys 800, 600 and 690. *Corros Prot*, 2001, 22 (11): 483 (华惠中, 黄春波, 吕战鹏, 等. 800、600 和 690 合金的铅致应力腐蚀破裂. *腐蚀与防护*, 2001, 22(11): 483)
- [7] Staehle R W. Clues and issues in the SCC of high nickel alloys associated with dissolved lead // *Proceeding of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*. Salt Lake City, 2005: 1163
- [8] Kim J S, Yi Y S, Kwon O C, et al. Performance of NiB inhibitor for PbSCC of Alloy 600 in Pb-contaminated water and caustic solutions. *Metal Mater Int*, 2008, 14(3): 341
- [9] Huang S S, Kim H P, Lim Y S, et al. Transgranular SCC mechanism of thermally treated Alloy 600 in alkaline water containing lead. *Corros Sci*, 2007, 49(10): 3797
- [10] Kim S W, Kim H P. Electrochemical noise analysis of Pb-SCC of Alloy 600 SG tube in caustic environments at high temperature. *Corros Sci*, 2009, 51(1): 191
- [11] Huang J B, Wu X Q, Han E H. Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments. *Corros Sci*, 2010,52(10): 3444
- [12] Dan T, Shoji T, Lu Z P, et al. Effects of hydrogen on the anodic behavior of Alloy 690 at 60 °C. *Corros Sci*, 2010, 52(4): 1228
- [13] Jiao S Y, Zhang M C, Zheng L, et al. Investigation of carbide precipitation process and chromium depletion during thermal treatment of Alloy 690. *Metall Mater Trans A*, 2010, 41(1): 26
- [14] Sun M C, Wu X Q, Zhang Z E, et al. Analyses of oxide films grown on Alloy 625 in oxidizing supercritical water. *J Surpercrit Fluid*, 2008, 47(2): 309
- [15] Ahn S J, Rao V S, Kon H S, et al. Effects of PbO on the repassivation kinetics of Alloy 690. *Corros Sci*, 2006, 48(5): 1137
- [16] Lu B T, Luo J L, Lu Y C. Correlation between film rupture ductility and PbSCC of Alloy 800. *Electrochim Acta*, 2008, 53(12): 4122
- [17] Kim D J, Kwon H C, Kim H W, et al. Oxide properties and stress corrosion cracking behaviour for Alloy 600 in leaded caustic solutions at high temperature. *Corros Sci*, 2011, 53(4): 1247