

# 压水堆核电站蒸汽发生器用 600 合金管 在含铅高温碱溶液中的应力腐蚀行为研究

但体纯,王俭秋,韩恩厚,柯伟

中国科学院金属研究所 材料环境腐蚀试验研究中心 沈阳 110016

**摘要:**采用 U 型弯曲试样研究了高、低温工厂退火状态的压水堆蒸汽发生器(SG)商用化 600 合金管在 330℃、含 10 g/L PbO 的 10% NaOH 高温水溶液中的应力腐蚀开裂(SCC)行为.结果表明,在氢浓度很高时,600 合金表现为较严重的晶间腐蚀(IGA),最大侵蚀深度约 270 μm;没有观察到明显的应力腐蚀开裂,腐蚀晶界中有铅的沉积;冷拉预变形、退火温度对材料的腐蚀和应力腐蚀行为的影响不明显.

**关键词:**600 合金;应力腐蚀;晶间腐蚀;蒸汽发生器

**中图分类号:**TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2008)05-0313-04

## STRESS CORROSION CRACKING BEHAVIOR OF ALLOY 600 IN HIGH TEMPERATURE HIGH PRESSURE LEAD-CONTAINING CAUSTIC SOLUTION

DAN Ti-chun, WANG Jian-qi, HAN En-hou, KE Wei

*Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016*

**Abstract:** Stress corrosion cracking (SCC) behavior of commercial mill-annealed (MA) alloy 600 tubing materials used for pressurized water reactors (PWRs) steam generators (SGs) in high-temperature high pressure lead-containing caustic solution was investigated by reversed U-bend (RUB) samples. The results indicated that when hydrogen content was high, alloy 600 suffered from serious intergranular attack (IGA), and the observed maximum depth of IGA was about 270 μm; lead was found to deposit at grain boundaries; a pre-strain by cold tension and mill-annealing temperatures did not obviously affect the stress corrosion cracking behavior of alloy 600.

**Keywords:** 600 alloy; stress corrosion cracking (SCC); intergranular attack (IGA); steam generator (SG)

压水堆(PWRs)蒸汽发生器(SG)在运行过程中由于冷凝器泄漏、磷酸盐水处理,化学保养、封焊等原因使某些有害杂质(如 Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、Pb、PbO)进入二次侧回路并在密封、过热的管板缝隙处富集浓缩,造成传热管的应力腐蚀破裂<sup>[2]</sup>.对于蒸汽发生器管材,600 合金因为良好的耐均匀腐蚀性能和耐 Cl<sup>-</sup> 诱发的应力腐蚀破裂性能,从 1968 年开始用于制造商用压水堆蒸汽发生器传热管.然而,这种合金在一次侧回路和二次侧回路中均出现沿晶应力腐蚀破裂(IGSCC)<sup>[4]</sup>.

近年来,压水堆蒸汽发生器管的铅致应力腐蚀开裂(Pb-SCC)越来越多地受到人们的关注<sup>[5]</sup>.国外 Castano-Marin 等通过研究认为轧制退火态(MA)和特殊热处理态(TT 处理)的 600 合金在含铅的高温碱溶液中对晶间腐蚀(IGA)有敏

感性<sup>[6]</sup>. Kim 等的研究发现在含铅的强碱性环境下退火态(MA)600 出现穿晶应力腐蚀开裂<sup>[7]</sup>.然而,Pement 等在更高碱浓度更长试验时间下的研究表明退火态(MA)600 合金并没有沿晶开裂(IGSCC)和晶间腐蚀(IGA)<sup>[8]</sup>,而国内对于 600 合金腐蚀及应力腐蚀相关方面的研究,只见到一些综述性的文章<sup>[9-11]</sup>.因此,本文通过较高温度下典型含铅碱溶液中的 U 型弯曲试样模拟压水堆二回路浓缩介质环境的应力腐蚀试验并进行 SEM、EDX 和 XRD 分析测试,试图澄清上述矛盾,并能够对国内相同材料在实际运行环境中的失效及机理分析提供初步试验性数据资料.

## 1 实验方法

实验材料为进口商用 19.05 mm × 1.09 mm 工厂退火态管材,其化学成分为(mass%):14.60Cr,9.66Fe,0.027C,0.32Mn,0.27Ti,0.21Si,0.083Co,0.44Cu,0.21Al,0.0015S,0.0094P,余 Ni.高温退火温度为 1024℃,屈服强度(σ<sub>s</sub>):272.2 MPa,抗拉强度(σ<sub>b</sub>):640.1 MPa,延伸率(δ):49%;低温退火温度为 927℃,屈服强度(σ<sub>s</sub>):374.1 MPa,抗拉强度(σ<sub>b</sub>):726.2 MPa,延伸率(δ):42%.

收稿日期:2008-04-14 初稿;2008-05-26 修改稿

基金项目:“973”项目(G2006CB60500)和中国科学院百人计划经费的资助.

作者简介:但体纯(1981-),男,博士研究生,研究方向为核电结构材料在高温高压水环境中的应力腐蚀.

Tel:024-23998826 E-mail:tcadan@imr.ac.cn

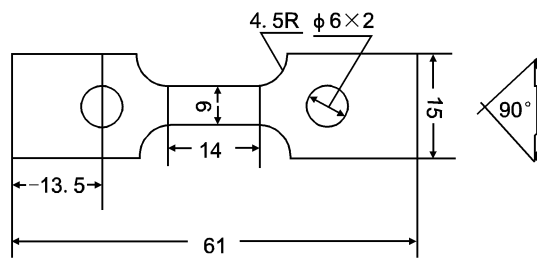


Fig. 1 Schematic drawing and dimensions of the modified reverse U-bend (RUB) tubing sample (mm)

直接将管材加工成改进的反U型弧形试样,如图1所示.为加速腐蚀,U型弯曲之前,在INSTRON 8562实验机上以0.5 mm/s对试样进行35%冷拉预变形.

试样进行U型弯曲之前,用SiC水磨砂纸由粗到细逐级打磨标距段表面至1000#,弯成半径为6.5 mm的U型.用690合金加工的螺栓进行固定并放入甲苯、丙酮、乙醇混合液(1:1:1)中超声清洗10 min后取出快速吹干,供应力腐蚀试验用.U型试样放在容积为5 L的高压釜中进行应力腐蚀试验,试验温度为330℃,介质为10% NaOH加10g/L PbO(高纯级99.999%),试验保温时间为30天,由带编程的控温仪表精确设定.升温前,通入0.5 MPa~1 MPa的高纯氩气3 h除气,在密封好的高压釜进气阀末端接入一根耐高温水腐蚀的铅管直通溶液底部帮助除尽空气(特别是氧气),对浸泡实验后的腐蚀产物分析表明这种除气方法是有效的.

浸泡实验完成后,将样品清洗、镶样、抛光,在100倍~400倍光学显微镜下检查裂纹,然后用扫描电镜(Phillip XL30 SEM)对样品纵切截面进行形貌观察以及EDX分析.

## 2 实验结果

### 2.1 SEM 观察

600合金的微观组织分别如图2a、b所示.从图中可见,600合金为典型的单相固溶体组织,高温退火态平均晶粒明显比低温轧制退火态平均晶粒大.对于低温退火态组织,基体中有分散的碳化物以及沿晶界的少量颗粒.

图3为高温工厂退火状态下的600合金U型弯曲试样浸泡30天后的顶端纵切截面形貌.从图3可以看出,材料表现为较严重的晶间腐蚀,腐蚀深度达到2个~3个晶粒.

图4为低温工厂退火态600合金应力腐蚀试验后的典型截面形貌,从图中可以看出,预变形后晶间腐蚀与未变形并无明显差别.

图5为低温工厂退火600合金中观察到的最大晶间腐蚀(IGA),深度达到270 μm,并有向沿晶应力腐蚀开裂(IGSCC)转化的趋势.

### 2.2 EDX 分析

为避免腐蚀剂影响晶界中的铅,对腐蚀前的样品进行EDX能谱分析,发现晶间腐蚀裂纹中均含有铅,如图6a、b所示.图6b为a中沿斜向下方向(箭头方向)线扫描后铅的分布随扫描点与起始点距离的变化曲线,从图中可以看出,图6c中最大铅含量(峰值)与图6a中的裂纹处对应,说明铅在腐蚀晶间裂缝处有一定量的富集.

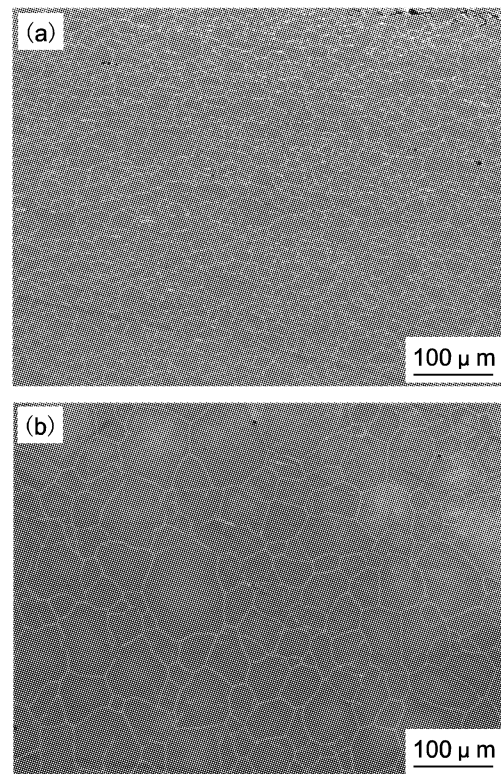


Fig. 2 SEM micrographs of 600 alloy tubing, 12%~15%  $H_2CrO_4$  etched, 30 V, 70 s: (a) low mill-annealing, average grain size is about 25  $\mu m$ , (b) high mill-annealing, average grain size is about 45  $\mu m$

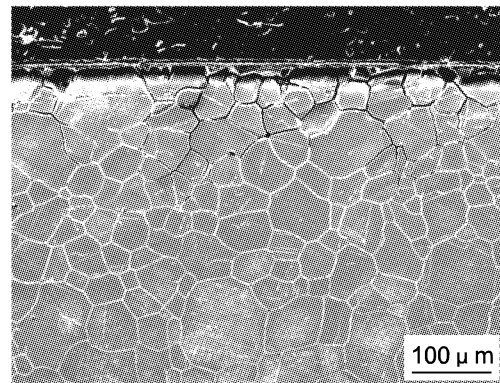


Fig. 3 SEM IGA and IGSCC of high annealing 600 alloy tubing, 12%~15%  $H_2CrO_4$  etched, 30 V, 70 s

## 3 讨论

### 3.1 退火温度对600合金应力腐蚀行为的影响

对以上实验结果的分析中可以看出,高、低温工厂退火对材料应力腐蚀开裂的影响不明显.尽管SUI等认为,经验表明轧制退火温度为925℃时600合金在RUBs实验中会发生最严重的开裂,在较高温度下轧制退火会使晶粒长大,碳化物全部溶解,在随后的TT处理中富铬碳化物会沿晶界析出并形成连续或半连续的一层<sup>[12]</sup>.但是在本实验条件下,高温工厂退火态的600合金并没有进行随后的TT处理,而且

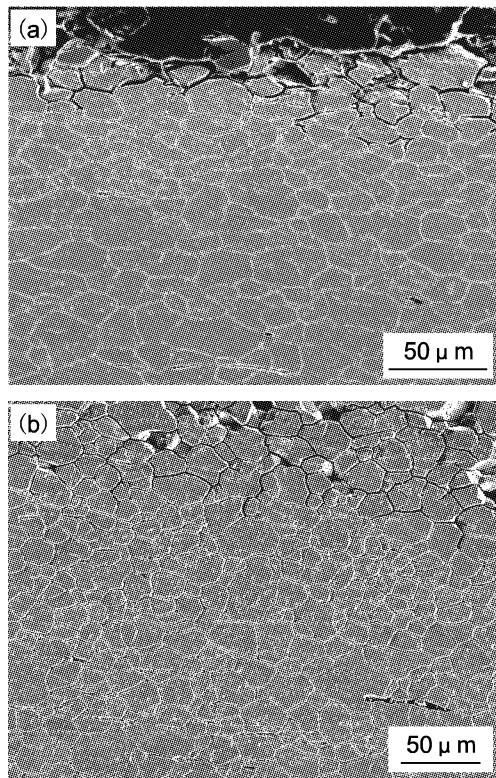


Fig. 4 Typical IGA of low annealing 600 alloy tubing, 12%~15%  $H_2CrO_4$  etched, 30 V, 70 s; without (a) and with (b) 35% prestrain

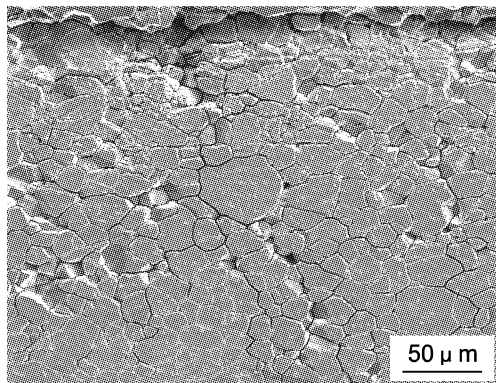


Fig. 5 Maximum IGA of low annealing 600 alloy tubing without prestrain, 12%~15%  $H_2CrO_4$  etched, 30 V, 70 s, maximum depth is about 270  $\mu m$ .

采用的试验介质条件比高温纯水环境要苛刻得多. 高温工厂退火使晶粒长大,但不能使晶界贫铬区减小.

### 3.2 冷拉预变形对 600 合金应力腐蚀行为的影响

对样品 SEM 的观察表明,35% 的冷拉预变形对材料应力腐蚀开裂的影响亦不明显. Thomas 等用 X-射线衍射方法测得同类 600 合金 U 型试样顶端横向、纵向的应力范围分别为 650 MPa~725 MPa,300 MPa~500 MPa<sup>[13]</sup>,而对其在室温空气中的拉伸曲线<sup>[14]</sup>分析可知,残余应变达到 35% 时所需要的名义应力达到 660 MPa 左右,而其中产生弹性变形的名义应力有 300 MPa,由此估算得到 35% 预拉伸产生的纵向

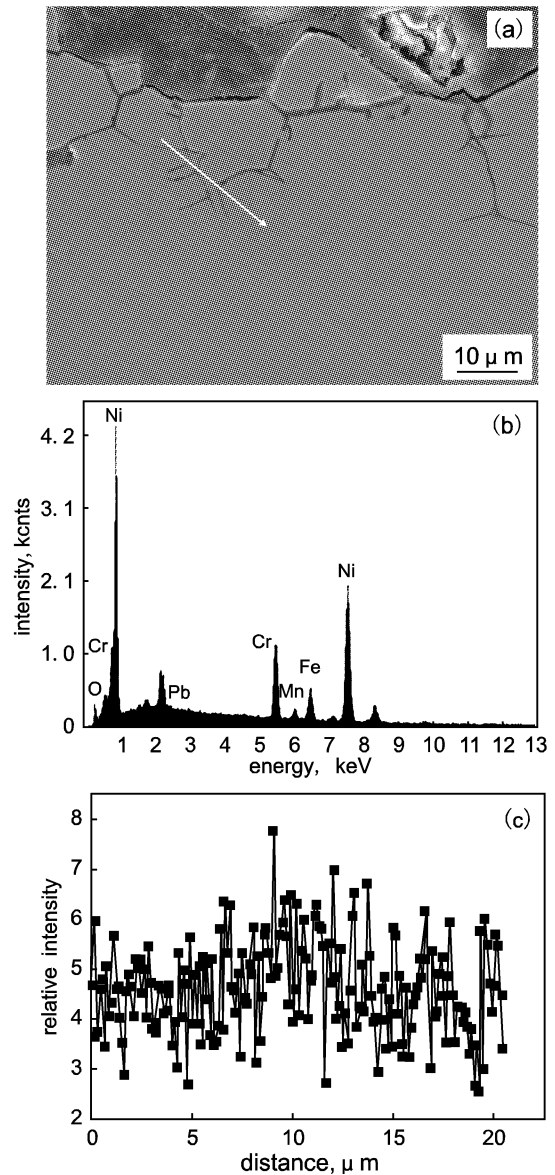


Fig. 6 SEM observation of un-etched low annealing 600 alloy after SCC test: (a) SEM micrograph, (b) EDX result of a selected region, (c) Pb distribution along a line showed in (a)

残余应力为 360 MPa 左右,相当于 U-型弯曲时顶端纵向拉应力的一半. 另一方面,根据塑性变形对金属力学化学活度的影响模型,测定的电流密度表达式为<sup>[15]</sup>:

$$\Delta i = \Delta i_a^{(k)} \left( \exp\left(\frac{kn\Delta\tau}{\alpha R'T} - 1\right) (S_2/n) (1/S_1) \right) \quad (1)$$

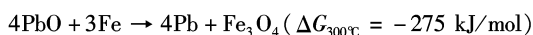
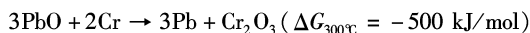
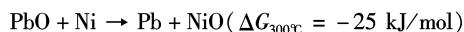
式中: $n$  为塞积群位错数; $\Delta i_a^{(k)}$  为未变形表面的表观阳极电流密度; $S_1$  为阳极过程占据的表面积; $S_2/n$  为在形成塞积群时表面的机械活化部分的面积; $\bar{a}$  为位错密度; $\Delta\tau$  为当外加应力高于摩擦力的应力; $T$  为绝对温度; $k$  为表面局部中和作用的影响系数; $R'$  为  $kN_{max}$  ( $k$  为波尔兹曼常数, $N_{max}$  为单位体太内最大可能的位错数).

35% 的预变形对应于形变强化曲线的第三阶段,通过横向滑移以及形成亚晶界和胞状亚结构部分位错消失,使平面塞积群遭到破坏,即(1)式中的  $n$  值急剧减小, $\Delta\tau$  的增长减

弱,从而导致力学化学效应降低.因此,综合这些因素,35%的预变形对SCC的影响亦不能明显表现出来.

### 3.3 氧化铅对600合金应力腐蚀行为的影响

析氢反应使高温碱溶液中的还原性增强,EDX分析结果表明晶间腐蚀裂纹中含铅.327℃时PbO的溶解度为0.013%<sup>[6]</sup>,而本试验的氧化铅浓度远远高于这个值,因此有理由认为溶液中的氧化铅浓度是稳定的.文献指出<sup>[5]</sup>,300℃条件下,



说明单质铅比铅的氧化物更加稳定,而且氧化铅与铬反应的吉布斯自由能最小,这说明了铅更易促进晶界铬的溶解.此外,高温含铅溶液中的电化学测试表明,铅的存在使600合金的破裂电位降低,促进其表面膜中贫铬,升高其自腐蚀电位,同时大大增加了其阳极溶解电流密度<sup>[16,17]</sup>.

在高温水密封浸泡过程中会有氢产生并在高压釜中富集,导致电极电位下降,降低了600合金发生沿晶应力腐蚀开裂的敏感性.同时,高浓度的氧化铅显著地促进了600合金的晶间腐蚀(IGA),而较严重的晶间腐蚀又使应力得以释放,最终没有能形成明显的应力腐蚀开裂裂纹.在实际服役体系中,对二回路水环境做全挥发(AVT)处理,此时氢的含量很低,所以600合金会发生沿晶应力腐蚀开裂(IGSCC).

## 3 结论

在含铅的高温碱溶液中,当氢含量很高时,600合金表现为较严重的沿晶侵蚀(IGA),最大沿晶侵蚀(IGA)深度达270 μm;氢的产生和氧化铅促进材料的选择性溶解是晶间腐蚀(IGA)发生的两个主要因素,侵蚀晶界中有铅的沉积;冷拉预变形、退火温度对材料应力腐蚀行为的影响不明显.

### 参考文献:

- [1] Staehle R W, Gorman J A. Quantitative assessment of submodes of stress corrosion cracking on the secondary side of steam generator tubing pressurized water reactors; Part 1 [J]. Corrosion, 2003, 59(11): 943.
- [2] Scott P M. A review of environment-sensitive fracture in water reactor materials [J]. Corrosion Science, 1985, 25(8/9): 601.
- [3] Staehle R W. Chemistry and electrochemistry of corrosion and stress corrosion cracking [A]. Jones Russel H. A Symposium Honoring the Contributions of Staehle R W [C]. New Orleans: TMS, 2001. 401.
- [4] Rooyen D V. Review of the stress corrosion cracking of Inconel 600 [J]. Corrosion, 1975, 31(9): 327.
- [5] Miglin B P, Sarver J M, Psaila-Dombrowski M J, et al. Lead assisted stress corrosion cracking of nuclear steam generator tubing materials [A]. Proceedings of Improving the Understanding and Control of Corrosion on the Secondary Side of Steam Generators [C]. Airline: NACE, 1995. 95.
- [6] Castano-Marin M L, Gomez-Briceno D, Hernandez-Arroyo F. Influence of lead contamination on the stress corrosion resistance of nickel alloys [A]. Gold R E, Simonen E P. Proceedings of Sixth International Symposium on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-water Reactors [C]. New Orleans: TMS, 1993. 196.
- [7] 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]. Journal of Nuclear Materials, 2005, (341): 174.
- [8] Pement F W, Wilson I L W, Aspden R G. Stress corrosion cracking studies of high nickel austenitic alloys in several high temperature aqueous solutions [J]. Materials Performance, 1980, 19(4): 48.
- [9] 卢建树, 王保峰, 张九渊. 高温水中不锈钢和镍基合金应力腐蚀破裂研究进展 [J]. 核动力工程, 2001, 22(3): 259.
- [10] 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 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(11): 483.
- [11] 沈长斌, 陶晓杰, 杨怀玉, 等. 高温高压水环境下传热管失效形式及防腐措施研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(4): 223.
- [12] Sui G, Titchmarch J M, Heys G B, et al. Stress corrosion cracking of alloy 600 and alloy 690 in hydrogen/steam at 380℃ [J]. Corrosion Science, 1997, 39(3): 583.
- [13] Thomas L E, Bruemmer S M. High-resolution characterization of intergranular attack and stress corrosion cracking of alloy 600 in high-temperature primary water [J]. Corrosion, 2000, 56(6): 573.
- [14] Yi Y, Kim H, Park Y, et al. Effect of an inhibitor on the stress corrosion cracking behavior of alloy 600 in a high-temperature caustic solution [J]. Corrosion, 2005, 61(5): 405.
- [15] [苏] M 古特曼, 著, 金石, 译. 金属力学化学与腐蚀防护 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 66.
- [16] Sakai T, Nakagomi N, Kikuchi T, et al. Mechanism of lead-induced stress corrosion cracking of nickel-based alloys in high-temperature water [J]. Corrosion, 1998, 54(7): 522.
- [17] Hwang S S, Kim J S. Electrochemical interaction of lead with alloy 600 and alloy 690 in high-temperature water [J]. Corrosion, 2002, 58(5): 397.