

# 利用 EBSD 技术研究 690 合金在 高温高压水环境中腐蚀行为

赵瑞涛<sup>1</sup>, 李成涛<sup>2</sup>, 李晓刚<sup>1</sup>, 程学群<sup>1</sup>, 张 凯<sup>1</sup>, 袁佳梅<sup>3</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 苏州热工研究院, 江苏 苏州 215004)

(3. 阳江核电有限公司, 广东 阳江 529500)

**摘 要:** 采用扫描 Kelvin 探针 (SKP) 和电子背散射衍射 (EBSD) 技术结合高温高压浸泡实验研究了 2 种不同变形量的 690 合金的 C 型环样品在浸泡后的电化学行为。结果表明: 690 合金在高温高压浸泡实验中生成 Fe、Ni、Cr 的腐蚀产物; EBSD 检测统计分析得 25% 变形量的 690 合金样品  $\Sigma 3$  晶界所占比例比 50% 变形量的 690 合金样品所占比例多 10%, 均有轻微不同种类的织构; 扫描 Kelvin 探针测得浸泡后电位  $E_{kp}$  都有明显的升高, 25% 变形量的 690 合金 C 型环样品  $E_{kp}$  升高到 -3.5 mV, 而 50% 变形量的 690 合金 C 型环样品  $E_{kp}$  升高到 -29.2 mV, 说明 25% 变形量的 690 合金表面生成的腐蚀产物膜保护性能更好。

**关键词:** 腐蚀; 690 合金; EBSD; Kelvin

中图分类号: TG172.82

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2867-06

Inconel 690 合金是目前国内外压水堆 (PWR) 蒸气发生器 (SG) 传热管的主要材料, 镍基 690 合金具有优异的抗腐蚀和抗应力腐蚀性能, 自 1989 年开始作为早期镍基 600 合金<sup>[1]</sup>的替代材料广泛的应用于核电站的蒸气发生器传热管, 尽管目前尚无关于 690 合金管在核电站蒸气发生器中发生 SCC 的相关报道。实验研究表明 690 合金在核电站一回路特定的环境作用下对应力腐蚀并不是完全免疫<sup>[2-4]</sup>。因此, 关于 690 合金 SCC 性能的研究至关重要。

目前国内外关于 690 合金的腐蚀和应力腐蚀开裂行为研究很多, Park、Hwang、Han 和李成涛等通过模拟核电站-回路高温高压水环境研究了 690 合金的腐蚀和应力腐蚀开裂行为<sup>[5-8]</sup>。1984 年 Watanabe 提出了“晶界设计与控制的概念”<sup>[9]</sup>, 随之出现了晶界工程 (grain boundary engineering, GBE) 这一研究领域。变形温度、形变速度对晶粒生长和再结晶过程产生影响<sup>[10,11]</sup>, TT (回火水淬) 热处理影响碳化物析出、晶粒尺寸及织构程度等<sup>[12]</sup>。通过合适的形变及热处理工艺, 改变材料的低  $\Sigma$  CSL (重位点阵) 晶界比例, 可以改善材料与晶界有关的多种性能如: 晶间腐蚀<sup>[13]</sup>、合金及杂质元素的偏聚<sup>[14,15]</sup>等, 研究表明, 690 合金也是一种低层错能

的面心立方金属, 通过提高低  $\Sigma$  (CSL) 晶界的比例也可以显著提高 690 合金的抗晶间腐蚀能力<sup>[16]</sup>。冷轧变形作为 690 合金管材制成成品管的最后轧制工艺, 不可避免的会对管材基体组织结构、晶粒大小以及碳化物分布造成不同程度的影响, 这些都与材料的晶体学特征密切相关。但目前关于 690 合金晶体学特征的不同对其腐蚀及应力腐蚀行为的研究尚未见报道。因此, 有必要研究晶体学特征分布的不同对 690 合金腐蚀及应力腐蚀行为的影响。电子背散射衍射 EBSD (electron backscatter diffraction) 能快速、准确的分析材料的晶体学取向和相鉴定。与 SEM 相结合使得显微组织如晶粒、相、界面、形变等能与晶体学关系相联系<sup>[17]</sup>。现在已经成为研究微区晶体学取向问题的重要手段<sup>[18,19]</sup>, 在研究晶界特征分布问题中发挥着重要的作用。本工作借助 EBSD 技术研究了冷轧变形工艺造成 690 合金晶界特征分布的不同对其在高温高压下腐蚀及应力腐蚀行为的影响。

## 1 实 验

实验材料选用壁厚 1.09 mm, 外径 19.05 mm 的 690 合金管, 各元素质量分数为 0.02% C, 0.06% Si, 0.04% Mn, 0.007% P, 0.0005% S, 0.008% N, 29.59% Cr,

收稿日期: 2015-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (U1260201, 51271023)

作者简介: 赵瑞涛, 男, 1988 年生, 硕士, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-62333931, E-mail: zrt221105@163.com

9.3%Fe, Ni 余量。其冷轧变形量分别为 25% 和 50%。

实验溶液模拟压水堆核电站-回路水环境, 采用硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、一水氢氧化锂 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 与超纯水配制成 B 和 Li 元素浓度分别为 1100 和 2.5 mg/L 的水溶液。用线切割方法在 690 合金管材上截取 60 mm 长的圆管, 经丙酮浸泡超声除油后用 SiC 水砂纸将管子两端横切面研磨至金属光泽, 后用乙醇清洁, 冷风吹干。用管式加热炉经 1100 °C 固溶热处理 5 min 后水淬, 再经过 715 °C 回火 10 h 后水淬 (TT 处理) 备用。

C 型环样品根据 GB/T 15970.5-1998 标准加工。加工制备过程尽可能减少或避免样品表面损伤。将 C 型环样品置于盛有丙酮的烧杯中浸泡并用超声波进行清洗, 以去除样品表面的油污。端面用碳化硅水磨砂纸逐级打磨至 2000#, 为接近样品使用状态, 内外表面不做打磨处理。本实验采用恒应变法, 使用同种材料的棒材加工成的螺栓螺母给样品施加应力, 施加应力选择 2 倍于材料屈服强度的力。具体载荷计算方法参照 GB/T 15970.5-1998 附录, 最后将处理好的样品用无水乙醇对样品进行清洗, 冷风吹干待用。

通过打磨, 机械、电解抛光后制成可供 EBSD 分析的 C 型环样品。电解液成分为 80% 冰醋酸+20% 高氯酸 (体积比), 抛光电压 30 V, 电流 0.9 A, 抛光时间 30 s。实验采用配备了 EBSD 探头的 LEO-1450 型扫描显微镜完成。工作电压 20 kV, 工作距离 15 mm 左右, 并通过 HKL Channel 5 软件包对实验数据进行分析。

高温高压浸泡实验是在容积 3 L 的静态高压釜中

进行, 实验温度为 325 °C, 压力为 15 MPa, 试验时间 30 d。浸泡实验结束后待高压釜冷却, 取出样品冷风吹干。利用 FEI Quanta 250 型环境扫描电镜观察样品表面腐蚀形貌。扫描 Kelvin 探针 SKP 测试采用 PAR M370 扫描电化学工作站进行, 探针到试样表面距离为  $(100 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ , 振动频率 80 Hz、振幅 30  $\mu\text{m}$ , 扫描模式为 Step Scan 面扫, 区域大小 1.5 mm $\times$ 0.8 mm, 实验室环境控制温度 25 °C, 相对湿度 60%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EBSD 分析

通过 EBSD 对 2 种 690 合金样品端面处进行扫描得到取向信息数据, 由 OIM 重构出不同类型晶界的分布图、晶粒欧拉角取向图, 图 1a, 1c 左给出了不同变形量的 690 合金样品在应力作用下不同特征晶界的平面分布, 红色的表示  $\Sigma 3$ , 蓝色的表示  $\Sigma 9$ , 黄色的表示  $\Sigma 27$  (见网络版)。可以看到图中都有大量的  $\Sigma 3$  晶界。它们有的以单独的直线出现, 有的以直线对的形式出现, 要么贯穿它所在的晶粒, 要么终止于其中。从形貌上看  $\Sigma 3$  晶界绝大部分是共格孪晶界。图 1b, 1d 为对应样品 EBSD 测试区域晶粒欧拉角取向图, 不同颜色代表不同取向的晶粒。

图 1 为样品不同特征晶界平面分布。在应力状态下, 可以看出由随机晶界构成的晶粒 50% 变形量的 690 合金样品较 25% 变形量的样品小。因此, 总晶界长度也较 25% 变形量的 690 合金样品的更大。

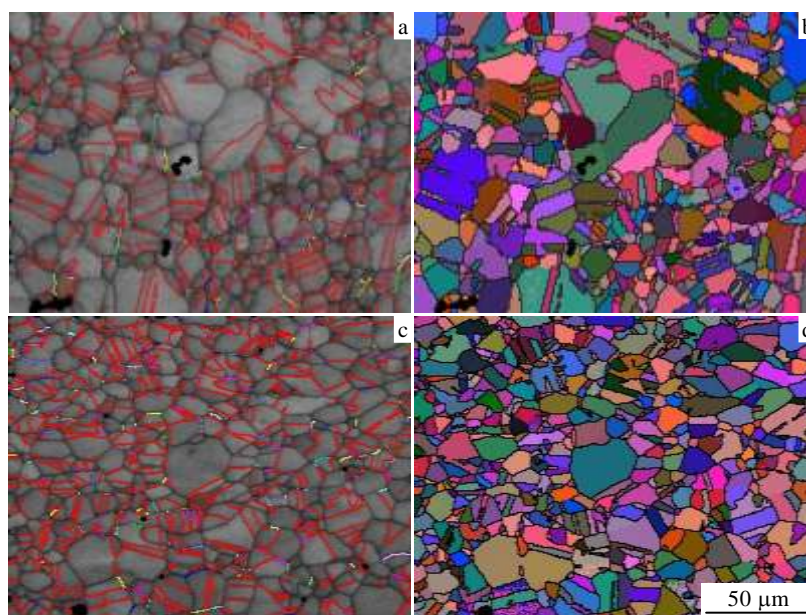


图 1 690 合金 C 型环样品的特殊晶界分布 OIM 图和晶粒欧拉角取向图

Fig.1 Special grain boundary distribution OIM and grain Euler angle orientation of 690 alloy C ring: (a, b) 25% deformation processing and (c, d) 50% deformation processing

金属滑移总是在一定的晶面上进行的，所以在轧制变形过程中晶体的转动和取向的变化不是任意的，变形后的金属具有一定的择优取向，即织构。与其他 fcc 金属材料一样，镍基合金 690 经冷轧变形后，形成典型的轧制织构主要有 Brass、Cu 和 S 取向织构组成。

图 2 是不同变形量的 690 合金样品在施加应力后由 EBSD 得到的数据用 OIM 计算绘图得到的反极图。从图 2a 中可以看出样品在 {001} 附近的极密度较高，Max=2.39。从图 2b 中可以看出样品在 {111} 附近的极密度较高，Max=2.41。说明不同变形量的 690 合金样品上都存在一定程度的织构。

图 3 是 2 种变形量的 690 合金样品对应的晶界特征分布的直方图。图中给出了各种低 CSL 晶界的比例。可以看出在晶界特征分布中绝大部分都是  $\Sigma 3$  晶界，其次是  $\Sigma 9$  晶界，而其他晶界比例都很低。在应力作用下 25% 变形量的 690 合金样品的  $\Sigma 3$  晶界所占的比例比 50% 变形量的样品要高 10%， $\Sigma 9$  晶界略低。研究表明，特殊晶界对于提高材料的蠕变强度、耐晶间腐蚀和应力腐蚀等有着重要的作用<sup>[20]</sup>。因此，25% 变形量的 690 合金样品应该具有比 50% 变形量的样品更好的耐应力腐蚀性能。

### 2.2 高温高压浸泡实验

图 4 是 2 倍屈服强度作用力下不同变形量的 C 型环样品表面和端面的 SEM 照片。从图中看出样品表面被腐蚀产物所覆盖。并且 2 种不同变形量的 690 合金 C 型环样品在浸泡 30 d 后并未发生应力腐蚀开裂。

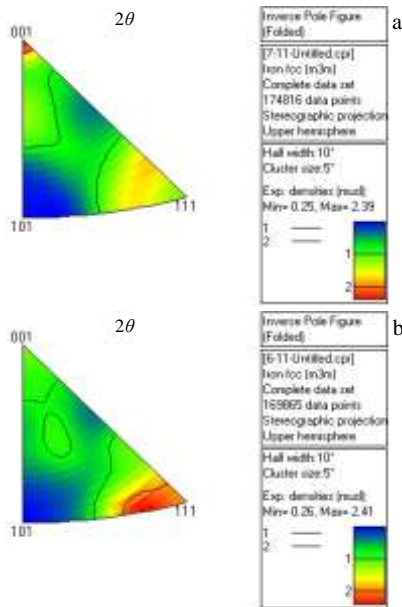


图 2 690 合金样品的反极图

Fig.2 Inverse pole figure of 690 alloy: (a) 25% deformation processing and (b) 50% deformation processing

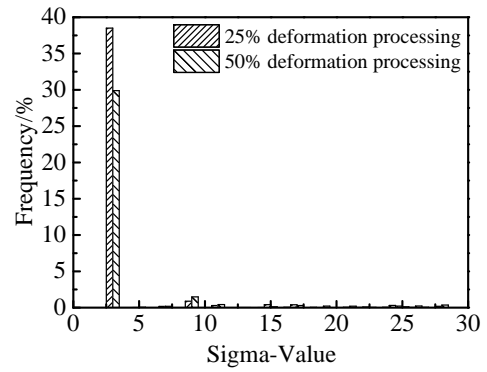


图 3 690 合金 C 型环样品的特征晶界分布图

Fig.3 Distribution characteristics of grain boundary of 690 alloy C ring

图 5 是 2 种变形量的 690 合金试样在模拟高温高压一回路水环境中浸泡 30 d 后的腐蚀形貌 SEM 照片和 EDX 分析结果。2 种变形量的 690 合金 C 型环样品浸泡后表面形成的腐蚀产物生长聚集状态有明显差异，25% 变形量试样表面的腐蚀产物分散均匀并且颗粒较小，而 50% 变形量试样表面的腐蚀产物有团簇现象，且腐蚀产物颗粒较大。

采用 EDX 能谱分析仪分别对样品表面腐蚀产物进行元素分析，测试结果见表 1。2 种变形量的 690 合金 C 型环样品经高温高压浸泡 30 d 后表面所生成的腐蚀产物所含元素种类相同，但明显可见大颗粒腐蚀产物中 O 含量和 Fe 含量明显增多而 Cr 含量明显减少。研究表明 690 合金高温高压下生成的腐蚀产物表面的大颗粒疏松层主要是 Fe、Ni 的氧化物，而内层的致密层的细小颗粒主要是富 Cr 的氧化物层。

### 2.3 扫描 Kelvin 探针测试结果与分析

为了研究样品在一回路模拟溶液中浸泡前后样品表面电位状态变化与腐蚀行为规律，对 C 型环样品表面受力最大位置附近 Kelvin 电位  $E_{kp}$  进行了测定，结果如图 6 所示。Kelvin 探针的原理是通过测量空气中金属表面电子逸出功的方法，测定金属表面的接触电位差，该电位与金属在空气中的表面电位  $E_{corr}$  存在线性关系：

$$E_{corr} = \left( \frac{W_{ref}}{F} - \frac{E_{ref}}{2} \right) + E_{kp} \tag{1}$$

其中， $W_{ref}$  为电极功函数， $E_{ref}/2$  为参比电极（振动探针）的半电池电势，这两项在特定体系下为常数，故  $E_{kp}$  的变化反映了表面电位状态的变化<sup>[21]</sup>。

对浸泡前后样品表面 Kelvin 电位分布进行了高斯拟合，拟合曲线和相应的参数见图 8 和表 2。拟合公式<sup>[22]</sup>：

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{2\pi}} \exp\left( -\frac{(x - \mu)^2}{2w^2} \right) \tag{2}$$

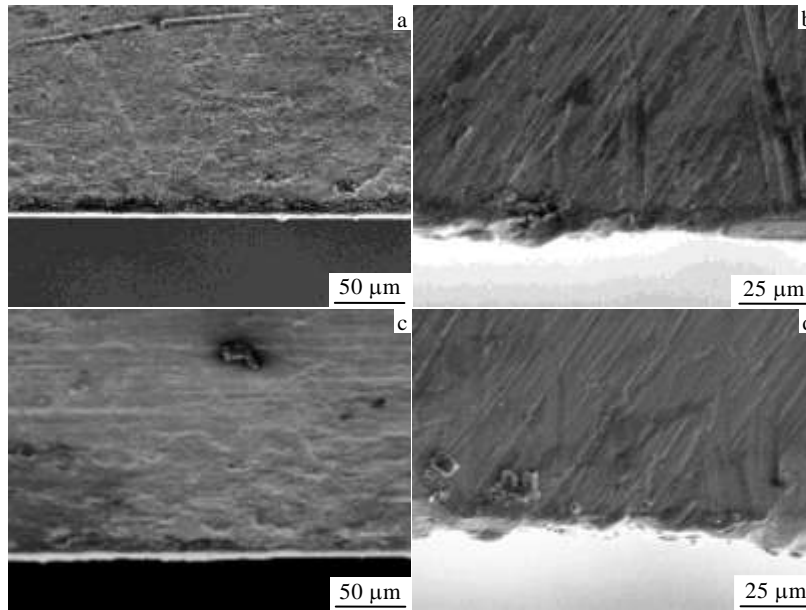


图 4 不同变形量的 690 合金样品浸泡 30 d 后表面、端面 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the surface (a, c) and end (b, d) of 690 alloy after soaking for 30 d: (a, b) 25% deformation processing and (c, d) 50% deformation processing

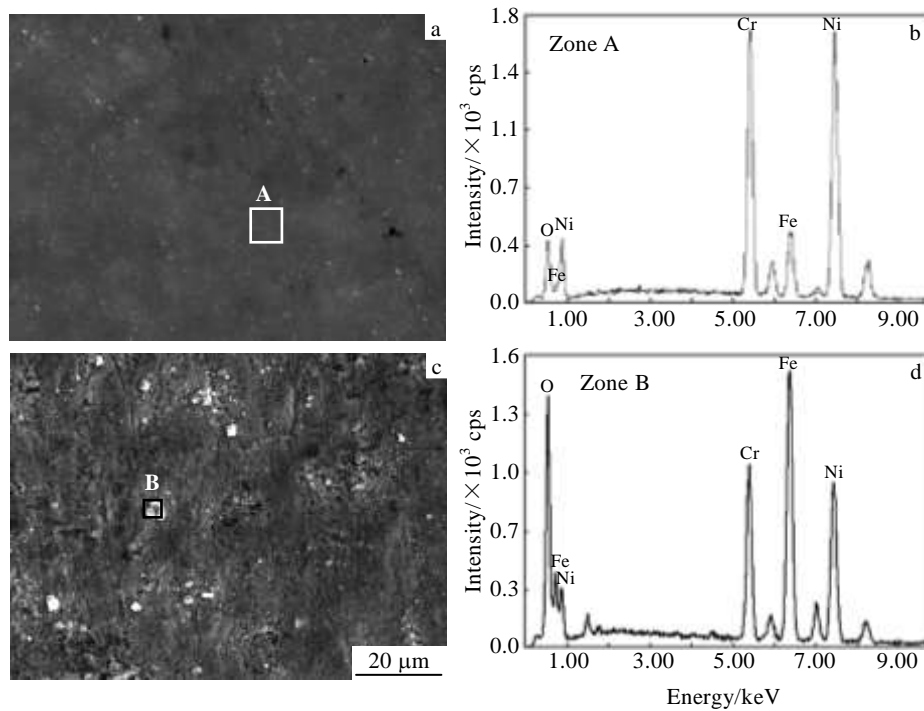


图 5 不同变形量样品浸泡 30 d 后表面 SEM 形貌与 EDX 能谱

Fig.5 SEM images (a, c) and EDX spectra (b, d) of 690 alloy after soaking for 30 d: (a, b) 25% deformation processing and (c, d) 50% deformation processing

表 1 图 5 中 A, B 区域 EDX 能谱分析结果

Table 1 EDX spectrum analysis results for zone A and B in Fig.5 (at%)

Zone	O	Fe	Cr	Ni
A	37.67	7.78	21.50	33.06
B	59.82	17.49	8.18	14.51

其中,  $\mu$  是期望值, 即电位分布的集中位置;  $\sigma=W/2$  是高斯分布的标准差, 代表电位分布的离散程度, 该值越大, 电位分布越分散。

从图 6a、图 6b、图 7、图 8 和表 2 可以看到, 未浸泡前 2 种变形样品表面电位分布较为分散, 25%

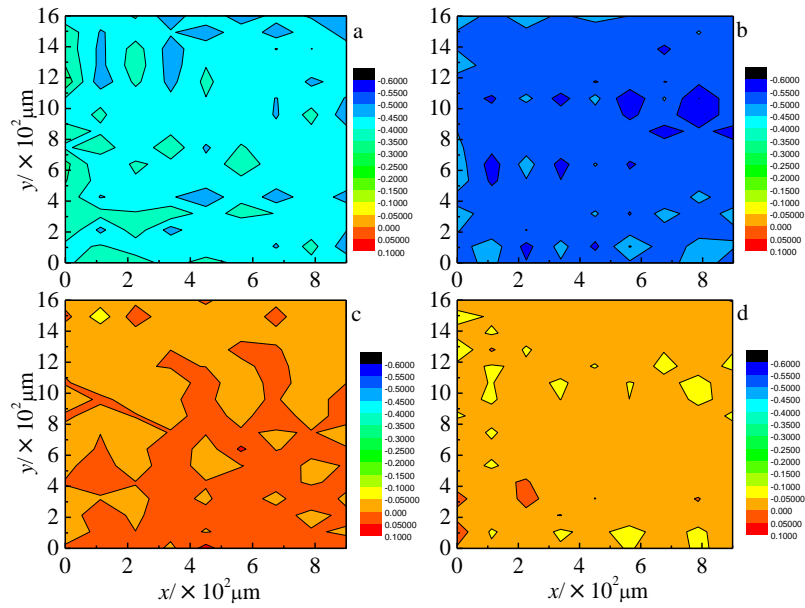


图 6 690 合金样品浸泡前后表面 SKP 电位分布

Fig.6 Potential distribution of the sample surface of 690 alloy in SKP before (a, b) and after (c, d) soaking: (a, c) 25% deformation processing and (b, d) 50% deformation processing

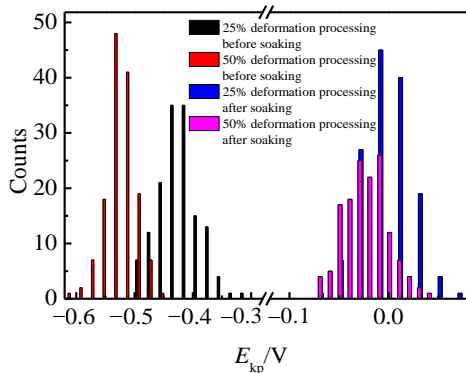


图 7 浸泡前后样品 Kelvin 电位分布直方图

Fig.7 Histogram of potential distribution of the sample surface in SKP before and after soaking

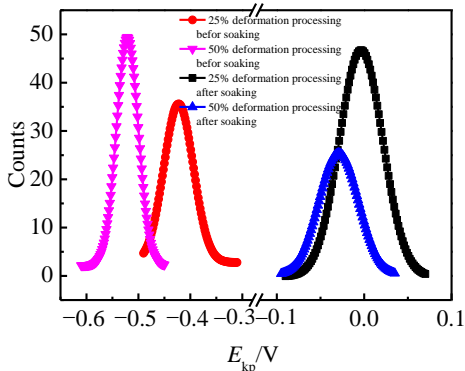


图 8 浸泡后样品表面电位分布及高斯拟合曲线

Fig.8 Potential distribution of the sample surface and Gaussian curve fitting after soaking

变形量的 690 合金样品电位集中在  $-0.4225\text{ V}$  附近，50% 变形量的 690 合金样品电位集中在  $-0.5212\text{ V}$  附近，电位都较低，表现为明显的冷色调。浸泡 30 d 后，由图 5 可以看出，由于 690 合金材料优异的耐高温高压腐蚀性能，样品表面并未发生明显的腐蚀现象，而是在表面形成一层明显的腐蚀产物，腐蚀产物堆积，电子逸出困难，导致这些区域电位升高，在电位图中表现为暖色调区域。结合图 6c、6d 可以发现，电位图中暖色调区域分布较为均匀， $\sigma_2$  值相对减小，即表面电位差值较小，这是由于细小颗粒状的腐蚀产物均匀的覆盖在样品表面，电子从样品表面逸出都较困难。但是 50% 变形量的 690 合金样品电位集中在  $-29.2\text{ mV}$  附近较 25% 变形量的 690 合金样品电位低近  $26\text{ mV}$ 。说明 50% 变形量的 690 合金样品表面生产的腐蚀产物膜对基体的保护作用差，样品更容易发生腐蚀行为。

表 2 浸泡后样品表面 SKP 电位分布高斯拟合结果  
Table 2 Gaussian curve fitting of potential distribution of the sample surface in SKP after soaking

Sample	$E/\text{mV}$	$\sigma_2$
25% deformation processing before soaking	-422.5	0.0284
50% deformation processing before soaking	-521.2	0.0250
25% deformation processing after soaking	-3.5	0.0245
50% deformation processing after soaking	-29.2	0.0225

### 3 结 论

1) 25%变形量的合金样品中 $\Sigma 3$ 晶界所占比例比50%变形量样品中 $\Sigma 3$ 晶界所占比例多10%。

2) 690合金C型环样品在模拟核电水环境溶液中经高温高压浸泡3 d后,表面生成细小致密的腐蚀产物膜,对基体起到明显的保护作用,并且25%变形量的690合金表面生成的腐蚀产物膜保护性能更好。

#### 参考文献 References

- [1] Dutta R S. *J Nucl Mater*[J], 2009, 393(2): 343
- [2] Staehle R W, Gorman J A. *Corros*[J], 2003, 59(11): 931
- [3] Lu B T, Luo J L, Lu Y C. *Electrochim Acta*[J], 2013, 87: 824
- [4] Peng Q J, Hou J, Yonezawa T *et al. Corros Sci*[J], 2012, 57: 81
- [5] Li Xiaohui(郇晓慧), Huang Fa(黄发), Wang Jiamqiu(王俭秋) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 847
- [6] Li Xiaohui(郇晓慧), Wang Jianqiu(王俭秋), Han Enhou(韩恩厚) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(8): 941
- [7] Qiu Y, Shoji T, Lu Z. *Corros Sci*[J], 2011, 53(5): 1983
- [8] Li Chengtao(李成涛), Song Lijun(宋利君), Ren Ai(仁爱) *et al. Journal of Harbin Engineering University*(哈尔滨工程大学学报)[J], 2013, 34(11): 1465
- [9] Watanabe T. *Res Mechanica*[J], 1984, 11(1): 47
- [10] Xia Shuang(夏爽), Zhou Bangxin(周邦新), Chen Wenjue(陈文觉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 999
- [11] Yang Liang(杨亮), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1477
- [12] Ren Ai(仁爱), Li Chengtao(李成涛), Liu Feihua(刘飞华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 295
- [13] Shimada M, Kokawa H, Wang Z J *et al. Acta Mater*[J], 2002, 50(9): 2331
- [14] Yun Bi H, Kokawa H, Jie Wang Z *et al. Scripta Mater*[J], 2003, 49(3): 219
- [15] Duh T S, Kai J J, Chen F R. *J Nucl Mater*[J], 2000, 283: 198
- [16] Xia Shuang(夏爽), Zhou Bangxin(周邦新), Chen Wenjue(陈文觉). *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2009, 27(6): 461
- [17] Zhang Shoulu(张寿禄). *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2002, 21(5): 703
- [18] Chen Shaokai(陈绍楷), Li Qingyu(李晴宇), Miao Zhuang(苗壮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 500
- [19] Li Hui(李慧), Xia Shuang(夏爽), Hu Changliang(胡长亮) *et al. Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2010, 29(1): 69
- [20] Shimada M, Kokawa H, Wang Z J *et al. Acta Mater*[J], 2002, 50(9): 2331
- [21] Zhou Shiwen(邹士文), Li Xiaogang(李晓刚), Dong Chaofang(董超芳) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(6): 687
- [22] Sun Min(孙敏), Xiao Kui(肖葵), Dong Chaofang(董超芳) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(4): 442

## Research on Corrosion Behavior of 690 Alloy in High Temperature and High Pressure Water Environment by EBSD Technology

Zhao Ruitao<sup>1</sup>, Li Chengtao<sup>2</sup>, Li Xiaogang<sup>1</sup>, Cheng Xuequn<sup>1</sup>, Zhang Kai<sup>1</sup>, Yuan Jiamei<sup>3</sup>

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

(3. Yangjiang Nuclear Power Co., Ltd, Yangjiang 529500, China)

**Abstract:** The electrochemical corrosion behavior of C-type ring made by 690 alloy with different degrees of deformation was investigated by Scanning Kelvin probe (SKP) and electron backscatter diffraction (EBSD) testing techniques, combined with high temperature and pressure immersion tests. The results indicate that the corrosion products on the 690 alloy are composed of oxide particles which are rich in Fe, Ni and Cr. EBSD test statistics analysis shows that the proportion of  $\Sigma 3$  grain boundaries in the 690 alloy with 25% deformation is 10% more than that of the 690 alloy with 50% deformation, and both kinds of 690 alloy have mild but different textures. The SKP measurement results display that  $E_{kp}$  of C-type ring samples after immersion has a significant rise, reaching  $-3.5$  mV for the 690 alloy with 25% deformation and  $-29.2$  mV for the 690 alloy with 50% deformation. It also indicates the corrosion product film on the 690 alloy with 25% deformation plays a better protective role as it results in a higher  $E_{kp}$  (26 mV higher than that of 690 alloy with 50% deformation).

**Key words:** corrosion; 690 alloy; EBSD; SKP

Corresponding author: Cheng Xuequn, Ph. D., Associate Professor, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333931, E-mail: chengxuequn@ustb.edu.cn