

Cl⁻对 690 合金在高温高压水中腐蚀行为的影响

任 爱¹, 李成涛¹, 刘飞华¹, 李 岩¹, 李成涛², 李晓刚²

(1. 苏州热工研究院 寿命评估中心, 苏州 215004;

2. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘 要: 采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪研究了 Cl⁻对 690 合金在高温高压水中腐蚀行为的影响。研究表明: 690 合金内外表面状态对其腐蚀形貌有显著影响, Cl⁻使得表面形成的钝化膜不均匀, 出现较多的点蚀坑。溶液中的 Cl⁻能够影响腐蚀产物膜的结构。当溶液中不含有 Cl⁻时, 腐蚀产物膜为双层结构, 外层腐蚀产物为颗粒状; 当溶液中含有 Cl⁻时, 腐蚀产物膜具有单层结构。XRD 结果表明: 两种环境中的钝化膜产物主要由 Cr₂O₃、NiFe₂O₄、NiO 等氧化物组成, 但含 Cl⁻条件下的氧化物较少。

关键词: 690 合金; 腐蚀; Cl⁻; 钝化膜

中图分类号: TG172

文献标志码: A

Effect of Cl⁻ on corrosion behavior of alloy 690 in high temperature and high pressure water solution

REN Ai¹, LI Cheng-tao¹, LIU Fei-hua¹, LI Yan¹, LI Cheng-tao², LI Xiao-gang²

(1. Life Assessment Center, Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China;

2. Institute for Advanced Material and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of Cl⁻ on the corrosion behaviors of alloy 690 in high temperature and high pressure solution was investigated by SEM and XRD. The results show that the conditions of inside and outside surface have apparent effect on the corrosion morphology of alloy 690. The surface of passive film formed in solution with Cl⁻ is uneven, and a lot of pits can be found. The Cl⁻ of electrolyte has great effect on the structure of corrosion product. The corrosion product film formed in solution without Cl⁻ has the double layer structure. The corrosion scale formed in the Cl⁻-containing solution has a monolayer. The outer sub-film is composed of grainy crystal. The XRD results show that the passive film in the two environments mainly consists of Cr₂O₃, NiFe₂O₄, NiO and other oxides, but there is fewer oxides in the film formed in solution with Cl⁻.

Key words: alloy 690; corrosion; Cl⁻; passive film

美国发展的 690 合金因具有优良的耐应力腐蚀性能, 被认为可取代原有传热管材料 600 合金和 800 合金, 成为未来压水堆核电站蒸发器传热管最有前途的替换材料^[1]。690 合金不仅在氢氧化钠溶液中具有比 Inconel 600、Incoloy 800、304L 不锈钢更优异的抗应力腐蚀开裂性能, 还具有较高的强度、良好的冶金稳

定性和优良的加工特性^[2]。目前, 国内压水反应堆核电站蒸汽发生器广泛使用 690 合金作为传热管材料。

压水堆核电站蒸汽发生器的主要功能是通过传热管将一回路的热量传递给二回路。压水反应堆环境极其苛刻, 容易发生各种腐蚀破损现象。点蚀是其中最为重要的一种腐蚀形式, 而 Cl⁻被认为是造成不锈钢

和镍基合金点蚀等失效的主要原因,并且在应力腐蚀开裂过程中扮演着重要作用^[3-5]。在核电站运行环境中的冷却水回路中经常会带入 Cl^- ,因此,研究 Cl^- 对690合金在高温高压环境中腐蚀性能的影响,对确保设备安全可靠运行具有重要意义。材料的耐腐蚀性能与使用过程中形成钝化膜的保护性有着密切的关系^[6],而钝化膜的保护性由其组成、结构以及与基体的附着力和厚度决定,因此,加深对钝化膜的认识是研究腐蚀行为的关键。690合金优异的耐腐蚀性能就是由其特殊的成分组成,以及在高温高压环境中形成保护性良好的钝化膜决定的。研究690合金在高温高压环境中腐蚀行为以及钝化膜的组成和结构是能够解释690合金在核电高温高压环境下具有优异耐应力腐蚀性能的重要条件。国内外研究者对690合金等镍基耐蚀合金在不同环境中的钝化膜进行了深入研究,但主要集中在 Pb 和 pH 值对钝化膜的影响^[7-9],关于 Cl^- 对钝化膜的保护性以及结构组成的影响研究仍然比较缺乏。

因此,本文作者通过690合金在有无 Cl^- 的高温高压核电模拟环境下的浸泡腐蚀实验,利用SEM、EDS和XRD等分析手段研究690合金在高温高压水环境中的腐蚀行为,探讨 Cl^- 对690合金腐蚀行为的影响,从而得出在含 Cl^- 环境中的腐蚀行为规律,为690合金的安全使用提供基础数据。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为商用690合金管,壁厚1.09 mm,外径19.05 mm,化学成分为C 0.023、Si 0.07、Mn 0.23、P 0.006、S 0.002、N 0.020、Cr 30.39、Fe 8.88、Ni 余量(质量分数,%)。截取部分管材进行微观组织分析,图1所示为实验用690合金经过2%的溴与98%(质量分数)的甲醇混合溶液浸蚀后的显微组织形貌。由图1可以发现,690合金的组织为等轴奥氏体晶粒,晶界分布连续的碳化物。

1.2 实验方法

实验用溶液介质分为两种,一种为超纯水,另外一种采用超纯水配置, 5×10^{-4} Cl^- 以NaCl形式加入,实验设备为体积5 L的高压釜,实验温度为320 $^{\circ}\text{C}$,时间为4 400 h,压力为10 MPa。将试样放入试验釜中,密封高压釜,充5 MPa氮气,待稳定5 min后,放气;重复3次。在第三次放气时直到釜压1 MPa时为止,关闭阀门。升温到104 $^{\circ}\text{C}$ 时,打开放气阀,冷

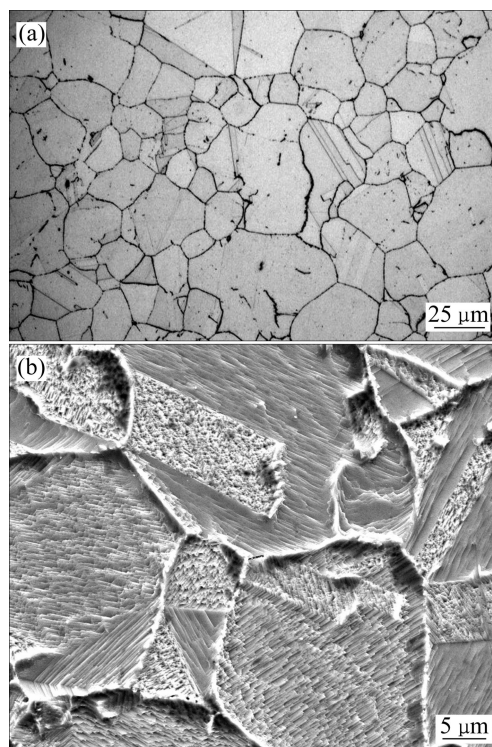


图1 2%溴+98%甲醇浸蚀的690合金微观组织

Fig. 1 Microstructures of alloy 690 etched in 2% bromine + 98% methanol: (a) Optical image; (b) SEM image

凝放气。采用上述方法,溶液中的含氧量小于 2×10^{-4} 。待实验结束后,取出试样,冷风吹干,然后采用物理分析方法对表面钝化膜进行表征。

2 结果与讨论

2.1 内外表面的宏观腐蚀形貌

图2(a)所示为690合金试样在不含 Cl^- 的高温高压水环境中浸泡4 400 h后的内表面腐蚀形貌,图3(a)所示为试样的外表面腐蚀形貌图。内表面的腐蚀产物均匀,呈颗粒状,且分布着一些白色大颗粒物质,这可能是 NiO 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[10],而外表面腐蚀产物总体呈现一定的方向性纹路,随着放大倍率的增大,也可以观察到有的腐蚀产物呈现针状,有的呈现颗粒状。还可以发现样品的内表面有较浅腐蚀沟槽,并形成晶格网状,可能是由于晶间腐蚀和晶内腐蚀不同造成的。

图2(b)所示为690合金在含 Cl^- 的高温高压水环境中浸泡4 400 h后的内表面腐蚀形貌,图3(b)所示为试样的外表面腐蚀形貌图。内表面的腐蚀产物均匀平整,但很少能发现不含 Cl^- 环境中的内表面腐蚀产物膜出现的那种颗粒状腐蚀产物,而外表面腐蚀产物总体呈

现一定的方向性,随着放大倍数增大,可以看到有的腐蚀产物还呈现一定的颗粒状。相比不含 Cl^- 环境中的内表面腐蚀形貌,含 Cl^- 环境中的腐蚀形貌表现出明显的不同,未呈现出明显的晶格网状,但是有多处的腐蚀坑。造成这种现象的原因主要是在含 Cl^- 环境中,最外层颗粒状腐蚀产物基本消失,而 Cl^- 在表面部分区域的聚集使得点蚀坑易于形成,并且使得晶内和晶界腐蚀的差异变小。可以看出, Cl^- 严重地破坏了表面钝化膜的完整性,导致钝化膜的保护性变差,从而降低 690 合金的抗腐蚀性能。

内外表面的腐蚀形貌存在明显的差异,主要是由于内外表面的表面状态不同造成的。通常 690 合金管在生产过程中外表面保持机械抛光状态,而内表面则保持轧制之后的原始状态。因此从内外表面腐蚀形貌来看,表面状态对 690 合金的腐蚀有较为明显的影响。根据局部腐蚀理论,试样表面起伏大,凸起部位相对来说电位较低,可以作为微阳极存在,因此试样表面在发生电化学腐蚀过程中呈现不均匀的腐蚀状态,凸起部分优先发生阳极溶解。另一方面,在钝化膜生成过程中,同样存在不均匀状态,局部的凸起部分没有被钝化膜完全覆盖,同样可以作为阳极发生腐蚀。可以判断,外表面的腐蚀形貌就是由于抛光工艺引起表面的凹凸不平造成的。

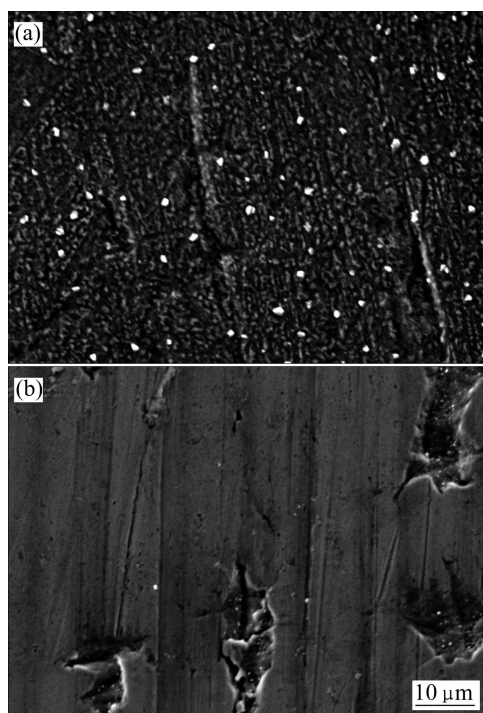


图 2 690 合金在高温高压水环境中的内表面腐蚀形貌

Fig. 2 Corrosion morphologies of inner-surface of alloy 690 in high temperature and high pressure water solution without(a) and with(b) Cl^-

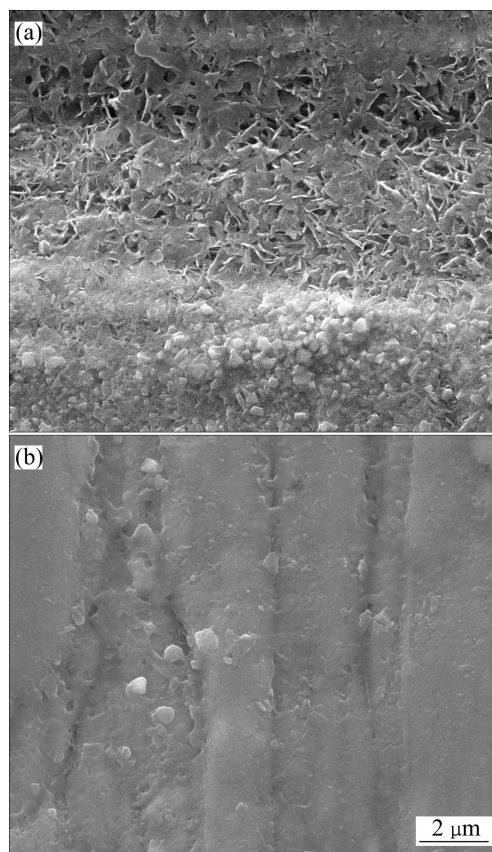


图 3 690 合金在高温高压水环境中的外表面腐蚀形貌

Fig. 3 Corrosion morphologies of outer-surface of alloy 690 in high temperature and high pressure water solution without(a) and with(b) Cl^-

2.2 钝化膜的能谱分析

为了进一步深入研究 Cl^- 对腐蚀产物膜的影响,对不同条件下生成的钝化膜进行了 EDS 元素分析。图 4(a)所示为不含 Cl^- 的高温高压环境中形成的腐蚀产物膜所选区域的能谱分析结果。可以看出,表面腐蚀产物主要是 Fe、Ni、Cr、O 等元素组成。因此可以初步推断,腐蚀产物主要是由 Fe、Ni 和 Cr 的氧化物组成的。

图 4(b)所示为含 Cl^- 的高温高压环境中形成的腐蚀产物膜所选区域的能谱分析结果。可以看出,表面腐蚀产物仍然主要是 Fe、Ni、Cr、O 等元素组成,并未发现 Cl 元素的存在,这说明 Cl 元素可能参与了钝化膜的形成过程,但并没有保留在钝化膜中。不同溶液环境中腐蚀产物膜的不同膜成分分析见表 1。由表 1 可以发现,在有无 Cl^- 的高温高压水环境中,腐蚀产物膜中主要含有 O、Cr、Fe、Ni 元素,其中不含 Cl^- 条件下, O 元素含量要远远高于含 Cl^- 条件的 O 元素含量,表明 Cl 元素在腐蚀产物膜中参与了中间形成过

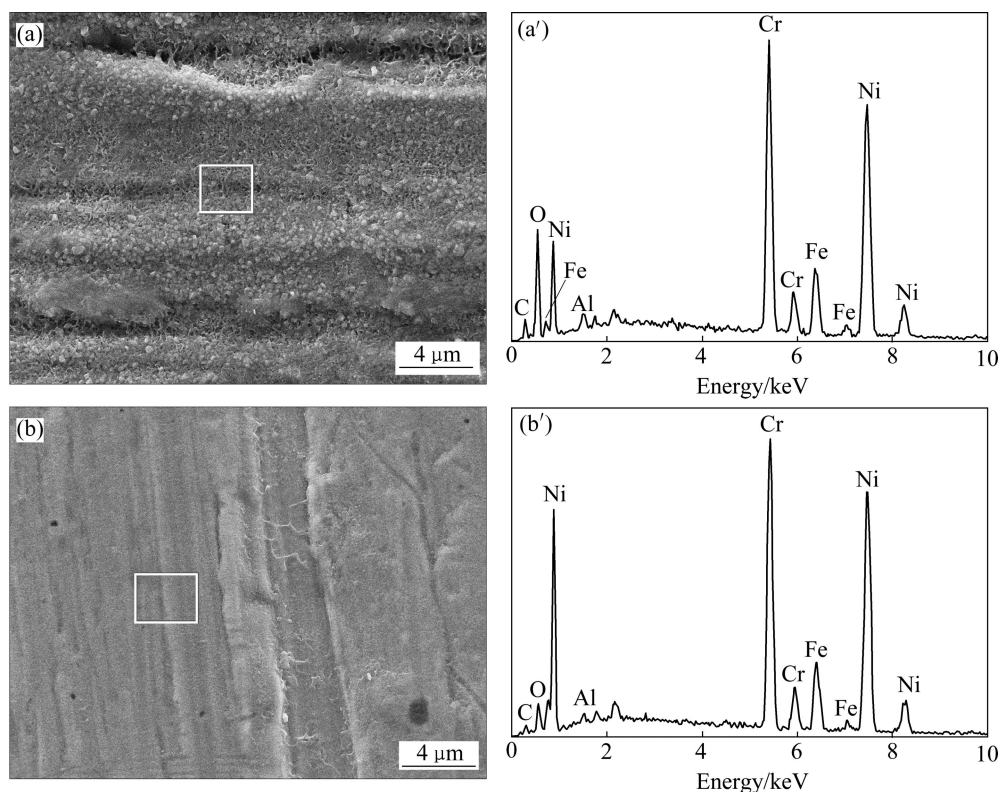


图 4 690 合金在高温高压水环境中腐蚀产物膜的 SEM 像及 EDS 谱

Fig. 4 SEM images and EDS spectra of corrosion product film of alloy 690 in high temperature and high pressure water solution without((a), (a')) and with((b), (b')) Cl^-

表 1 690 合金在有无 Cl^- 介质中腐蚀产物膜的 EDS 分析

Table 1 EDS analysis of corrosion product film of alloy 690 in high temperature and high pressure water solution without and with Cl^-

Solution	Mole fraction/%			
	O	Cr	Fe	Ni
Cl-free	16.76	23.74	6.72	38.10
Cl-containing	5.43	26.74	8.55	48.59

程。对比两种条件下的腐蚀产物的成分分析还可以发现, Cr 元素的含量变化较小, 而 Ni、Fe 两种元素的变化较大, 这说明 Cl^- 对 Cr 的氧化物影响较小, 而对 Ni、Fe 的氧化物影响较大。这应该是因为镍基合金形成的钝化膜中 Cr 的氧化物通常是分布在最外层与基体紧密结合, 而 Ni、Fe 的氧化物分布在外层^[11]。

2.3 钝化膜的截面形貌

图 5(a)所示为 690 合金在不含 Cl^- 的高温高压水环境中的钝化膜截面形貌。图 5(a)显示钝化膜最外表面存在颗粒状产物, 颗粒状物质可能为 NiO 或者 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 钝化膜致密均匀与金属基体结合紧密, 厚度约为 $3\ \mu\text{m}$ 左右, 且晶内与晶界腐蚀存在明显不同,

钝化膜中的晶界处仍然保留有晶界碳化物, 这更能解释内表面钝化膜呈现晶格网状纹路^[12]。在高温高压水中形成的钝化膜对基体的保护作用优异, 溶液中 O 元素与金属的扩散是反应的控制步骤, 晶粒扩散与晶界扩散相差较大, 从而导致晶界处的腐蚀情况与晶内不同。

图 5(b)所示为 690 合金在含 Cl^- 高温高压水环境中的钝化膜截面形貌。图 5(b)显示钝化膜表面平整, 未发现不含 Cl^- 条件下所具有的颗粒状物质, 钝化膜致密与金属基体结合较差, 而且膜厚薄不均匀, 有部分膜较薄且有孔洞, 这可能因为 Cl^- 对表面钝化膜的破坏作用导致钝化膜的不均匀性。综合以上分析可以发现, 690 合金在含 Cl^- 溶液中形成的钝化膜是单层的, 而不含 Cl^- 的溶液中形成的钝化膜是双层结构。这主要是由于 Cl^- 共同吸附在膜表面的阳离子周围, 形成高能络合物, 一旦形成, 这些络合物将容易溶解到溶液中, 使得外表面 NiO 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等氧化物基本不存在^[13]。

2.4 腐蚀产物膜的 XRD 分析

图 6(a)所示为 690 合金在不含 Cl^- 的高温高压水溶液中腐蚀表面膜的 XRD 谱, 图 6(b)所示为含 Cl^- 的高

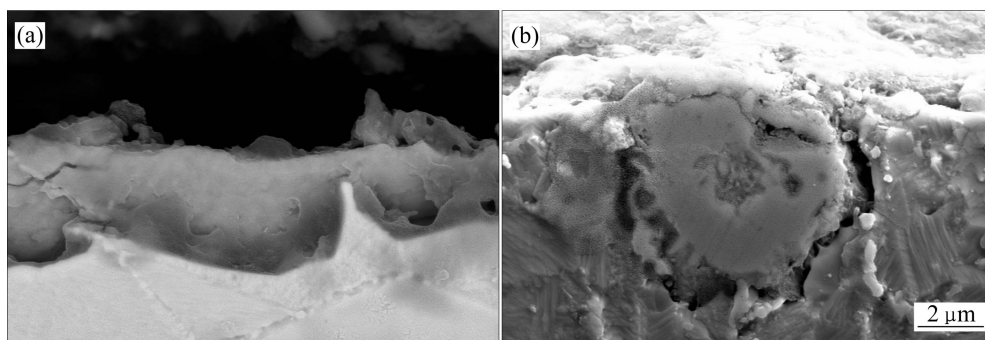


图 5 690 合金在高温高压水环境中的截面形貌

Fig. 5 Cross-section morphologies of alloy 690 in high temperature and high pressure water solution without(a) and with(b) Cl^-

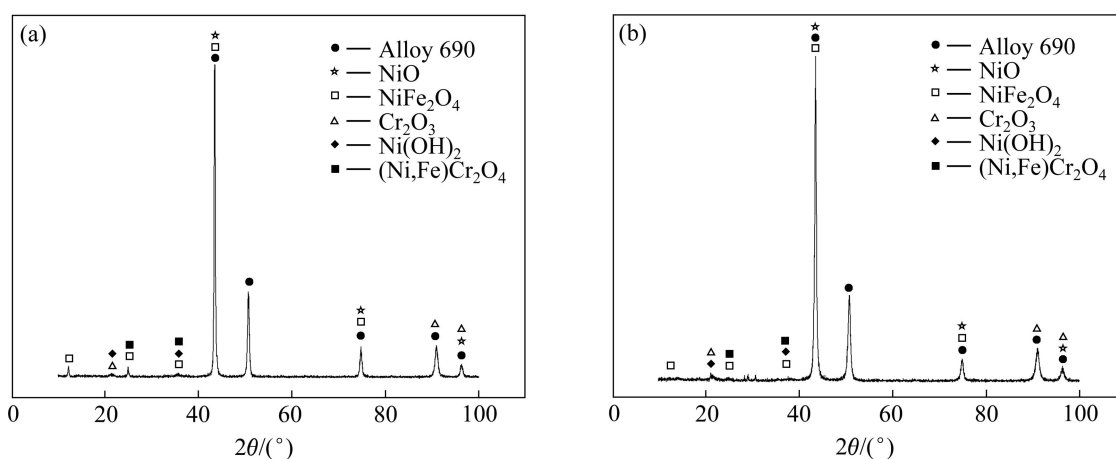


图 6 690 合金在高温高压水环境中腐蚀产物膜的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of corrosion product film of alloy 690 in high temperature and high pressure water solution without(a) and with(b) Cl^-

温高压水环境下的 XRD 分析结果。根据不同的峰强, 并对照 PDF 卡片可以得出, 690 合金在长时间的高温高压二回路水环境中表面形成的腐蚀产物主要由 NiFe_2O_4 、 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Cr_2O_3 等物质组成, 这与已有的研究结果相一致^[14-16]。通过比较两种条件下的 XRD 分析结果还可以发现, 含 Cl^- 环境中的氧化物峰强较弱, 由此可以认为含 Cl^- 环境中形成的氧化物较少。这说明 Cl^- 的存在会使得钝化膜减薄, 从而降低其保护性。

3 结论

1) 内外表面状态对 690 合金在有无 Cl^- 的高温高压水环境中表面腐蚀形貌影响较大, 使得内表面呈晶格网状, 外表面呈条纹状。 Cl^- 的加入使得表面出现蚀坑, 破坏钝化膜的均匀性。

2) 有无 Cl^- 的两种高温高压水环境中形成的钝化

膜主要由 Ni、Cr、Fe 的氧化物组成, 含 Cl^- 溶液形成的钝化膜中并没有发现 Cl 元素的存在。表面钝化膜的 XRD 分析结果表明, 膜的成分主要由 NiFe_2O_4 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCr_2O_4 等相组成。

3) 不含 Cl^- 的高温高压水中形成的钝化膜呈明显的双层结构, 外层为颗粒状, 内层为致密均匀连续的氧化物, 而含 Cl^- 的条件下形成的钝化膜为单层结构, 未有外层大颗粒氧化物, 并且含 Cl^- 环境中形成的钝化膜较薄, 钝化膜与基体的结合较差。

REFERENCES

- [1] WAS G S. Grain boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic nickel base alloys—A review[J]. Corrosion, 1990, 46(4): 319-330.
- [2] ANGELIU T M, WAS G S. Behavior of grain boundary chemistry and precipitates upon thermal treatment of controlled purity alloy 690[J]. Metall Transactions A, 1990, 21(8):

- 2097–2107.
- [3] CHOI D, WAS G. Pit growth in alloy 600/690 steam generator tubes in simulated concentrated environments (Cu^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-})[J]. *Corrosion*, 1990, 46: 100–111.
- [4] 李永发, 王廷玉, 蔡文达. 镍合金在含硫代硫酸根离子之氯化钠水溶液中的孔蚀研究[J]. *电化学*, 1999, 5(1): 18–24.
- LI Yong-fa, WANG Ting-yu, CAI Wen-da. Pitting corrosion of Ni-based alloy in thiosulfate-ion containing chloride solution[J]. *Electrochemistry*, 1999, 5(1): 18–24.
- [5] 李成涛, 程学群, 董超芳, 李晓刚. Cl^- 对 690 合金腐蚀电化学行为的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(4): 464–467.
- LI Cheng-tao, CHENG Xue-qun, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang. Influence of Cl^- on corrosion electrochemical behavior of alloy 690[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(4): 464–467.
- [6] DAN T C, SHOJI T, LU Z P, SAKAGUCHI K, WANG J Q, HAN E H. Effects of hydrogen on the anodic behavior of alloy 690 at 60 °C[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(4): 1228–1236.
- [7] PENG B, LU B T, LUO J L, MA H H. Investigation of passive films on nickel alloy 690 in lead-containing environments[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 378(3): 333–340.
- [8] MONTEMOR M F, FERREIRA M G S, WALLS M, RONDOT B, CUNBA BELO M. Influence of pH on properties of oxide films formed on type 316L stainless steel, alloy 600, and alloy 690 in high-temperature aqueous environments[J]. *Corrosion*, 2003, 59(1): 11–21.
- [9] HU Yi-song, WANG Jian-qiu, KE Wei, HAN En-hou. Corrosion behavior of alloy 690TT in high temperature lead-containing caustic solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2010, 30(6): 427–432.
- [10] 胡铁嵩, 王俭秋, 柯 伟, 韩恩厚. 690TT 合金在高温含铅碱液中的腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(6): 427–432.
- HU Yi-song, WANG Jian-qiu, KE Wei, HAN En-hou. Corrosion behavior of alloy 690TT in high temperature lead-containing caustic solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2010, 30(6): 427–432.
- [11] FERGUSON J B, LOPEZ H F. Oxidation products of Inconel alloys 600 and 690 in pressurized water reactor environments and their role in intergranular stress corrosion cracking[J]. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37A: 2471–2479.
- [12] SUN M C, WU X Q, ZHANG Z E, HAN E H. Analyses of oxide films grown on alloy 625 in oxidizing supercritical water[J]. *J Supercrit Fluid*, 2008, 47: 309–317.
- [13] MACDONALD D D. The point defect model for the passive state[J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(12): 3434–3449.
- [14] 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[J]. *Corros Sci*, 2010, 52: 3444–3452.
- [15] BOJINOV M, GALTAYRIES A, KINNUNEN P, MACHET A, MARCUS P. Estimation of parameters of oxide film growth on nickel-based alloys in high-temperature water electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7475–7483.
- [16] AHN S J, RAO V S, KON H S, KIM U C. Effects of PbO on the repassivation kinetics of alloy 690[J]. *Corros Sci*, 2006, 48: 1137–1153.

(编辑 李艳红)