防蝕工程 第十九卷第四期 第497~508頁 2005年12月 Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol.19 No.4, PP. 497~508 (2005)

英高鎳 600TT 合金管件在蒸汽產生器二次側水質環境 之應力腐蝕劣化行為研究

林思齊*、余明昇、陳智宏

Stress Corrosion Cracking Behavior of TT Inconel 600 Alloy Tubes in Secondary Water Environment of Steam Generator

S. C. Lin*, M. S. Yu, C. H. Chen

摘要

由於近年來使用英高鎳 600TT 合金管件之蒸汽產生器陸續發生二次側應力腐蝕劣 化後,顯示各電廠之特定運轉條件對劣化行為之發生及成長上扮演重要的角色。因此, 以實際之管件試樣探討在特定運轉條件下之應力強度因子對應力腐蝕裂縫成長速率之影 響,可提供電廠建立特定維護策略及評估劣化管件壽限之依據。

本研究在氫氧化鈉溶液中進行英高鎳 600TT 合金管件劣化後,使管件外表面產生應 力腐蝕裂縫。將劣化管件置於模擬蒸汽產生器運轉條件及濃縮水質環境系統中使裂縫成 長。經過 5500 小時後,以光學顯微鏡及歐傑電子質譜儀量測管件軸向及徑向之裂縫成長 長度。並利用 ABAQUS 程式進行裂縫應力分析及計算裂縫尖端之應力強度因子,得到 應力強度因子對應力腐蝕裂縫成長速率之關係。實驗結果顯示應力強度因子為 3.8 ~ 6.3 MPa•m¹²之間時,裂縫沿徑向成長速率為 2.6×10⁻³ ~ 2.5×10⁻² µm/hr。 關鍵詞:英高鎳 600TT 合金;應力腐蝕龜裂;裂縫成長。

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

* 連絡作者: sclin2@iner.gov.tw

ABSTRACT

The Stress Corrosion Cracking (SCC) degradation of TT Inconel 600 tubes happening in different Steam Generators (S/G) shows that the specific operation conditions of each nuclear plant have played a primary role. Measurement of the crack growth rate by actual tube specimen in specific operation conditions will provide the life prediction of S/G tubes and further establish the maintain strategy.

In this works, cracked TT Inconel 600 tubes, made in NaOH solution, were put in the S/G simulation system to make crack growth. The outside surface of tubes was exposed in concentrated secondary water environment that simulates a specific operation condition. After 5500 hr, axial and radius crack growth of tubes were measured by Optical Microscope and Auger Electric Spectroscope. The configuration factor of crack was built in the ABAQUS finite element analysis code to evaluate fracture analysis by cracks and to calculate the stress intensity factor of crack front. The relationship of the stress intensity factor of crack front and crack growth rate was found. The result shows that the crack growth rate is $2.6 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2} \mu m/hr$ when the stress intensity factor of crack front is in the range of $3.8 \sim 6.3$ MPa•m^{1/2}.

Keyword: TT Inconel 600 alloy; Stress corrosion cracking; Crack growth.

1. 前言

維持蒸汽產生器管件完整性是在壓水式反應器 運轉之重要課題,直接影響核電廠之運轉效率及壽 限。在管件劣化行為之歷史中,應力腐蝕龜裂產生 全面性的管件劣化,使運轉功率下降,甚至於關廠 造成嚴重的損失。在解決對策上,使用高抗應力腐 蝕材質管件及水化學環境之嚴格管控,降低管件發 生應力腐蝕龜裂劣化機率^[13]。由於近年來,使用英 高鎳 600TT 合金管件之蒸汽產生器陸續發生應力 腐蝕劣化的事件^[45],提升材質抗應力腐蝕能力、管 制水化學環境及降低管束間隙污泥之腐蝕因子等策 略,可能僅延緩管件應力腐蝕劣化受生的時間,無 法阻絕劣化發生。應力腐蝕劣化一旦發生,劣化管 件之壽限即成為重要的課題。

在一般應力腐蝕劣化研究中之試樣型態均以平 板型試樣為主,有些文獻上使用英高鎳 600MA 合 金管件或強酸或強鹼環境加速劣化行為[6.7],這樣的 裂縫型態、應力分佈及水質環境與真實蒸汽產生器 之情況有很大的差距。因此,這些研究結果均無法 直接應用於評估劣化管件壽限。綜合以上因素,本 研究根據電廠之特定運轉條件,進行量測英高鎳 600TT 合金管件在蒸汽產生器運轉條件下,應力腐 蝕裂縫成長速率,並利用 ABAQUS 程式進行裂縫 應力分析及計算裂縫尖端之應力強度因子,得到應 力強度因子對應力腐蝕裂縫成長速率之關係。以提 供電廠建立特定維護策略及評估劣化管件壽限之依 據。

本研究將英高鎳 600MA 合金管件經熱處理成 為英高鎳 600TT 合金管件,使試樣合於蒸汽產生 器管件之材料規範。並置於高壓強鹼環境中,製作 表面產生應力腐蝕裂縫之管件。將劣化管件置於 在模擬蒸汽產生器高溫高壓運轉條件系統中測試, 以觀察裂縫成長速率。在管件內動態循環的純水 維持326°C、15.4 MPa 之狀態,以模擬蒸汽產生器 一次側水質運轉條件;管外則以靜態 280°C、6.8 MPa 之濃縮水質,模擬管板與管支撐板間隙之濃 縮二次側水質環境。濃縮水質各化學成份的濃度是 根據核電廠停機時,由蒸汽產生器沖出隱匿物回釋 之成份分析結果,再經由 MULTEQ 程式^[8]採用濃 縮因子為 10°倍時計算而得。測試後之劣化管件, 以光學顯微鏡及歐傑電子質譜儀量 (Auger Electric Spectroscope, AES) 測裂縫表面及徑向長度,並計 算成長速率。根據管件上裂縫之各型態參數包括裂 縫之深度與管厚的比值或是裂縫深度與長度的比例 等以 I-DEAS 程式建立管件上裂縫型態模式,利用 有限元素分析軟體 ABAQUS 程式進行三維裂縫應 力分析及計算裂縫尖端之應力強度因子,以期得到 應力強度因子對應力腐蝕裂縫成長速率之關係。

2. 實驗

2.1 試樣

本研究所使用之英高鎳 600 合金管件是經退 火熱處理 (NX79931632),管外徑為 17.45 mm、 壁厚為 1.01mm。將管件置於熱處理爐中加熱至 704℃,維持 15 小時後,取出空冷。由管材上取 樣所測得之化學組成成份與熱處理前後之拉伸性質 測試結果如表1。均合於蒸汽產生器管材材質之規 範。

2.2 應力腐蝕裂縫管件備製

將管件一端封閉後,浸於 280℃ 及強鹼溶液 (40%NaOH+300 g/l Cu₂O) 之高壓釜中,管件內通 入壓力約為 28.5MPa 之純水,管壁上因溫度差及 壓力差形成之周向應力 (hoop stress) 及強鹼的腐蝕 環境發生軸向應力腐蝕裂縫。製作裝置示意圖請見 圖1。根據文獻中相同實驗條件之計算^{□1},產生軸向 裂縫之周向應力大約為 82.7 MPa。製作完成之劣 化管件以光學顯微鏡及渦電流檢測判斷及記錄裂縫 之位置、方位、長度及預估深度。

2.3 模擬環境中之裂縫成長及量測

將劣化管件裂縫位置上套置具四葉形孔之固定 環,以模擬裂縫是發生在支撐板或端板位置,固定 環之材質為 SS405 不銹鋼。將管件試樣裝置於模 擬蒸汽產生器系統之高壓釜中使應力腐蝕裂縫成 長,系統之示意圖請見圖2。 系統以高壓泵使管件內動態循環的純水維持 326℃、15.4 MPa 之狀態,以模擬蒸汽產生器一次 側最高溫的之熱區 (Hot Leg)水質運轉條件;管外 則以靜態 280℃、6.8 MPa 之濃縮水質,模擬管板 與管支撐板間隙之濃縮二次側水質環境。水質成 份是根據核電廠蒸汽產生器隱匿物回釋分析結果, 經由 MULTEQ 程式計算得出在 280℃ 且濃縮 10° 倍時之各化學成份的濃度,以模擬管束與支撐板間 隙污泥之腐蝕環境。蒸汽產生器隱匿物回釋成份、 MULTEQ 程式之計算結果及實際的配製成份列於 表2。配製水質之 pH 值在常溫約為 10.3,並在二 次側水質中通入高純度氮氣使水質中之含氧量低於 5 ppb,合於核電廠之水質標準。

在模擬系統中長時間測試後,以光學顯微鏡及 渦電流檢測進行觀測管件表面裂縫長度,並與放 入模擬系統測試前之裂縫長度比較,以量測裂縫 在管件表面成長長度及計算裂縫成長速率。裂縫 之徑向成長是將裂縫剖開後,以歐傑電子質譜儀 (Perkin-Elmer 600)分析裂縫尖端表面銘元素濃度 分佈,作為判斷裂縫在不同 pH 水質中成長界線。 為避免試樣表面氧化,因此先將裂縫從劣化管件上 切離,觀察前再剖開放入歐傑電子質譜儀中進行觀 察分析。圖3為製作裂縫觀察試樣程序示意圖。質 譜儀之操作條件為:電子束電壓為 5.0 KV、電子 束電流為 0.002 nA 及電子束直徑約為 1 μm。

2.4 裂縫應力分析

之溫度差為 49℃ 及壓力差為 8.6 MPa。將模型代 入 ABAQUS 程式計算裂縫尖端之應力強度因子。 並探討在管件圓周上同時存在數條裂縫、裂縫之深 度與管厚的比值 (a/t)、管內外溫度差 (ΔT) 及壓力 差等狀態下,對裂縫尖端應力強度因子之影響。

3. 結果與討論

3.1 應力腐蝕裂縫管件

英高鎳 600TT 合金管件在 280℃ 及強鹼溶液 之高壓釜中約 1600 小時後取出。去除表面氧化層 後,先以渦電流檢測判斷裂縫之位置及預估深度, 再以光學顯微鏡觀察及記錄各裂縫之長度及位置。 圖5(a) 即為二種觀察互相比對之結果。由光學顯微 鏡以較高倍率觀察應力腐蝕龜裂裂縫。顯示在管件 表面之裂縫均為與管件中心軸平行之軸向裂縫。圖 5(b) 為典型之應力腐蝕龜裂裂縫型態。裂縫之長度 最長大約 4 mm。

3.2 裂縫之軸向成長

劣化管件在模擬系統中進行裂縫成長試驗共 5500 小時,取出後用 0.05 μm 氧化鋁粉輕微抛光 去除表面之氧化層,再以光學顯微鏡及渦電流檢測 進行觀察及量測,並與放入模擬系統測試前之量測 結果比較,以計算裂縫在管件表面成長長度及裂縫 成長速率。經比較試驗前後之管件表面裂縫長度, 管件表面之軸向裂縫均有明顯的成長。量測結果 請見表3。圖6為 No.13 裂縫測試前後裂縫長度之 比較。由光學顯微鏡量測之結果可得管件表面裂縫 沿軸向成長的長度在 0.04 至 0.27 mm 之間,計算 裂縫成長速率為 7.3×10⁻³ μm/hr 至 4.9×10⁻² μm/hr 間。

3.3 裂縫之徑向成長

裂縫破斷面在掃描式電子顯微鏡觀察下,可以 清楚的觀察到典型的應力腐蝕沿晶破壞模式,請見 圖7(a)。然而,在腐蝕環境中長時間測試之下,裂 縫破斷面上覆蓋一層很厚的氧化物,由表面型態上 無法分辨裂縫成長之標記。因此,以歐傑電子質譜 儀分析破斷面上裂縫尖端之鉻元素濃度分佈,作為 判斷裂縫成長界線,請見圖7(b)。由分析之結果顯 示:在裂縫尖端處,鉻元素之濃度有明顯的變化, 請見圖7(c)。

造成裂縫尖端銘金屬濃度變化之原因應是裂縫 是在不同環境下成長所致。根據 MULTEQ 程式計 算,本研究所配製的水質在常溫時是鹼性水質, pH 值約為 10.3,可是當溫度升至 280°C 時,水質 會偏向中性,pH 值約為 7.5。裂縫在這種水質環 境中成長與強鹼溶液環境中成長的差異在於:在 強鹼溶液中發生沿晶應力腐蝕裂縫起始與生長時, 破斷面上晶粒表面之鉻元素被溶出,產生鉻乏的現 象。以歐傑電子質譜儀分析晶粒表面約 5 nm 深度 之鉻元素分佈,可以在裂縫尖端觀察到鉻元素濃度 開始升高的位置,以此位置為在模擬二次側水質中 裂縫開始成長之界線,由此界線至裂縫前緣即為裂 縫成長之長度。

根據歐傑電子質譜儀在裂縫尖端上分析之結果 顯示:在此特定運轉環境條件下,經 5500 小時測 試後,裂縫成長大約在 15~140 μm 之間,裂縫沿 徑向成長速率為 2.6×10⁻³~2.5×10⁻²μm/hr。裂縫成 長長度會隨深度之增加而增大,這應是由於裂縫尖 端之應力強度因子所造成。

3.4 應力強度因子分析

將裂縫成長試驗後所剖開裂縫之型態參數,以 I-DEAS 程式建立模式,於 ABAQUS 程式以有限 元素分析法,計算三維裂縫應力分析及裂縫尖端 應力強度因子。由計算之結果顯示裂縫尖端最深 處之應力強度因子約在為 3.8 ~ 6.3 MPa•m^{1/2}之範 圍間。請見表4。而各裂縫之深度在 0.3 ~ 0.4 mm 間,變化量低於表面軸向裂縫,表面裂縫長度愈長 裂縫尖端應力強度因子愈大。

在同圓周上裂縫之數目、裂縫成長時,其深度 與管厚的比值 (a/t)、管內外溫度差 (ΔT) 及壓力差 等狀態,對裂縫尖端應力強度因子之影響是應力分 析之所探討的目的。由蒸汽產生器內部之熱流狀態 模擬分析¹⁹顯示:管件之內外溫差最大約為 50℃, 位置是在熱端 (hot leg) 之底部,該處之應力分佈 也是最大。在本研究之模擬系統中所採用之溫度差 是 50℃,因此對於熱應力而言,所產生之裂縫尖 端應力強度因子是最大值。

研究分別計算、存在多條裂縫時,裂縫之深度 與管厚的比值與裂縫尖端應力強度因子之關係。 假設半橢圓裂縫長度 c=2 mm,壓力差造成之負荷 為8.6 MPa, 裂縫數目 n=1、2、4、8, 且以對稱 之位置存在。裂縫之深度與管厚的比值 (a/t)=0.1~ 0.7, 即裂縫由 10% 成長至 70%, 管件之內外溫差 分別為 10℃ 及 50℃,請見圖8。比較圖8溫度差為 10℃與 50℃ 之分析結果顯示,溫度差愈大,同一 裂縫數量及深度之應力強度因子也愈大,此應為熱 應力之效應。在同一溫度差之狀態下,當 a/t ≤ 0.6 時,應力強度因子會隨裂縫之深度成長增大。然而 當 a/t 超過 0.6 時,裂縫尖端應力強度因子反而下 降。推斷是由於管內壁之溫度、壓力大於管外壁之 運轉條例下,管內壁所產生之圓周向拉應力對於管 外壁而言是壓應力。當裂縫愈向管內成長所受到阻 力愈大。因此,至某一長度後,裂縫尖端應力強度 因子反而下降。

由圖8可見,當同一圓周上對稱之裂縫數目小 於4時,裂縫數目對應力強度因子影響不大。但是 裂縫數目等於8時,應力強度因子則會稍微降低。 換言之,當兩條在同一圓周之軸向裂縫相距大於 1/4 圓周長時,裂縫之應力分佈可以視為單一裂縫 計算之。

3.5 應力強度因子對裂縫成長速率之影響

由裂縫在管件軸向及徑向之成長速率大致相同 之結果顯示:就長時間來看,二次側應力腐蝕裂縫 應是由表面之起始點,以半橢圓形向管件內擴張。 在模擬蒸汽產生器運轉環境條件及濃縮水質下,裂 縫尖端之應力強度因子對應力腐蝕裂縫成長速率之 關係。請見圖9。隨著應力強度因子之增加裂縫成 長速率也有增加的趨勢。本研究之裂縫深度與管 厚的比值 (a/t) 在 30~40% 間,依目前發現裂縫在 40%以上即須塞管之規範來看,實驗結果可提供評 估是否立即塞管之參考依據。低於或高於此裂縫深 度範圍,或是在其他運轉環境條件及濃縮水質下之 裂縫成長速率及裂縫尖端之應力強度因子之關係, 則有待日後繼續研究。

4. 結論

將獲得之管件經熱處理後,在強鹼中製成具有 應力腐蝕裂縫之英高鎳 600TT 合金劣化管件, 並 置於蒸汽產生器運轉條件之模擬系統中,經 5500 小時測試後,應力腐蝕裂縫沿管件軸向表面成長長 度在 0.04~0.27 mm 範圍之間,成長速率約為 7.3 ×10⁻³ µm/hr 至 4.9×10⁻² µm/hr。使用歐傑電子質譜 儀分析進行裂縫尖端鉻元素之濃度分析,作為評 估裂縫沿徑向成長長度之工具,結果顯示裂縫成長 大約在 15~140 µm 之間,成長速率為 2.6x10-3~ 2.5x10⁻² μm/hr。將裂縫成長試驗後所剖開裂縫之型 態參數,以 I-DEAS 程式建立模式,於 ABAQUS 程式以有限元素分析法,計算三維裂縫應力分析及 裂縫尖端應力強度因子。各裂縫尖端之應力強度因 子約在為 3.8~6.3 MPa•m^{1/2}之範圍間,並得到裂 縫尖端應力強度因子對管件應力腐蝕裂縫沿徑向成 長速率之關係。

參考資料

- "Corrosion Evaluation of Thermally Treated Alloy 600 Tubing in Primary and Faulted Secondary Water Environments", EPRI NP-6721-M.
- F. Cattant, D. Garriga-Majo, F. De Keroula, P. Todeschini, and J. V. Van Duysen, "Effectiveness of 700°C Thermal Treatment on Primary Water Stress Corrosion Sensitivity of Alloy 600 Steam Generator Tubes: laboratory tests and in field experience", 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors,

Monterey, CA, August, 1991, p901.

- K. Yamanaka, "The role of grain boundary chromium carbides on the IGA resistance of nickel base alloy", 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey, San Diego, CA, August, 1993, p105.
- 4. "Steam Generator progress Report", EPRI Report.
- I.G. Park and S. Hwang II, "The cause of SG tube intergranular stress corrosion cracking", Joint Seminar on AEC in Nuclear and Advanced Energy Systems, Sendai Japan, 1999.
- H. Kawamura and H. Hirano, "Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking Propagation Behavior of Alloy 600 in High-Temperature Caustic Solution", Corrosion Science, 55 (1999) 566.
- H. Takamatsu, K. Matsueda, and T. Matsunaga, "IGA/SCC Crack Propagation Rate Measurements on Alloy 600 Steam Generator Tubing using a Side Stream Model Boiler", 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, CA, 1993, p. 81.
- "MULTEQ: Equilibrium of an Electrolytic Solution with Vapor-Liquid Partitioning and Precipitation", EPRI NP-5561-CCM, 1989.
- O.M. Perl, C. Levy, and J. Pierola, "Three -Dimensional Interaction Effects in an Internally Multicracked Pressurized Thick-Walled Cylinder- Part I: Radial Crack Arrays", Journal of Pressure Vessel Technology, 118 (1996) pp. 357-363.
- 張善欽, "蒸汽產生器內部熱流狀態模擬分析 與管束外表面半穿透裂縫之應力分析",核研 所所內報告,1999。

收到日期: 2004 年 7 月 31 日 修訂日期: 2005 年 8 月 11 日 接受日期: 2005 年 8 月 30 日

表1. 英高鎳 600TT 合金之化學組成成份與拉伸性質。

Table 1Composition and tensile property of TT Inconel 600.

化學成分 (wt%)								拉伸性質		
C	Mn	Si	S	Cr	Cu	Fe	Ni	Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)	Elongation (%)
0.04	0.26	0.20	0.001	15.20	0.17	7.82	76.31	327.5	714.3	42.0

表2. 濃縮百萬倍二次側水質分析及配製。

 Table 2
 The composition of secondary water and its concentrated.

成份	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	SiO ₂
隱匿物回釋分析(ppb)	7.8	2	45.2	7.9	3.98	6.1	113.1
MULTEQ 計算 10 ⁶ 倍(ppm)	3650	1987	—	—	3970	2036	32.1
實際的配製(ppm)	2275	2190	—	_	3970	2036	32.1

表3. 管件表面軸向裂縫之成長速率。

Table 3Crack growth rate of axial cracks on tube surface.

I.D	$L_0(mm)$	L _f (mm)	$\Delta L (mm)$	CGR(µm/hr)
13	4.14	4.23	0.09	1.6E-02
14	2.16	2.28	0.12	2.2E-02
15	0.69	0.73	0.04	7.3E-03
16	1.65	1.69	0.04	7.3E-03
18	2.9	3.17	0.27	4.9E-02
19	1.33	1.4	0.07	1.3E-02

表4. 裂縫之徑向成長成長速率及應力強度因子。

Tab	le 4	Crack	growth	rate	of radial	direction	and it	s stress	intensity	factor.
-----	------	-------	--------	------	-----------	-----------	--------	----------	-----------	---------

ID	Crack length	Crack depth	Crack extension	SIF	CGR
1.D	(mm)	(mm)	(µm)	$(MPa \bullet m^{1/2})$	(µm/hr)
b-1	3.74	0.38	140	6.286	2.5E-02
b-2	3.74	0.38	60	6.278	1.1E-02
b-3	3.74	0.38	14.5	6.149	2.6E-03
1	1.45	0.3	22	4.593	4.0E-03
3	2.43	0.37	45	5.652	8.2E-03
4	3.42	0.37	49.5	6.201	9.0E-03
5-1	1.36	0.36	31.1	4.519	5.7E-03
5-2	1.36	0.36	30	4.524	5.5E-03
8	3.66	0.33	72	6.260	1.3E-02
9	1.05	0.41	24	3.797	4.4E-03
10	2.33	0.35	17	5.577	3.1E-03
11	1.00	0.36	15	3.927	2.7E-03



圖1製作劣化管件裝置示意圖。Figure 1The system of testing cell.



Steam Model Boiler 設施示意圖





圖3歐傑電子質譜儀分析試樣之製作程序。Figure 3The sampling procedures for AES analysis.



 圖4 軸向半橢圓裂縫之各參數定義(a) R 為管子平均半徑,t為管

 壁厚,(b) 裂縫長度 =2c,a 為最大裂縫深度。

Figure 4 Schematic diagram showing the hemi-ellipse crack in tube model, (a) R is nominal diameter and t is thickness of tube, (b) crack length = 2c, a is max. depth of crack.



圖5 (a) 以光學顯微鏡及渦電流檢測製作完成之劣化管件, (b) 管件上典型應力腐蝕龜裂裂縫。

Figure 5 (a) The examination results of degradation tube by eddy current test and optical microscope, (b) typical stress corrosion cracks on degradation tube.



圖6 No.13 測試前後裂縫長度之比較 (a) 測試前, (b) 測試後。 Figure 6 Compareing crack length of crack No.13 (a) before, and (b) after test.











圖9 裂縫應力強度因子對應力腐蝕裂縫成長速率之影響。

Figure 9 The relationship between Stress Intensity Factor and crack growth rate.

防蝕工程 第十九卷第四期 2005年12月