

高温大气和 N₂ 中 Inconel690/1Cr13 不锈钢的微动磨损特性

叶 毅¹, 任平弟¹, 张晓宇¹, 郭 洪¹, 李长香²

(1. 西南交通大学 摩擦学研究所, 成都 610031;

2. 中国核动力研究设计院设计所, 成都 610041)

摘 要: 在试验温度为 20~25 °C(air)、300 °C(air)、300 °C(N₂), 法向载荷为(F_n)50 和 100 N, 位移幅值为 60~200 μm 的条件下, 采用 PLINT 高温微动磨损试验机研究核电蒸汽发生器传热管材 Inconel690 与 1Cr13 不锈钢圆柱配对副在滑移区的微动磨损特性。结果表明: 当法向载荷一定时, 随位移幅值增加, 在高温大气中, 微动摩擦因数逐渐升高; 而高温氮气中, 摩擦因数降低。当载荷和位移相同时, Inconel690 在高温大气中磨损较轻, 在高温氮气中损伤较严重。在高温大气和高温氮气中磨痕表面均出现不同程度摩擦氧化, 主要生成 Fe、Ni、Cr 等合金元素的氧化物。Inconel690 的磨损机制主要表现为磨粒磨损、摩擦氧化和剥层磨损的共同作用。

关键词: Inconel690; 高温氮气; 微动磨损; 摩擦氧化; 剥层磨损

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

Fretting wear behavior of Inconel690 /1Cr13 stainless steel in high-temperature air and nitrogen

YE Yi¹, REN Ping-di¹, ZHANG Xiao-yu¹, GUO Hong¹, LI Chang-xiang²

(1. Tribology Research Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The fretting wear behavior of the steam generator tubes material Inconel690 of nuclear power was investigated against 1Cr13 stainless steel by PLINT high temperature fretting tester in the slip regime under the conditions of the temperatures of 20~25 °C(air), 300 °C(air) and 300 °C(N₂), the normal loads of 50 and 100 N, and the displacement amplitudes from 60 μm to 200 μm. The results show that the fretting friction coefficient gradually increases as the increase of displacement amplitude under the same normal load in the high-temperature air, however, the friction coefficient decreases in the high-temperature nitrogen. The damage degree of Inconel690 is slight in the high-temperature air, but more serious in the high-temperature nitrogen at the same load and displacement. In the high-temperature air and nitrogen atmosphere, the wear surface occurs different degrees of friction oxidation which generates mainly oxidation of Fe, Ni, Cr and so on. The abrasive wear, friction oxidation and delamination are main wear mechanisms of Inconel690.

Key words: Inconel690; high-temperature nitrogen; fretting wear; friction oxidation; delamination

Inconel690 是目前核电蒸汽发生器传热管最主要的选择材料。蒸汽发生器中由于高温高压水流动和热交换引发振动, 从而导致传热管与支撑板之间发生微动, 微动导致材料接触面间的磨损^[1-2]。微动损伤是导致传热管破损引发核反应堆非计划停堆的重要原因之

一。防止传热管的破损是核电工程的重大课题^[3-4]。

Inconel690 具有良好的高温强度及稳定性, 抗腐蚀和耐氧化能力强, 在核电和航天等工程领域应用前景广阔。目前, 对 Inconel690 的研究主要集中在腐蚀与防护^[5-6]、杂质对管材腐蚀的影响^[7]、晶间组织^[8]、微动

疲劳^[9-10]、热处理工艺^[11]、微动磨损^[12]、防护涂层^[13]等方面, ZHANG 等^[14]研究了相同用途的 Incoloy800 合金的高温微动磨损特性, 可以参考和对比分析。本文作者针对 Inconel690 传热管材与 1Cr13 不锈钢对偶件在高温大气和高温氮气中微动运行特性及损伤机制进行了试验研究, 获得了一些重要研究结果。

1 实验

1.1 试验材料

试验材料为 Inconel690 管材, 成分见表 1, 规格为 $d19.05\text{ mm}\times1.09\text{ mm}\times10\text{ mm}$, 表面粗糙度 $R_a=0.02\text{ }\mu\text{m}$ 。Inconel690 管材由拉伸试验测得其力学性能如下: 室温下抗拉强度为 734 MPa, 屈服强度为 310 MPa; 高温(300 ℃)下抗拉强度为 617 MPa, 屈服强度为 247 MPa。对磨副材料为 1Cr13 不锈钢实心圆柱体, 规格为 $d10\text{ mm}\times10\text{ mm}$, $R_a=0.02\text{ }\mu\text{m}$ 。试验是在 PLINT 高温微动磨损试验机上采用圆管/圆柱“十”字交叉接触方式进行, 试验装置如图 1 所示。

表 1 Inconel690 化学成分

Table 1 Chemical composition of Inconel690 (mass fraction, %)

Fe	Cr	Ni	Si	Ti	Mn	Else
10.20	29.75	59.1	0.28	0.28	0.29	0.1

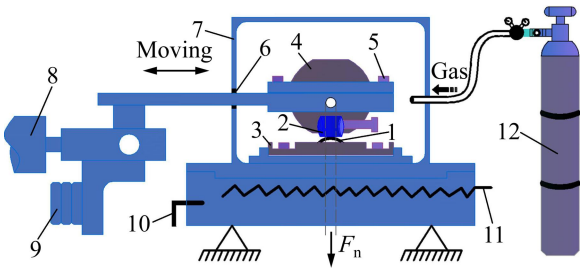


图 1 微动磨损试验机示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fretting wear test: 1—Tube specimen; 2—Cylinder specimen; 3—Tube holder; 4—Cylinder holder; 5—Bolt; 6—Asbestos; 7—Container; 8—Piston of hydraulic system; 8—Counter weight; 10—Thermocouple; 11—Heater; 12—Nitrogen

1.2 试验

试验在环境相对湿度为 50%~60%, 温度为 20~25 ℃(air)、300 ℃(air)和 300 ℃(N₂)下进行, 试验前所用管材先保温 30 min; 法向载荷(F_n)为 50 和 100 N; 位

移幅值(D)为 60、100、150 和 200 μm ; 循环次数为 2×10^4 ; 频率为 2 Hz; 在高温氮气下试验时, 使用纯度为 98%的工业氮气, 试验过程中的流速 0.03 L/min, 通过 L 型塑咀采样袋收集气体, 采用 SE-6000 型气相色谱仪检测高温下氮气与氧气含量分别为 95%、5%。试验前用丙酮清洗试样表面。试验结束后用扫描电镜(SEM, FEI-S50)、台阶仪(AMBIOS XP-2)和 X 射线电子能谱仪(XPS, PHI-5702)等对磨斑表面进行观测分析。

2 结果与讨论

2.1 微动运行规律

Inconel690 在法向载荷为 $F_n=20\text{ N}$ 、位移幅值为 $D=150\text{ }\mu\text{m}$ 条件下, 摩擦力与位移幅值(F_t — D)关系的微动摩擦特性二维图如图 2 所示。由图 2(a)和(b)可见, F_t — D 曲线均呈现平行四边形, 微动运行于滑移区,

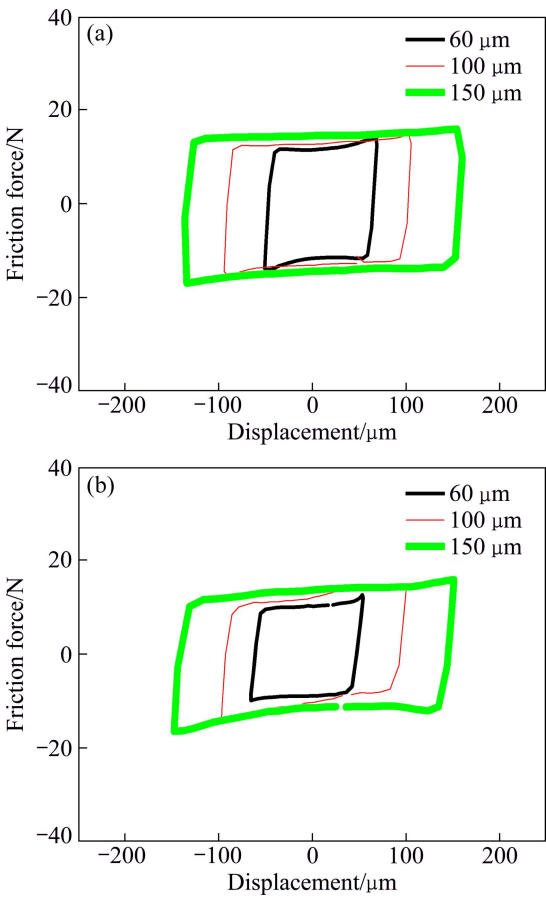


图 2 10^4 次循环的微动摩擦特性二维图

Fig. 2 Evolution of fretting wear behaviors observed on Inconel690 at cycle number (N) of 10^4 : (a) Room temperature, air; (b) 300 ℃, air ($F_n=20\text{ N}$, $D=150\text{ }\mu\text{m}$)

接触表面间发生了明显的往复相对运动。在滑移区, 随位移增加, 微动摩擦力和磨损区域增加, 磨损加剧, 接触表面间的变形逐渐由弹塑性到塑性变形转变。

2.2 摩擦因数

在高温气氛、不同位移幅值条件下, 摩擦因数 μ 随微动循环周次 N 的变化曲线见图 3。随循环次数增加, 摩擦因数 μ 变化存在明显区别。在高温大气中, 由于氧气含量高, 磨痕表面容易产生合金元素氧化物磨屑层。当法向载荷一定时, 随位移增加, 稳态摩擦因数逐渐增大(见图 3(a)), 这是由于位移较大, 磨屑较易溢出和转移, 摩擦副直接接触的机会增加, 摩擦氧化和粘滞现象加剧。在高温氮气中, 稳态摩擦因数随位移幅值增加而降低(见图 3(b)), 这与在高温大气中的规律相反。在高温氮气中, 磨痕粘塑变形层绝大部分裸露在接触表面, 位移较大, 粘滞现象受到抑制, 磨痕表面较易形成一层承载力较大的致密的表面膜与颗粒状磨屑交织层, 具有减摩作用。与在高温大气中比较, 由于高温氮气中摩擦稳态并不容易形成, 所以, 出现了较长时间(5 000~10 000 次循环)的波动过渡状态。在过渡状态, 摩擦因数较高, 波动起伏也较大。

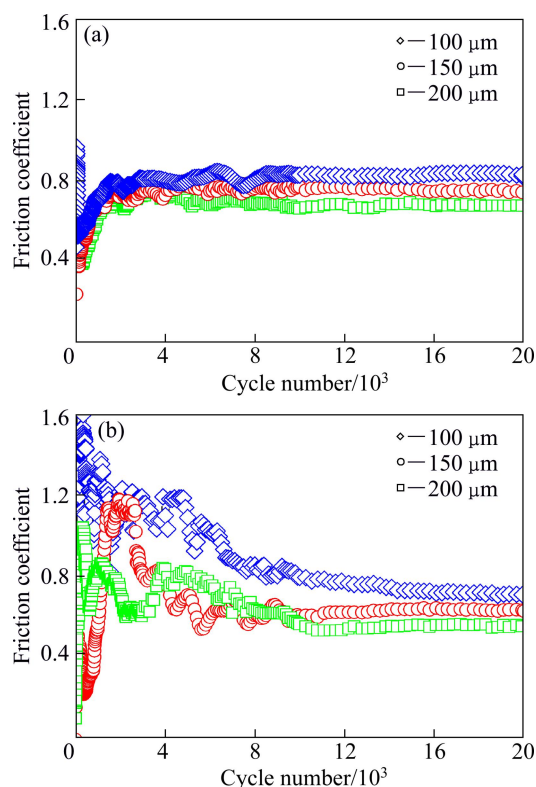


图 3 不同位移条件下摩擦因数与循环次数的关系

Fig. 3 Relationship between friction coefficient and cycle numbers at different displacement amplitudes: (a) $F_n=100$ N(300 °C, air); (b) $F_n=100$ N(300 °C, N_2)

2.3 磨痕形貌

图 4 所示为 Inconel690 的磨痕表面轮廓。当 $F_n=50$ N 时, 位移幅值 D 增加, 磨痕宽度和深度增大, 磨损量显著增加。因为位移增加, 磨屑溢出和转移速度加快, 磨屑层相对较薄, 磨损较严重(见图 4(a))。当 $F_n=100$ N 时, 磨损情况与此类似, 法向载荷越大, 损伤越严重。如图 4(b)所示, 当法向载荷 F_n 和位移幅值 D 一定时, Inconel690 在高温大气中磨痕深度较小, 这是由于高温氧化效应, 磨痕表面聚集一层均匀分布的氧化物磨屑, 形成“第三体层”, 对磨痕表面起到承载、减摩的保护作用。Inconel690 在高温氮气中磨痕较深, 这是因为氮气气氛中, 氧气含量显著降低, 少量氧化物磨屑覆盖在磨痕表面, 磨损界面绝大部分裸露, 材料界面直接接触, 磨损严重。Alloy690 高温冲击微动磨损试验证实^[15], 在 290 °C 下的磨损率比在常温下的小, 这是由于磨痕表面覆盖一层光滑均匀细小的氧化物磨屑, 起到承载、减摩保护作用。如图 4(a)所示, 磨痕轮廓呈现非对称“W”形, 表明磨痕表面轮廓形貌显现中间粘着周边磨损的基本特征。

图 5 所示为 $F_n=100$ N、 $D=150$ μ m 时 Inconel690 磨痕表面的 SEM 像。在室温大气中, 磨痕表面覆盖

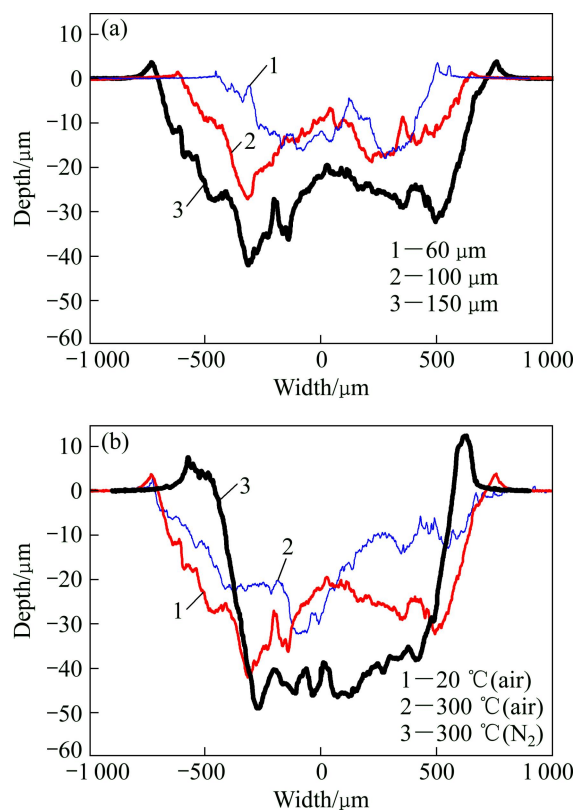


图 4 Inconel690 磨痕表面轮廓

Fig. 4 Wear surface profiles of Inconel690: (a) $F_n=50$ N(room temperature, air); (b) $F_n=50$ N, $D=150$ μ m

较厚松散的氧化物磨屑, 磨屑溢出、转移现象明显, 磨损相对较严重(见图 5(a))。对比室温大气中发现, 高温大气中摩擦氧化现象更为显著, 磨损颗粒经反复碾压形成细小磨屑, 并粘结成片状紧密地覆盖在磨痕表面, 对磨痕表面起到承载、减摩及保护作用, 损伤相对较轻(见图 5(b))。

图 6 所示为磨痕表面用丙酮采用超声波清洗后 SEM 像。在室温大气中, 磨痕表面有大块状磨屑剥落形成较大尺度凹坑, 磨损相对较严重(见图 6(a))。在高

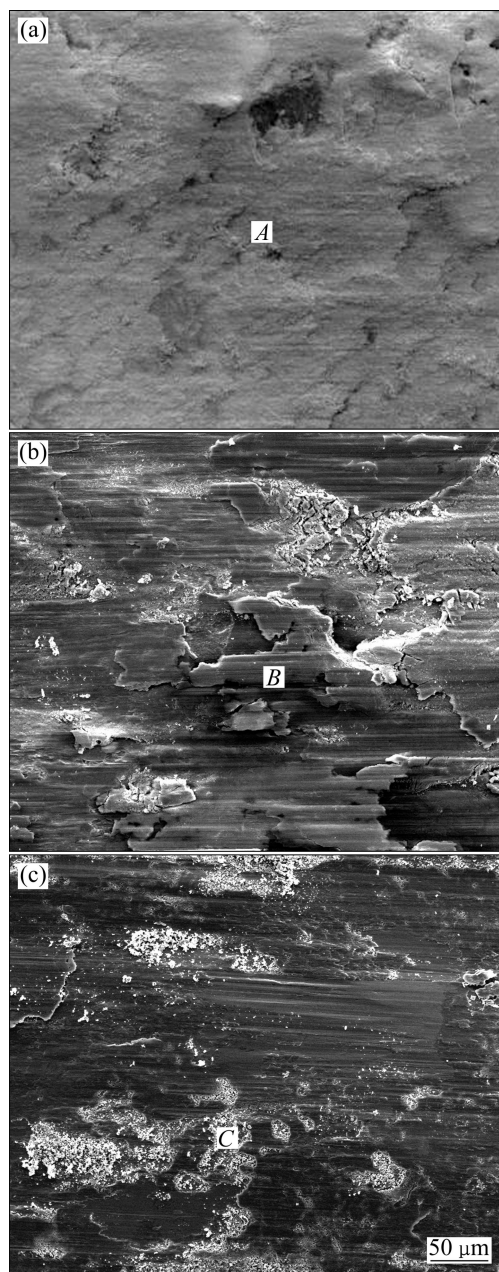


图 5 Inconel690 磨痕表面 SEM 像

Fig. 5 SEM images of worn scars of Inconel690 ($F_n=100$ N, $D=150$ μ m): (a) Room temperature, air; (b) 300 $^{\circ}$ C, air; (c) 300 $^{\circ}$ C, N_2

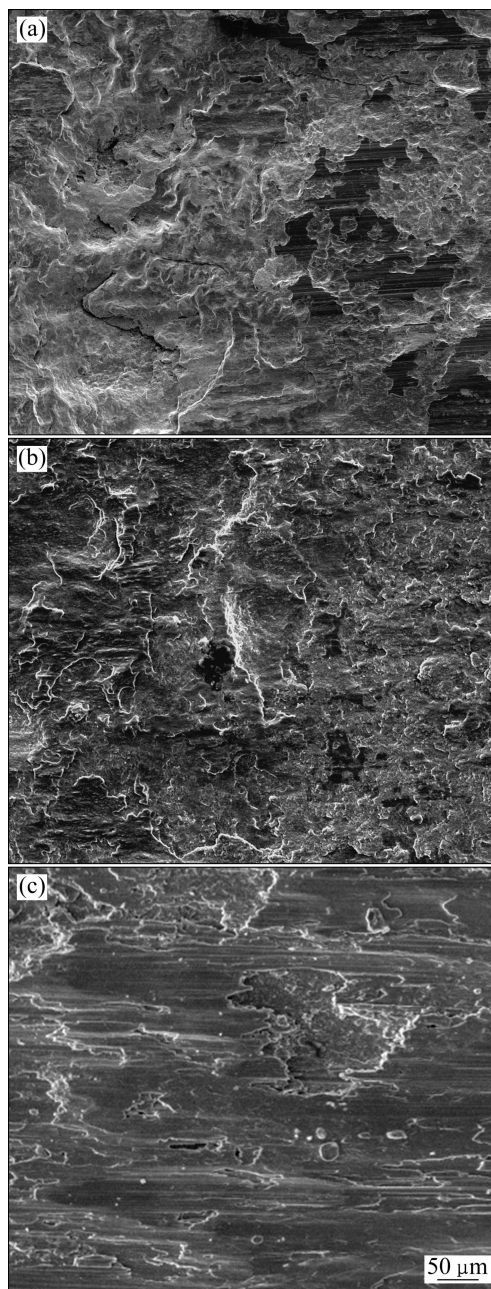


图 6 Inconel690 磨痕表面清洗后 SEM 像

Fig. 6 SEM images of worn scars of Inconel690 after cleaning ($F_n=100$ N, $D=150$ μ m): (a) Room temperature, air; (b) 300 $^{\circ}$ C, air; (c) 300 $^{\circ}$ C, N_2

温大气中, 材料表面损伤相对较轻, 呈剥层磨损机制, 凹坑尺度相对较小(见图 6(b))。

在高温氮气中, 由于降低了氧气含量, 少量氧化物磨屑堆积在磨痕表面, 材料界面的直接接触现象突出, 磨痕表面有明显的塑性流动和犁沟出现, 磨痕中心有块状颗粒和片状磨屑剥落, 比常温大气、高温大气中的磨损严重(见图 5(c))。高温氮气中磨屑颗粒的形态与常温、高温大气中的存在显著区别, 少量磨屑颗

粒呈离散状分布于磨痕表面(见图 5(c)), 清洗后观测到磨痕中心有浅平凹坑(见图 6(c))。

2.4 磨痕表面化学组成分析

图 7 所示为 Inconel690 在高温大气中磨痕表面的 XPS 宽带扫描得到的 Fe 2p、Ni 2p、Cr 2p 谱。Fe 2p_{3/2}、

Cr 2p_{3/2}、Ni 2p_{3/2} 的图谱分析表明^[16], Inconel690 磨痕表面出现了 FeO、Fe₂O₃($E_b=709.5$ 、 715.7 eV), Ni、NiO、Ni₂O₃($E_b=852.8$ 、 854.6 、 861.1 eV), Cr₂O₃、CrO₃($E_b=576.5$ 、 577.9 eV)等合金元素氧化物。

图 8 所示为 Inconel690 在高温氮气中磨痕表面的 XPS 宽带扫描得到的 Fe 2p、Ni 2p、Cr 2p 谱, Fe 2p_{3/2}、

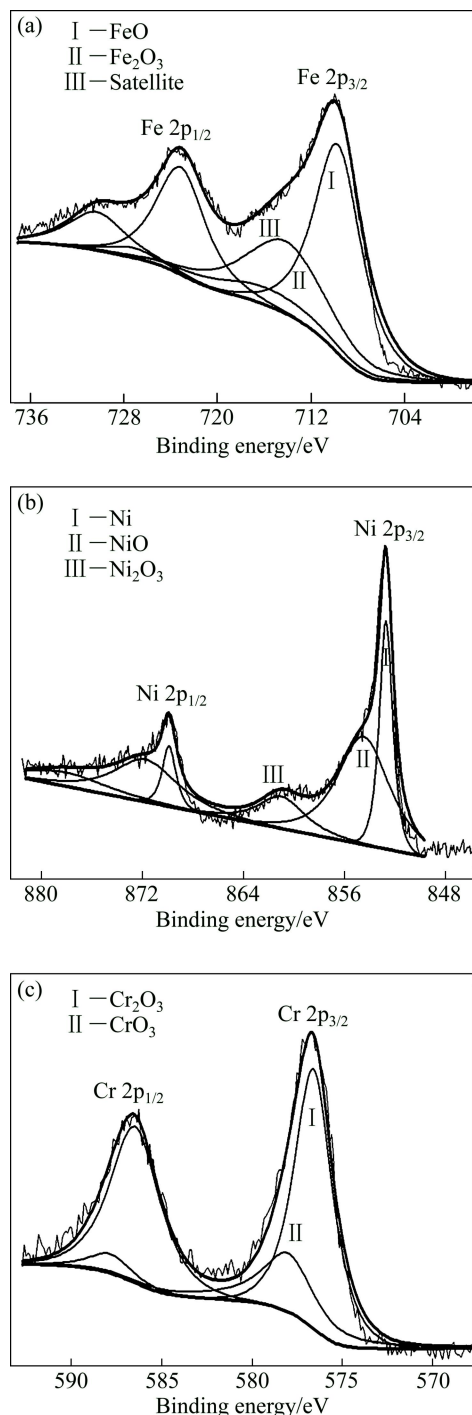


图 7 在高温大气中 Inconel690 磨痕表面 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of wear scar on Inconel690 in high-temperature air ($F_n=50\text{ N}$, $D=100\text{ }\mu\text{m}$): (a) Fe 2p; (b) Ni 2p; (c) Cr 2p

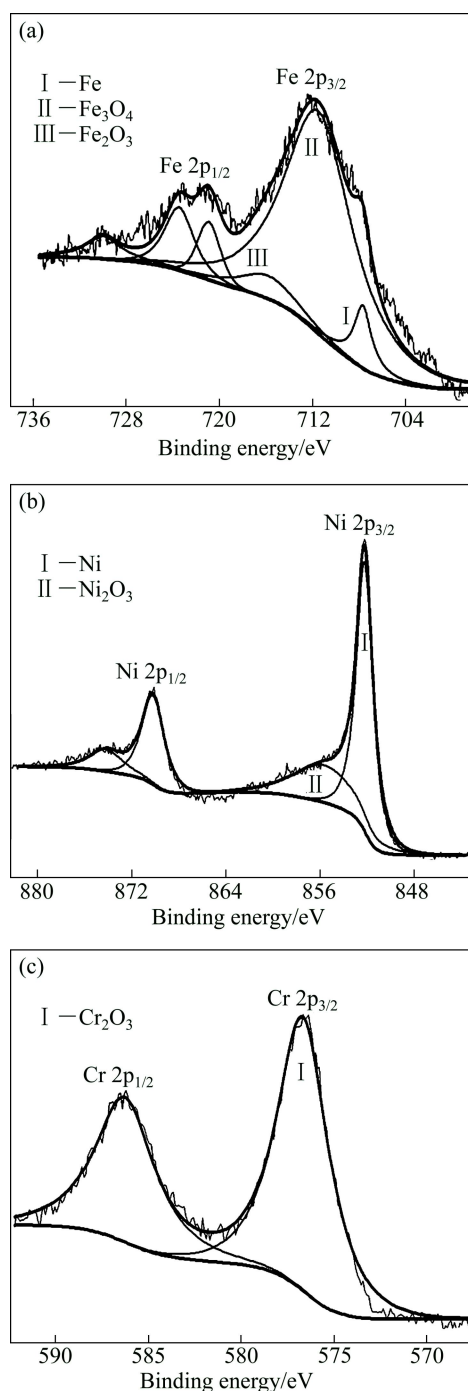


图 8 在高温氮气中 Inconel690 磨痕表面 XPS 谱

Fig. 8 XPS spectra of wear scar on Inconel690 in high-temperature nitrogen ($F_n=50\text{ N}$, $D=100\text{ }\mu\text{m}$): (a) Fe 2p; (b) Ni 2p; (c) Cr 2p

Cr 2p_{3/2}、Ni 2p_{3/2} 的图谱分析表明^[16], Inconel690 合金磨痕表面出现了 Fe、Fe₃O₄、Fe₂O₃($E_b=707$ 、 711.1 、 715.7eV), Ni、Ni₂O₃($E_b=852.8$ 、 856eV), Cr₂O₃($E_b=576.7\text{eV}$)等物质。由此可见, 在高温大气和高温氮气中摩擦氧化导致磨痕表面生成的金属氧化物存在差异。

磨痕表面 A、B、C 处的 EDX 成分分析表明(见表 2), 在高温氮气环境中, 磨屑中 Ni 含量显著增加, Fe 含量相对降低, 是因为其 O 含量明显低于高温大气和常温大气中的 O 含量。高温大气中氧化效应促进氧化物磨屑的形成, 对材料表面起到明显的保护作用, 磨损机制主要表现为摩擦氧化和剥层磨损。高温氮气中磨痕表面出现了轻微氧化现象, 同时, 氮气抑制“第三体”氧化物磨屑层的形成, 磨损机制主要表现为磨粒磨损与剥层磨损的共同作用。

表 2 Inconel690 磨痕表面的元素成分

Table 2 Chemical composition of wear scar on Inconel690 ($F_n=100\text{ N}$, $D=150\text{ }\mu\text{m}$)

Element	Mole fraction/%		
	20–25 °C(air)	300 °C(air)	300 °C(N ₂)
O	47.73	53.06	29.75
Cr	14.26	11.87	18.49
Fe	18.07	21.54	18.74
Ni	19.32	13.42	32.87

3 结论

1) 当法向载荷一定时, 随位移幅值增加, 在高温大气中, 微动摩擦因数升高, 这是因为位移较大, 磨屑较易溢出和转移; 而在高温氮气中, 摩擦因数降低, 这是由于粘滞现象受到抑制, 较易生成一层光滑致密的表面膜, 具有减摩作用。

2) 当载荷和位移一定时, Inconel690 在高温大气中氧化效应促进“第三体”氧化物磨屑层的形成, 起到承载减摩作用, 损伤轻微; 在高温氮气中氮气抑制氧化物磨屑生成, 材料界面直接接触现象明显, 磨损严重。

3) Inconel690 微动磨损过程中磨痕表面聚集一层磨屑, 摩擦氧化主要生成了 Fe、Ni、Cr 等合金元素的氧化物。在滑移区, Inconel690 磨损机制主要表现为磨粒磨损、摩擦氧化和剥层磨损的共同作用。

REFERENCES

- [1] 周仲荣, 朱旻昊. 复合微动磨损[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2004.
ZHOU Zhong-rong, ZHU Min-hao. Composite fretting[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2004.
- [2] REN Ping-di, CHEN Guang-xiong, ZHU Min-hao, ZHOU Zhong-rong. Influence of oil and water mediums on fretting behaviour of AISI 52100 steel rubbing against AISI 1045 steel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(S2): 364–369.
- [3] 唐 辉. 世界核电设备与结构将长期面临的一个问题—微动磨损[J]. 核动力工程, 2000, 21(3): 222–231.
TANG Hui. Fretting damage, one of world wide difficulties in the field of nuclear power equipment and structures for a long term[J]. Nuclear Power Engineering, 2000, 21(3): 222–231.
- [4] LOW M B J. Fretting problems and some solutions in power plant machinery[J]. Wear, 1985, 106(1/3): 315–336.
- [5] 邱绍宇, 苏万兴, 文 燕, 闫福广. 热处理对 690 合金腐蚀性能影响的实验研究[J]. 核动力工程, 1995, 16(4): 336–341.
QIU Shao-yu, SU Wang-xing, WEN Yan, YAN Fu-guang. Effect of heat treatment on corrosion resistance of alloy 690[J]. Nuclear Power Engineering, 1995, 16(4): 336–341.
- [6] 但体纯, 吕战鹏, 王俭秋, 韩恩厚, 庄子哲雄, 柯 伟. 690 合金在高温水中的应力腐蚀裂纹扩展行为[J]. 金属学报, 2010, 46(10): 1267–1274.
DAN Ti-chun, LÜ Zhan-peng, WANG Jian-qiu, HAN En-hou, SHOJI Testuo, KE Wei. Crack growth behavior for stress corrosion cracking of 690 alloy in high temperature water[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(10): 1267–1274.
- [7] 酃晓慧, 黄 发, 王俭秋, 韩恩厚. TiN 夹杂物对 690 合金管在高温高压水中的腐蚀和应力腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(7): 847–852.
LI Xiao-hui, HUANG Fa, WANG Jian-qiu, HAN En-hou. Influences of TiN inclusion on corrosion and stress corrosion behaviors of alloy 690 tube in high temperature and high pressure water[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(7): 847–852.
- [8] HONG J K, KIM I P, PARK C Y, KIM E S. Microstructural effects on the fretting wear of Inconel690 steam generator tube[J]. Wear, 2005, 259(1/6): 349–355.
- [9] KWON J D, JEUNG H K, CHUNG I S, YOON D H, PARK D K. A study on fretting fatigue characteristics of Inconel690 at high temperature[J]. Tribology International, 2011, 44(11): 1483–1487.
- [10] PARK H B, KIM Y H. Effect of heat treatment on fatigue crack

- growth rate of Inconel690 and Inconel600[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 231(3): 204–212.
- [11] LEE Y H, KIM I S, KANG S S, CHUNG H D. A study on wear coefficients and mechanisms of steam generator tube materials[J]. Wear, 2001, 250(1/12): 718–725.
- [12] LIM M K, OH S D, LEE Y Z. Friction and wear of Inconel690 and Inconel600 for steam generator tube in room temperature water[J]. Nuclear Engineering and Design, 2003, 226(2): 97–105.
- [13] PRANESH S, DETLEF R, BECKER H W, DEY G K. Development of graded Ni-YSZ composite coating on alloy by pulsed laser deposition technique to reduce hazardous metallic nuclear waste inventory[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 208–221.
- [14] 张晓宇, 任平弟, 张亚非, 朱旻昊, 周仲荣. Incoloy800 合金的高温微动磨损特性研究[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1545–1551.
- ZHANG Xiao-yu, REN Ping-di, ZHANG Ya-fei, ZHU Min-hao, ZHOU Zhong-rong. Fretting wear behavior of Incoloy800 alloy at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1545–1551.
- [15] SEUNG M H, KIM I S. Impact fretting wear of alloy 690 tubes at 25 °C and 290 °C[J]. Wear, 2005, 259(1/6): 356–360.
- [16] ZHANG Xiao-yu, REN Ping-di, ZHONG Fa-chun, ZHU Min-hao, ZHOU Zhong-rong. Fretting wear and friction oxidation behavior of 0Cr20Ni32AlTi alloy at high temperature[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 825–830.

(编辑 何学锋)