

英高鎳600在核能環境下之晶間應力 腐蝕破裂

賴文貴

On IGSCC of Inconel 600 in Nuclear Water Reactor Environments

W.K. Lai*

摘 要

英高鎳600於高溫水質環境中，具備優良的抗蝕性及良好的機械性質，因此廣泛地被使用於核能電廠高溫高壓環境做為壓力界面組件及反應器結構組件。然而，經過多年的實際運轉，在各種核能電廠水質環境下，皆被發現會產生晶間應力腐蝕破裂的現象。本文闡述各種核能電廠高溫水質環境的電化學意義，包括沸水式反應器正常水質化學(BWR NWC)及加氫水化學(BWR HWC)，壓水式反應器一次側及二次側水質，及其他可能發生之異常水質環境電化學意義的不同，並討論英高鎳600在各種不同核能環境產生晶間應力腐蝕破裂機構的異同，尤其對迄今仍不明確之PWSCC機構做現象性分析。核能電廠各種電化學環境，電位是決定英高鎳600或不銹鋼產生晶間應力腐蝕破裂機構的關鍵，比pH扮演著更重要的角色。

關鍵詞彙：英高鎳600，晶間應力腐蝕破裂，沸水式反應器，壓水式反應器

ABSTRACT

Alloy 600 has been broadly used as pressure boundary and vessel structure component materials in high temperature high pressure nuclear reactor power plants, since it possesses excellent corrosion resistant and good mechanical properties in high temperature aerated or deaerated water and steam. However, in practical operations, alloy 600 has been observed to suffer Intergranular Stress Corrosion Cracking in many nuclear water environments which causes great industry concern. This paper illustrates the electrochemical meaning in pH-E diagram for various nuclear reactor water environments, including Boiling Water Reactor Normal Water Chemistry (BWR NWC), BWR Hydrogen Water Chemistry (BWR HWC), Pressurized Water Reactor Primary and Secondary side water chemistries and other abnormal water chemistries when resin or other impurities intrusion occur. The mechanism of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in various nuclear reactor water systems will be discussed, especially the phenomenological analysis of PWSCC mechanism which, so far, is still unambiguously clear. Potential, which is more important than pH, plays the dominant role in determining cracking mechanism of alloy 600 or stainless steel in various electrochemical environments of nuclear reactor water systems.

Key words: Inconel 600, Intergranular Stress Corrosion Cracking, BWR, PWR

*工業技術研究院 工業材料研究所防蝕技術實驗室

一、前言

鎳基超合金英高鎳600於核能電廠的高溫、高壓、氧化、腐蝕及輻射性的水溶液或高壓蒸汽環境中，具備優良的抗蝕性及良好機械性質，熱膨脹係適當的介於反應器壓力容器低合金鋼管嘴及不銹鋼爐水管路系統之間及優良的耐氯離子侵蝕及局部腐蝕的特性，因此廣泛地被使用於核能環境中之壓力界面組件及爐心結構件材料。表1列出英高鎳600被採用於BWR及PWR爐心重要構件，PWR蒸汽產生器及PWR調壓槽組件之應用。然而電廠經過多年的實際運轉經驗，發現BWR 288°C略氧化性的純水(NWC)與略還原性的加氫純水(HWC)，PWR 316°C脫氧的純水/一次側水質(加氫之 $\text{LiOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$ 水溶液)及二次側水質皆能使英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂(IGSCC)。

PWR蒸汽產生器英高鎳600管件在一次側產生IGSCC，主要發生在擴管的過渡區及U-bend的頂點及切線位置，造成停機發電損失，是核能工業界極為重視的問題。此外，在調壓槽(Pressurizer)之英高鎳600加熱套管，儀器插入管，儀器管嘴等亦發生IGSCC。更在最近1991年9月在法國Framatome PWR反應器之控制棒驅動裝置反應器頂蓋插入管(CRDM Closure Head Pe-

netration Tube)發現破裂穿孔之英高鎳600 IGSCC事件，其後美國西屋PWR反應器亦陸續有相同案例被發現，原因皆被歸納為英高鎳600之PWSCC。然而，其破裂機構，自1959年Coriou⁽¹⁾發現英高鎳600在脫氧的純水中會發生IGSCC，迄今仍不清楚，為當前核能工業材料應用技術亟須了解及解決的問題。

在BWR爐心構件方面，英高鎳600產生IGSCC的案例有安全接頭等，其破裂機構和PWSCC不同。基於不銹鋼管件在BWR水質環境產生IGSCC的密集研究結果，其破裂機構已被認為是晶界上碳化物析出，形成鉻耗乏(Cr depletion)區，在氧化性的溶液中，由於鉻含量太低，不能形成保護膜，而優先腐蝕造成晶間應力腐蝕，即film rupture/anodic dissolution之IGSCC機構。同樣地，英高鎳600在BWR NWC水質環境下產生IGSCC，被認為有相同的機構，但比不銹鋼具有較好之抗蝕性及抗晶間應力腐蝕破裂能力。

英高鎳600在核能環境下之高溫(>260°C)高壓(>1000psi)之水溶液中複雜的破裂行為牽涉到相關及相互競爭的過程，諸如電化學/化學反應，氧化膜的形成/溶解與破壞，應力/應變的破壞控制及或氫的促進材料劣化，這些過程皆發生在一個材料/環境/負荷的系統裡。因此，英

表 1 英高鎳600於PWR及BWR核能電廠之重要組件

Table 1 Application of alloy 600 for vessel components in PWR and BWR power plants

使用系統	組件
BWR RPV構件	安全接頭、阻板(Baffle Plate)、管嘴(Nozzle)、支撐板柱(Support Column)、熱套管(Thermal Sleeve)、熱套管出口、支撐板(Support Plate)、支撐腳(Leg)、支撐環(Ring)及支撐螺栓(Stud)
PWR RPV構件	控制棒驅動裝置反應器頂部穿入管(CRDM Head Adaptors)、儀器穿入管(Instrument Penetration Tube)、O-環監測管(O-Ring Monitor Tube)、管嘴、安全接頭焊接點(Weld Buildup for Nozzle Safe-end)、頭部通氣管(Head Vent Pipe)、爐心支撐塊(Core Support Block)、輻射支撐(Radial Support Clevis)及DRDM凸緣(Flange)
蒸汽產生器	管件、管塞、測量儀器穿入管、測量儀器管嘴
調壓槽	加熱管、加熱器包覆(Sheath)、測量儀器穿入管、測量儀器管嘴

高鎳600在核能環境中產生晶間應力腐蝕的敏感度(Susceptibility)隨材料組成及顯微結構，所承受的負荷、操作應力、殘留應力與應變及環境的水質與溫度而定，破裂總與高應力及塑性變形相關。本文將對核能電廠各種高溫水質環境的電化學意義做一說明，並討論各種核能環境對英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂的影響。

二、核能電廠高溫水質環境及其電化學意義

輕水式核能電廠的核能蒸汽供應系統(Nuclear Steam Supply System)利用高純度的水(BWR沸水式反應器)或含1200ppm硼(Boron)的硼酸(H_3BO_3)與含2.2ppm鋰(Li)的氫氧化鋰水溶液(PWR壓水式反應器)將核反應器爐心包覆在鋁合金管內的陶瓷氧化鈾核燃料 UO_2 (含1.6~3.3%鈾235)經中子照射導致核分裂鏈鎖反應質量損失所產生的巨大熱能帶出，經過熱交換，形成高溫高壓的蒸汽，推動汽機以發電。沸水式核能電廠一次側高溫高壓(288°C, 1050psi)的純水經過熱傳及中子照射，輻射分解出氧氣與氫氣及過氧化氫等氧化性物種，在反應器上方直接變成蒸汽，經過汽水分離及蒸汽乾燥後，經由輸送管路直接帶動汽機發電，再經冷凝與淨化處理，加壓及預熱後送回反應器，完成發電循環過程，為BWR正常水化學(NWC)。壓水式核能電廠高溫高壓(~316°C, 2250psi)弱鹼性(6.9<pH<7.4)的一次側水溶液為受高壓加氫脫氧略還原性的冷卻水，在反應器內部並未形成蒸汽，而是被送到蒸汽產生器英高鎳(Inconel)600熱交換器管內側，將熱量傳遞給管外側略為鹼性(9.0<pH<9.5)的二次側水(288°C, 1050psi)於蒸汽產生器上方形成飽和蒸汽，由二次側水系統完成發電循環過程。至於BWR加氫水化學(HWC)為在飼水中添加氫氣，降低反應器中及再循環管路(Recirculation Loop)的氧化性物種(H_2O_2 及 O_2

等)及電位，造成反應器內局部還原性電位，以抑制焊接敏化不銹鋼管路的晶間應力腐蝕破裂(IGSCC)。

BWR一次側正常水質環境由於輻射分解產生氧氣(200~400ppb)、氫氣(20ppb)、過氧化氫及其他氧化性物種，故為略氧化性的中性水溶液，但在間隙環境及外來離子，諸如氯離子(Cl^-)或硫酸根離子(SO_4^{2-})，入侵作用下，腐蝕生成物水解(Hydrolysis)，可轉變成侵蝕性較強的氧化性酸性溶液，其電位可能較低可破壞鈍態膜(Passive Film)的保護而優先腐蝕。PWR一次側之硼酸與氫氧化鋰脫氧水溶液為了抑止氧氣及過氧化氫的形成，在反應器爐水及充水系統添加25~50 cc/kg H_2O 的氧氣以抑止由水輻射分解出之氧氣(至少須15cc/kg H_2O 氫氣)，適當的降低電位，造成略為還原性的加氫水化學環境，其pH為接近中性至弱鹼性。PWR二次側水質為以聯胺(N_2H_4)脫氧略為鹼性的水溶液，然而可能含有較多的雜質離子。二次側水質在蒸汽產生器管板(Tube Sheet)等間隙有沸騰作用，使二次側水濃縮變成侵蝕性很強的強鹼性水溶液(pH>12)或由於水質處理方式不同及大量外來離子入侵，在一次通過型(Once Through Type)蒸汽產生器變成酸性的水質。蒸汽產生器二次側歷年來由於水質局部變酸，造成的問題有，管板或管支撐(Tube Support)的薄化(Wastage)，孔蝕(Pitting)，熱交換管件由於腐蝕生成物擠壓的凹陷(Denting)，管件薄化(Thinning)，酸性晶間侵蝕(Acidic Attack)及酸性晶間應力腐蝕(Acidic SCC)；而水質局部變得太鹼性造成的問題有管件凹陷，鹼性晶間侵蝕(Caustic IGA)及鹼性晶間應力腐蝕(Caustic SCC)。表2列出目前核能電廠水質環境在無外物入侵正常水質的電化學意義。圖1顯示英高鎳600及不銹鋼在各種核能環境及雜質入侵時的pH-E示意圖(Pauxbaix Diagram)。溫度、氫氣添加量及雜質離子濃度會影響實際電位。至於

表 2 輕水式核能電廠之水質環境

Table 2 The electrochemical environments of reactor water in nuclear power plants

- BWR NWC : 288°C略氧化性純水
- BWR NWC : 288°C略還原性加氫純水
- PWR一次側水 : 316°C加氫脫氧LiOH + H_3BO_3 水溶液 (316°C脫氧純水)
- PWR二次側水 : 288°C脫氧略鹼性水溶液

PWR二次側水質因為高濃度雜質(SO_4^{2-})入侵在一次通過型蒸汽產生器的冷端(Cold Leg)出口, 形成脫氧酸性的水溶液, 由於欠缺實際的電位及pH值數據而未顯示於圖1, 但可預測約位於BWR HWC的左下方, 為還原性較強的酸性溶液。

三、英高鎳600在BWR NWC之晶間應力腐蝕破裂

BWR正常水質(NWC)略氧化性的高純度水溶液在運轉溫度其侵蝕性即足以使得BWR 304或316不銹鋼管路等在運轉數年後在焊接敏化受張應力的熱影響區由小管件至大管件陸續產生晶間應力腐蝕破裂的事故。諸如再循環水系統、反應器冷卻水淨化系統(Reactor Water Clean Up)、餘熱移除系統(Residual Heat Removal)、爐心噴灑系統(Core Spray)及飼水系統(Feed Water)等不銹鋼管路焊接熱影響區位置產生晶間應力腐蝕破裂。尤其在氯離子入侵的情況下, 更易產生及加速晶間應力腐蝕破裂, 至1980年代末期全世界已發生約1200次BWR不銹鋼管路產生晶間應力腐蝕破裂的案例⁽²⁾。

至於較耐蝕的英高鎳600在安全接頭(Safe End)、熱套管(Thermal Sleeve)及管嘴(Nozzle)焊接敏化位置亦有晶間應力腐蝕破裂事件發生, 尤其受到硫酸根離子的加速破壞。

累積眾多的研究報告, 已推究出其原因兩者皆為敏化的顯微結構, 碳化鉻($Cr_{23}C_6$ 或 Cr_7C_3)

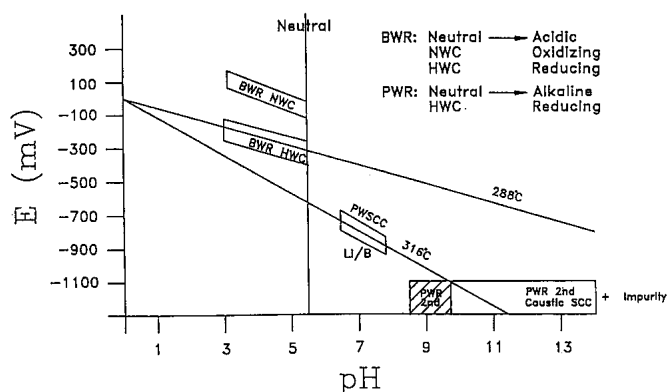


圖 1 英高鎳600在核能電廠水質環境之E-pH示意圖

Fig. 1 Schematic E-pH diagram for alloy 600 in nuclear water environments

在晶界析出, 在其附近形成鉻耗乏(Chromium Depletion)區, 在氧化性的溶液中, 由於晶界附近鉻含量太低, 尤其在氯離子或硫酸根離子加速破壞氧化膜下, 不足以形成具保護性鈍態膜, 而變成一活性腐蝕途徑優先腐蝕溶解造成晶間應力腐蝕破裂, 可用表面膜破裂 / 滑移步階溶解(Film Rupture/Slip Step Dissolution)的機構來解釋。

晶界鉻耗乏之英高鎳600在288°C含氧8ppm純水中很容易產生IGSCC, 而在0.2ppm氧氣之純水中IGSCC之產生須要一間隙之環境, 否則在沒有間隙的環境, 破裂深度非常淺⁽³⁾。Briant等⁽⁴⁾以25%硝酸決定鉻耗乏區之臨界鉻含量為10~12%, 而Tsai等⁽⁵⁾以40%硝酸測定, 發現臨界鉻含量為8.5~9%, 但以EPR方法測得為10%Cr, 因此增加鉻含量及防止敏化為抑制IGSCC一重要之解決方法。此外, 英高鎳600被發現在BWR水質環境, 磷偏析到鉻耗乏區域晶界上, 可以加速在正常水化學(NWC)水質的IGSCC, 但不加速在HWC之IGSCC; 而硫偏析到晶界上被懷疑皆可增加英高鎳600在NWC及HWC兩種水質之IGSCC敏感度⁽⁶⁾。

英高鎳600在BWR水質氧化性環境中其耐IGSCC的能力比不銹鋼來得好, 因此可以預計

一個比不銹鋼高的臨界電位(-230mv)，使得敏化英高鎳600在比該臨界電位($\sim 0\text{mv}$)低的純水環境下不會產生IGSCC⁽⁶⁾。

四、英高鎳600在PWR一次側晶間應力腐蝕破裂(PWSCC)及二次側鹼性應力腐蝕破裂(Cautic SCC)

由於不銹鋼管件焊接敏化區，在BWR正常水質環境產生諸多昂貴的破損案件，又認為使用含鎳量較高的鎳基合金可耐鹼性應力腐蝕及耐氯離子應力腐蝕，因此在PWR加氫脫氧的一次側及脫氧的二次側水質環境中，採用含鎳量較高而含鉻量較低的工廠退火(Mill Annealed)英高鎳600作為蒸汽產生器管件等，成為迄今設計完好的PWR電廠運轉以來一困擾不斷的問題。工廠退火英高鎳600組件，在PWR電廠環境產生破裂事件案例有調壓槽的儀器管嘴及加熱管襯套(Heater sleeve)，蒸汽產生器熱水進口端儀器管嘴及蒸汽產生器排水管嘴(Drain Nozzle)等。此外，更於1991年9月法國法瑪通(Framatome)製Bugey 3 PWR電廠及1992年5月美國西屋(Westinghouse)製瑞典Ringhals2 PWR電廠各在運轉10年及17年後，發現控制桿驅動裝置(Control rod Drive Mechanism)頂蓋密封穿越管(Closure Head Penetration)英高鎳600管件內側有洩漏及裂縫現象。直到1994年10月，世界各國PWR電廠CRDM穿越管檢查結果顯示在4181支穿越管中101支有破裂顯示約佔2.5%，但在檢查的68個電廠中35部機組有破裂顯示的CRDM穿越管，其中30部機組在法國，兩部機組在瑞典，2部機組在比利時，一部機組在瑞士⁽⁷⁾。最新的檢查結果顯示，美國DC Cook及Oconee PWR電廠其CRDM穿越管亦有裂縫顯示，可見此問題的迫切與重要性⁽⁸⁾。

目前PWR核能電廠水質環境的材料選用，

已從工廠退火狀態的英高鎳600改成熟力析出處理(Thermally Treated)敏化或非敏化含鎳量較低，含鉻量較高的英高鎳690，可望大大地減少材料劣化的問題。PWR核能環境下英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂及材料劣化的案例，可歸諸於對核能水質環境電化學意義認識不清使得材料選用不當及熱處理條件應用不當而造成的昂貴教訓。

1959年法國人柯利爾(Coriou)等發現英高鎳600在脫氧的純水中會發生晶間應力腐蝕破裂，美國學者認為高鎳合金既然可耐氯離子應力腐蝕，怎會在脫氧純水中產生晶間應力腐蝕破裂？其後數年也以法國的材料及水質環境做實驗仍不相信此現象，更在1969年9月的Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking論文研討會中⁽⁹⁾，群起質疑法國人實驗的正確性。直到1969年12月以後，美國電廠的實際操作經驗報告⁽¹⁰⁾才確認此現象。然而，經過三十多年的努力研究，迄今，英高鎳600在PWR一次側加氫脫氧的水質環境產生晶間應力腐蝕破裂的機構仍不清楚，為當前核能工業界材料應用技術亟須了解及解決的問題。世界各國對英高鎳600 PWSCC的研究迄今(1)僅對重要參數有定性了解，(2)IGSCC機構Anodic dissolution/Film rupture, Hydrogen Embrittlement或Hydrogen Attack仍不清楚，(3)欠缺在316°C裂縫起始及成長之定量數據，及(4)實驗曠日費時，實驗技術及參數設定與數據不一致。故而，要發展出定量的裂縫成長速率數學模型，仍欠缺大量的實驗數據，而且須在IGSCC機構清楚之後才有可能。

英高鎳600在PWR核能環境中產生晶間應力腐蝕破裂的敏感度(Susceptibility)隨材料組成與顯微結構，所承受的負荷、操作應力、殘留應力與應變，及環境的水質與溫度有關，破裂總和高應力、高溫及塑性變形有關。本文並不準備對上述影響英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂的冶

金、環境及應力等因素作一詳細的評估，而僅指出在PWR加氫脫氧弱鹼性的一次側水質⁽¹¹⁾、脫氧略鹼性的二次側水質、脫氧強鹼性的二次側間隙水質⁽¹²⁾及雜質入侵的鹼性的二次側水質環境中，英高鎳600顯微結構對晶間應力腐蝕破裂的影響皆和在BWR正常水質(NWC)環境中相反：晶界有較多碳化物析出的敏化或非敏化英高鎳600在前述四種環境中，皆比工廠退火狀態的英高鎳600有較佳的抗晶間應力腐蝕破裂的能力。二次側水質水溫雖然較低，但pH值較高且易有雜質入侵，故二次側產生晶間侵蝕及鹼性應力腐蝕破裂的現象較早被發現；PWR一次側破裂起始潛伏期雖然由於pH值較低而較長，然而其水溫較高，破裂有潛在的傾向。工廠退火英高鎳600在PWR一次側產生晶間應力腐蝕破裂是個本質問題(Generic Problem)。pH可以影響在PWR一次側及二次側脫氧水溶液的晶間應力腐蝕破裂的潛伏期(Incubation Time)，然而不若電位的高低可以決定晶間應力腐蝕破裂機構的角色來得重要。

五、英高鎳600在PWR二次側酸性應力腐蝕破裂(Acidic SCC)及在BWR HWC之晶間與輻射促進應力腐蝕破裂(IASCC)

PWR二次側略為鹼性的脫氧水溶液，若有大量含硫雜質入侵，將使得pH降低而變成酸性(Acid Sulfate)環境，可造成酸性晶間應力腐蝕破裂。1991年6月電廠實際遭受侵害的報告⁽¹³⁾亦顯示：工廠退火的英高鎳600比熱力析出處理的英高鎳600及690易遭受酸性晶間應力腐蝕破裂。綜合PWR一次側、二次側鹼性及二次側酸性水質環境與BWR正常水質環境中，英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂的敏感度和顯微結構的關係可歸納出：英高鎳600在氧化性的環境中，晶間應力腐蝕破裂機構為晶界鉻耗乏所主導，和在還原

性環境中的破裂機構不同。pH可以影響破裂起始及裂縫成長速率，但對破裂機構的影響不大；然而，還原性的PWR一次側、二次側鹼性及酸性應力腐蝕破裂機構的原因仍不清楚。

敏化的不銹鋼在含氧200ppb~8ppm的高溫純水或含氯離子的水溶液中產生晶間應力腐蝕破裂；然而，很多文獻報告當氧含量低於100ppb⁽¹⁴⁾或80ppb⁽¹⁵⁾可抑止晶應力腐蝕破裂而產生穿晶破裂，而在50ppb或更低⁽¹⁶⁾氧含量可抑止穿晶間應力腐蝕破裂。BWR加氫水化學乃依據加氫降低氧分壓以脫氧的原理，同時在輻射分解的反應中以過量的氫氣來抑止氧化性物種的產生。因此，適當的加氫水化學不但可以抑止敏化不銹鋼的晶間應力腐蝕破裂(IGSCC)，同時也可以降低核反應器內不銹鋼因輻射促進之應力腐蝕破裂(IASCC)^(17,18)。

因此，幾個有趣而重要的推測如下：在BWR加氫水化學環境所產生的晶間應力腐蝕破裂是否為較低溫的PWR一次側晶間應力腐蝕破裂，或僅是被抑制的BWR正常水質所產生的晶間應力腐蝕破裂；若BWR加氫水化學環境中之晶間應力腐蝕破裂為溫度較低的PWR一次側應力腐蝕破裂，則晶界有析出物的不銹鋼（敏化或非敏化）是否可能比退火狀態的不銹鋼來得更耐應力腐蝕；有氧環境中的鹼性應力腐蝕破裂其機構應和BWR正常水質環境中之破裂機構相似；雖然在低氫氣壓力範圍，增加氫氣壓力會加速英高鎳600產生PWR一次側晶間應力腐蝕破裂，是否存在一臨界氫氣壓力以上，晶間應力腐蝕破裂將不會產生而發生氫脆？氫氣 / 氧氣的濃度變化，可以控制英高鎳600產生晶間應力腐蝕的機構，是否可由外加電位以控制晶間應力腐蝕破裂的產生，同時在動力學上所引發的附帶電化學反應有何影響，皆值得加以深入探討。

六、核能環境耐晶間應力腐蝕破裂材料選用

BWR正常水質環境中較耐晶間應力腐蝕破裂不銹鋼將選用碳含量降低至0.02%，氮含量提高至0.12%，同時在煉製過程控制雜質成份，使成為較清淨，缺陷少的核能級不銹鋼304NG，316NG或347NG。鎳基合金的採用為3%鈮(Niobium)穩定化的英高鎳600及焊材英高鎳82而不使用英高鎳182。固溶處理(Solution Annealing)及在850°C穩定化(Stabilized)處理，可以增加英高鎳600在BWR正常水質環境中晶間應力腐蝕的耐蝕性。

在PWR水質環境中的材料選用，在一次側須考慮較高溫之晶間應力腐蝕破裂(PWSCC)二次側須考量鹼性應力腐蝕破裂與雜質(Cl^- 及 SO_4^{2-})入侵的環境。在PWR一次側加氫脫氧的環境中，不銹鋼應可抗晶間應力腐蝕破裂，然而不銹鋼抗二次側鹼性應力腐蝕及氯離子應力腐蝕破裂的能力很低。基於此種考量，原先設計的PWR蒸汽產生器的管件，即以工廠退火狀態的高鎳合金英高鎳600MA作為管件材料，因而卻犯了材料選用上的雙重錯誤。目前較被接受的材料為英高鎳600TT及英高鎳690TT及Incoloy 800。

Kilian等針對材料抗一次側晶間應力腐蝕破裂、鹼性應力腐蝕破裂、氯離子誘發應力腐蝕破裂及孔蝕(Pitting)的能力等，將英高鎳690TT，Incoloy 800 NG及英高鎳600MA等熱處理成最適於電廠環境使用的熱處理狀態後再做比較，發現英高鎳690TT及Incoloy 800 NG皆適合於PWR蒸汽產生器的使用條件，而英高鎳690TT有較佳的耐鹼性應力腐蝕破裂及耐孔蝕的能力⁽¹⁹⁾。

七、英高鎳600產生PWSCC機構分析

英高鎳600在核能電廠氧化性的環境中產生

晶間應力腐蝕破裂的機構已很清楚，同時也已發展出數學模型以預測破裂成長速率；至於在還原性環境中產生晶間應力腐蝕的機構迄今仍不清楚，但不可應用BWR正常水質環境下產生破裂的數學模型是清楚不過的情境的。PWR一次側英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂的案例已在運轉中之蒸汽產生器陸續發現，未來將有很多蒸汽產生器被更新，隨著有效功率運轉年限的增加，反應器內部及壓力邊界結構件（如CRDM Penetration）也有破裂甚至洩漏的事故發生，成為未來影響核電廠運轉安全及效益的重要問題。自英高鎳600在脫氧高溫純水中被發現會產生晶間應力腐蝕破裂以來已有30多年，世界各國努力研究，目前僅對重要參數有定性了解。產生晶間應力腐蝕破裂的現象非常複雜，無法以一明確的機構加以解釋，同時欠缺完整之高溫裂縫起始及成長之定量數據，須要繼續研究及評估改善與補救措施（表3），為當前EPRI重要研究課題之一。

目前被用以解釋英高鎳600在PWR一次側產生晶間應力腐蝕破裂的機構有（參見表4）：(1)表面膜破裂/陽極溶解(Film Rupture/Anodic Dissolution)⁽²⁰⁾，(2)氫脆(Hydrogen Embrittlement)⁽²¹⁾，(3)氫侵蝕(Hydrogen Attack)⁽²²⁾，(4)潛變(Creep)⁽²³⁾，(5)偏析(Segregation)⁽²⁴⁾，(6)鹼性應力腐蝕(Caustic SCC)⁽²⁵⁾等，然而沒有一個機構可以成功的解釋所有的現象；同時新近發現的現象，如(7)腐蝕隧道(Corrosion Tunnelling)⁽²⁶⁾，(8)氫延遲破裂(Hydrogen Delayed Cracking)⁽²⁶⁾，見圖2，及(9)穿晶應力腐蝕破裂被發現位於晶間應力腐蝕破斷區域後面及延性破斷區域之間⁽²⁶⁾等，可做為英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂機構評估及分析的重要依據。

應力腐蝕破裂不同的實驗方法可以顯示出不同的“現象性”實驗結果(Phenomenological Results)。仔細去分析這些現象性實驗結果的物理意義及所隱涵的電化學意義再和可明確代表破裂

表 3 英高鎳600 CRDM穿越管破裂之預防、矯正及補救措施

Table 3 Preventive, Corrective and Remedial measures for CRDM penetration cracking of alloy 600 in PWR primary water

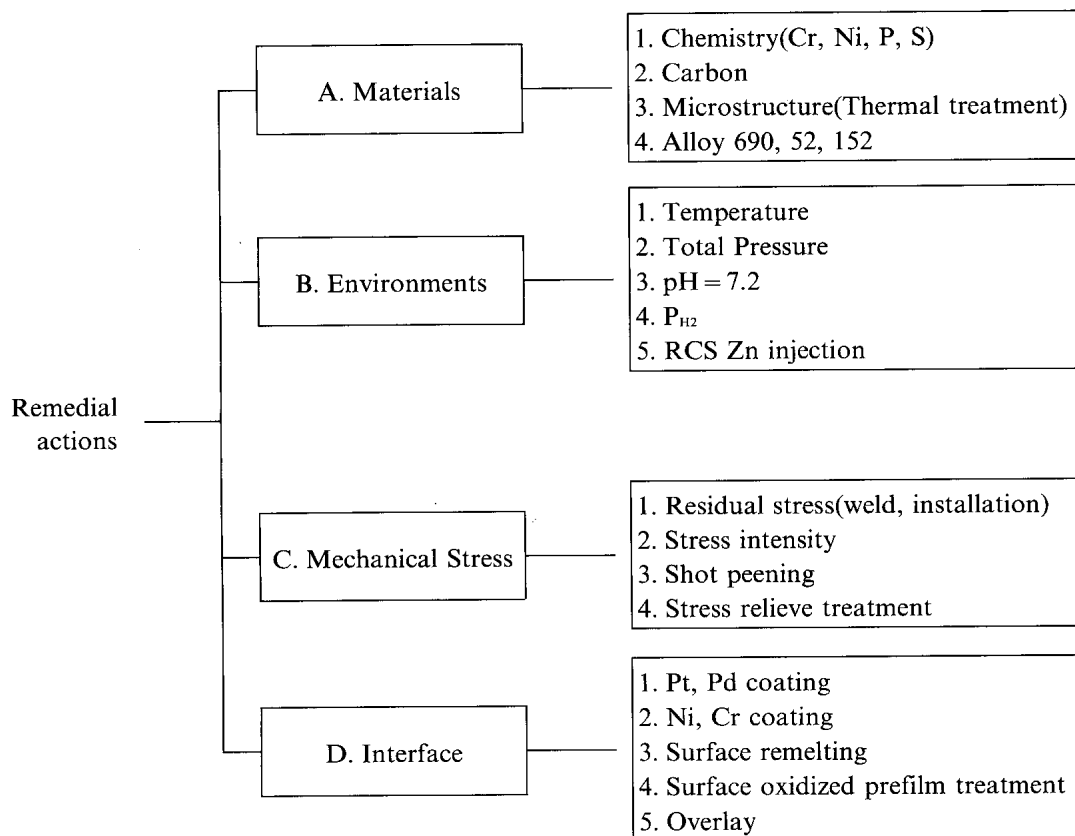


表 4 英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂建議機構

Table 4 Suggested possible mechanisms for IGSCC of alloy 600

A. Corrosion: (dissolution or oxidation)	1. Caustic dissolution 2. (Co)segregation 3. Slip dissolution/film rupture 4. Corrosion tunnelling
B. Hydrogen:	5. HE(RT extended delayed cracking, TGSCC) 6. Hydrogen attack
C. Time dependent mechanical damage:	7. Creep
D. Others:	8. Corrosion enhanced plasticity 9. Internal oxidation

機構的特徵相比較，即可能分析這些機構在破裂過程中是否扮演著重要的角色。破裂機構分析的原則乃依據不同的實驗方法所得現象性的結果所代表的物理意義和破裂機構是否相符合的方法來做分析。

表 5 為英高鎳600在PWR電廠一次側水質環境產生PWSCC現象性機構分析的綜合結果。本破裂機構分析認為英高鎳600產生PWSCC的破裂機構有三個層次：(1)腐蝕所造成的溶解或氧化：腐蝕的機構可以為鹼性腐蝕(Caustic Dissolution)、共偏析(Cosegregation)、腐蝕隧道(Corrosion Tunnelling)及滑移溶解 / 氧化膜破裂(Film Rupture/Slip Dissolution)的機構。腐蝕作用及現象在破裂的過程中隨時都在發生，只是在不同的階

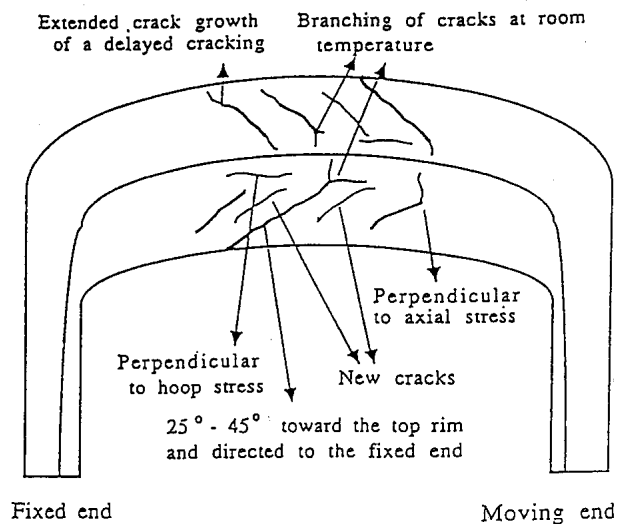


圖 2 英高鎳600 RUB試片顯示高溫晶間應力腐蝕破裂及室溫之延伸延遲破裂

Fig. 2 The schematic diagram showing a typical macroscopic examination of the IGSCC and the delayed cracking on a cracked RUB specimen surface

段對破裂的影響程度可能有所不同。(2)氫脆：金屬發生腐蝕的過程中在陰極位置也會產生原子態的氫，此氫原子可被金屬所吸收而未被吸收的氫原子可以吸附在破裂界面或夾雜物上，過量的氫以氫氣釋放。因此被金屬材料吸收氫的量決定於金屬的滲透率（擴散速率×溶解度），析氫機構及界面表面膜對氫吸收的阻礙。至於氫造成金屬材料性質劣化的程度隨著氫吸收量增加而增加，也隨金屬材料對氫脆的敏感度而定。因此，金屬本體發生氫脆的現象總是在腐蝕過程發生之後（假設環境中無其他氫的來源），而其開始對破裂產生影響的速度受氫的吸收速率與對氫脆的敏感度而定。英高鎳600發生PWSCC的過程中，可吸收氫的來源為金屬與高壓水產生腐蝕的過程中所發生的氫原子而非從溶解於一次水中的氫氣直接的吸收，但這些溶解的氫氣對腐蝕又扮演著間接影響的角色。(3)潛變：英高鎳600在300°C以上的氫氣中在應力的作用下會產生隨時間而伸長

的機械損傷，此即為潛變，因此在高溫的水中其潛變現象應不致於消失。工廠退火的英高鎳600在空氣中若有較大的潛變速率，即有較大的加速裂縫成長速率的現象，此和潛變及腐蝕的機構一致；但敏化的英高鎳600有較大的潛變速率卻在高溫的水中其裂縫成長速率最小，此和潛變的機構又矛盾，而和其在高溫的水中具有較佳的耐蝕性有關，即腐蝕的效應大過於潛變的影響。

定負荷方法測定裂縫成長速率時可在完全斷裂分離的破斷面觀察到腐蝕隧道的現象⁽²⁶⁾，即延性破斷區域夾雜在晶間應力腐蝕破裂區域，此為陽極溶解的腐蝕在破裂進行過程中扮演著重要角色的證據。此外晶界碳化物溶解掉落，表示其不但可機械性的鈍化尖端外，且可陰極性的保護晶界，此二者支持腐蝕的重要性。反之，在完全破斷的瞬間可量測其破斷應力及應力強度，發現隨著曝露時間的增加其破斷應力及應力強度皆降低，顯示金屬的韌性及負荷承載能力因受氫的影響而降低。此外可觀察到緊臨晶間破裂區域的延性酒窩狀破斷的深度與大小變淺與減小及有時穿晶破斷的現象亦可被觀察到，皆顯示氫脆在破裂末期也扮演重要角色。

Reversed U-Bend方法測試英高鎳600破裂起始的時間隨溫度、顯微結構及環境因素而變化為評估破裂敏感度的好方法之一。在高溫產生應力腐蝕破裂的英高鎳600 RUB試片在發現有破裂起始後即取出放在室溫環境，在幾個月中觀察裂縫變化的情形，而發現裂縫可在室溫中延著原來的破裂方向繼續成長或可分叉成長，也可在垂直軸向應力及圓周向應力和原來破裂方向完全不同的新位置產生裂縫，此即所謂的室溫延伸延遲破裂(RT Extended Delayed Cracking)⁽²⁶⁾，此為氫脆強有力的重要證據。此外，在破斷面上可觀察到晶粒被拉出的現象，此即為Hydrogen induced grain boundary decohesion的現象，說明氫可降低晶界的結合強度。反之，RUB試片在高溫產

表 5 英高鎳600在PWR一次側水質產生PWSCC機構現象性分析

Table 5 Mechanism analysis of PWSCC for alloy 600 in PWR primary water environments

Tests	Corrosion	H.E.	Creep
Constant Load	Corrosion tunneling Carbides dissolution	Rupture stress Rupture stress intensity Dimple size and depth TGSCC	
RUB	Shear stress	Delayed cracking Grains pulled-out	
Linear Polarization	Anodic corrosion control Corrosion rate		
Polarization	Corrosion current I _{crit} I _{passive}		
AC impedance	Diffusion control impedance Oxide film protectiveness		
Electrolytic Etching	G.b.d. corrosion resistance G.b.d. chemistry and microstructure Carbides distribution Carbides corrosion resistance		
EPR	Unusual sulfur segregation Beneficial effect of 700°C heat treatment		
Creep in Air			Creep
Creep in Water	Sensitized microstructure		Mill annealed microstructure

生破裂的原來方向為45°傾斜於軸向，因此，此破裂應由軸向應力與圓周向應力差所誘導的剪應力所引起。剪應力引起應力腐蝕破裂可說明腐蝕比氫脆（通常在張應力作用下才會發生）在破裂初期扮演著更重要的角色，而氫脆在破裂後期才逐漸凸顯其重要性。

線性極化測試、大電位範圍的極化測試與交流阻抗分析為量測英高鎳600在高溫電化學行為的方法：

(1)線性極化曲線在腐蝕電位上下25mV的小電位範圍量測腐蝕速率，通常極化曲線為一直線，代表其腐蝕控制的機構為陰陽極各佔一半，然

若極化曲線不為直線而為曲率凹向下（第四象限）的曲線代表著陽極控制的腐蝕機構。在低溫工廠退火的英高鎳600其高溫線性極化曲線為一直線而敏化耐PWSCC的英高鎳600則為曲率凹向下的曲線⁽²⁶⁾，顯示腐蝕為陽極控制而非陰極控制。此外，腐蝕速率較小的敏化英高鎳600其PWSCC的起始及成長速率皆較小，代表腐蝕的重要性。

(2)大電位範圍的極化曲線顯示熱力析出較耐PWSCC的英高鎳600比低溫工廠退火的英高鎳600有較小的臨界鈍態電流密度I_{crit}及鈍態電流密度I_{passive}⁽²⁶⁾，說明較易鈍態及氧化膜

較穩定的英高鎳600較耐PWSCC，而此特性高於潛變及氫脆性的影響。

(3)交流阻抗分析可量測電荷越過電化學界面的阻抗(Charge Transfer Resistance)大小，阻抗愈大表示電荷的傳遞較困難，腐蝕過程較難進行。有時氧化膜具有中等的保護性時可出現擴散控制的阻抗機構。耐PWSCC的熱力析出英高鎳600在高溫即有此擴散控制的阻抗被發現⁽²⁶⁾，同時其電荷傳遞阻抗皆比低溫工廠退火的英高鎳600來得高，顯示愈耐腐蝕的英高鎳600抗PWSCC的能力愈高。高溫工廠退火的英高鎳600加熱到高溫(350°C)形成氧化膜後再降低到250°C後亦有擴散控制的阻抗被發現，顯示其高溫氧化膜在較低溫有保護作用，而低溫工廠退火的英高鎳600則無此現象被發現⁽²⁶⁾。這些皆顯示腐蝕在PWSCC過程扮演著重要的影響角色。

顯微結構影響英高鎳600產生PWSCC的敏感度非常的大，熱處理可以改變顯微結構特徵而造成極易產生破裂的低溫工廠退火英高鎳600與極耐PWSCC的熱力析出英高鎳600。目前西屋用以評估PWSCC破裂敏感度的顯微結構特徵僅為晶界上碳化物的覆蓋率，其理由為碳化物為一良好的差排源在較低的應力即可發射差排而鈍化裂縫尖端，避免應力集中。然而高碳及低碳英高鎳600在不同的熱處理條件所得顯微結構的形態與特徵大都不同，且發現除了晶界上碳化物的覆蓋率外，晶界附近的碳化物量，晶界的耐蝕性，碳化物本身的耐蝕性及晶界附近硫的偏析皆會影響英高鎳600的電化學性質，甚而影響PWSCC的敏感度。這些顯微結構特徵主要影響其電化學特性（耐蝕性）與受施加應力時材料行為的反應（潛變與應力集中）。

以各種工廠退火處理及熱力析出處理所得英高鎳600不同的顯微結構以合適於英高鎳600的電位動態再活化法(EPR)去量測其敏化的程度，再

以SEM觀察侵蝕特徵及EDX分析微量元素在晶界附近的不均勻偏析，發現工廠退火(900°C~1024°C)熱處理的英高鎳600皆有不均勻的硫偏析，熱力析出處理1~5小時亦有此現象，而超出10小時即無法偵測硫的偏析，這些結果說明偏析及腐蝕扮演著重要角色。

英高鎳600在300°C以上的高溫氫氣或空氣中被發現有潛變⁽²³⁾的現象為潛變在PWSCC扮演著破裂機構之一的重要證據，尤其在一次水環境中工廠退火的英高鎳600若有高的潛變速率，則其裂縫成長速率也較高的現象支持此論點；然而，熱力析出敏化的英高鎳600在空氣中潛變速率最大，卻最耐PWSCC，用潛變的機構無法解釋PWSCC的結果。此現象支持腐蝕扮演著更重要的角色，因為熱力析出的英高鎳600耐蝕性最高。

八、結語

核能電廠一次側及二次側各種設備組件的結構材料，於電廠運轉期間曝露於高溫高壓、氧化或還原、腐蝕及輻射性的嚴苛水溶液中，因此，正確選用高抗蝕性、高持久性的高可靠度材料為確保電廠安全可靠地運轉，提高發電率，降低人員輻射劑量最重要的原則之一。然而，正確選用和環境相容(Compatible)的可靠(Reliable)材料，以防止材料腐蝕、降低銹垢(CRUD)形成及確保組件結構完整(Integrity)，除了必須掌握所選用材料的各種物理、化學、機械及電化學性質外，對於核能環境電化學意義的了解與其對材質耐蝕性及結構完整影響的認識，及體認各種腐蝕產物交互作用產生互為因果的複雜現象對材料與環境的影響及相容性的改變，更是須要重視的課題。

敏化的不銹鋼及英高鎳600在BWR正常水質環境產生晶間應力腐蝕破裂的機構，可由碳化鉻在晶界析出形成附近鉻耗乏(Chromium Depletion)區的優先氧化腐蝕加以解釋；然而在無氧或

加氫脫氧的BWR加氫水化學水質環境中，不銹鋼產生穿晶應力腐蝕破裂(Transgranular Stress Corrosion Cracking; TGSCC)或延性破斷(Ductile Cracking)則不能用晶界銹耗之優先氧化腐蝕來說明破裂機構。此外，BWR加氫水化學不但可以抑止晶間應力腐蝕破裂的產生，亦可抑制反應器內結構組件因輻射促進應力腐蝕破裂(Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking; IASCC)。

PWR一次側水質環境中英高鎳600產生晶間應力腐蝕破裂的影響因素非常複雜，迄今無一機構可以成功的解釋所有的現象。晶界有碳化物析出的英高鎳690或600比工廠退火狀態的英高鎳600有較佳的抗晶間應力腐蝕破裂的能力。核能電廠各種電化學環境，電位是決定英高鎳600或不銹鋼產生晶間應力腐蝕破裂機構的關鍵，比pH扮演著更重要的角色。

參考資料

1. H. Coriou, L. Grall, Y. Le Gall, S. Vettier, "Corrosion Fissurante Sous Contrainte De L'Inconel Dans L'Eau A Haute Temperature" 3^e Colloque de Metallurgie Corrosion, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, France, North Publ. Co., Amsterdam, P.161, 1959.
2. USNRC NUREG-0531, "Investigation and Evaluation of Stress Corrosion Cracking in Piping of Light Water Reactor Plants," Feb. 1979.
3. V.B. Rajan, J.K. Sung, G.S. Was, Proc. of the 3rd Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, The Metallurgical Society, Warrendall, PA, Sept., 1987, p.545-550.
4. C.L. Briant, C.S. O'Toole, E.L. Hall, Corrosion 85, Conference Paper 105.
5. C.H. Tsai et al, Proc. of the 3rd Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, The Metallurgical Society, Warrendall, PA, Sept., 1987, p.481-487.
6. L.G. Ljungberg, "Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and 182 BWR Environments," EPRI Interim Report TR-100658, May 1992.
7. V.N. Shah, A.G. Ware, A.M. Port, "Assessment of Pressurized Water Reactor Control Rod Drive Mechanism Nozzle Cracking," NUREG/CR-6245, Oct. 1994.
8. J.R. Jensen, "RVH Penetration Inspection Presentation," Dec. 1, 1994, NEI NRC Meeting.
9. H. Coriou, L. Grall, P. Olivier, and H. Willelmoz, "Influence of Carbon and Nitrogen on the SCC of Austenitic Stainless Steel in Pure or Chlorinated Water at 350°C" in "Fundamental Aspects of SCC", NACE Houston Texas, 1969, pp.352-359.
10. H.A. Wagner, "Light Water Reactor Experience in the United States of America," IAEA-SM-127/41, Performance of Nuclear Power Reactor Components, Proceedings of a Symposium held in Prague, November 10-14, 1969, pp.503-520.
11. D. Van Rooyen, "Review of the Stress Corrosion Cracking of Inconel 600", Corrosion Vol.31, No. 9, 1975, p.327.
12. G.J. Theus, "Relationship between Acid Intergranular Corrosion and Caustic Stress Corrosion Cracking of Alloy 600", Corrosion, Vol.33, No.1, 1977, p.20.
13. A.J. Baum, W.M. Connor, S.D. Piskor, W.J. Stenger, "Acid Sulfate Corrosion in PWR Steam Generators", EPRI, NP-7346-M, June, 1991.
14. H. Hirans, N. Aoki, T. Kurosawa, "The Effect of Dissolved Oxygen and NO₃⁻ Anions on the Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel in Water at 290°C", Corrosion Vol.39, No.8, 1983, p.313.
15. F.P. Ford and M.J. Povich, "The Effect of Oxygen/Temperature Combinations on the Stress Corrosion Susceptibility of Sensitized Stainless Steel in High-Purity Water", Corrosion/79, Paper 94, NACE, March, 1979.
16. M.E. Indig and A.R. McIlree, "High Temperature Electrochemical Studies of the Stress Corrosion of Type 304 Stainless Steel", Corrosion Vol. 35, No.7, 1979, p.288.

17. K. Nakata, S. Shimanuki, H. Anzai, M. Fuse, and S. Hattori, "Effects of γ -ray Irradiation on Crack Growth of Sensitized Type 304 Stainless Steel in 288°C Water", *Corrosion*, Vol.49, No.11, 1993, p.903.
18. N. Saito, N. Ichikawa, Y. Hemni, A. Sudo, M. Itow, and T. Okada, "Effects of Gamma-Ray Irradiation and Sodium Sulfate on the IGSCC Susceptibility of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water", *Corrosion*, Vol.46, No.7, 1990, p.531.
19. R. Kilian, N. Wieling, L. Stieding, "Corrosion Resistance of SG Tubing Material Incoloy 800 Mod. and Inconel 690TT", *Werkstoffe and Korrosion*, Vol.42, 1991, p.490.
20. Y.S. Garud, A.R. McIlree, "IGSCC Damage Model: An Approach and Its Development For Alloy 600 in High Purity Water", *Corrosion/85*, Paper 88, NACE, 1985.
21. N. Totsuka, S. Smialowska, "Effect of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of Alloy 600 in an Aqueous Solution at 350°C", *Corrosion*, Vol.43, No.12, 1987, p.734.
22. C.H. Shen and P.G. Shewmon, "A Mechanism for Hydrogen-Induced Intergranular Stress Corrosion Cracking in Alloy 600", *Met. Trans.*, Vol. 21A, No.5, 1990, p.1261.
23. U.B. Rajan, J.K. Sung, and G.S. Was, Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plant Systems-Water Reactor, TMS, Warrendale, PA, 1988, p.545.
24. J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, C. Otter, and G. Turluer, in "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Fe base Alloys", Ed.by R.W Staehle, NACE, Houston, 1977, p.1149.
25. Ph. Berge, J.R. Donatic, B. Prieux, "Caustic Stress Corrosion of Fe-Cr-Ni Austenitic alloys", *Corrosion*, Vol.33, 1977, p.425.
26. W.K. Lai, "Effects of Heat Treatment on the Electrochemical Behavior and Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Deaerated Primary Water", M.S. Thesis, OSU, 1990.