

鎳基 690 合金之應力腐蝕破裂研究

周良賓 鍾時俊 邱紹裕 徐志偉 劉宇明 施漢章*

Studies on the SCC of Nickel-Based 690 Alloy

L.B. Chou S.C. Chung S.Y. Chiou J.W.Hsu Y.M. Liu H.C. Shih*

摘要

本研究對於合金 690 在硫代硫酸鈉溶液中敏化的影響，及在含氯鹽環境下改變測試溫度、溶液濃度及 pH 值，以探討溫度、濃度及 pH 值對破裂的影響。希望研究結果可以提供製程溫度、濃度及 pH 值調整對材料可靠度影響的參考數據。研究顯示，在室溫下高濃度 NaCl 5N 溶液中，pH 3 為一臨界值，低於此 pH 值時，應力腐蝕產生。同樣在 NaCl pH 1 溶液中，濃度 1N 亦為一臨界值，高於此濃度時，應力腐蝕問題產生。至於溫度對應力腐蝕的影響，在低 pH 值中較能顯現出。

關鍵詞：合金 690、應力腐蝕、氯鹽環境。

ABSTRACT

This study investigates the effect of sensitization of nickel-based 690 alloy in thiosulfates and the environmental effects on the stress corrosion cracking in chloride solutions. The results indicate that the solution pH value of 3 and 1 are the critical value for stress corrosion cracking in 5 N and 1N NaCl solutions, respectively. In chloride solutions with low pH value, the solution temperature promotes stress corrosion cracking.

Key word: alloy 690, stress corrosion.

一、前 言

傳統沃斯田鐵系不銹鋼是用途相當廣泛的材料。但是此系列合金有對敏化（晶界鉻偏析）的敏感性，且在含氯離子的水溶液中，容易發生孔蝕及穿晶應力腐蝕破裂的問題。為了降低在含氯離子的水溶液中之穿晶應力腐蝕破裂的發生，鎳

基 600 合金是取代沃斯田鐵系不銹鋼材料的一種選擇，屬於沃斯田鐵系的鎳基合金，由於具有良好的腐蝕抗性、熱傳導率及機械性質，所以被業界廣泛的應用於熱交換器的管材。核能工業中即將其用為壓水式反應器(pressurized water reactor, PWR)。不過鎳基 600 合金仍有焊接敏化的問題，沿晶腐蝕及沿晶應力腐蝕還是會發生。為了減少

* 國立清華大學材料科學工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing-Hua University, Hsinchu, Taiwan 300

表 1 Alloy 690 化學成分(%)

Ni	Cr	Si	Mn	Ti	Co	Cu	C	Mo	P	S
69	30	0.3	0.29	0.23	0.07	0.04	0.023	0.02	0.009	0.001

沿晶腐蝕和沿晶應力腐蝕發生的機會，含鉻量高的鎳基 690 合金成為許多系統所考慮選用的結構材料，例如：壓水式(PWR)核電廠蒸氣產生器管路材料，石化工業反應器材料等。

選用高鉻鎳基 690 合金的主要理由是因其含有約 25% 的鉻，且其含碳量較低，因此不易發生敏化及沿晶腐蝕破裂^(1,2)。不過雖說合金 600 及合金 690 是為了降低在含氯離子的水溶液中之穿晶應力腐蝕破裂而產生的新材料，但在某些特殊環境下，如以海水當冷卻劑的電廠，氯化鈉就會由冷凝器管路中洩漏而進入到二次側水中，在管板及支撐板的縫隙中氯化鈉會有累積濃度的效應，這可能是腐蝕問題發生的來源，而報告中指出，只要經過 48 小時的運轉，在這些縫隙中氯化鈉的濃度會是二次側水中濃度的 10^4 倍。同樣的， H^+ 離子也會在穀穴處累積，使溶液 pH 值急劇下降，故在這種高氯鹽濃度和 pH 值的環境下，合金 690 是否仍具有對氯離子的抵抗性是值得研究的。

造成不銹鋼發生孔蝕或應力腐蝕破裂的環境因素幾乎與氯離子脫離不了關係^(3,4)，當然屬鎳基不銹鋼之合金 600 及合金 690 應也不例外，只是抵抗性比傳統沃斯田鐵不銹鋼強而已。一般而言，室溫下氯離子較易造成孔蝕而不易形成應力腐蝕破裂，然溫度越高、氯離子濃度越高，應力腐蝕破裂現象越易發生。研究顯示⁽⁵⁾18-10 沃斯田鐵不銹鋼之極化曲線有隨溫度與氫離子濃度越高鈍態區範圍縮小及極化電流增大的趨勢，也就是越易促進應力腐蝕的發生。研究發現合金 600 在氧化的環境下易產生沿晶應力腐蝕(IGSCC)^(6,7)。且在含硫代硫酸根離子的溶液中，合金 600 對 IGSCC 的敏感度受到晶界鉻缺乏⁽⁸⁾、溶液濃度⁽⁹⁾、溶液 pH

值⁽¹⁰⁾和外加電位⁽¹¹⁾等的影響，而合金 690 的應力腐蝕破裂方面研究資料則非常缺乏。

二、實驗方法

2.1 合金成份及試片製作

鎳基 690 合金材料由日本住友金屬公司(SUMITOMO Metal Technology LTD.)提供，成份如表 1 所示。收到材料後經固溶處理(1050°C ，5 min.，水淬)。

本實驗大致分為兩大部分，一為電化學測試，另一為慢應變速率拉伸試驗。電化學測試中，將鎳基 690 合金試片車成圓柱狀(直徑 11.3 mm)，底部焊上不銹鋼線作導線，以樹脂冷鑲埋成測試電極，僅露出一面後將其以砂紙研磨至 #600 供極化曲線測試。慢應變速率拉伸試棒之標距為 14mm 直徑 3mm。測試前試棒表面順縱向以 SiC 砂紙研磨至 #600。

2.2 循環極化曲線(Cyclic polarization curve)

電化學測試以飽和甘汞電極為參考電極，以石墨棒為輔助電極。所使用之測試系統為 E G & G Model 273。首先將配好之溶液置於測試槽中，若需加溫時，以隔水加熱法加至所需溫度，並先通氮氣半小時除氧，再將試片置入測試槽中測試極化曲線，開始電位掃描前，先外加 -1.2V 電位 10 分鐘，進行表面陰極清洗，接著以 1mV/s 掃描速率由 -0.1V(vs. open circuit potential，約 -0.4V (SCE))至過鈍態區出現後電流密度約 10^3 或 10^4 A/cm^2 ，即往反方向回掃，直到與陽極極化曲線相交才停止掃描。循環極化曲線示意圖如圖 1 所示。

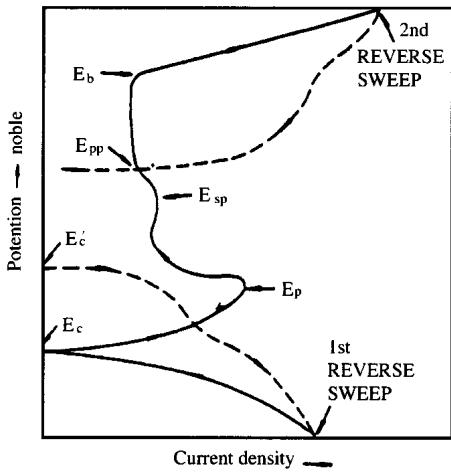


圖 1 循環極化曲線示意圖。

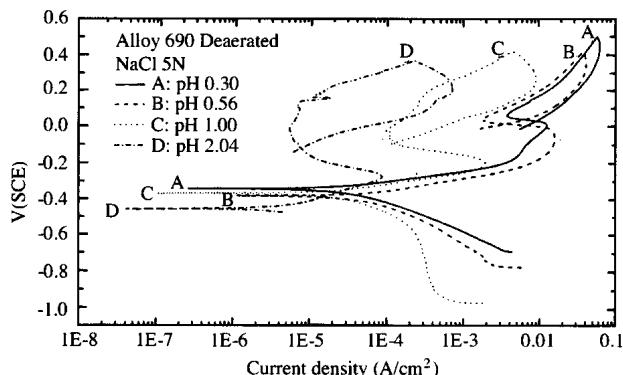


圖 2 NaCl 5 之循環極化曲線。

2.3 慢應變速率拉伸試驗(Slow Strain Rate Test)

先將試棒安裝好後，將溶液灌入反應槽中，先通氮氣一小時除氧，試驗中亦通氮氣，若需加熱時，以加熱帶加溫至所需溫度，應變速率固定為 $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。試棒破斷後量取延伸率及最大拉伸應力，破斷面及剖面並以 SEM 觀察之。

三、結果與討論

3.1 pH 值效應

在高濃度 NaCl 5N 溶液中，於室溫下改變其 pH 值。循環極化曲線測試之範圍在 pH 0.3 到 pH

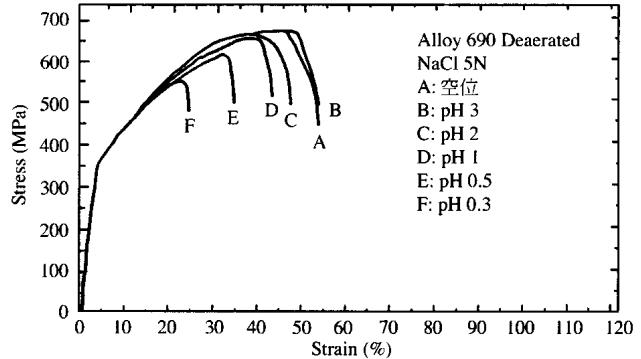


圖 3 NaCl 5N 下之 SSRT 曲線圖。

8.52 間取 11 點，圖 2 為一組 pH 值非常低(pH2~pH0.3)且變化較激烈的循環極化曲線，由圖中可看出，在 pH 值越低的環境下，極化電流密度將激烈的變大，且鈍態區的範圍也將變得非常小（由 $-0.88\sim-0.15$ vsce 降到 $-0.15\sim-0.06$ vsce），主要是由於 E_{corr} 提高的原因， E_p 跟著提高，而 E_b 變化並不大。圖 3 為其 SSRT 後之應力 - 應變曲線，圖中顯示在 pH 3 以下才有明顯的抗拉強度及延伸率之下降，圖 4(a) (b)(c)(d)(e) 分別為 pH 3、pH 2、pH 1、pH 0.5 及 pH 0.3 之 NaCl 5N 溶液下的二次裂紋之觀察，顯示在 pH 2 以下，隨 pH 值降低二次裂紋的數目及長度都增加，而在 pH 3 時則無二次裂紋出現。故可推論 Alloy 690 在 NaCl 5N 溶液中，pH 3 以下才有應力腐蝕問題的發生，而在 pH 3 以上其自然腐蝕電位應保持在保護電位以下，此時蝕孔不易生成也就不會引發應力腐蝕破裂。

3.2 濃度效應

在 pH 值效應中可看出室溫下 NaCl 5N 溶液 pH 1 時顯然有應力腐蝕的發生，若將溶液濃度降低以求一臨界濃度。圖 5 為室溫下在不同濃度之 NaCl 溶液，但固定 pH=1 環境下所作之循環極化曲線測試，顯示極化電流密度隨濃度增加而變大，尤其是 5N 情形下，顯然較 1N 和 3N 大許多；而鈍態區範圍則隨濃度增加而變小 ($-0.23\sim-0.15$ vsce 降至 -

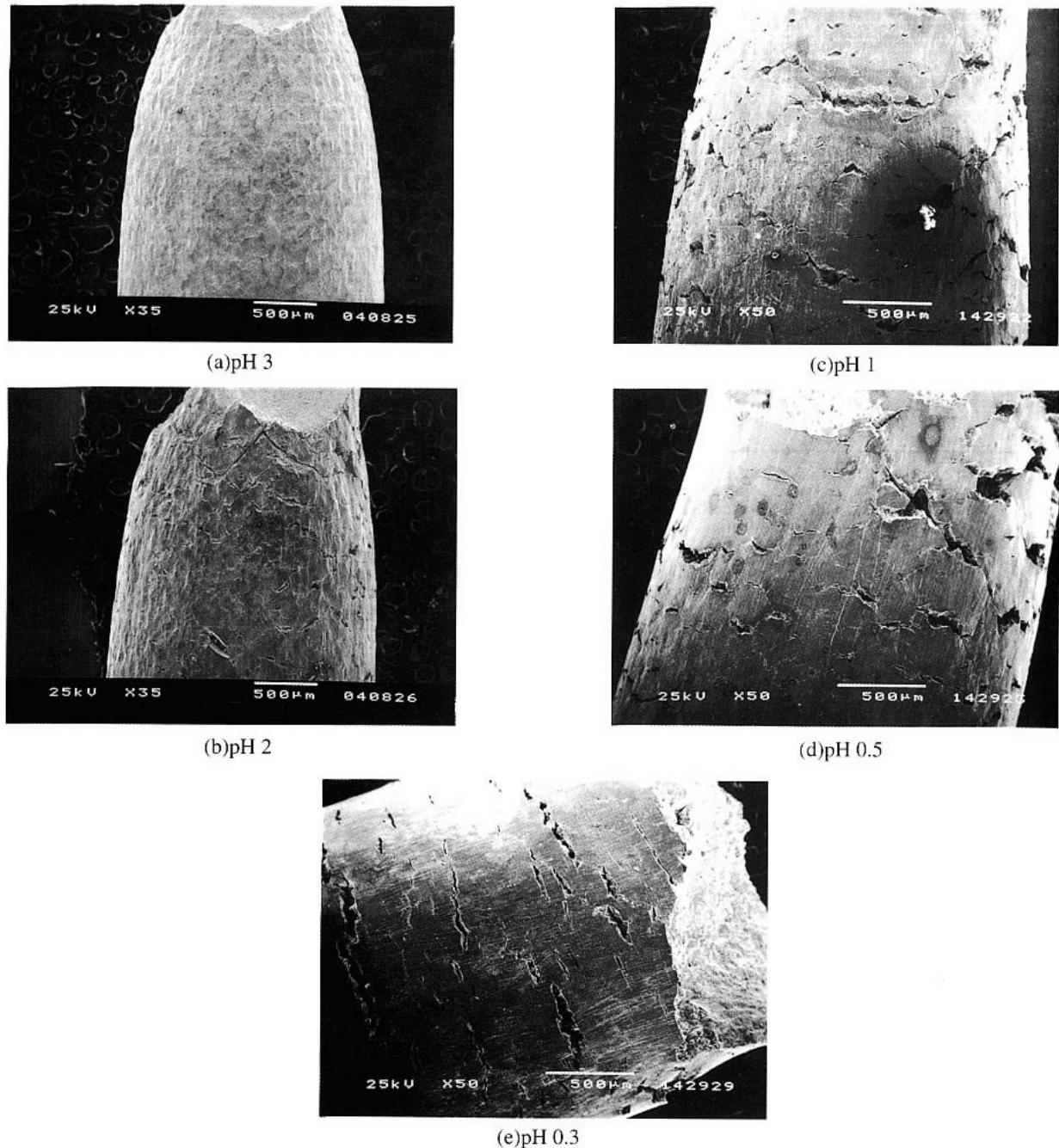


圖 4 NaCl 5N 溶液之二次裂紋 SEM 觀察。

$0.19\sim0.07 \text{ vsce}$ ）。圖 6 為其 SSRT 後之應力 - 應變曲線，由圖可看出當 NaCl 濃度 1N 時，則明顯可見應力 - 應變曲線已和大氣中拉伸曲先幾乎重疊，可知其機械性質已恢復。由圖 7(a)(b)之試棒側面看來，更可明顯看出 5N 和 3N 有二次裂紋的出現，表示有應力腐蝕的問題產生，而到 1N 時試棒側面

已恢復平滑表面，無任何二次裂紋的產生。故我們可推論，在 NaCl $\text{pH}=1$ 環境下，濃度保持在 1N 以下時，可完全抵抗應力腐蝕的發生。

3.3 溫度效應

針對在常溫下，對應力腐蝕可免疫的兩組臨界

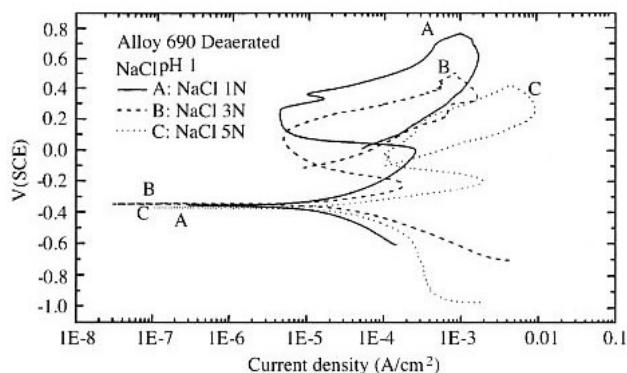


圖 5 $\text{NaCl pH } 1$ 之循環極化曲線。

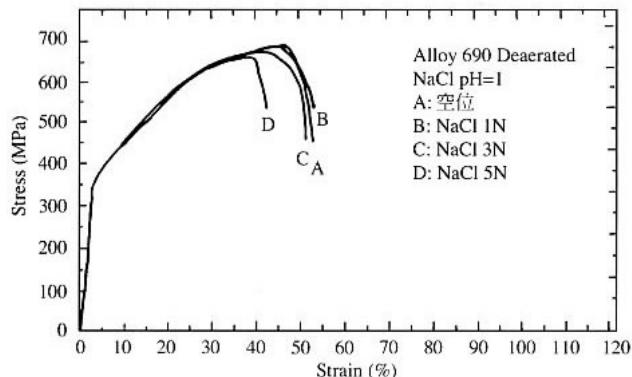
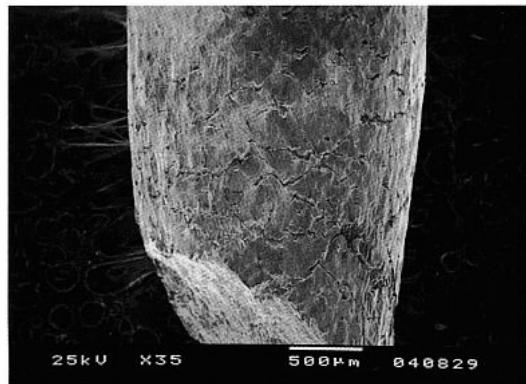
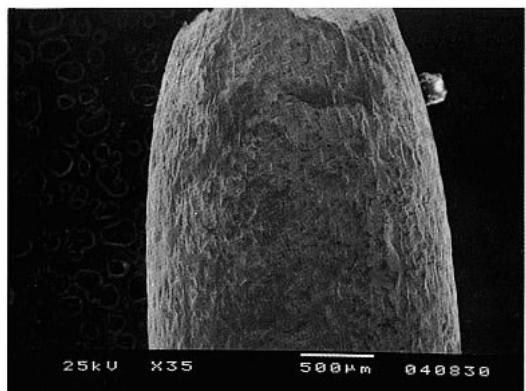


圖 6 $\text{NaCl pH } 1$ 下之 SSRT 曲線圖。

環境作溫度效應的影響，測試溫度為室溫(25°C)、 40°C 、 60°C 及 80°C 。第一組為 pH 值效應中之 $\text{NaCl } 5\text{N}(\text{pH}=3)$ 溶液，其循環極化曲線，僅鈍態區範圍的變小，極化電流密度的變化不大，也就是並無明顯向右位移的現象，而 SSRT 曲線更顯示其對溫度並不敏感，機械性質幾乎都和室溫下該環境拉伸相同，且試棒側面並無二次裂紋出現，可推論升高溫度對此組環境並無影響。第二組為濃度效應中之 $\text{NaCl } 1\text{N}(\text{pH}=1)$ 溶液，從圖 8 循環極化曲線即可發現有極化電流密度急速增加和鈍態區範圍縮小的現象，由圖 9SSRT 曲線更可看出溫度對機械性質的嚴重影響。圖 10(a)(b)(c)分別為 40°C 、 60°C 和 80°C 下的 SSRT 拉伸試棒側面更可明顯看出溫度對拉伸試棒的影響，在 40°C 時斷裂處附近就有些微二次裂紋，隨溫度升高二次裂紋更



(a)3N



(b)1N

圖 7 $\text{NaCl pH } 1$ 溶液之二次裂紋 SEM 觀察。

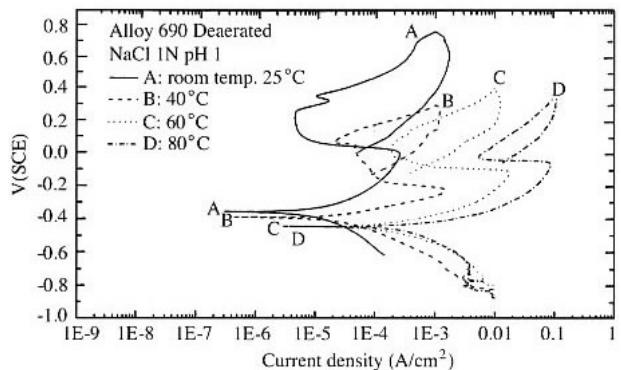


圖 8 $\text{NaCl } 1\text{N pH } 1$ 溶液改變溫度之循環極化曲線。

明顯的增加，表示高溫下，在此環境 ($\text{NaCl } 1\text{N pH } 1$ 溶液) 應力腐蝕破裂的問題又再度發生。從兩組溫度效應的實驗中看出，高濃度之 NaCl 溶液但 pH 值較高下，溫度對其影響不大；然而在低濃度 pH 值下，對溫度的影響就非常的大。可見在

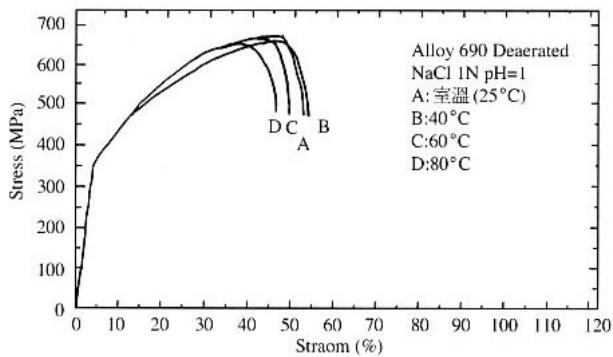


圖 9 NaCl 1N pH 1 溶液改變溫度之 SSRT 曲線圖。

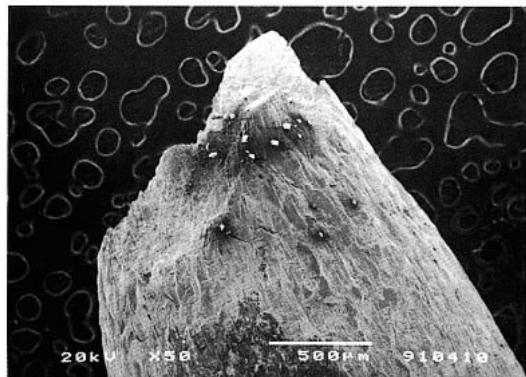
高溫下應力腐蝕的發生對 pH 值較敏感，而對濃度則較不敏感。

四、結論

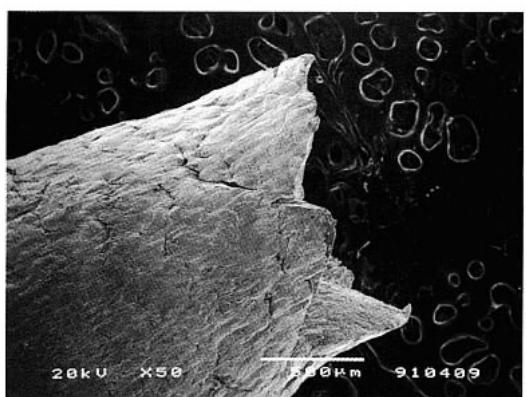
- 在 5N NaCl 溶液中之循環極化曲線有隨 pH 值降低鈍態區範圍變窄及極化電流增強的趨勢，且在 pH 3 以下方有應力腐蝕破裂的跡象。
- 在 NaCl 固定 pH 1 溶液中之循環極化曲線亦有隨濃度增加鈍態區範圍變窄及極化電流增強的趨勢，且顯示在濃度 1N 以上才有應力腐蝕破裂的問題出現。
- 在兩組臨界環境下作溫度效應實驗顯示，5 N NaCl pH 3 溶液中，升高溫度僅使鈍態區範圍變窄，而極化電流變化不大，且 SSRT 結果亦無應力腐蝕破裂的跡象；而 1N NaCl pH 1 溶液中升高溫度不僅使鈍態區變窄，且極化電流亦明顯增加，SSRT 結果顯示 40°C 時就有應力腐蝕之二次裂紋出現，且隨溫度升高裂紋長度和數量皆增加，表示應力腐蝕的影響更為嚴重。

五、參考文獻

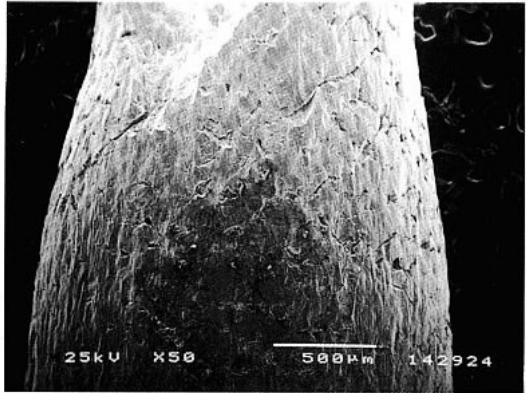
- J.J. Kai, C.H. Tsai, T.A. Huang, and M.N. Liu, "The Effect of Heat Treatment on the Sensitization and SCC Behavior of Inconel 600 Alloy" Metall. Trans. 20A (1989) P.1077-1088.
- J.J. Kai, G.P. Yu, C.H. Tsai, M.N. Liu, and J.C. Yao, "The Effect of Heat Treatment on the Chromium Depletion, Precipitate Evolution, and Corrosion Resistance of Inconel Alloy 690" Metall. Trans. 20A(1989) P.2057-2067.
- G.P. Airey, A.R. Vaia, and R.G. Aspden, "A Stress Corrosion Cracking Evaluation of Inconel 690 for steam generator Tubing applications" Nucl. Technol. 55 (1981) P.436-448.
- Inconel Alloy 690, Huntington Alloys Inc., Huntington, WV(1980)
- A.J. Sedriks, "Recent Development in High-Strength Nickel-Base Alloy Resistance to hot Corrosion" J. of



(a) 40°C



(b) 60°C



(c) 80°C

圖 10 NaCl 1N pH 1 溶液中二次裂紋觀察。

- the Institute of Metals. 101 (1973)P.185.
- 6. W.T. Tsai, M.J. Sheu and J.T. Lee "The Stress Corrosion Crack growth rate in Sensitized Alloy 600 in Thiosulfate solution" Corrosion Sci.38 (1996)P.35-45.
 - 7. R. Bandy, R. Roberge and R.C. Newman, "Low Temperature SCC of Inconel 600 under two different Condition of Sensitization" Corrosion Sci. 23(1983) P.995.
 - 8. J.J. Kai, C.H. Tsai, G.P. Yu "The IGSCC, Sensitization, and microstructure study of Alloy 690", Nuclear Eng. and Design 144(1993) P.449-457.
 - 9. R.C. Newman, R. Roberge and R. Bandy, "Environmental Variables in the Low Temperature SCC of Inconel 600" Corrosion 39 (1983) P.387.
 - 10. S.S. Hsu, S.C. Tsai, J.J. Kai and C.H. Tsai, "SCC behavior and anodic dissolution of Inconel 600 in lowconceration Thiosulfate" J. Nucl. Mater. 184(1991) P.97.
 - 11. Ming-Chang Tsai, Wen-ta Tsai and Ju-Tung Lee, "The Effect of Heat Treatment and Applied Potential on the SCC of Alloy 600 in Thiosulfate Solution" Corrosion Sci. 34 (1993)P.741.