

## 某些加工因素对改性 800 合金 碱性应力腐蚀破裂敏感性的影响

黄春波, 李光福, 吕战鹏, 杨 武

(上海材料研究所, 上海 200437)

**摘要:**通过显微组织检验、拉伸试验、应力分析、C 形环应力腐蚀试验、俄歇电子能谱(AES)分析、腐蚀形貌观察,研究了某些加工因素(冷加工和热处理)对国产改性 800 合金(800M)在沸腾的 50%NaOH + 0.3%SiO<sub>2</sub> + 0.3%Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液中的应力腐蚀破裂(SCC)敏感性的影响。冷加工拉伸 25%的 800M 合金管的晶粒变形拉长,屈服强度和抗拉强度增大而延伸率降低,管的残余应力增加,SCC 敏感性增加。对冷变形 800M 合金管热处理,随温度的升高,晶粒逐渐等轴化并变大,延伸率增大,屈服强度、抗拉强度和残余拉应力和 SCC 敏感性降低。AES 分析表明,800M 合金在沸腾碱液中恒电位极化后的表面膜是富 Ni 而贫 Fe、Cr 的。C 形环试样碱性 SCC 裂纹在点蚀坑起源萌生,裂纹沿晶界扩展。

**关键词:**冷加工;热处理;碱性应力腐蚀破裂;改性 800 合金

**中图分类号:** TG172.9      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-6931(2005)S0-0037-05

## Influence of Some Processing Factors on Susceptibility to Caustic Stress Corrosion Cracking of Modified Alloy 800

HUANG Chun-bo, LI Guang-fu, LU Zhan-peng, YANG Wu

(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

**Abstract:** The influence of some processing factors such as cold work and heat treatment on the susceptibility to caustic stress corrosion cracking (SCC) of modified alloy 800, referred to alloy 800M, in a boiling solution of 50%NaOH + 0.3%SiO<sub>2</sub> + 0.3%Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was investigated by means of microstructure examination, tensile test, stress analysis, SCC test of C-rings, Auger electron spectroscopy(AES) and corrosion mode. Cold work led to lengthening of grains, decrease in ductility, increase in strength, residual stress and susceptibility to SCC. With increasing temperature of heat treatment on alloy 800M after cold work, grains became bigger, ductility increased but strength, residual stress and susceptibility to SCC decreased. SCC cracks on C-ring specimens initiated from pitting and propagated along grain boundaries. AES analysis indicates that the surface films on alloy 800M are enriched in nickel and depleted in iron and chromium.

收稿日期:2005-01-05;修回日期:2005-03-15

基金项目:国家重点基础研究专项经费资助项目(G19990650);科技部科研院所社会公益研究专项资金资助项目

作者简介:黄春波(1972—),男,湖北天门人,工程师,硕士,材料腐蚀防护专业

**Key words :** cold work ; heat treatment ; caustic stress corrosion cracking ; modified alloy

800

核电站蒸汽发生器(SG)传热管进行“U”型弯曲和管板胀接等冷加工时材料产生加工硬化,管子外面有残余拉应力存在。以环境促进开裂为代表的环境失效是影响传热管安全运行的主要因素之一。由于介质在局部缝隙浓缩以及较高应力的作用,传热管与管板连接处等局部区域可能发生应力腐蚀破裂(SCC),而水中混入的含 Si、S 等元素的化合物被认为是造成传热管碱性 SCC 的重要环境因素<sup>[1]</sup>。为预防 SG 二次侧 SCC,传热管 U 型弯曲后用玻璃球喷丸,使管子外表面产生压缩应力<sup>[1,2]</sup>。也可采用热处理方法来消除 U 型弯曲和胀管产生的残余应力。一般认为热处理改变管子的残余应力或显微结构,使合金中 Cr 的分布均匀化而减少晶间腐蚀(IGA)的敏感性,热处理后的传热管抗 SCC 能力较好<sup>[3,4]</sup>。合金的 SCC 行为与表面钝化膜的保护性能有密切关系,而含 Ni、Cr 等钝化性元素的表面膜保护性能好,表面膜破裂后的再钝化能力强,能提高合金的抗 SCC 能力。

本工作将工厂退火(MA)改性 800 合金(800M)管拉伸 25%(接近实际生产过程中“U”型弯曲发生的变形量)产生冷加工变形,再对冷加工后的管进行不同温度的热处理。根据已有的工作<sup>[5]</sup>,选取在易发生 SCC 的敏感电位( $E = -20$  mV,相对于饱和甘汞电极 SCE)对 5 种状态的 C 形环试样进行 SCC 试验,以比较冷加工和热处理对 800M 合金碱性 SCC 的影响。

## 1 实验方法

实验用 800M 合金是一种改良型的 800 合金,其化学成分为: $w(\text{C}) = 0.019\%$ , $w(\text{Mn}) = 1.01\%$ , $w(\text{Si}) = 0.54\%$ , $w(\text{P}) = 0.004\%$ , $w(\text{S}) = 0.002\%$ , $w(\text{Cu}) = 0.014\%$ , $w(\text{Ti}) = 0.45\%$ , $w(\text{Al}) = 0.32\%$ , $w(\text{Cr}) = 25.07\%$ , $w(\text{Ni}) = 35.32\%$ , $w(\text{Fe}(\text{基})) = 37.25\%$ 。合金主要元素的原子百分数为:Cr, 26.9%; Ni, 33.6%; Fe, 39.5%。

先将 MA 800M 合金管(管径 15 mm,壁厚

1.5 mm)拉伸至 25%塑性变形量(),以模拟合金管冷加工产生残余应力,再分别在 800、880 和 950 下去应力退火 10 min。

俄歇试样为片状,从相应的管材上截取。C 形环试样按 GB/T 15970.5—1998 应力腐蚀试验标准用 800M 合金管加工制成。C 形环试样压缩变形量为 0.7 mm,加载时,螺母、螺栓与试样之间用聚四氟乙烯绝缘。

俄歇试样恒电位极化和 C 形环 SCC 试验采用三电极双盐桥装置,其辅助电极为 Pt 片,参比电极为外置的饱和甘汞电极(SCE),通过双盐桥连接至电解池。文中电位均相对于 SCE。实验介质为沸腾的 50% NaOH + 0.3% SiO<sub>2</sub> + 0.3% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液,温度  $t = (146 \pm 2)$ 。恒电位极化试验后,试样内层表面膜中合金元素的相对富集程度可用富集因子  $K$  来表示, $K = \text{元素原子平均百分数} / [(1 - \text{氧原子平均百分数}) \times \text{合金基体中该元素原子百分数}]$ ,并可通过表面膜的俄歇电子能谱(AES)分析计算<sup>[6]</sup>。

用立体显微镜和 SEM 观察试样圆环外表面及端面的腐蚀形貌,裂纹的扩展形貌用端面的金相观察来确定。金相试样在 10% 草酸溶液中电解 2 min。

## 2 实验结果

### 2.1 冷加工和热处理对力学性能和残余应力的影响

5 种状态的 800M 合金力学性能和残余应力分析列于表 1。拉应力是正值,压应力是负值。由表 1 可见,原始状态管 1 的残余应力是压应力;冷加工变形 25%后管 2 的残余应力是拉应力。比较试样 2 到 5,对冷拉伸管在不同温度下热处理后,残余应力降低,并逐步变成压应力。当冷拉伸后,合金管 2 屈服强度  $\sigma_s$ 、抗拉强度  $\sigma_b$  和残余应力比管 1 的明显增大,延伸率

显著降低。随热处理温度升高, $\sigma_s$ 、 $\sigma_b$  和残余应力降低,而  $\delta$  增加。C 形环试样加载后,试样处于塑性变形状态。

表 1 5 种状态的 800M 合金力学性能和残余应力

Table 1 Mechanical properties and stress of alloy 800M under five conditions

| 编号 | 冷变形量 | 热处理状态       | 屈服强度<br>s/MPa | 抗拉强度<br>b/MPa | 延伸率<br>/ % | 合金管应力/MPa |      | C 形环应<br>力/MPa |
|----|------|-------------|---------------|---------------|------------|-----------|------|----------------|
|    |      |             |               |               |            | 轴向        | 环向   |                |
| 1  | 0    | 原始状态 MA     | 350           | 665           | 43.5       | - 14      | - 39 | 411            |
| 2  | 25 % | MA          | 810           | 825           | 19.5       | 82        | 31   | 432            |
| 3  | 25 % | 800 ,10 min | 670           | 795           | 23         | 21        | - 20 | 389            |
| 4  | 25 % | 880 ,10 min | 300           | 640           | 43.5       | 9         | - 32 | 339            |
| 5  | 25 % | 950 ,10 min | 270           | 620           | 46.5       | - 35      | - 36 | 414            |

2.2 金相显微组织观察

5 种状态的 800M 合金的沿拉伸方向的金相显微组织如图 1 所示。800M 合金显微组织都是合金化的单相奥氏体。试样 1 晶粒是较均匀的等轴晶粒(图 1a)。冷拉后,试样 2(图 1b)晶粒沿拉伸方向拉长,横向直径变小,但晶粒的纤维状不很明显。热处理后,试样 3 的晶粒部分变成等轴晶粒(图 1c),晶界侵蚀较浅。随热处理温度升高,试样 4、5 的晶粒是等轴晶粒(图 1d、1e),晶粒尺寸增大。

2.3 C 形环 SCC 试验

5 种状态的 800M 合金 C 形环试样(每种

状态的试样各 3 个)在沸腾的 50 % NaOH + 0.3 % SiO<sub>2</sub> + 0.3 % Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液中浸泡 96 h 后的 SCC 实验结果列于表 2。SCC 敏感性以裂纹最大名义扩展速率 CGR (CGR = a<sub>m</sub>/ t, a<sub>m</sub> 为 3 个试样的最大裂纹平均深度, t 为试样浸泡时间)来表达。试样 2 的表面裂纹数 N<sub>1</sub> 最多、CGR 最大,可见冷加工后的 800M 合金碱性 SCC 敏感性比试样 1 的要明显增大。比较试样 2 ~ 5 可知,随热处理温度升高,端面裂纹数 N<sub>2</sub> 减少、CGR 依次降低,可见热处理降低了冷变形合金 SCC 敏感性。

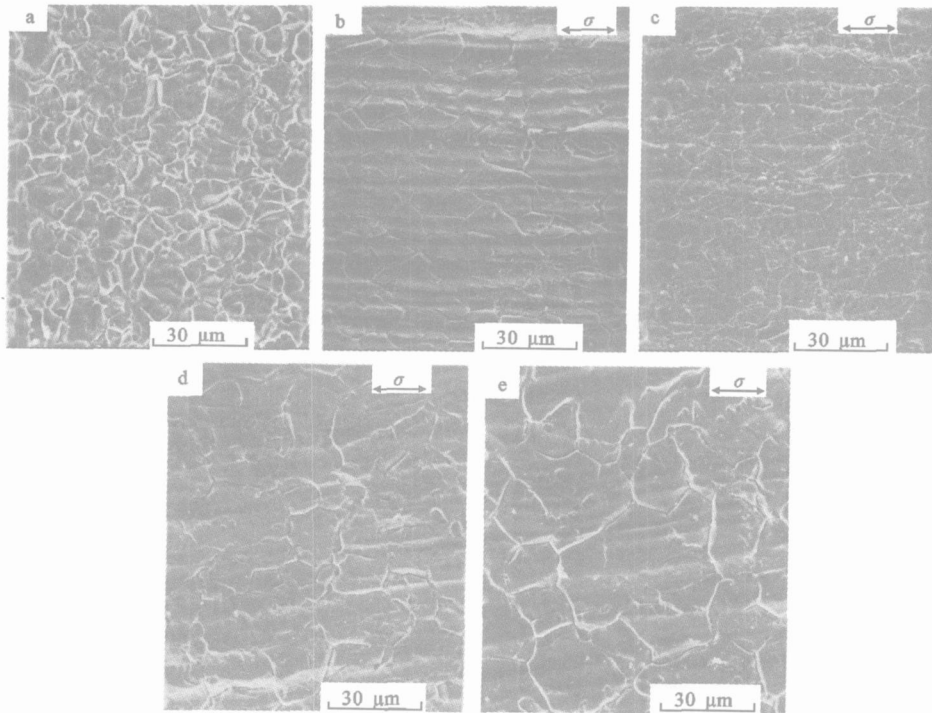


图 1 不同状态的 800M 合金沿拉伸方向的显微组织

Fig. 1 Microstructure along the tensile axis of alloy 800M under different conditions

a——试样 1, = 0, MA; b——试样 2, = 25 %, MA ;  
c——试样 3, = 25 %, 800 ,10 min; d——试样 4, = 25 %, 880 ,10 min; e——试样 5, = 25 %, 950 ,10 min

表 2 C 形环试样在沸腾的碱溶液中浸泡 96 h 后的 SCC 实验结果  
Table 2 Results of C-ring specimens performed in boiling solution for 96 h

| 编号 | 外表面<br>裂纹数 $N_1$ | 端面裂纹数<br>$N_2$ | 端面裂纹最大<br>深度 $a'$ / mm | 最大裂纹平均<br>深度 $a_m$ / mm | CGR/<br>( $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) | 腐蚀形貌                       |
|----|------------------|----------------|------------------------|-------------------------|---|----------------------------|
| 1  | 1.1              | 2              | 0.49                   |                         |   |                            |
|    | 1.2              | 1              | 0.33                   | 0.41                    | 4.27  | SCC + IGA + 点蚀             |
|    | 1.3              | 1              | 0.41                   |                         |   |                            |
| 2  | 2.1              | 12             | 1.16                   |                         |   |                            |
|    | 2.2              | >30            | 1.21                   | 1.19                    | 12.40   | SCC + IGA + 点蚀             |
|    | 2.3              | >30            | 1.21                   |                         |   |                            |
| 3  | 3.1              | 25             | 0.46                   |                         |   |                            |
|    | 3.2              | 10             | 1.02                   | 0.85                    | 8.85  | SCC + IGA + 点蚀             |
|    | 3.3              | >30            | 1.06                   |                         |   |                            |
| 4  | 4.1              | 1              | 0.13                   |                         |   |                            |
|    | 4.2              | 2              | 1.02                   | 0.64                    | 6.67  | SCC + IGA + 点蚀             |
|    | 4.3              | 2              | 0.76                   |                         |   |                            |
| 5  | 5.1              | 1              | 0.12                   |                         |   |                            |
|    | 5.2              | 0              | 0                      | 0.04                    | 0.42  | SCC + IGA + 点蚀<br>IGA + 点蚀 |
|    | 5.3              | 0              | 0                      |                         |   |                            |

C 形环试样在沸腾的碱溶液中浸泡 96 h 后试样表面 SEM 典型的腐蚀形貌示于图 2。各种状态的 800M 合金试样表面都有点蚀和 IGA 发生。除试样 5.2、5.3 外,其他试样表面都有 SCC 发生。试样 1.1 和 5.2 外表面腐蚀形貌见图 2a 和 2b。试样 1.1 端面金相观察表明,裂纹扩展形貌是沿晶应力腐蚀破裂 (IG-SCC),裂纹在点蚀坑萌生,沿晶界扩展(图 2c)。

## 2.4 AES 分析

800M 合金在沸腾的碱液中恒电位极化

后, AES 分析所得表面膜合金元素 Fe、Cr、Ni 的原子百分数随溅射深度的变化关系示于图 3。刚开始溅射时, Ni 的含量较高且与基体的含量相差较小,而 Fe、Cr 的含量很低、与基体含量相差很大。当氧含量降到 10% 以下时, Fe、Cr、Ni 的含量接近基体的合金元素含量而趋于平稳。表面膜中 Fe、Cr、Ni 的富集因子分别为  $K_{\text{Fe}} = 0.756$ ,  $K_{\text{Cr}} = 0.684$ ,  $K_{\text{Ni}} = 1.539$ ,  $K_{\text{Ni}}$  比  $K_{\text{Fe}}$ 、 $K_{\text{Cr}}$  都大很多,表面膜是富 Ni 而贫 Fe、Cr 的。

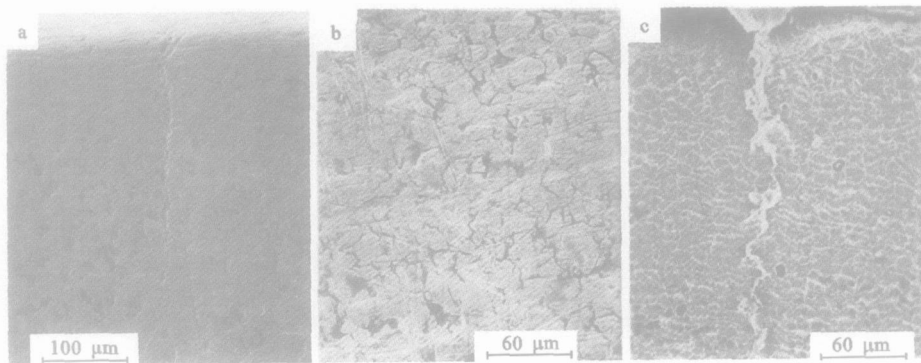


图 2 C 形环试样在沸腾的碱溶液中浸泡 96 h 后其外表面典型的腐蚀形貌

Fig. 2 SEM photographs on surfaces of C-ring specimens after SCC testing

a, b ——分别为试样 1.1 和 5.2 的外表面形貌; c ——试样 1.1 的端面金相形貌

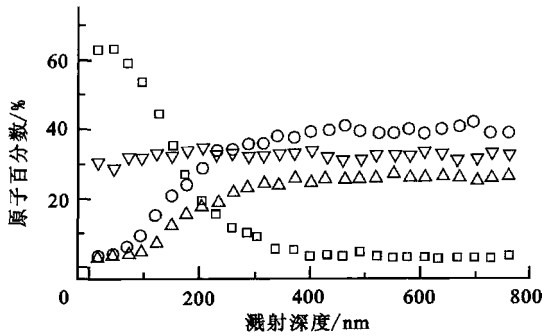


图3 800M合金在碱液中浸泡后内层表面膜的合金元素的AES分析(-20 mV)

Fig.3 AES profile of elements on alloy 800M after tested in boiling caustic solution  
—氧; —铁; —铬; ▽—镍

### 3 讨论

由图2可见,C形环试样在沸腾碱液中 $E = -20$  mV恒电位极化浸泡后有点蚀和局部IGA,试样发生IGSCC,裂纹在点蚀坑萌生,沿晶界扩展。这可能是贫Cr的合金表面膜和晶界的保护性差引起的<sup>[7]</sup>。

表2的数据表明,冷变形试样2的SCC敏感性比未变形的试样1的敏感性大。这可能是冷加工硬化作用使晶粒发生滑移,位错密度增加,晶间内应力增加<sup>[8]</sup>。上述因素与加载拉应力及残余应力的联合作用导致发生IGSCC。

比较试样2到5,随热处理温度的升高,SCC敏感性降低(表2),这可能是合金表面膜和晶界的Cr的分布均匀化<sup>[3,4]</sup>以及拉应力降低的缘故(表1)。

随热处理温度的升高,800M合金的晶粒变大、塑性增加,可使碱性SCC敏感性降低,但同时强度降低。因此在实际生产工艺中,对SG传热管在冷加工制成U型管或胀管发生变形而有残余应力的部位进行热处理时,必须综合考虑合金管力学性能和SCC敏感性来选择适当热处理工艺。

### 4 结论

1) 冷加工变形使改性800合金管残余应力为拉应力,晶粒变形拉长,屈服强度和抗拉强度增大和延伸率降低,SCC敏感性增加。

2) 冷加工变形的改性800合金管热处理

温度升高,晶粒随之逐步等轴均匀化,晶粒逐渐变大,残余应力减小并最后变为压应力,屈服强度和抗拉强度降低和延伸率增大,合金管在碱液中SCC敏感性降低。实际生产工艺采用的热处理温度必须综合考虑合金管力学性能和SCC敏感性的作用而定。

3) 在沸腾的50% NaOH + 0.3% SiO<sub>2</sub> + 0.3% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液中,在施加-20 mV阳极电位条件下,C形环试样表面都有少量局部的晶间腐蚀和点蚀,裂纹在点蚀坑萌生,沿晶界扩展。AES分析表明,改性800合金在碱液中恒电位极化后的表面膜是富Ni而贫Fe、Cr的。

### 参考文献:

- [1] 石原只雄,丁亚平. 轻水堆核电站腐蚀损伤极其对策[J]. 核科学与工程,1991,11(3):226~238. Shiyuan ZX, Ding YP. Corrosion Damage and Its Countermeasures in Light Water Reactor Plant [J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering,1991,11(3):226~238(in Chinese).
- [2] Hickling J, Wieling N. Electrochemical Aspects of the Stress Corrosion Cracking of Fe-Cr-Ni Alloys in Caustic Solutions[J]. Corrosion Science, 1978, 20:269~279.
- [3] Fang Z, Staehle RW. Effects of the Valence of Sulfur on Passivation of Alloys 600,690 and 800 at 25 and 95 [J]. Corrosion,1999,55(4):355~379.
- [4] Pathania RS,Cleand RD. The Effect of Thermal Treatments on Stress Corrosion Cracking of Alloy-800 in Caustic Environment[J]. Corrosion, 1985, 41(10):575~581.
- [5] 黄春波,吕战鹏,杨武. Fe-Cr-Ni合金碱性SCC的电化学预测方法[J]. 电化学,2003,9(3):292~297. Huang CB, Lu ZP, Yang W. An Electrochemical Prediction Method for Caustic SCC of Fe-Cr-Ni Alloy[J]. Electrochemistry,2003,9(3):292~297(in Chinese).
- [6] Yang W,Zhao G,Zhang M, et al. An AES Investigation of the Surface Films Formed on Stress Corrosion Test Specimens of Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water[J]. Corrosion Science,1992,33(1):89~102.

(下转第58页,Continued on p.58)

- conium Alloy in Highly Oxidizing Nitric Acid [J]. Corrosion Science, 1996, 38(5):781~791.
- [12] Kiuchi K. The Fifth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waster Management RECOD '98 [C]. [s. l.]: French Nuclear Society, 1998. 867~874.
- [13] Kiuchi K, Hayashi M, Hayakawa H, et al. Fundamental Study of Controlling Factors on Reliability of Fuel Reprocessing Plant Materials Used in Nitric Acid Solutions[A]. The Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waster Management RECOD '94 [C]. London: British Nuclear Indusy Forum, 1995. 267~271.
- [14] de Souza KA, Robin A. Preparation and Characterization of Ti-Ta Alloys for Application in Corrosive Media [J]. Materials Letters, 2003, 57: 3 010~3 016.
- [15] Craig BD, Anderson DS. ASM Handbook of Corrosion Data [M]. USA: ASM Publication, 1995. 543.
- [16] Kapoor K, Kain V, Gopalkrishna T, et al. High Corrosion Resistant Ti-5%Ta-1.8%Nb Alloy for Fuel Reprocessing Application[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 322:36~44.
- [17] Tsuji N, Ishikawa K, Kishimoto Y, et al. The Development of the Acid Recovery Evaporator With New Materials [A]. International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management [C]. Paris: Society of French Nuclear Energy, 1987. 23~27.
- [18] Maki A. Corrosion Circumstance in the Tokai Reprocessing Plant and Evaluation of the Corrosion Rate[J]. サイクル 技報, 2002, (14):2~15.

(上接第 41 页, From p. 41)

- [7] Wells DB, Stewart J, Herbert AW, et al. The Use of Percolation Theory to Predict the Probability of Failure of Sensitized Austenitic Stainless by Intergranular Stress Corrosion Cracking [J]. Corrosion, 1989, 45(8):649~660.
- [8] 刘毅. 金属学与热处理 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1995. 106~112.  
Liu Yi. Metallography and Heat Treatment [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 106~112 (in Chinese).