

不同镍基堆焊材料在高温高压水中的应力腐蚀行为研究

郦晓慧 王俭秋 韩恩厚 柯伟

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要: 通过 U 弯浸泡实验研究了电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金三种材料的应力腐蚀行为。研究表明: 模拟压水堆核电站一回路水化学工况, 温度为 325 °C, 压力为 15.8 MPa, 溶液中含 1.5×10^{-3} B、 2.3×10^{-6} Li、 2.5×10^{-6} H₂, 浸泡 1193 h 后, 电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金样品均未发生应力腐蚀开裂。在温度为 330 °C, 压力为 11 MPa, 含 10 mass% NaOH 的高温高压强碱溶液中, 电渣焊 600 合金样品浸泡 720 h 后发生了应力腐蚀开裂, 最大裂纹长度为 835 μm ; 浸泡 1440 h 后, 裂纹进一步扩展, 达到 1135 μm , 具有典型的沿晶应力腐蚀开裂 (IGSCC) 特征; 电渣焊 690 合金样品经过 1440 h 浸泡后, 表面萌生长度为 0.3 μm 到 1.15 μm 不等的微裂纹; 埋弧焊 690 合金样品经过 1440 h 浸泡后未发生应力腐蚀开裂。

关键词: 电渣焊 600 合金 电渣焊 690 合金 埋弧焊 690 合金 应力腐蚀

中图分类号: TG172.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 06-0436-05

1 前言

蒸汽发生器是压水堆核电站一回路和二回路的边界, 其作用是将一回路水的热量传递给二回路水, 同时防止一回路水中的放射性物质进入二回路。因此, 蒸汽发生器的稳定运行对于核电站的安全具有至关重要的作用。蒸汽发生器中最初使用的传热管材料是奥氏体不锈钢, 但在高温水中由 Cl⁻ 诱导的穿晶应力腐蚀开裂 (TGSCC) 现象比较严重。从上世纪 60 年代开始, 镍基 600 合金逐渐替代了不锈钢作为传热管材料。然而, Coriou 等^[1] 的研究发现: 600 合金在高温纯水中会发生沿晶应力腐蚀开裂 (IGSCC)。690 合金作为一种 Ni 含量比 600 合金低, 而 Cr、Fe 含量比 600 合金高, 具有比 600 合金更加优异的抗腐蚀和抗应力腐蚀性能的传热管材料, 因此得到了广泛的应用。

因为压水堆核电站的一回路水具有放射性, 为了避免管道与设备中形成很高的活性, 必须保证接触一回路水的材料具有很高的抗腐蚀和抗侵蚀的稳定性^[2]。那么, 这就要求在一次侧水相接触的管板

下表面堆焊一层镍基合金^[2]。目前, 国内外对于蒸汽发生器的传热管材料在高温高压水中的应力腐蚀行为研究较多^[3~7]。对于 182 焊接合金的应力腐蚀行为也有少量研究^[8,9], 而对电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金三种材料的应力腐蚀行为的影响研究则较少报道。本文主要通过 U 弯浸泡实验研究了电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金这三种不同材料和焊接工艺样品分别在模拟核电一回路水化学工况和高温高压强碱溶液中的应力腐蚀行为, 为核电工况下材料和焊接工艺的选择提供参考依据。

2 实验方法

实验材料是电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金三种堆焊材料。按照 ASTM G 30-97 (Reapproved 2003)^[10] 标准设计加工了 U 弯夹具和样品, 如图 1 所示。

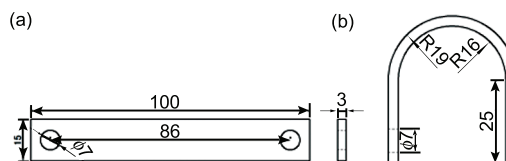


Fig.1 Schematic drawing and dimensions of U-bend sample (mm): (a) before U-bend, (b) after U-bend

定稿日期: 2010-09-01

基金项目: 国家重大科技专项 (2010ZX06004-009) 资助

作者简介: 郦晓慧, 男, 1984 年生, 博士生, 研究方向为核电关键材料的力学与化学交互作用

通讯作者: 王俭秋, E-mail: wangjianqiu@imr.ac.cn

除焊料表面（测试面）外，样品其余各面在 U 弯前均采用 SiC 水磨砂纸逐级打磨到 1000#，并使样品达到 U 弯标准尺寸。U 弯样品用哈氏合金 C22 螺栓紧固，然后放入体积比为 1:1 的丙酮和乙醇混合液中进行超声清洗 30 min 取出，用电吹风将其吹干。通过扫描电镜检查样品表面无裂纹后，放入高压釜中进行浸泡实验。

实验设备是由日本东伸公司生产的高温高压腐蚀系统。通过系统参数设定可精确控制釜内的温度、压力以及回路中溶解氢和溶解氧的含量，并每隔两秒采集和记录一次系统各个参数值。模拟核电一回路水化学工况的溶液中含 1.5×10^{-3} B、 2.3×10^{-6} Li、 2.5×10^{-6} H₂，几乎不含 O₂。

U 弯样品浸泡实验在容积为 5 L 的静态高压釜中进行。实验温度为 330 °C，压力为 11 MPa，介质是含 10 mass% NaOH 的水溶液。保温 720 h 后，从高压釜中取出样品后侧面经过抛光，扫描电镜截面观察后，又重新放入高压釜中重复上述步骤再次浸泡 720 h，从而得到浸泡 1440 h 的结果。

将高压釜中取出的样品清洗、侧面抛光后，先在光学显微镜下检查裂纹，然后在带有能谱腔的 FEI XL30 型场发射扫描电镜观察、拍照及 EDX 分析。

3 结果与讨论

3.1 SEM 观察

电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金三种样品的微观组织分别如图 2(a~c) 所示。可以看出三种焊料的组织均为粗大的树枝晶沿着样品

厚度方向生长。电渣焊 600 合金样品的树枝晶可贯穿整个厚度方向，电渣焊 690 合金样品和埋弧焊 690 合金样品的树枝晶长度总体上比电渣焊 600 合金样品的树枝晶长度稍短，但是局部有的也已超过 2 mm。

3.2 模拟一回路水化学工况的浸泡实验

U 弯样品在模拟核电一回路水化学工况下浸泡 1193 h 后，典型的截面形貌如图 3a~c 所示。可以看出，600 电渣焊、690 电渣焊和埋弧焊 690 合金三种样品均未发生应力腐蚀开裂。

3.3 高温高压强碱溶液中的浸泡实验

3.3.1 电渣焊 600 合金样品截面观察 图 4a, b 分别是电渣焊 600 合金 U 弯样品在高温水中浸泡 720 h 和 1440 h 后截面上观察到的应力腐蚀裂纹，其长度分别约为 835 μm 和 1135 μm。

图 5 是电渣焊 600 合金样品裂纹尖端的截面形貌图，具有典型的沿晶应力腐蚀开裂 (IGSCC) 特征。

图 6 是电渣焊 600 合金样品中的应力腐蚀裂纹随浸泡时间的关系图。可知，在前 720 h 的浸泡过程中平均裂纹扩展速率为 1.16 μm/h，而在后 720 h 过程中平均裂纹扩展速率为 0.42 μm/h。前 720 h 的平均裂纹扩展速率约是后 720 h 平均裂纹扩展速率的 2.8 倍。

3.3.2 电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金样品截面观察 图 7a 为电渣焊 690 合金样品在高温高压强碱溶液中浸泡 1440 h 后的截面照片。宏观上，没有观察到应力腐蚀裂纹。但是，从图 7a 的放大照片图 7b 中可以观察到，局部白色箭头所指的位置已经萌生微裂纹，长度为 0.3 μm 到 1.15 μm 不等。图 7c

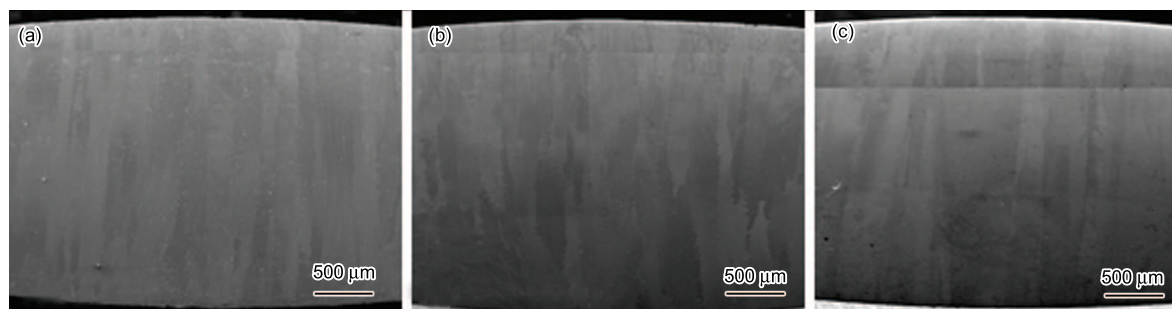


Fig.2 SEM micrographs of (a) 600 (ESW), (b) 690 (ESW) and (c) 690 (SAW)

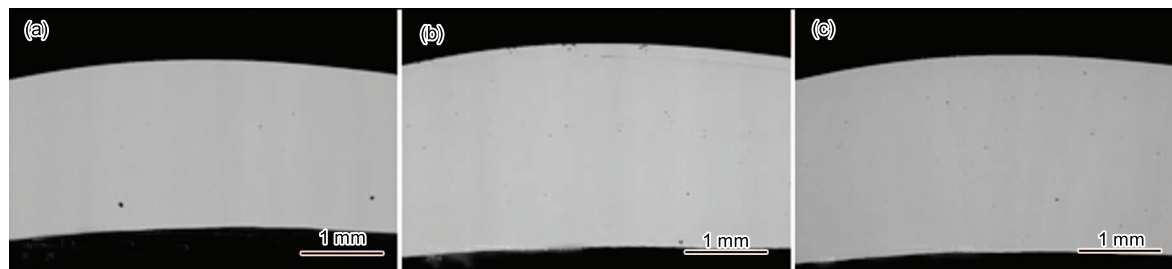


Fig.3 SEM micrographs of (a) 600 (ESW), (b) 690 (ESW) and (c) 690 (SAW) sample after being immersed in simulated primary water

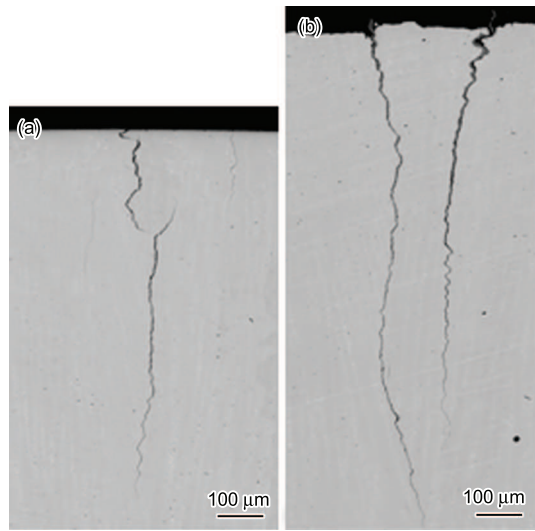


Fig.4 SEM micrographs of 600 (ESW) U-bend sample after being immersed in 10 mass% NaOH at 330 °C for (a) 720 h, (b) 1440 h

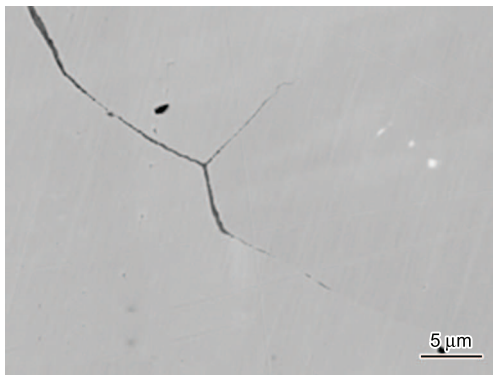


Fig.5 SEM IGSCC of 600 (ESW) sample after being immersed in 10 mass% NaOH at 330 °C for 1440 h

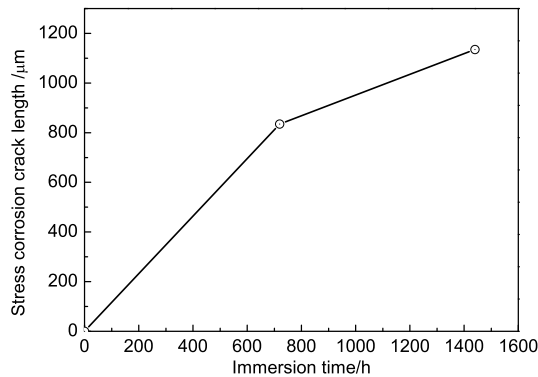


Fig.6 Relationship between immersion time and stress corrosion crack length of 600 (ESW)

和 7d 为埋弧焊 690 合金样品在高温高压强碱溶液中浸泡 1440 h 后的截面照片, 无论从宏观上还是从微观上均未发现应力腐蚀裂纹。

4 讨论

影响材料应力腐蚀性能的三个因素分别是: 环境因素、材料因素和应力因素。由于本文工作中所采

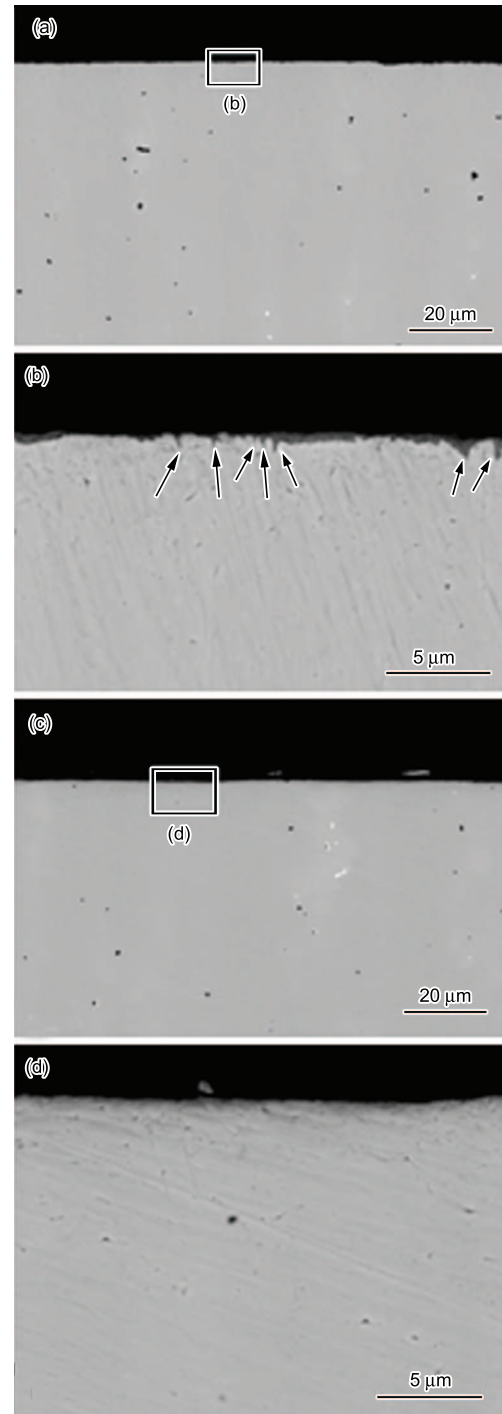


Fig.7 SEM micrographs of polished side face of (a) 690 (ESW), (b) high magnification of square in Fig.7a, (c) 690 (SAW), (d) high magnification of square in Fig.7c

用 U 弯样品的设计尺寸和加载过程均是一样的, 因此样品内的应力水平是一致的。下面着重讨论环境因素和材料因素这两个方面的影响。

4.1 环境因素对应力腐蚀行为的影响

模拟核电一回路水化学工况下浸泡 1193 h 后, 三种堆焊材料的 U 弯样品均未发现应力腐蚀裂纹, 而在高温高压强碱环境中, 电渣焊 600 合金 U 弯样品浸泡 720 h 就观察到了长度为 835 μm 的应力腐蚀

裂纹。那么，这就说明了二回路环境中局部缝隙位置浓缩产生的高温高压强碱性环境明显比模拟的一回路水化学工况更为苛刻，所以外部水化学环境对材料的应力腐蚀行为具有重要影响，需严格控制核电站水化学。这一结果与 Kim 等^[11]的研究结果一致。

从图 6 中可以看出，电渣焊 600 合金样品在高温高压强碱溶液中产生的应力腐蚀裂纹随着浸泡时间的延长而不断扩展，而且前 720 h 的平均裂纹扩展速率为 $1.16 \mu\text{m}/\text{h}$ 约是后 720 h 平均裂纹扩展速率 $0.42 \mu\text{m}/\text{h}$ 的 2.8 倍。这可能是随着应力腐蚀裂纹的萌生和扩展，样品内的应力水平不断降低，储存在样品内部的能量不断释放，裂纹扩展驱动力随之减弱，从而导致后期的平均裂纹扩展速率比前期的平均裂纹扩展速率低。前 720 h 的平均裂纹扩展速率与 Park 等^[5]在材料为 600MA 的 C 形环样品中，加载到应力水平为 $150 \sigma_s$ ，浸泡在含 10% NaOH 的 315°C 高温溶液中，浸泡 480 h 测得的平均裂纹扩展速率 $0.54 \mu\text{m}/\text{h}$ 相比，约是后者的两倍。这可能与样品中所受的应力大小、温度和材料状态有关。

4.2 材料因素对应力腐蚀行为的影响

在高温高压强碱环境的浸泡过程中，电渣焊 600 合金样品在 720 h 时就出现了最大长度为 $835 \mu\text{m}$ 的应力腐蚀裂纹，电渣焊 690 合金样品只有在浸泡 1440 h 后才出现长度为 $0.3 \mu\text{m}$ 到 $1.15 \mu\text{m}$ 不等的微裂纹，而埋弧焊 690 合金样品即使浸泡 1440 h 后还是没有裂纹出现。从应力腐蚀裂纹长度上看，浸泡 1440 h 后，电渣焊 600 合金样品中的最大裂纹长度几乎比电渣焊 690 合金样品的裂纹长度高出三个数量级。这就说明，电渣焊 690 合金样品抗应力腐蚀性能明显优于电渣焊 600 合金样品。从电渣焊 690 合金样品中发现长度为 $0.3 \mu\text{m}$ 到 $1.15 \mu\text{m}$ 不等应力腐蚀微裂纹，而埋弧焊 690 合金样品中始终没有发现任何应力腐蚀裂纹，足见埋弧焊 690 合金样品的抗应力腐蚀性能比电渣焊 600 合金样品的抗应力腐蚀性能更好。因此，这三种材料的抗应力腐蚀性能从低到高依次是电渣焊 600 合金，电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金。

5 结论

电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690

合金的 U 弯样品在模拟压水堆核电站一回路水化学工况的高温高压水溶液中浸泡 1193 h 后均未发生应力腐蚀开裂。电渣焊 600 合金 U 弯样品在高温高压强碱溶液中的浸泡结果表明：前 720 h 的平均裂纹扩展速率是后 720 h 的平均裂纹扩展速率的 2.8 倍。高温强碱溶液中的浸泡结果表明，三种堆焊材料的抗应力腐蚀性能从低到高依次是电渣焊 600 合金、电渣焊 690 合金和埋弧焊 690 合金。

参考文献

- [1] Coriou H, Grall L, Mahieu C, et al. Sensitivity to stress corrosion and intergranular attack of high - nickel austenitic alloys[J]. Corrosion, 1966, 22: 280-290
- [2] Ding X S. The manufacture of PWR steam generator [J]. Nucl. Power Plant, 2003, 4: 11-18
(丁训慎, 压水堆核电站蒸汽发生器的制造 [J]. 核电站, 2003, 4: 11-18)
- [3] Hwang S S, Hur D H, Han J H, et al. PWSCC of thermally treated alloy 600 pulled from a Korean plant [J]. Nucl. Eng. Des., 2002, 217: 237-245
- [4] Hwang S S, Kim H P, Lim Y S, et al. Transgranular SCC mechanism of thermally treated alloy 600 in alkaline water containing lead [J]. Corros. Sci., 2007, 49(10): 3797-3811
- [5] Park I G, Lee C S, Hwang S S, et al. Caustic stress corrosion cracking of alloys 600 and 690 with NaOH concentrations [J]. Met. Mater. Int., 2005, 11(5): 401-409
- [6] Yang W, Lu Z P, Huang D L, et al. Caustic stress corrosion cracking of nickel-rich, chromium-bearing alloys [J]. Corros. Sci., 2001, 43(5): 963-977
- [7] Yi Y, Eom S, Kim H, et al. Nickel boride (NiB) as an inhibitor for an IGSCC of Alloy 600 and its applicability [J]. J. Nucl. Mater., 2005, 347: 151-160
- [8] Peng Q, Shoji T, Yamauchi H, et al. Intergranular environmentally assisted cracking of alloy 182 weld metal in simulated normal water chemistry of boiling water reactor [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 2767-2780
- [9] Bao G, Shinozaki K, Iguro S, et al. Stress corrosion cracking sealing in overlaying of Inconel 182 by laser surface melting [J]. J. Mater. Proc. Technol., 2006, 173: 330-336
- [10] ASTM G 30-97 (Reapproved 2003), Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens [S]
- [11] Kim J D, Moon J H. C-ring stress corrosion test for Inconel 600 and Inconel 690 sleeve joint welded by Nd:YAG laser [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 807-818

STRESS CORROSION CRACKING BEHAVIORS FOR DIFFERENT NI-BASED WELDING MATERIALS IN HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE WATER

LI Xiaohui, WANG Jianqiu, HAN En-Hou, KE Wei

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Abstract: U-bend immersion tests were used for studying the stress corrosion cracking behaviors for electroslag welding (ESW) Alloy 600, electroslag welding (ESW) Alloy 690 and submerged-arc welding (SAW) Alloy 690. Results showed that electroslag welding Alloy 600, electroslag welding Alloy 690 and submerged-arc welding Alloy 690 samples were immune to stress corrosion cracking in simulated primary water of pressurized water reactor (PWR) after being immersed for 1193 h, which contained 1.5×10^{-3} B, 2.3×10^{-6} Li, 2.5×10^{-6} H₂ at 325 °C, 15.8 MPa. However, stress corrosion cracks were observed in electroslag welding Alloy 600 after being immersed in 10 wt.% NaOH alkali solution for 720 h at 330 °C, 11 MPa. The maximum crack length was 835 μm after 720 h immersion and further expanded to 1135 μm after 1440 h immersion with a typical intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) characteristic. For electroslag welding Alloy 690, microcracks were initiated with the length of 0.3 μm to 1.15 μm and stress corrosion crack was not observed.

Key words: electroslag welding alloy 600, electroslag welding alloy 690, submerged-arc welding alloy 690, stress corrosion cracking

(上接第 435 页)

A NOVEL MODEL FOR PREDICTING FLOW ACCELERATED CORROSION RATE IN REDUCER

LU Xiaofeng, ZHU Xiaolei, LING Xiang

School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009

Abstract: A new prediction model was proposed to calculate the flow accelerated corrosion (FAC) rate in reducer, which was coupled the steady-state mass transfer model electrochemical theory and one-dimensional galvanic corrosion model. Firstly, the steady-state mass transfer model was used to obtain the distribution of concentration polarization current density and the concentration polarization corrosion potential of velocity extreme point near the wall of reducer. The galvanic corrosion current density was calculated by substituting the potential into one-dimensional galvanic corrosion model. The new model was employed to calculate the reducer; the results showed that the corrosion current density of large-end was larger two orders than that of small-end. Compared with the FAC rate calculated by the wall shear stress theory, presented by Efirid and Cheng, or by purely steady-state mass transfer theory, the results obtained by the new model have good agreement with the practical situation which were counted 2000 pipe fittings in Taiwan nuclear power plant by Kuen Ting. The statistical result showed that the large-end of reducer appeared the maximum of reduction of thickness.

Key words: flow-accelerate-corrosion, reducer, galvanic corrosion, prediction model