

表面状态对 690TT 合金腐蚀及应力腐蚀行为的影响

张志明 王俭秋 韩恩厚 柯伟

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护重点实验室 沈阳 110016)

摘要: 采用扫描电镜、原子力显微镜和表面粗糙度测量仪对具有不同表面状态的 690TT 合金表面形貌进行了表征与比较。采用零电荷电位测量、动电位扫描和电化学慢扫描等方法对不同的 690TT 合金的腐蚀行为进行了比较。结果表明,与机械抛光样品相比较,打磨样品表面起伏较严重,拥有更大的表面粗糙度值;在相同的腐蚀环境中,打磨样品比机械抛光样品表现出更大的腐蚀速度和更高的应力腐蚀开裂敏感性。分析认为,单纯的表面较大粗糙度和残余应变均能够促进 690TT 合金的腐蚀。实验中打磨 690TT 样品表现出的较高腐蚀速度和应力腐蚀开裂敏感性是由其较大的表面粗糙度和表面残余应变综合影响结果。

关键词: 690TT 合金 表面状态 应力腐蚀 电化学

中图分类号: TG174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 06-0441-05

1 前言

由于具有优异的抗应力腐蚀开裂 (SCC) 和晶间腐蚀 (IGA) 的性能,高 Cr 含量的 Ni 基 690TT(thermally treated) 合金目前正在被广泛地应用作压水堆核电站 (PWRs) 的蒸汽发生器管材^[1]。蒸汽发生器内部热交换管是连接 PWRs 一回路和二回路的关键部件;由于一回路和二回路的溶液环境不同,其实际服役性能的好坏对于整个核电站的安全和高效运行具有重要的意义。在实际生产中,对 690TT 合金管的质量要求比较高,其制作工艺比较复杂,在 690TT 合金管的生产过程中,众多的合金管的最终服役表面状态不可能完全相同;并且在后续运输、入库储存和安装穿管过程中,也容易造成合金管外表面的损伤,使表面产生冷加工影响层。因此,实际服役中的 690TT 合金管的表面状态不尽相同,这就对其长期服役性能产生很大的影响,特别是对其腐蚀行为的影响。据报道^[2,3],MCGuire-1 蒸汽发生器管的外侧在表面损伤的轴向凹槽部位发生了 SCC;MCGuire-2 蒸汽发生器管也发生过类似的 SCC^[3]。可见,研究表面状态对 690TT 合金的腐蚀行为的影响具有重大的意义。本文将研究表面状态对 690TT 合金在典型的模拟二回路浓缩环境中^[3]

进行腐蚀行为的影响,期望从表面处理的角度对 690TT 合金管的长期安全服役提供一些有意义的指导。

2 实验方法

实验材料为美国电力研究院提供的商用 Inconel 690TT 合金管,外径约为 19.05 mm,壁厚为 1.09 mm。其化学成分为 (mass%): Ni 59.50, Cr 29.02, Fe 10.28, Mn 0.30, Ti 0.33, S 0.001, P 0.009, C 0.018, N 0.0234, Si 0.31, Cu 0.010, Co 0.015, Al 0.16。首先用电火花线切割机,沿管材轴向将其切开,再将带有弧度的管材压平,在 715 °C 下进行去应力退火 2 h,以避免样品中残余应力对后续试验的影响;再将其切割成 15 mm×10 mm 的块状样品^[4]。

为了获得具有不同表面状态的样品,一部分块体样品用金相砂纸逐级打磨至 400[#];一部分块体样品首先用金相砂纸逐级打磨至 2000[#],用酒精清洗后,再用 2.5 μm 金刚石抛光膏进行机械抛光。所有的样品经无水乙醇、丙酮去油,干燥备用。

用 Phillip XL30 型环境扫描电镜 (SEM) 观察样品表面状态,以对不同的表面状态进行比较。用 PiscoScan 2500 型原子力显微镜 (AFM) 对样品的微观区域进行局部观察,以比较不同样品的表面起伏程度。用 LINKS 2205 型表面粗糙度仪测量不同样品的表面粗糙度,对同一样品至少测量 5 次,取平均值作为该样品的表面粗糙度。

动电位极化测试采用三电极体系,实验材料为工作电极,铂片作为辅助电极,参比电极为饱和甘汞

定稿日期: 2010-08-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (G2006CB60500) 资助

作者简介: 张志明,男,1983 年生,博士生,研究方向为核电关键材料的力学与化学交互作用

通讯作者: 王俭秋, E-mail: wangjianqiu@imr.ac.cn

电极 (SCE); 动电位极化测试在 EG&G273A 电化学测试系统上完成。

在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中测试开始前, 工作电极首先在 $-1.5 \text{ V}(vs \text{ SCE})$ 下于溶液中进行阴极极化 0.5 h; 待开路电位 (E_{ocp}) 稳定后再进行测试, 起扫电位为 $-1.5 \text{ V}(vs \text{ SCE})$ 。扫描速度为 0.3333 mV/s 。在 10% NaOH 和 10% NaOH+0.1 g/L PbO 中进行测试时, 工作电极首先分别在在 -1.0 V 和 $-0.75 \text{ V}(vs \text{ SCE})$ 下于溶液中进行阴极极化 0.5 h; 待 E_{ocp} 稳定后再进行测试, 起扫电位分别为 -0.1 V 和 $-0.05 \text{ V}(vs \text{ } E_{\text{ocp}})$ 。扫描速度同上。

采用电化学快慢扫描的方法 [5,6], 比较具有不同表面状态的 690TT 合金在 10% NaOH 和 10% NaOH+0.1 g/L PbO 溶液中的 SCC 敏感性。首先进行快扫描, 扫描速度为 20 mV/s 。扫描结束后待 E_{ocp} 稳定后再进行慢扫描, 扫描速度为 0.2 mV/s 。起扫电位为 $-50 \text{ mV}(vs \text{ } E_{\text{ocp}})$ 。

利用 EG&G 273A 电化学测试系统和 5208 锁相放大器, 在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中进行电化学阻抗谱测量。测试频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$ 。首先在开路电位下进行测量; 之后再在不同的极化电位下连续测量。测试结束后对各个电位下获得的阻抗谱进行拟合, 得到工作电极/溶液界面的电容值 (C_d)。以电容值 - 电位作图, 电容最低值处对应的电位即为该材料在相应溶液中的零电荷电位 [7]。

3 结果与讨论

3.1 表面状态表征

具有不同表面状态的 690TT 合金样品的表面形貌如图 1 所示。可以看到, 机械打磨至 400# 样品表面比较粗糙, 有很多明显的沿砂纸打磨方向的平行划痕 (图 1a)。机械抛光样品表面则相对比较平整, 没有明显的划痕 (图 1b)。

不同的 690TT 合金样品的局部区域三维观察结果如图 2 所示。分析的区域大小约为 $15 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 。相对于机械抛光样品, 打磨样品表面高低起伏程度较严重。机械抛光样品表面的不连续的突起可能是由残余的抛光膏引起。

图 3 列出了上述两种 690TT 合金样品的表面粗糙度值。与 SEM 和 AFM 观察的结果相类似, 打磨样品的表面粗糙度 (约为 $0.167 \mu\text{m}$) 比机械抛光样品 (约为 $0.014 \mu\text{m}$) 高很多。

3.2 零电荷电位测量

图 4 列出了具有不同表面状态的 690TT 合金样品在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中的零电荷电位测量 (PZC) 结果。打磨样品和抛光样品的 PZC 分别为 142 mV 和 $3 \text{ mV}(vs \text{ SCE})$ 。打磨样品的 PZC 要比抛

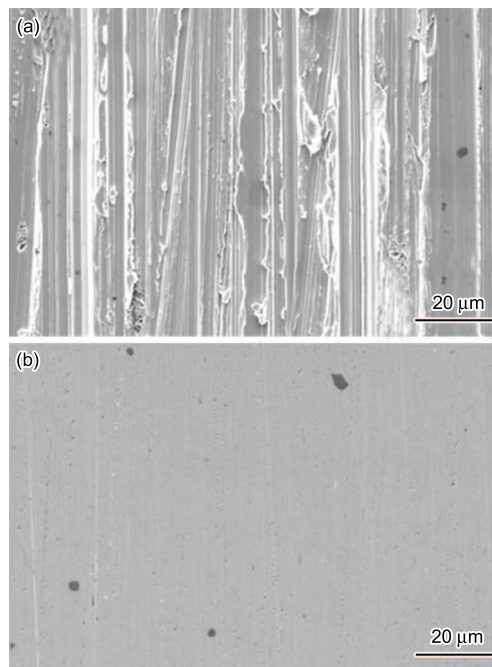


Fig.1 Surface morphologies of alloy 690TT samples observed by SEM (a) ground to 400 grit, (b) mechanically polished

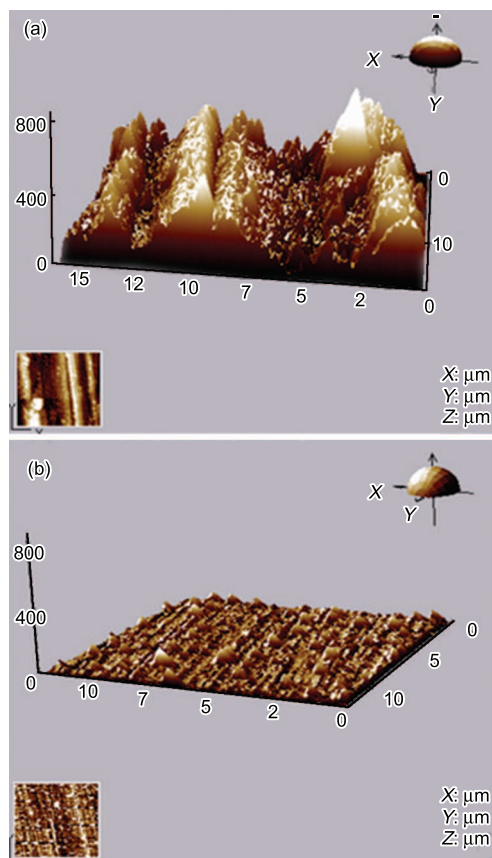


Fig.2 Surface morphologies of alloy 690TT samples observed by AFM (a) ground to 400 grit, (b) mechanically polished

光样品高约 139 mV , 说明相对于机械抛光样品, 有更多的 SO_4^{2-} 或 OH^- 等侵蚀性有害阴离子吸附在打磨样品表面。

3.3 电化学极化测量

图 5 列出了上述两种 690TT 合金样品在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中动电位极化曲线测量结果。可以清楚的看到，表面状态对自腐蚀电位和点蚀电位影响不大。但相对于抛光样品，打磨样品的维钝电流密度更大。

图 6a, b 分别列出了在 10% NaOH 和 10% NaOH+0.1 g/L PbO 溶液中动电位极化曲线测量结果。表面状态对 690TT 合金在 10% NaOH 溶液中的极化曲线影响不大，仅打磨样品的活化/钝化过渡区

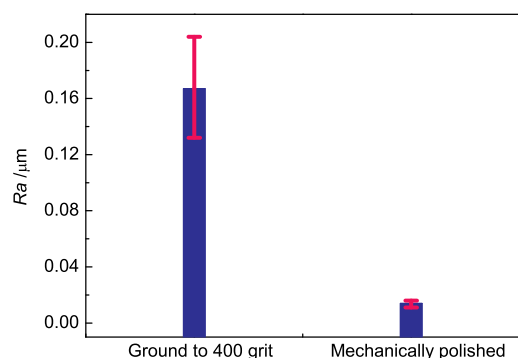


Fig.3 Surface roughness of alloy 690TT samples with different surface morphologies

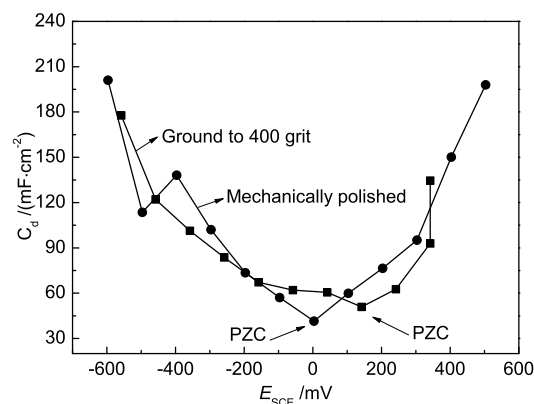


Fig.4 PZC of alloy 690TT samples with different surface morphologies in 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution

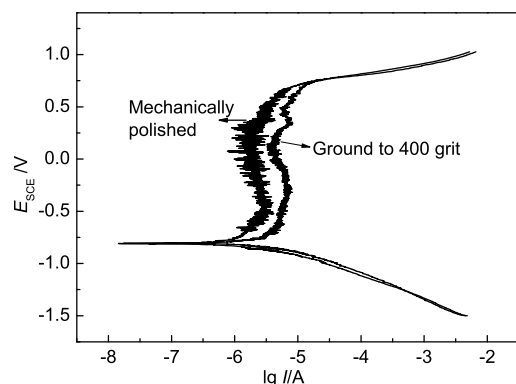


Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of alloy 690TT samples with different surface morphologies in 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution

的电流密度要更大一些。在 10% NaOH+0.1 g/L 中，打磨样品的自腐蚀电位要比抛光样品略高。

3.4 电化学快慢扫描

图 7a, b 列出了上述两种 690TT 合金在 10% NaOH 和 10% NaOH+0.1 g/L PbO 溶液中结果。Fang 和 Staehle^[5] 建议当电流密度值大于 10 mA/cm² 时才能视为有效值。在 10% NaOH 溶液中，当电位为 0.12 V (*vs* SCE) 时，打磨样品出现峰值电流密度 11.14 mA/cm²，而抛光样品电流密度在整个电位扫描范围内均无明显的峰值。同样，在 10% NaOH+0.1 g/L PbO 的溶液中，当电位为 0.16 V (*vs* SCE) 时，打磨样品出现峰值电流密度 11.82 mA/cm²；而抛光样品的电流密度在整个电位扫描范围内也无明显的峰值。说明在这两种溶液中，打磨表面均表现出比抛光表面更高的 SCC 敏感性。

4 讨论

对于实验中 690TT 合金表面状态，可以从两个方面去认识，一方面是表面起伏程度，可以看到打磨表面比抛光表面的粗糙度要大；另外一方面是表面冷加工程度，打磨表面的冷加工影响要比抛光表面严重很多。这两个方面均可以对 690TT 合金的腐蚀产生影响。

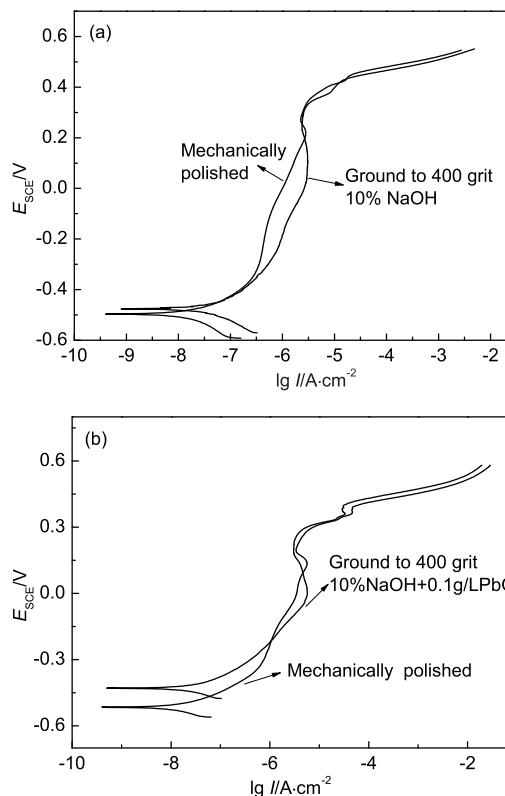


Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of alloy 690TT samples with different surface morphologies. (a) in 10% NaOH solution; (b) in 10% NaOH +0.1 g/L PbO solution

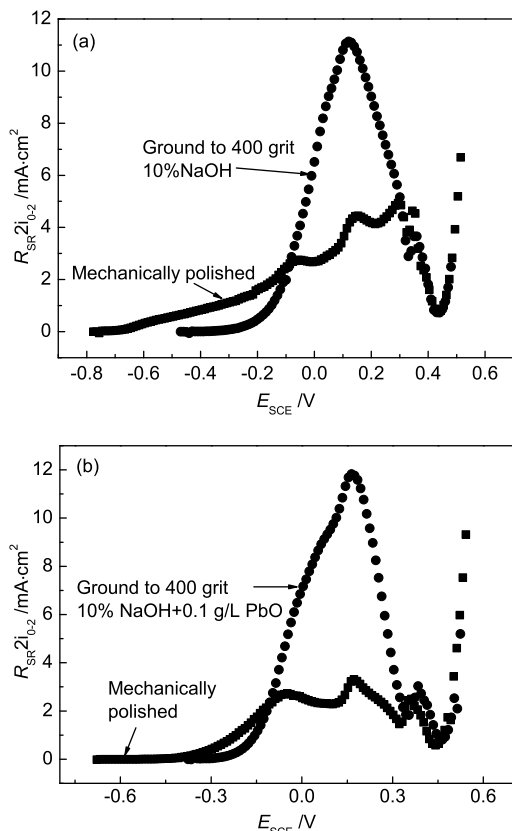


Fig.7 P_{scc} vs potential curves of alloy 690TT samples with different surface morphologies. (a) 10% NaOH solution, (b) 10% NaOH+0.1 g/L PbO solution

4.1 单纯表面粗糙度对合金腐蚀行为的影响

表面粗糙度大的 690TT 合金样品, 其高低起伏程度要比抛光样品严重很多。假定样品表面的高低起伏简单地按正弦函数规律分布, 则打磨样品表面拥有更多的波峰和波谷。同时与具有相同表观面积的抛光样品相比较, 打磨样品则拥有更大的真实反应表面积。

另外, Li 等^[8]研究了单纯表面粗糙度对退火态纯铜在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为的影响。发现, 表面粗糙度大的样品其腐蚀速度也较大。在经过理论计算模拟后, 他们发现与处在波谷位置上的电子相比较, 处在波峰位置上的电子更容易从表面逸出。以 ϕ_p 和 ϕ_v 分别表示波峰和波谷处的电子逸出功 (EWF), 则可以计算得到^[7]:

$$\begin{aligned} \phi_p &= C \left(4\frac{1}{a_1} + 4\frac{1}{a_2} + 2\frac{1}{a_3} + 2\frac{1}{a_4} + \dots \right) \\ \phi_v &= C \left(4\frac{1}{a_1} + 6\frac{1}{a_2} + 4\frac{1}{a_3} + 6\frac{1}{a_4} + \dots \right) \\ \Delta\phi &= C \left(2\frac{1}{a_2} + 2\frac{1}{a_3} + 4\frac{1}{a_4} + \dots \right) \end{aligned} \quad (1)$$

其中, 4 为材料参数; a_1, a_2, a_3, a_4 分别为一个电子与其四个最近邻的原子核之间距离; 可以清楚地看到波峰与波谷的 EWF 之间存在一个差值 $\Delta\phi$; 且经计

算, 随表面粗糙度的增加, $\Delta\phi$ 值逐渐增加, 波峰位置处的电子更易逸出。

从上面的分析可以看出, 表面粗糙度大的 690TT 合金样品, 其表面由于具有更多的波峰位置, 该位置处的电子更易于与环境发生反应。所以波峰位置比波谷位置拥有更高的电化学活性而优先腐蚀。且电化学活性的不同, 很容易促进在波峰和波谷位置形成腐蚀电池而进一步加速波峰的腐蚀。在相同的腐蚀环境中, 表面粗糙度大的 690TT 合金样品的表观电化学活性更大一些。表面粗糙度大的样品由于波峰位置的优先腐蚀而表现出较大的腐蚀速度。

单纯的样品表面粗糙度的增加, 一方面增加了样品的实际反应面积; 另一方面也增加了样品表面的活性位置。导致表面粗糙度大的样品的较大腐蚀速度。

4.2 单纯表面残余应变对合金腐蚀行为的影响

通过 XRD 计算样品近表面的残余微观应变^[9]后发现砂纸打磨样品近表面的微观残余应变约为 0.155%; 而机械抛光样品表面的残余微观应变约为 0.09%。且 TEM 观察表明^[9], 打磨样品比机械抛光样品拥有更厚的近表面剧烈变形层。因而相对于机械抛光样品, 打磨样品表面具有较高的微观残余应变, 其表面变形程度更加严重一些。

已发表文献表明^[10~13], 表面残余微观应变能够显著的促进材料的腐蚀。Large 等^[10]研究发现, 表面残余应力应变能够引起高的位错密度, 能够促进材料在腐蚀介质中的溶解过程和促进氧化膜的形成。Ziemniak 等^[11]研究也发现, 由表面冷加工引入的残余应变能够促进表面活性位置的形成; 这些位置是氧化物优先生长形核的位置。Li 等^[12]研究发现, 塑性变形一方面能够降低铜的腐蚀电位; 另一方面, 塑性变形的增加, 导致了样品中高的位错密度的形成, 提供了更多的电化学活性位置; 进而随塑性变形的增加, 铜的腐蚀溶解速度也逐渐增加。对于力学对化学的促进作用, Gutman^[13]研究发现, 对于一个应变电极, 由于变形所引起的阳极电流密度 ΔI 的增加可以表示为:

$$\Delta I = i_{a0} \left(\exp \frac{n\Delta\tau}{\alpha R'T} - 1 \right) \quad (2)$$

其中, $\Delta\tau$ 代表样品应变硬化应力, 其为应变 ε 的函数; i_{a0} 是无变形金属的阳极溶解电流密度。通过这个公式可以看到, 局部的力学对化学的促进作用取决于位错塞积或纠缠的尺寸 n 和应变硬化应力 $\Delta\tau$ 。

从上面的分析可以看出, 机械抛光过程可以部分地去除掉打磨过程中形成的残余微观应变及表面冷加工影响层。相比之下, 打磨的 690TT 合金样品表面冷加工程度比机械抛光样品的要严重一些, 在表面含有更高密度的位错, 其力学对化学的促进作

用更强一些。因而，在相同的腐蚀环境中，打磨态 690TT 合金会比机械抛光样品表现出更高的腐蚀速度和 SCC 敏感性。

5 结论

对 690TT 合金表面进行打磨处理，其表面拥有更高的粗糙度和残余微观应变，均能在表面形成电化学活性位置，更有利于侵蚀性的有害阴离子在样品表面吸附，从而发生优先腐蚀溶解。因而在相同的腐蚀环境条件下，打磨态 690TT 合金比抛光样品拥有更大的腐蚀速度和 SCC 敏感性。

单纯的表面粗糙度和表面微观残余应变的增加都可以使得打磨态 690TT 表现出更大的腐蚀速度。试验中表观腐蚀速度的增加，是表面粗糙度，残余应变等因素对样品综合作用的结果。因而，为了降低 690TT 合金在压水堆核电站二回路腐蚀环境中的腐蚀速度及 SCC 敏感性，应尽量将蒸汽发生器管的表面进行抛光处理以降低表面粗糙度，同时也应去除掉在加工、运输以及安装等过程中形成的表面残余加工硬化层。

参考文献

- [1] Dutta R S. Corrosion aspects of Ni-Cr-Fe based and Ni-Cu based steam generator tube materials [J]. *J. Nucl. Mater.*, 2009, 393: 343-349
- [2] MacDonald P E, Shah V N, Ward L W, et al. Steam generator tube failures [R]. NUREG/CR-6365
- [3] Staehle R W, Gorman J A. Quantitative assessment of submodes of stress corrosion cracking on the secondary

- side of steam generator tubing in pressurized water reactors: Part I [J]. *Corrosion*, 2003, 59(11): 931-994
- [4] Ahn S V, Rao S K, Kwon H S, et al. Effects of PbO on the repassivation kinetics of alloy 690 [J]. *Corros. Sci.*, 2006, 48: 1137-1153
 - [5] Fang Z, Staehle R W. Effects of the valence of sulfur on passivation of Alloys 600, 690 and 800 at 25 °C and 95 °C [J]. *Corrosion*, 1999, 55(4): 355-379
 - [6] Staehle R W. In: Scully J C, ed. *Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system, in The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys* [M]. Brussels, Belgium: NATO Scientific Affairs Division, 1971: 223
 - [7] White R E, Bockris J O, Conway B E. *Modern Aspects of Electrochemistry* (No.33)[M]. New York: Plenum Publishers, 1999
 - [8] Li W, Li D Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior [J]. *Acta Mater.*, 2006, 54: 445-452
 - [9] Zhang Z Z, Wang J, Han E H, et al. Characterization of different surface state and its effect on the oxidation behaviors alloy 690TT [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, Accepted
 - [10] Large D, Sabot R, Feugas X. Influence of stress-strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution: An original in situ method [J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 52: 7746-7753
 - [11] Ziemniak S E., Hanson M, Sander P C. Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water [J]. *Corros. Sci.*, 2008 50: 2465-2477
 - [12] Li W, Li D Y. Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 240: 388-395
 - [13] Gutman E M. *Mechanochemistry of Solid Surfaces* [M]. New Jersey/Singapore/London: World Scientific Publication, 1994: 332

EFFECTS OF SURFACE CONDITION ON CORROSION AND STRESS CORROSION CRACKING OF ALLOY 690TT

ZHANG Zhiming, WANG Jianqiu, HAN En-Hou, KE Wei

State Key laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Abstract: The scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and surface profilometry were employed to characterize the surface conditions of Alloy 690TT samples. The corrosion behaviors of Alloy 690TT samples with different surface conditions were compared by potential of zero charge (PZC), potentiodynamic polarization curves and electrochemical fast and slow scan. The experiment results showed that the surfaces ground to 400[#] were much rougher than the mechanically polished surfaces and surface roughness of the former was bigger than the latter. The corrosion rate of the ground surfaces was bigger and the ground surfaces were more sensitive to stress corrosion cracking (SCC), compared with the mechanically polished surfaces in the same corrosive environment. That corrosion of Alloy 690TT could be accelerated by single surface roughness or single surface residual strain. The difference of corrosion rate and the sensitivity of SCC in this experiment were affected by surface roughness and surface residual strain simultaneously.

Key words: alloy 690TT, surface condition, stress corrosion cracking (SCC), electrochemistry