

# 核电用 690 合金传热管抗苛性应力腐蚀性能评价

唐占梅<sup>1</sup>, 孟凡江<sup>2</sup>, 张平柱<sup>1</sup>, 徐雪莲<sup>2</sup>, 胡石林<sup>1</sup>

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

(2. 上海核工程研究设计院, 上海 200233)

**摘要:** 采用 C 形试样浸泡的试验方法, 评价了 2 种加载状态下 3 种 690 合金传热管在 325 °C 的 50%NaOH 介质中长期抗苛性应力腐蚀开裂能力, 用 XRD 方法测量加载后应力值, 对表面氧化膜进行了细致的分析。结果表明: 采用螺钉缓慢加载的 C 形试样最大载荷值存在一定量的释放, 国产管比进口管的释放量大; 在 325 °C 的 50%NaOH 介质中, 国产管与进口管均具有良好的抗 SCC 性能, 国产 A 管与进口 C 管的表面氧化膜特征更接近; 在高温浓碱介质中, 690 合金传热管良好的抗苛性应力腐蚀能力与表面生成的双层结构的氧化膜及沿晶界析出连续状碳化物结构特征相关。

**关键词:** 690 合金; C 形试样; 苛性应力腐蚀开裂; 氢氧化钠

中图分类号: TG172.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3541-07

压水堆核电站蒸气发生器传热管的应力腐蚀开裂 (SCC) 特别是苛性 SCC 一直是备受关注的问题, 是核电站安全运行的潜在威胁。压水堆核电站蒸发器内的炉水在运行过程中处于沸腾状态, 在管-管板、管-支撑板等构成的缝隙处, 一些难挥发的杂质极易发生浓缩。其中 Na<sup>+</sup> 是常见的有害离子, Na 在缝隙内发生浓缩将形成很强的局部苛性碱环境条件, 从而导致传热管产生苛性 SCC<sup>[1]</sup>。

600 合金应用为核电蒸气发生器传热管材料后, 于 1982 年 2 月在美国纽约 Ginna 核电站的蒸气发生器中第 1 次发生了沿晶应力腐蚀 (IGSCC), 从而导致一回路放射性冷却剂漏入二回路事件<sup>[2]</sup>, 此后其它核电站也发生了类似事件。20 世纪 80 年代中期后, 690 合金被认为是核电蒸气发生器传热管的最佳耐应力腐蚀材料<sup>[3,4]</sup>。到目前为止, 核电厂在役的 690TT 合金传热管未出现因 SCC 开裂失效事件。然而, 实验室研究发现: 690 合金在碱性介质中会产生苛性 SCC<sup>[5,6]</sup>, 影响其苛性 SCC 的因素主要包括材料表面状态<sup>[7]</sup>、溶液电极电位<sup>[8]</sup>、Pb 等杂质<sup>[9,10]</sup>和焊接<sup>[11]</sup>等。比如, Kim 等<sup>[11]</sup>研究发现, 690 合金传热管 C 形试样在高温 10%NaOH 介质中浸泡 4000 h 以上出现沿晶 SCC, 裂纹主要产生于焊接热影响区, 并且, 随着浸泡时间延长, IGSCC 裂纹不断扩展。为模拟二回路局部浓缩条件, 一般选择苛性碱浓度为 10%~50% NaOH 介质, 采用恒应变、恒载荷等加载试样, 通过长时间浸泡的试验方法来评价传热管

材料抗苛性 SCC 性能<sup>[10-13]</sup>。国外从 20 世纪 80 年代对 690 合金传热管的 SCC 行为开展了大量的研究, 而我国从 21 世纪初才开始 690 合金传热管的国产化进程<sup>[14]</sup>, 国产化传热管抗高浓碱介质苛性 SCC 性能的优劣, 是其能否得到工程应用的关键条件之一。

本研究依托大型先进压水堆核电站重大专项, 首次对国产化 690 合金传热管在高温高浓碱介质条件下长期抗苛性 SCC 性能进行评价, 并与国外同类产品进行对比, 确定国产管抗苛性 SCC 性能的优劣, 为国产化传热管在核电站的应用提供实验室数据参考。

## 1 实验

本试验采用 3 种 690TT 合金传热管材料, 分别为 2 种不同制造工艺的国产管和 1 种进口管, 依次标记为 A、B、C 管。

参考美国标准 ASTM G38<sup>[15]</sup> (见图 1) 制备 C 形试样, 先将 3 种 690 合金管线切割成长 20 mm 的“C”形试样, 再采用同种材料制作的螺钉将试样缓慢加载至对 SCC 比较敏感的应力值:  $1.5\sigma_{0.2}$  和  $2.0\sigma_{0.2}$ , 加载前后环的直径变化采用以下公式进行计算:

$$\Delta D = D_f - D = \sigma \pi d^2 / 4Etz \quad (1)$$

式中:  $\Delta D$  为 C 形外径的变化量, mm;  $D$  为加载前外径, mm;  $D_f$  为加载后外径, mm;  $\sigma$  为加载应力, MPa;  $d$  为平均直径 ( $D-t$ ), mm;  $t$  为壁厚, mm;  $E$  为弹性模量, MPa;  $Z$  为弯梁的校正系数。

收稿日期: 2018-11-10

基金项目: 大型先进压水堆核电站重大专项 (2010ZX06004-18)

作者简介: 唐占梅, 男, 1982 年生, 博士, 副研究员, 中国原子能科学研究院, 北京 102413, 电话: 010-69359270, E-mail: zhanmeitang@163.com

3 种 690 合金管的规格参数均为： $D=17.48\text{ mm}$ ， $t=1.01\text{ mm}$ ，其中  $Z$  取 0.962，其它参数与计算结果列于表 1。加载完成后，采用 X 射线衍射法（测量误差为  $<5\text{ MPa}$ ）测试 C 形试样圆弧中心线处应力值。C 形环应力分布为：C 形环外表面圆弧中心线处为最大拉应力，由此向加载螺钉孔处，应力从最大值逐渐降低至零；C 形环内表面圆弧中心线处为最大压应力，由此向加载螺钉孔处，应力从最大值逐渐降低至零。本研究中提及的应力值指的是外表面圆弧中心线处拉应力值。

本试验选择了浓度为 50% 的 NaOH 介质，采用了 2 种不同加载载荷的 C 形试样，通过长时间（4000 h）浸泡的方法，结合试样表面氧化膜特征分析，评价传热管的抗苛性 SCC 性能，探讨抗 SCC 机理。

试验介质腐蚀性非常强，因此选择了 TC4 钛合金高压釜进行试验，面容比为  $12\text{ mL/cm}^2$ 。

试验过程采用 3 个平行试样。用线切割方法进行加工，切割端面用水砂纸打磨光亮。磨光后依次用去离子水、无水乙醇超声清洗，烘箱烘干备用。传热管表面状态始终与出厂时保持一致，制备及试验过程不损伤管材表面。

用同种材料制作的台架固定试样，试样互不接触，也不接触高压釜壁。试验介质选择 50%（质量分数）NaOH，温度为  $325\text{ }^\circ\text{C}$ ，压力为饱和蒸气压。密封高压釜后，室温下采用  $0.06\text{ MPa}$ （表压）高纯  $\text{N}_2$  吹排 30 min 进行除氧，然后升温，待达温后开始试验计时。每隔 500 h 将试样取出，对试样表面进行低倍放大观

察，如果未发现裂纹，则更换溶液，继续进行浸泡；如果发现 SCC 裂纹，则终止试验。

试验结束后，选取 A、B 和 C 管的 2 种加载状态的其中 1 个试样进行截面金相分析，确定是否有 SCC 裂纹萌生。在中心线区域取样进行截面观察，如图 2 所示。截面试样抛光后在  $10\%\text{H}_2\text{CrO}_2$  溶液中电解侵蚀用于金相分析。

采用扫描电子显微技术（SEM）和俄歇电子能谱分析（AES）方法对试样表面氧化膜进行分析。分析工作在清华大学分析中心完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 应力分析

采用无损检测技术 XRD 方法测量了加载后的 C 形试样中心线 3 处的应力值，确定表面实际应力值，测量点如图 3 所示。

测量结果表明（见图 4~图 6），3 个平行试样中心线 3 处的应力测量值比较分散，与理论计算值存在差异：对于加载目标值为  $1.5\sigma_{0.2}$  的试样，A 管的测量值范围为  $(0.7\sim 1.3)\sigma_{0.2}$ ，平均值约为计算值的 71%，B 管的测量值范围为  $(0.8\sim 1.25)\sigma_{0.2}$ ，平均值约为计算值的 72%，C 管的测量值范围为  $(0.9\sim 1.5)\sigma_{0.2}$ ，平均值约为计算值的 79%；对于加载目标值为  $2.0\sigma_{0.2}$  的试样，A 管的测量值范围为  $(1.2\sim 1.7)\sigma_{0.2}$ ，平均值约为计算值的

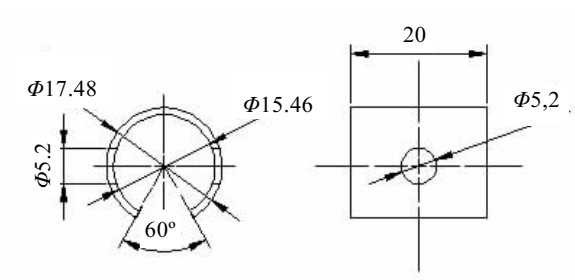


图 1 C 形试样

Fig.1 C-ring specimen (mm)

表 1 材料参数与  $\Delta D$  值

Table 1 Material parameters and  $\Delta D$  values

Tubing number	Modulus of elasticity/GPa	Offset yield strength/MPa	$\Delta D/\text{mm}$	
			$1.5\sigma_{0.2}$	$2.0\sigma_{0.2}$
A	208	330.3	0.52	0.70
B	208	336.5	0.53	0.71
C	208	313.4	0.50	0.66

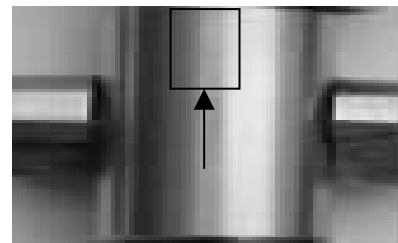


图 2 截面取样示意图

Fig.2 Schematic diagram of sampling cross section (arrow pointing to observation direction)

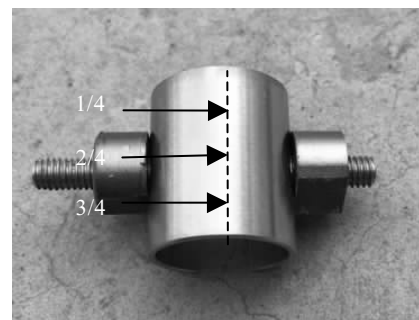


图 3 XRD 测量点

Fig.3 X-ray diffraction analysis points

73%；B 管的测量值范围为(1.0~2.0) $\sigma_{0.2}$ ，平均值约为 68%；C 管的测量值范围为(1.0~2.0) $\sigma_{0.2}$ ，平均值约为 77%。实测平均值明显比计算值小，主要原因是：(1) C 形试样加载完成后，在静载荷作用下产生了塑性变形，从而导致一定程度的应力释放，因此实测值变小；

(2) 合金内部组织结构可能存在应力释放机制，有待进一步分析。另外，应力实测值比较分散，其原因可能是每个螺纹的加工精度存在差异，那么螺钉在预紧过程中试样形成的应变就会产生差异，从而使得中心线加载应力值存在差异。由此可知，采用 ASTM 标准中计算公式得到的载荷值，通过螺钉加载的方式得到的实际受载应力值存在一定的差异。

在 2 种目标载荷加载完成后，2 种国产管的实际受载平均应力值比较接近，实测平均值较计算值小 30%左右；而进口管的实测平均值较计算值小 20%左右；因此，国产管的应力释放量比进口管更大些。当目标加载应力从  $1.5\sigma_{0.2}$  增大到  $2.0\sigma_{0.2}$  时，应力释放量比例并未明显增大。后面将通过金相组织分析来探讨应力释放与组织的关系。

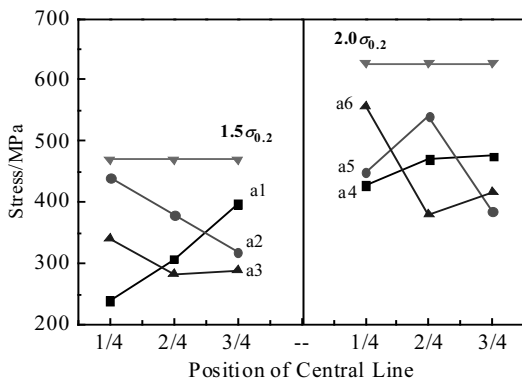


图 4 A 管试样应力测试结果

Fig.4 Stress measurements of tubing A specimen

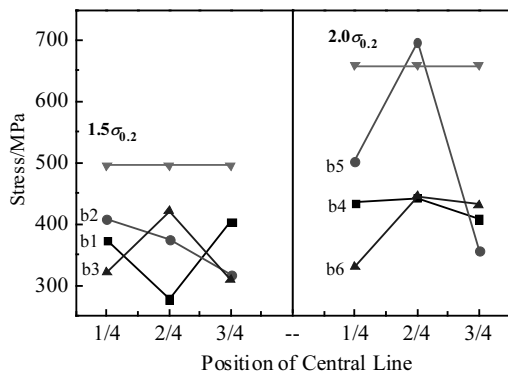


图 5 B 管试样应力测试结果

Fig.5 Stress measurements of tubing B specimen

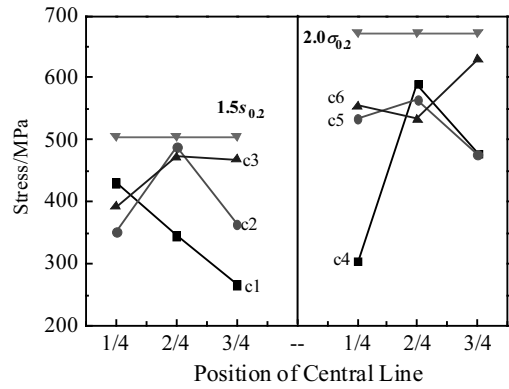


图 6 C 管试样应力测试结果

Fig.6 Stress measurements of tubing C specimen

### 2.2 表面形貌分析

通过宏观形貌观察表面腐蚀状况，确定是否出现 SCC。试验前试样表面光亮，呈银白色（见图 7a）；试验后的宏观形貌（见图 7b）表明，试样表面沉积了大量的 NaOH 及腐蚀产物，清洗干净后，试样表面完整，呈银灰色，与试验前试样相比，颜色变深。这说明合金表面形成了一层氧化膜，经低倍显微镜观察，表面氧化膜完整，无明显的局部腐蚀现象。从试样表面可确定 3 种管材 C 形试样中心线区域未出现 SCC 裂纹。

试验结束后 A、B 和 C 管表面氧化膜经 SEM 观察（见图 8）发现，A、B 与 C 管表面氧化膜外层呈粗糙状，存在大量的纳米量级尺寸腐蚀孔隙；还有一些颜色较深的团簇状物质；表面氧化膜发生了沿晶界腐蚀。690 合金在应力作用下，一些位错向表面或晶界发射，从而在表面或晶界进行塞积，构成局部缺陷，当接触到腐蚀介质时，这些缺陷就成为优先腐蚀点，形成腐蚀产物覆盖在表面；另外，晶界可能存在碳化物析出，碳化物易与其周围基体构成电偶腐蚀成为阳极而优先溶解，形成腐蚀微孔。因此，试验用 690 合金管材在高浓碱介质中存在晶界腐蚀倾向。从表面氧化膜形貌可以看出，A 管与 C 管氧化膜更平整，而 B 管的氧化膜微孔更多，这种氧化膜的保护性可能相对较差。

### 2.3 截面金相分析

为进一步确定表面晶界腐蚀是否向基体内扩展而形成 IGSCC 裂纹，对试样进行截面取样分析，同时进行金相观察与分析。试样截面金相图表明（见图 9 和图 10），3 种管材均为奥氏体组织结构，主要由较大尺寸晶粒与较小尺寸晶粒组成，分别为 50~100  $\mu\text{m}$  和

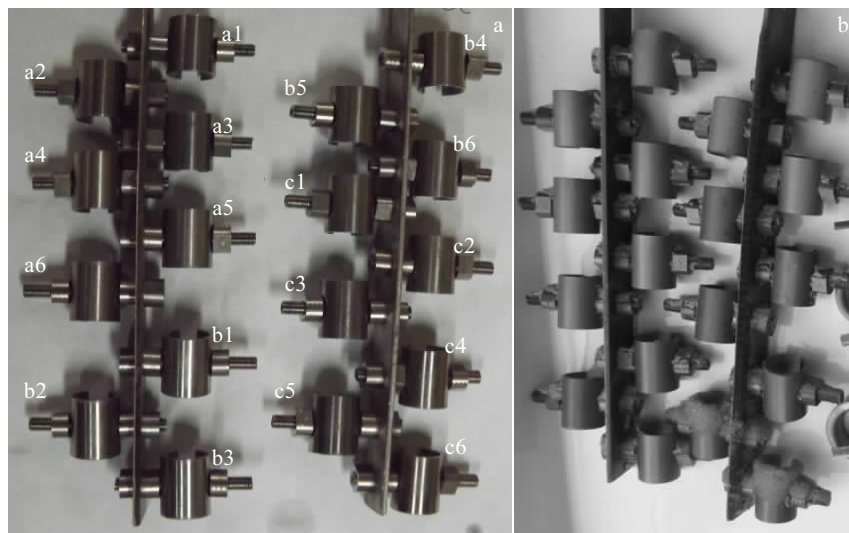


图 7 空白试样和浸泡 4000 h 后试样宏观形貌

Fig.7 Macroscopic images of blank specimens (a) and specimens after immersion for 4000 h (b)

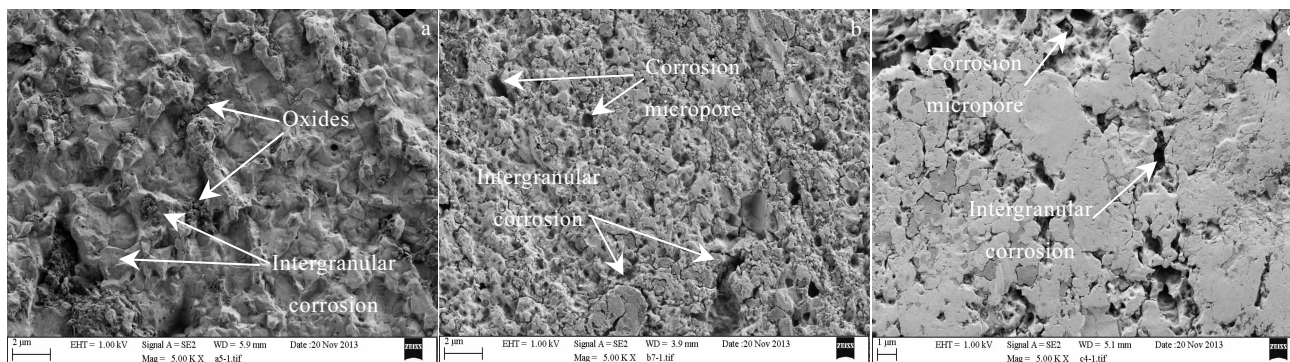


图 8 试样 4000 h 试验后试样氧化膜 SEM 照片

Fig.8 SEM images of oxide film of tubing A (a), B (b) and C (c) specimens after immersion for 4000 h

10~30 μm，较大尺寸的晶粒之间镶嵌着较小尺寸的晶粒，这种组织特征使得 690 合金晶粒排列更加紧密，从而使得强度更高。其中，A 管与 C 管的微观组织特征比较接近，而 B 管中的较小尺寸的晶粒比例相对更大些。这可能也是 B 管表面氧化膜腐蚀微孔更多的原因，小晶粒越多，表面形成的晶界越多，产生的腐蚀活性点越多。

在靠近管外壁的晶粒由于受到拉伸应力的作用而产生变形的现象，部分晶粒呈扁平状，但是加载应力由  $1.5\sigma_{0.2}$  增大到  $2.0\sigma_{0.2}$  时，晶粒变形并未明显增大。管外壁表面晶粒和晶界完整，未发现明显的腐蚀裂纹向基体内部扩展的现象；在晶界有连续状碳化物析出，形成空间网络结构。文献[16]报道，690 合金在受载过程中，碳化物作为位错发射源，可释放应力。因此，这也验证了应力测试结果，即实测值比目标载荷值低。由此推知，空间网状结构的碳化物在 690 合金传热管受载状态时释放应力，从而提高了其 SCC 抗力。

## 2.4 氧化膜 AES 分析

通常认为，合金表面氧化膜对耐蚀性能有重要作用。选取 A、B 和 C 管的载荷为  $2.0\sigma_{0.2}$  的其中一个试样进行表面氧化膜 AES 分析，探究氧化膜成分特征及保护机制，结果表明(见图 11)：在 325 °C 的 50% NaOH 介质中浸泡 4000 h 后，3 种 690 合金传热管表面均形成了一层具有双层结构特征的氧化膜：(1) A 管的氧化膜厚度大约为 250 nm，B 管的大约为 50 nm，C 管的大约为 350 nm；(2) 3 种管材的氧化膜外层大约都为 25 nm，而 A 管与 C 管的氧化膜内层厚度比较接近，B 管的内层厚度较薄，只有 25 nm 左右；(3) 3 种 690 合金管材的氧化膜最外层几乎都只有 Ni 元素，由氧化膜外层表面向内层元素扫描分析结果显示，合金元素 Ni、Cr、Fe 浓度迅速升高，Ni 元素浓度梯度最大，Cr 其次，Fe 最小，在外层与内层界面处合金元素 Ni 和 Fe 浓度几乎接近基体浓度，而 Cr 元素浓度明显

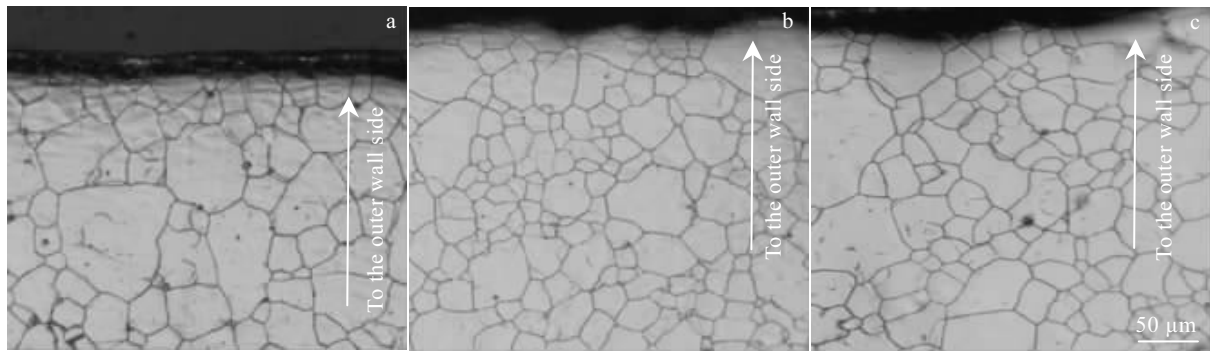


图 9 试样在加载  $1.5\sigma_{0.2}$  应力条件下浸泡 4000 h 后的截面金相照片

Fig.9 OM images of tubing A (a), B (b) and C (c) specimens after immersion for 4000 h with loading value of  $1.5\sigma_{0.2}$

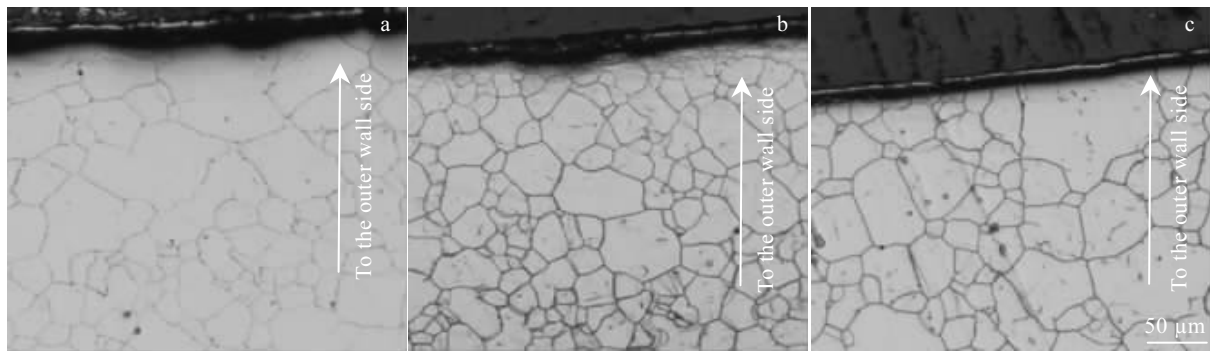


图 10 试样在加载  $2.0\sigma_{0.2}$  应力条件下浸泡 4000 h 后的截面金相照片

Fig.10 OM images of tubing A (a), B (b) and C (c) specimens after immersion for 4000 h with loading value of  $2.0\sigma_{0.2}$

低于基体浓度；在外层氧化膜中的合金元素的平均浓度之比为：A 管 Ni:Cr:Fe=7.1:1.9:1，B 管 Ni:Cr:Fe=5.3:2.4:1，C 管 Ni:Cr:Fe=7.2:1.9:1。由此可见，A 管与 C 管的外层氧化膜中元素浓度比例几乎相同，明显为富 Ni 层，而 B 管的 Ni 元素浓度相对偏低、Cr 元素浓度偏高一些；在内层氧化膜，合金元素 Ni 和 Fe 浓度基本稳定不变，而 Cr 元素缓慢升高直到达到基体浓度；A 管与 C 管内层氧化膜较厚，Cr 元素比较缓慢增大直到达到基体浓度，而 B 管内层氧化膜很薄，Cr 元素比较迅速就达到基体浓度，内层是富 Ni 和 Cr 的氧化物层，这个内层氧化膜可以看成是外层氧化膜向基体的一个过渡层，A 管与 C 管的过渡层远大于 B 管，因此腐蚀介质氧化基体的难度更大。所以，A 管与 C 管的氧化膜保护性能可能更接近，且比 B 管好。

据文献[17]报道，外层 Ni 常以 NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> 形式存在。这种镍的氧化物/氢氧化物比较致密，且在碱性介质

中是很稳定的，从而使得 690 合金在苛性碱中得到了良好的保护。另外，690 合金本体镍含量达 60% 左右，因此在氧化膜外层与本体存在非常高的浓度梯度，它可能作为 Ni 扩散达到氧化膜外层的主要动力，从而使外层很容易形成富镍氧化膜结构。即使表面氧化膜因应力作用而破裂，由于合金元素 Cr、Ni 含量较高，使得其具有极好的再钝化性能，能迅速形成致密的氧化物层。研究发现<sup>[18]</sup>，690 合金表面钝化膜一旦破裂，可在几秒钟时间内进行再钝化而完成自修复。A 管与 C 管比 B 管的外层富 Ni 程度更高，因此在苛性碱条件下，抗苛性腐蚀性能可能会更强。

综上所述，在 325 °C 的 50% NaOH 介质中，国产 A 管、国产 B 管与进口 C 管均具有良好的抗苛性 SCC 性能。传热管良好的抗苛性应力腐蚀能力与表面生成的双层结构的氧化膜和沿晶界析出连续状碳化物结构特征相关。

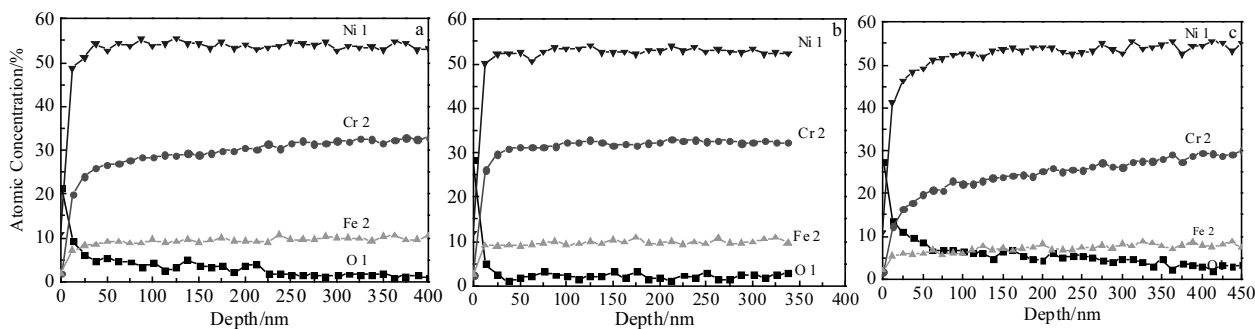


图 11 试样 4000 h 试验后氧化膜 AES 图

Fig.11 AES profiles of oxide film of tubing A (a), B (b) and C (c) specimens after immersion for 4000 h

### 3 结 论

1) 采用螺钉加载 C 形试样达到 2 种目标载荷值  $1.5\sigma_{0.2}$  和  $2.0\sigma_{0.2}$  后, 国产 A 管和国产 B 管的实际受载平均应力值比较接近, 实测平均值较计算值低 30% 左右, 而进口 C 管的低 20% 左右, 国产管的应力释放量比进口管更大些。

2) 在  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  的 50%NaOH 介质中浸泡 4000 h, 国产 A 管与进口 C 管的表面氧化膜特征更接近: 外层为富 Ni 氧化层、内层为富 Ni 和 Cr 过渡层。

3) 在 C 形试样加载目标载荷为  $1.5\sigma_{0.2}$  和  $2.0\sigma_{0.2}$  的条件下, 国产 A 管、国产 B 管与进口 C 管在  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  的 50%NaOH 介质中浸泡 4000 h 均表现出良好的抗苛性 SCC 性能。

#### 参考文献 References

[1] Kim H P, Hwang S S, Lim Y S *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2001, 7(1): 55  
 [2] Czajkowski C J. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 1987, 29(4): 275  
 [3] Was G S. *Corrosion*[J], 1990, 46(4): 19  
 [4] Dong Yi(董毅), Gao Zhiyuan(高志远). *Special Steel Technology(特钢技术)*[J], 2004(3): 45  
 [5] Sarver J M, Doherty P E, Doyle D M *et al.* *The 7th International conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*[C]. Breckenridge, Colorado: ANS/TMS, 1995  
 [6] Staehle R W. *Proc of 11th Int Symp on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water*

*Reactors*[C]. Stevenson, WA: TMS, 2003

[7] Meng Fanjiang, Wang Jianqiu, Han Enhou *et al.* *Corrosion Science*[J], 2009, 51: 2761  
 [8] Yang Wu, Lu Zhanpeng, Huang Delun *et al.* *Corrosion Science*[J], 2001, 43: 963  
 [9] Liu Feihua(刘飞华), Li Chentao(李成涛), Zhang Xin(张新) *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)*[J], 2013, 35(8): 1034  
 [10] Park I G, Lee C S, Hwang S S *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2005, 11(5): 401  
 [11] Kim J D, Moon J H. *Corrosion Science*[J], 2004, 46: 807  
 [12] Wilson I L W, Pement F W, Aspden R G *et al.* *Nuclear Technology*[J], 1976, 31(1): 70  
 [13] Huang Delun(黄德伦), Kong Desheng(孔德生), Yang Wu(杨武). *Corrosion & Protection(腐蚀与防护)*[J], 1997, 18(6): 249  
 [14] Song Zhigang(宋志刚). *Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报)*[J], 2013, 25(8): 1  
 [15] ASTM G38[S]. 1984  
 [16] Mertz D A, Duda P T, Pica P N *et al.* *The 7th International conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*[C]. Breckenridge, Colorado: ANS/TMS, 1995  
 [17] Sennour M, Marchetti L, Martin F *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 402(2): 147  
 [18] Yamanaka, Kazuo. *Proceedings of the 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*[C]. San Diego, California: TMS/ANS/NACE, 1993

## Evaluation of Caustic Stress Corrosion Resistance of Steam Generator Tubing Alloy 690 for Nuclear Power Plant

Tang Zhanmei<sup>1</sup>, Meng Fanjiang<sup>2</sup>, Zhang Pingzhu<sup>1</sup>, Xu Xuelian<sup>2</sup>, Hu Shilin<sup>1</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

(2. Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** With the long term immersion test of C-ring specimens loaded by two levels of load value, the caustic stress corrosion cracking (caustic-SCC) resistance of three kinds of steam generator tubing alloy 690 in 50% NaOH at 325 °C was evaluated. The stress value after loading was measured by XRD and the oxide film after immersion was analyzed. The results show that: (1) The maximum stress value of C-ring specimens is released to a certain extent after loading slowly by screw, and the release amount of load value of the domestic tubes is larger than that of the imported tubes; (2) The domestic tubes and the imported tubes all have good caustic-SCC resistance in 50% NaOH medium at 325 °C, and the oxide film characteristics of the domestic tubing A are closer to those of the imported tubing C; (3) The good resistance of caustic stress corrosion of tubing alloy 690 in high concentrated alkaline medium at high temperature is related to the double-layer structured oxide film and the continuous carbide structure along grain boundary.

**Key words:** alloy 690; C-ring specimen; caustic stress corrosion cracking; NaOH

---

Corresponding author: Tang Zhanmei, Ph. D., Associate Research Fellow, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, P. R. China, Tel: 0086-10-69359270, E-mail: zhanmeitang@163.com