

鎳基 600TT 合金應力腐蝕裂縫起始與成長之研究

林思齊^{1,*}、余明昇¹、王重章²

Initiation and Growth of Stress Corrosion Cracking on Inconel 600TT Alloy

S. C. Lin^{1,*}, M. S. Yu¹, and C. C. Wang²

摘 要

銹垢形成濃縮的二次側水質環境堆積在蒸汽產生器管板 (Tube Sheet) 與管支撐板 (Support Plate) 處是使熱交換管外表面產生應力腐蝕裂縫之主要肇因。本研究之目的在於探討鎳基 600TT 合金試樣置於濃縮模擬二次側水質環境中，應力腐蝕劣化起始和環境參數之關係；以及管件試樣上已有應力腐蝕裂縫存在時，在模擬蒸汽產生器之運轉條件下，觀察裂縫成長行為及量測裂縫成長速率。

實驗結果顯示在濃縮模擬二次側水質環境中，鎳基 600TT 合金會產生 IGA / SCC 的現象。至於降溫運轉對延緩劣化起始時間之效果有限。已存在應力腐蝕裂縫之管束在百萬倍濃縮模擬二次側水質環境中，測試 5504 小時後，以渦電流檢測及顯微檢查，都發現有裂縫成長的現象。裂縫沿管束表面成長之速率大約為 $7.3 \times 10^{-3} \sim 4.9 \times 10^{-2} \mu\text{m/hr}$ 。此外，以歐傑電子質譜儀 (Auger Electric Spectroscopy, AES) 確認裂縫深度成長長度，初步估算出裂縫成長率在 $4.2 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \mu\text{m/hr}$ 之間。將進行更多的裂縫檢測以確認正確的數據。

關鍵詞：鎳基 600TT 合金；沿晶侵蝕/ 應力腐蝕龜裂；裂縫起始；裂縫成長。

ABSTRACT

The piling up of sludge between heat exchange tube and Tube Sheet or Tube Support Plate is one of the primary root causes for Outside Diameter Stress Corrosion Cracking (ODSCC) on steam generator tubings. Examination of crack initiation time and measurement of crack growth rate of Stress Corrosion Cracking (SCC) for the Inconel 600TT alloy are conducted in the condensing simulation secondary side water environments.

The Intergranular Attack/Stress Corrosion Cracking (IGA/SCC) is found on the surface of samples. The result show that the benefits is quite low to reduce the crack initiation time while lowering operation temperature. In the mean time, degraded tubes are tested for 5504 hours in a

1 行政院原子能委員會核能研究所
Institute of Nuclear Energy Research, INER.

2 台灣電力公司核能發電處
Nuclear Operation Department, Taiwan Power Company.

* 連絡作者 (TEL:03-471-1400 ext.6861)

condensed environment of which concentration factor 106 times applied to calculate the simulated water condition according to the analysis result of hide out return. The crack growth rate for crack length on tube surface by OM and ECT inspection is from $7.3 \times 10^{-3} \mu\text{m/hr}$ to 4.9×10^{-2} . The evaluation of crack growth rate for crack depth by AES examination is in the range of 4.2×10^{-3} to $1.3 \times 10^{-2} \mu\text{m/hr}$. It will be verified by more examinations.

Keywords: Inconel 600TT alloy; IGA / SCC; crack initiation; crack growth rate.

一、前言

鎳基 600TT 合金 (Inconel 600TT) 取代鎳基 600MA 合金 (Inconel 600MA) 作為蒸汽產生器之管束材質是要解決管束於管板 (Tube Sheet) 與管支撐板 (Support Plate) 處發生二次側應力腐蝕龜裂的問題。

由文獻顯示^[1,2]堆積在管束與管板或是管支撐板隙縫 (Crevice) 間的銹垢，在高溫下形成濃縮環境，加上殘留應力及負荷應力的相互作用，是使鎳基 600MA 合金熱交換管外表面產生應力腐蝕龜裂裂縫之主要肇因。在核電廠實際運轉之經驗及實驗室之研究結果^[3]均顯示鎳基 600TT 合金在腐蝕環境中均較鎳基 600MA 合金有較高抗應力腐蝕龜裂的能力。

由近來已有電廠陸續發現使用英高鎳 600TT 合金材質之蒸汽產生器管束有一次側及二次側應力腐蝕龜裂等劣化的問題顯示英高鎳 600TT 合金長時間在二次側水質條件下仍會造成應力腐蝕龜裂的現象。

本實驗進行劣化起始與應力腐蝕裂縫成長速率兩個主題。劣化起始在於評估核電廠二次側水質環境(溫度、水質濃度、應力)對蒸汽產生器管束的壽限的影響，尤其是運轉溫度的影響，更是未來評估降溫運轉重要的依據。

測試的水質環境是根據核電廠停機時於蒸汽產生器採樣分析回釋隱匿物的結果^[4]加以濃縮配製。應較一般研究者使用之強酸或苛鹼的水質環境更接

近實際環境。

劣化起始實驗是使用不同程度應變的 C 型試樣置於 300°C、320°C 及 340°C 之濃縮一萬倍模擬二次側水質環境，以探討不同應力或不同溫度和裂紋起始時間的關係。並進而評估降溫運轉的可行性。

在應力腐蝕裂縫成長速率研究中，將存在應力腐蝕裂縫管束置於蒸汽產生器之運轉條件之模擬系統中，觀察裂縫成長行為及量測裂縫成長速率。所使用之濃縮百萬倍水質條件是根據核電廠蒸汽產生器隱匿物回釋分析結果，經 MULTEQ^[5]程式計算所獲得。

當管束在二次側環境中發生了應力腐蝕龜裂時，裂縫型態及成長的行為決定管束的壽命。其中包括裂縫長度、深度、各自的成長率及裂縫型態成長的過程，這些數據和現象都是評估其結構安全和剩餘壽命的重要依據。因此控制在電廠特定的運轉條件下，精確的量測劣化成長率以及掌握劣化成長特性和演化過程，可協助電廠建立完整的劣化機制與模式。

二、實驗

2-1 英高鎳 600TT 合金

根據核電廠之蒸汽產生器管材材質之規範^[6]，將直徑 17.45mm (11/16")、壁厚為 1.01mm (0.04") 的英高鎳 600 合金無縫管，經 704°C/15 小時，空冷之熱

處理程序，製成鎳基 600TT 合金。英高鎳 600 合金無縫管之化學組成成份與熱處理前後之拉伸性質如表 1。

2-2 劣化起始

2-2-1 C 型試樣準備

依 ASTM 規範^[7]製作鎳基 600TT 合金 C 型試樣，並在試樣上施加 $600 \mu \epsilon$ (0.4 Y.S.)、 $900 \mu \epsilon$ (0.6 Y.S.)、 $1200 \mu \epsilon$ (0.8 Y.S.) 與 $10000 \mu \epsilon$ (1% Strain) 等固定應變。施加應變後的 C 型試樣放入濃縮一萬倍模擬水質中進行靜態劣化起始實驗。

測試環境是根據核電廠停機時於蒸汽產生器採樣分析隱匿物回釋的結果^[4]，以水質中回釋隱匿物成份濃縮一萬倍，作為模擬管支撐板與蒸汽產生器管束間的環境，進行劣化起始測試。隱匿物回釋分析結果與濃縮萬倍水質成份表如表 2。並於水質中添加氫氧化銨 (NH_4OH)，以控制常溫下水質之 pH 值約等於 9.3~9.5 及通入氮氣使水中溶氧量降低至小於 5ppb，以符合二次側水質規範^[8]。

為加速實驗之進行，因此將測試溫度設定在 300°C 、 320°C 和 340°C 再以外差法決定二次側 280°C 之劣化起始時間。測試之條件如表 3。

實驗後之試樣以光學顯微鏡進行表面觀察。以確定裂紋起始之時間。並對已經產生裂紋的試樣進行觀察，檢視裂紋是否會繼續擴張。

2-3 管件之裂縫成長速率

2-3-1 劣化的管束

選擇兩支已存在應力腐蝕裂縫之英高鎳 600TT 合金管束進行裂縫成長之試驗。其中軸向裂縫為編號 A31 管束及圓周向裂縫為編號 NC17 管束。

兩支劣化管件之預裂縫是在 288°C 飽和壓力之 40% NaOH + 30g/l Cu_2O 溶液中產生。劣化管件之製作方法及設備請參考余明昇之資料^[9]。

測試前後，以渦電流檢測及顯微檢查，確定裂縫是否成長。而以歐傑電子質譜儀量測裂縫尖端鉻 (Cr.) 元素之含量，以評估裂縫成長的長度及裂縫成

長率。

2-3-2 系統安裝

將兩支劣化管束裂縫上套置模擬支撐板四葉形孔之固定環，安裝於蒸汽產生器模擬系統中。系統之示意圖請見圖一。在安裝劣化管件時，將 A31 管件 (軸向裂縫) 置於一次側水首先進入之管件，而 NC17 管件 (圓周向裂縫) 置於其後。

在蒸汽產生器模擬系統中，高溫高壓一次側水使劣化管內壓力維持在 2250psi，溫度為 326°C (A31) 及 301°C (NC17)，流速約為 70 cc/min。這是模擬蒸汽產生器一次側水入口之熱端 (Hot leg) 區域的環境。

為縮短實驗時間，測試之管外水質濃度增加至百萬倍，溫度為 280°C ，壓力為 1100psi。水質之成份是根據核電廠蒸汽產生器隱匿物回釋分析結果，經由 MULTEQ^[8] 程式計算所獲得。在配製濃縮百萬倍隱匿物水質時，水中雜質的含量是以 Cl^- 、 SO_4^- 及 K^+ 作為濃縮的基準的。配出之水質之 pH 值為約 10.3。由 MULTEQ 程式之計算結果及實際的配製成份如表 4。

試驗後再將裂縫剖開，以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 進行裂縫表面觀察確定裂縫長度。並以歐傑電子質譜儀 (Auger Electric Spectroscope, AES) 分析鉻元素之濃度來找出預裂縫及再成長裂縫之界線來計算在模擬系統中之裂縫成長速率。

三、結果與討論

3-1 裂紋起始

受到不同應變量的 C 型試樣置放於一萬倍隱匿物回釋分析水質環境之高壓釜中，在 300°C 、 320°C 及 340°C 條件下均有裂紋型態出現。裂紋發生於 C 型試樣曲率最大處，其方向與施力螺絲垂直，為管件之軸向裂紋。裂紋之型態如圖二。

由目前的數據來看，在 340°C 下發現裂紋最短的時間約為 894 小時、 320°C 最短的時間約為 1109

小時，而在 300°C 發現裂紋最短的時間約為 1218 小時。在濃縮一萬倍回釋隱匿物之水質條件下，裂紋起始之最短時間有隨溫度之降低而增長的趨勢。但是在長時間的統計下，試樣所受到之應變量與裂紋起始時間的關係則變得不明顯。其原因尚在進一步研究中。

將已經發現裂紋的試樣再置入相同的條件下繼續試驗及長時間觀察，希望可以觀察到裂紋長度向軸向擴展的現象。可是，至目前觀察的結果顯示：裂紋的長度並沒有隨時間之增長而向軸向擴展。但裂紋的開口隨時間之增長而被腐蝕擴大。

本試驗所使用的濃縮萬倍水質條件是根據核電廠蒸汽產生器隱匿物回釋分析結果所調製，應是較接近真實的情況。由裂紋之縱剖面可以觀察到深度只有大約為 5 μm 。至目前之結果，試樣表面應力與裂紋起始時間之間沒有明顯的關係。

3-1-1 降溫運轉之評估

裂紋起始的時間會隨降低運轉溫度而延長。然而對電廠而言，降低運轉溫度可能會減少發電的效能。因此，由溫度降低使裂紋起始的時間延長之比率可以作為評估的參考。

在固定的腐蝕環境中，裂紋起始時間與溫度之間可以用 Arrhenius 關係式來表示 1。

$$\ln(t) = \frac{Q}{RT} + C \quad (1)$$

其中 t 為裂紋起始時間。Q 為在溫度 T (K) 時，使裂紋起始之活化能。R 為氣體常數值 (8.3144 J/mole·K)。

將相同應力條件(1%Strain、0.8YS)的裂紋起始時間與溫度代入 Arrhenius 關係式計算 300°C、320°C 及 340°C 活化能 Q。將裂紋起始時間取自自然對數後與絕對溫度之倒數整理列於圖三中。由線性方程式之斜率得到活化能 Q 值。1%Strain 為 45.66 kJ/mole；0.8YS 為 14.02 kJ/mole。

由以上統計求得之線性方程式外推估算運轉溫

度由 280°C 降溫至 277°C (二次側溫度) 時，裂紋起始時間延長之比例：1% Strain 時為 1.056；0.8% Y.S. 時為 1.017。請見表 5。

由此結果可知，在濃縮一萬倍隱匿物回釋分析水質條件、且試樣高應變的環境下，運轉溫度降低 3°C，對裂紋起始時間之延長並不明顯。當應變減小，其比值也縮小。因此，初步推斷在目前實驗的條件下，若蒸汽產生器之運轉溫度降低 3°C，對延長裂縫起始之助益不大。但若是在更高濃度之腐蝕條件下降溫運轉的效益是否會增加。本試驗將繼續進行測試，以得到更多的數據來確定目前的推斷。

3-2 裂縫之成長

A31 (軸向裂縫) 和 NC17 (圓周向裂縫) 於模擬二次側水質環境系統中進行裂縫成長試驗共 5504 小時。以光學顯微鏡檢查及非破壞渦電流檢驗對管束作初步觀察，比較試驗前後之裂縫長度。判定裂縫有成長之現象後，再剖開裂縫，以 SEM 及 AES 進行裂縫表面之觀察及深度量測。

3-2-1 光學顯微鏡檢查

結果發現 A31 管束表面之軸向裂縫及蝕孔均有成長的跡象。標距 73、92 及 98 處之裂縫長度之統計請見表 6。圖四為於標距 98 處實驗前後裂縫長度之比較。

表面裂縫沿軸向成長的長度約在 0.04 至 0.27 mm 之間，裂縫成長速率為 $4.9 \times 10^{-2} \mu\text{m/hr}$ 至 $7.3 \times 10^{-3} \mu\text{m/hr}$ 。NC17 管束表面之圓周向裂縫中，距標距 60mm 處之裂縫沿圓周向成長約 0.1mm，裂縫成長速率約為 $1.82 \times 10^{-3} \mu\text{m/hr}$ 。

由此觀察可以初步判斷兩支管束之裂縫均有成長，且軸向裂縫沿管束表面裂縫之成長速率較圓周向裂縫大。這個現象可能是因為在模擬蒸汽產生器環境系統中管束內外之壓力差與溫差所造成之環應力 (Hoop Stress) 對圓周向裂縫成長之貢獻較低所致。目前在表面觀察同一支管束上之裂縫成長之長度不同，甚至 NC17 管束上 M60 裂縫有成長而 M70 裂縫沒有成長，這個原因是否與裂縫深度或長度有

關，尚待進一步將裂縫剖開加以釐清。

3-2-2非破壞渦電流檢驗

以 PlusPoint MRPC 探頭、頻率 250KHz 檢測兩支劣化管束。結果發現兩支管束上原有的裂縫均有成長，評估成長之深度大約在 5% 以下，然而以目前的探頭來評估裂縫深度，其精確度亦僅達 5%，故如此細小之裂縫成長變化，應以其他檢測方法加以確認。

3-2-3裂縫表面之觀察及深度量測

由 A31 管束上截取裂縫位置 A31-a 及 A31-b，沿徑向剖開進行裂縫表面之觀察及深度量測。圖五是將 A31-a 裂縫剖開後，由掃描式電子顯微鏡觀察之結果。(a) 以清楚的觀察到 penny type 之弧形裂縫及分辨裂縫的邊界，裂縫之軸向長為 7mm，最大深度約為 0.41mm。(b) 破斷面呈現典型的沿晶破壞模式。(c) 及 (d) 為觀察裂縫最大深度處，可清楚看到裂縫的邊界。由圖六中可以量測到是 A31-b 裂縫之軸向長為 7mm，最大深度約為 0.38mm。

由於產生預裂縫之使用高濃度 NaOH 之溶液會造成接觸表面之鉻金屬溶出，因此，一般研究者 (Takamatsu¹⁰) 是使用歐傑電子質譜儀分析破斷面晶粒上鉻元素濃度，觀察在裂縫前緣鉻元素濃度開始升高的位置，藉以判定由強鹼製作之預裂縫及在全揮發 (AVT) 水質中再成長裂縫之界線，進而推算在模擬系統中之裂縫成長速率。

圖七為 A31-b 裂縫上進行鉻元素之濃度分析。由照片上之第 10 點開始鉻元素之濃度開始上升，至第 12 點後鉻元素至高點。因此由鉻元素濃度之位置推算此裂縫在模擬系統中之裂縫成長長度為 0.07 mm。5504 小時之裂縫成長速率約為 $1.27 \times 10^{-2} \mu\text{m/hr.}$

將 A31-b 裂縫上另一點以放大倍率由原 210 倍升高至 500 倍，再進行之鉻元素之濃度分析，請見圖八。由照片上之第 5 點之後鉻元素之濃度開始上升，至第 7 點後鉻元素至高點。因此由鉻元素濃度之位置推算此裂縫在模擬系統中之裂縫成長長度為

0.023mm. 5504 小時之裂縫成長速率約為 $4.18 \times 10^{-3} \mu\text{m/hr.}$

由於應力腐蝕裂縫破斷面表面已經覆蓋緻密的氧化層，歐傑電子質譜儀分析鉻元素濃度所得到的值會受到表面有機物質的影響。電子束分析位置的高低也會造成分析的誤差。因此，須以更多的數據來確定裂縫成長速率。

四、結論

- (1) 在 300°C、320°C 及 340°C，一萬倍隱匿物回釋分析水質條件下，均有裂紋型態出現。隨溫度增高，發生裂紋的起始時間會愈短。
- (2) 以相同應力條件 (1% Strain 及 0.8YS) 的試驗結果，得到活化能 Q 值。1% Strain 為 45.66 kJ / mole；0.8YS 為 14.02 kJ / mole。
- (3) 在一萬倍隱匿物回釋分析水質條件的環境下，若蒸汽產生器之運轉溫度降低 3°C，對延長裂縫起始之助益不大。
- (4) 比較實驗前後管束表面裂縫長度。推算 A31 管束表面裂縫沿軸向成長的裂縫成長速率在 $7.3 \times 10^{-3} \mu\text{m} / \text{hr.}$ 至 $4.9 \times 10^{-2} \mu\text{m} / \text{hr.}$ 範圍之間。NC17 管束表面之圓周向裂縫裂縫成長速率約為 $1.8 \times 10^{-3} \mu\text{m} / \text{hr.}$
- (5) 使用歐傑電子質譜儀分析估算 A31-b 裂縫長度，並推算在濃縮百萬倍模擬二次側水質中，裂縫成長速率約為 $4.2 \times 10^{-3} \mu\text{m/hr.}$ 至 $1.3 \times 10^{-2} \mu\text{m/hr.}$

五、致謝

本文作者對徐秀北先生及張文帆先生在裂化管件之製作，吳燕輝先生在試樣製作及微觀觀察上之鼎力相助，特此致謝

六、參考文獻

1. V. N. Shah and P. E. MacDonald, Aging and Life Extension of Major Light Water Reactor Components, Elsevier Science Pub., Netherlands, (1993) 279.
2. D. R. Diercks W. J. Shack, and J. Muscara, Nuclear Engineering and Design, 194 (1999) 19-30.
3. P. H. Berge and J. R. Donati, Nuclear Technology, 55 (1981) 88-104.
4. 溫冬珍與陳蜀瓊, INER-T2439, 八十七年六月。
5. EPRI NP-5561-CCM, May 1989.
6. ASTM-B163-89.
7. ASTM-G38-73.
8. 核能發電訓練基本教材, 第三核能發電廠, 民73。
9. 余明昇與張靜, 中華民國防蝕工程學會 2002 年論文發表會論文集, 台中, 台灣 pp570-578, 2002.
10. H. Takamatsu, K. Matsueda, and T. Matsunaga, 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, CA, August, (1993)81.

表1. 英高鎳 600 合金之成份及拉伸性質 (wt%.)

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of alloy 600.

C	Mn	Si	S	Cr	Cu	Fe	Ni
0.04	0.26	0.20	0.001	15.20	0.17	7.82	76.31

	Yield point (Mpa)	Tensile Strength (Mpa)	Elongation (%)
600MA	259.7	595.7	41.14
600TT	227.2	578.3	45.19

表2. 回釋分析水質及濃縮萬倍水質成份表

Table 2. Analysis result of hide-out return and test condition of C-ring.

成份	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	SiO ₂
回釋分析水質 (ppb)	7.8	2	45.2	7.9	3.98	6.1	113.1
一萬倍水質 (ppm)	78	20	452	79	39.8	61	1131

表3. C型環實驗條件

Table 3. Test conditions of C-ring

測試水質	濃縮一萬隱匿物回釋分析水質
測試溫度	300°C、320°C、340°C
水質環境	O ₂ <5ppb、pH=9.3~9.55
應力範圍	0.4、0.6、0.8×Yield stress and 1% strain

表4. 百萬倍回釋水質成份表

Table 4. Test condition of degraded tube by MULTEQ code.

成分	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	SiO ₂
回釋分析水質(ppb)	7.8	2	45.2	7.9	3.98	6.1	113.1
一百萬倍回釋水質(ppm)	7800	2000	45200	7900	3980	6100	113100
根據程式10 ⁶ 調配水質(ppm)	3650	1987	---	---	3970	2036	32100

表5. 估算當運轉溫度下降 3°C 時，裂紋起始時間延長之比例

Table 5. Estimation of crack initiation time when operation temperature drop 3°C.

T(°C)	1/T*1000 (1°K)	t (hr.)	
		1%Strain	0.8%Y.S.
280	1.808	2602.0	1737.8
277	1.818	2746.8	1766.9
		1%Strain	0.8%Y.S.
t ₂₇₇ /t ₂₈₀		1.056	1.017

表6. A31 管束表面裂縫長度成長速率估算

Table 6. Calculation of crack growth rate on A31 tubing surface.

裂縫位置	實驗前長度 (mm)	實驗後長度 (mm)	成長長度 (mm)	裂縫成長速率 (μm/hr.)
73	4.14	4.23	0.09	1.6E-02
92	2.16	2.28	0.12	2.2E-02
92	0.69	0.73	0.04	7.3E-03
92	1.65	1.69	0.04	7.3E-03
98	2.9	3.17	0.27	4.9E-02
98	1.33	1.4	0.07	1.3E-02
98	0.34	0.52	0.18	3.3E-02

Steam Model Boiler 設施示意圖

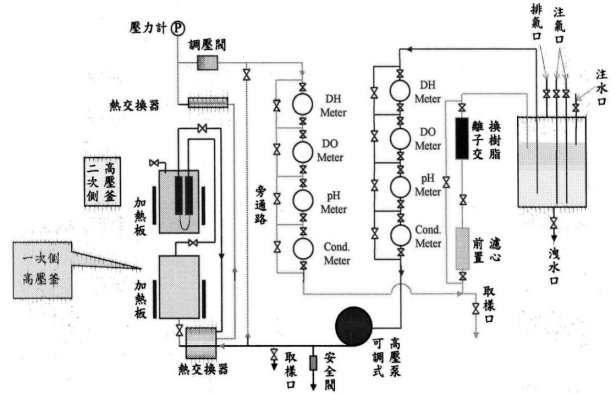


圖1. 模擬蒸汽產生器循環系統示意圖
Fig. 1. Schematic diagram of simulated SG set-up.

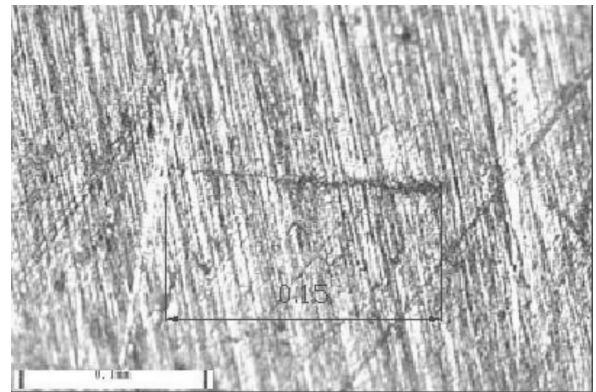


圖2. 典型之裂紋形態
Fig. 2. Typical crack initiation morphology.

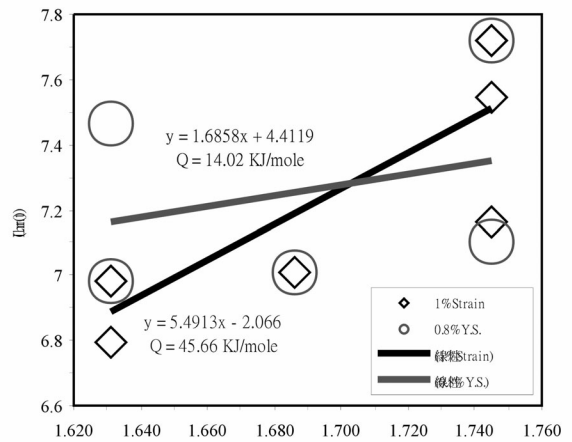


圖3. 裂紋起始時間與絕對溫度的倒數之關係
Fig. 3. The relationship between temperature and crack initiation time.

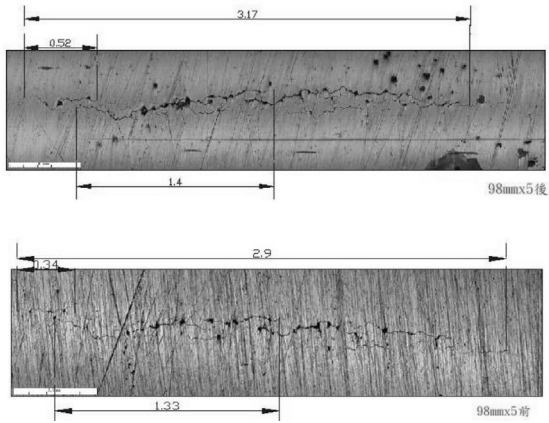


圖4. A31 試樣表面裂縫之成長
Fig. 4. Crack growth on A31 tubing surface.

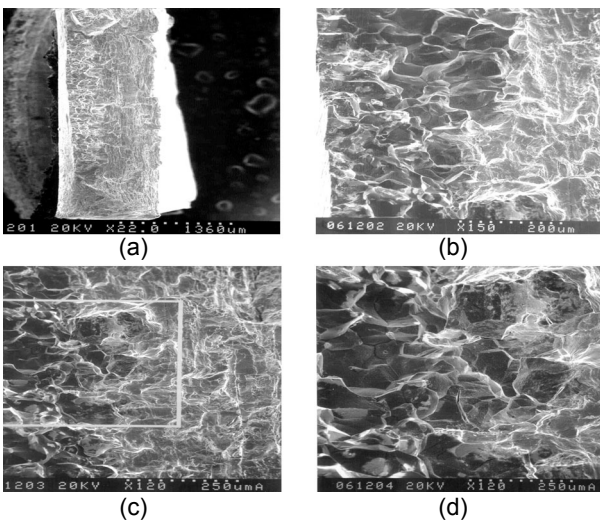


圖5. A31-a 裂縫之SEM 觀察
Fig. 5. The SEM micrograph of A31-a.

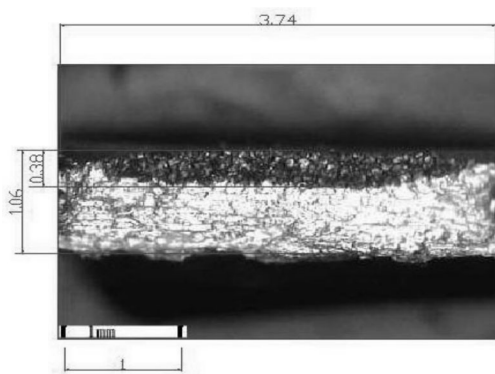


圖6. A31-b 裂縫之型態
Fig. 6. The morphology of A31-b.

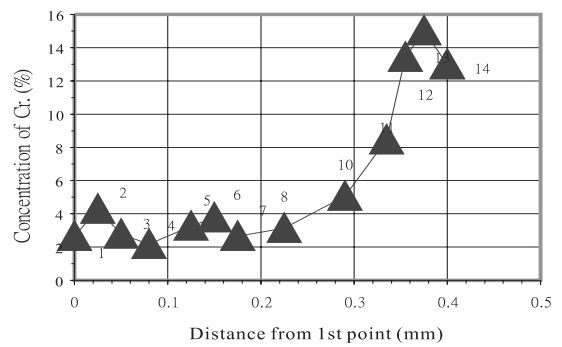
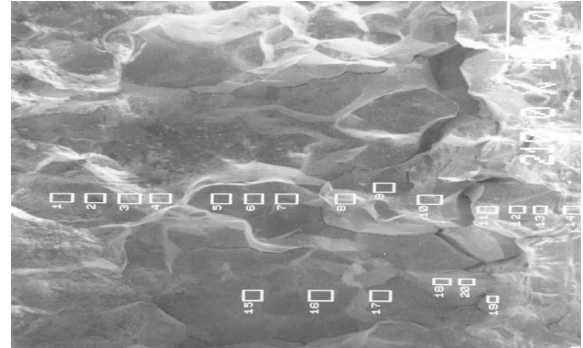


圖7. A31-b 裂縫上分析鉻元素濃度分佈
Fig. 7. The analysis of Cr concentration on A31-b crack front by AES.

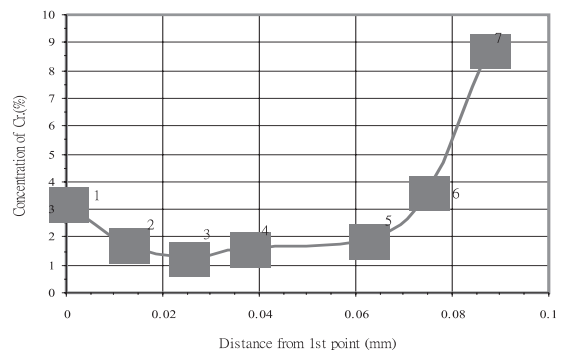


圖8. A31-b 裂縫上第二點鉻元素濃度分佈
Fig. 8. The analysis of Cr concentration on different position of A31-b crack front.