

特约专栏

690 合金中晶界网络分布的控制及其 对晶间腐蚀性能的影响

李 慧, 夏 爽, 周邦新, 陈文觉, 刘廷光, 胡长亮

(上海大学材料研究所, 上海 200072)

摘 要: 利用形变及热处理工艺提高了 690 合金的低 Σ 重位点阵 (Coincidence Site Lattice, CSL) 晶界比例, 通过电子背散射衍射 (EBSD) 技术表征了由不同类型晶界构成的网络特征, 结果表明通过晶界工程处理, 能够形成以大尺寸“互有 $\Sigma 3$ ”取向关系晶粒的团簇”显微组织为特征的晶界网络分布, 这种显微组织是再结晶过程中多重孪晶充分发展的结果。通过晶间腐蚀浸泡实验表明通过晶界工程处理的样品抗晶间腐蚀性能较未经过晶界工程处理的样品明显提高。腐蚀后样品的显微形貌表明大尺寸“互有 $\Sigma 3$ ”取向关系晶粒的团簇”能够阻止晶间腐蚀向样品内部扩展, 并且能够保护下层的显微组织。

关键词: 690 合金; 晶界工程; 晶间腐蚀; 多重孪晶

中图分类号: TG349 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2011)05-0011-04

Controlling the Grain Boundary Network to Enhance the Intergranular Corrosion Resistance in Alloy 690

LI Hui, XIA Shuang, ZHOU Bangxin, CHEN Wenjue,
LIU Tingguang, HU Changliang

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The proportion of low Σ coincidence site lattice (CSL) grain boundaries was enhanced by grain boundary engineering (GBE) in Alloy 690. The grain boundary network was characterized by electron backscatter diffraction (EBSD) technique. Formation of large size grain-cluster is the feature of the grain boundary network after GBE treatment. All of the grains in this kind of cluster had $\Sigma 3$ mutual misorientations regardless of whether they were adjacent. This microstructure is the result of multiple twinning during recrystallization. The resistance to intergranular corrosion was greatly enhanced by GBE. By observing the morphology of the corroded specimens, it was found that the large size grains-cluster microstructure reduced the penetration of the intergranular corrosion, and protected the inner microstructure.

Key words: alloy 690; grain boundary engineering; intergranular corrosion; multiple twinning

1 前 言

镍基 690 合金作为压水反应堆蒸汽发生器传热管材料, 已经应用于许多核电站, 虽然取得了较好的效果, 但随着核电站设计寿命延长的要求, 进一步提高蒸汽发生器可靠性及使用寿命是急需研究的问题。蒸汽发生器传热管道失效的主要原因在不同时期有不同的情况, 从近些年统计的结果来看, 与晶界有关的应力腐蚀和晶间腐蚀是蒸汽发生器传热管道失效的主要原因^[1]。

包括 690 合金在内的绝大部分工程材料都是多晶

体, 材料的性能与其晶界特性有着非常紧密的联系。利用晶界工程 (Grain Boundary Engineering, GBE), 通过合适的处理工艺, 可以明显提高材料的低 Σ CSL (CSL 是“Coincidence Site Lattice”的缩写, 即重位点阵。低 Σ CSL 是指 $\Sigma \leq 29$ ^[2]) 晶界比例, 控制晶界网络拓扑分布, 改善材料与晶界有关的多种性能^[3]。

本文利用晶界工程的办法提高了 690 合金中低 Σ CSL 晶界的比例, 采用浸泡腐蚀的方法测试了经过晶界工程处理和未经过晶界工程处理的 690 合金样品的耐晶间腐蚀能力, 并表征了经腐蚀后样品的显微形貌。

2 实验方法

对 690 合金 (60Ni-30Cr-10Fe, 质量百分数) 中进行晶界工程处理。晶界工程处理方法为: 将样品冷加工 5%, 再抽真空密封在石英管中, 在 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 下再结晶退火 5 min, 然后立即淬入水中, 并同时砸破石英管。

收稿日期: 2011-04-06

基金项目: 科技部 973 计划项目 (2011CB610502, 2006CB605001);
国家自然科学基金资助项目 (50974148); 上海市科委项目 (09DZ1100103); 上海大学创新基金项目

通信作者: 夏爽, 男, 1979 年生, 副研究员

这样既可以获得高比例的低 Σ CSL 晶界, 又起到了固溶处理的作用。为避免晶粒尺寸对腐蚀效果的影响, 将一部分样品在 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min, 使晶粒长大到与晶界工程处理后样品的晶粒尺寸相当。然后将这 2 种样品在 715 $^{\circ}\text{C}$ 下敏化处理 2 h。这样就得到了 2 种样品, 即敏化后的晶界工程处理的样品 (GBE 样品) 和敏化后的普通样品 (Non-GBE 样品)。

在浸泡腐蚀前先将样品电解抛光获得干净表面。使用的电解液是 20% HClO_4 + 80% CH_3COOH , 在室温下用 30 V 直流电抛光 30 s。最后测量样品表面积, 称量样品的原始重量 (精确到 0.01 mg)。然后将样品悬挂浸泡在 60% HNO_3 + 0.4% HF 水溶液中 (体积比) 进行晶间腐蚀实验, 每隔 1 d 对样品进行称重并计算腐蚀失重量, 得到腐蚀失重曲线。

在不同腐蚀时间进行取样, 观察腐蚀后样品的显微形貌。晶界两侧晶粒取向关系利用配备在 CamScan Apollo 300 SEM 中的 HKL EBSD 附件确定, 扫描步长为 2 μm 。数据采集后利用 Channel-5 取向分析系统自动确定晶界类型, 晶界类型的判定采用 Palumbo-Aust 标准^[4], 相对于 CSL 模型最大偏差角为 $\Delta\theta_{\max} = 15^{\circ}\Sigma^{-\frac{1}{n}}$ 。

3 结果与讨论

图 1 给出了 GBE 与 Non-GBE 样品不同类型晶界的 OIM 图。Non-GBE 样品中虽然含有较多退火孪晶 ($\Sigma 3$), 但是多重孪晶界 ($\Sigma 9$, $\Sigma 27$) 很少, 总体低 Σ CSL 晶界比例较低, 为 46%。GBE 样品中含有很多退火孪晶及多重孪晶界, 再结晶过程中多重孪晶得到了充分发展, 显微组织中含有很多相互连接的 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$, $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 27$ 等 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3\cdots$) 类型三叉界角, 形成了以数百微米大尺寸“互有 $\Sigma 3^n$ 取向关系晶粒的团簇”显微组织为特征的晶界网络分布^[5-7], 总的低 Σ CSL 晶界比例接近 75%。晶粒团簇内任何 2 个晶粒之间, 不论是否相邻均具有 $\Sigma 3^n$ 的取向关系, 晶粒团簇之间是由随机晶界构成的网络。2 种工艺处理后样品的平均晶粒尺寸约为 19 μm (统计时包括孪晶界)。

图 2 给出了 GBE 样品与 Non-GBE 样品敏化后经过 550 h 晶间腐蚀浸泡实验后的腐蚀失重曲线。可以看出, GBE 样品的腐蚀失重明显小于 Non-GBE 样品, 当腐蚀时间为 550 h 时, 二者腐蚀失重相差约 1 个数量级。

图 3 给出了经过不同时间晶间腐蚀浸泡实验后样品的表面形貌。当腐蚀 3 d 后样品表面开始有小尺寸的晶粒脱落, 如图 3a, b 中箭头所示。GBE 样品与 Non-GBE 样品未显示出明显区别。当延长腐蚀时间至 8 d 后, Non-GBE 样品表面晶粒已经明显脱落, 而 GBE 样品表面仍然只有小的晶粒脱落 (如图 3c, d 所示)。当延长腐

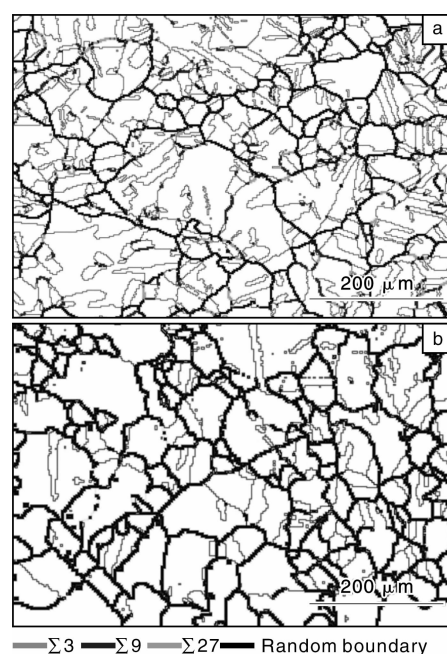


图 1 (a) GBE 样品和 (b) Non-GBE 样品不同类型晶界的 OIM 图

Fig. 1 The OIM micrographs of grain boundary characters of (a) GBE specimen and (b) Non-GBE specimen

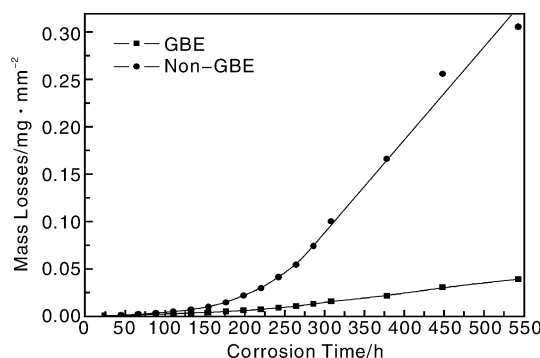


图 2 样品浸泡腐蚀后的腐蚀失重曲线

Fig. 2 The weight losses of specimens immersed in corrosive

蚀时间至 14 d, Non-GBE 样品表面层晶粒已经基本脱落, 而 GBE 样品表面仍然只有很少小晶粒脱落, 只是晶界的腐蚀痕迹在一直加深。

为了进一步了解 Non-GBE 样品与 GBE 样品的耐晶间腐蚀能力, 对腐蚀后样品的截面进行了观察 (图 4)。可以看出, 即使经过相同时间的腐蚀, 样品内不同晶界的腐蚀深度也有很大差别, Non-GBE 样品表面晶粒很容易脱落; 而 GBE 样品的晶粒很难脱落。在 Non-GBE 样品中, 孪晶界对晶间腐蚀具有明显的抵抗能力 (图 4c), 而在 GBE 样品中, 由于碳化物更容易在随机晶界处析出^[8-9], 产生明显的贫铬区, 腐蚀主要沿晶粒团簇外围的随机晶界扩展, 而晶粒团簇内部的低 Σ CSL 晶界的腐

蚀深度要明显浅很多(图4d)。

通过图2~4可以明显看出, GBE样品抗晶间腐蚀

能力明显提高。一般认为, GBE处理会打断随机晶界的网络, 从而提高样品的耐晶间腐蚀能力^[10-12]。从图1

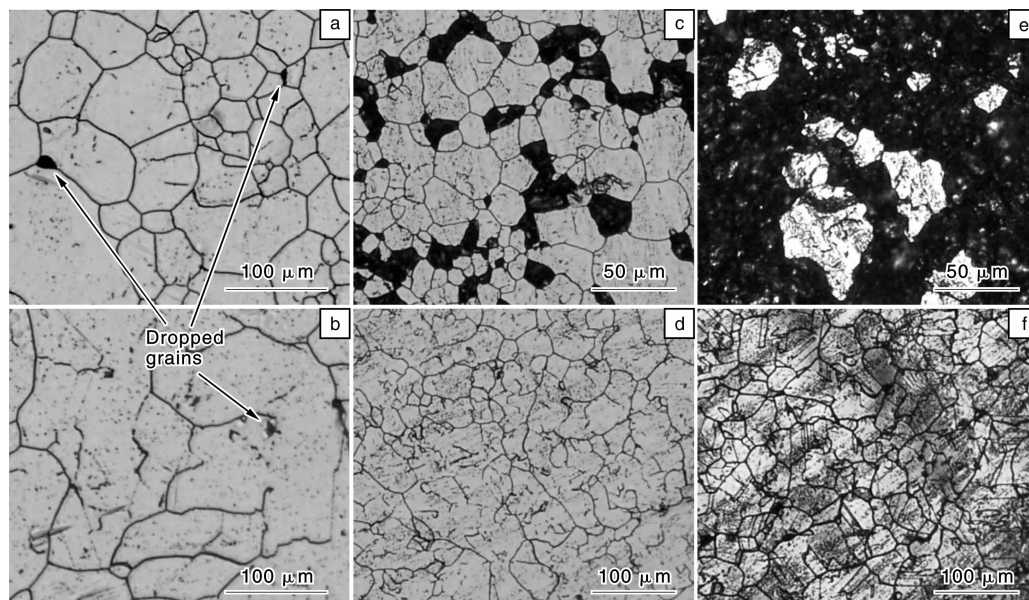


图3 样品经浸泡晶间腐蚀不同时间后表面形貌

Fig. 3 The surface morphology of specimens immersed in corrosive solution for (a, b) 3 days, (c, d) 8 days, and (e, f) 14 days. (a, c, e) are of GBE specimens and (b, d, f) are of Non-GBE specimens

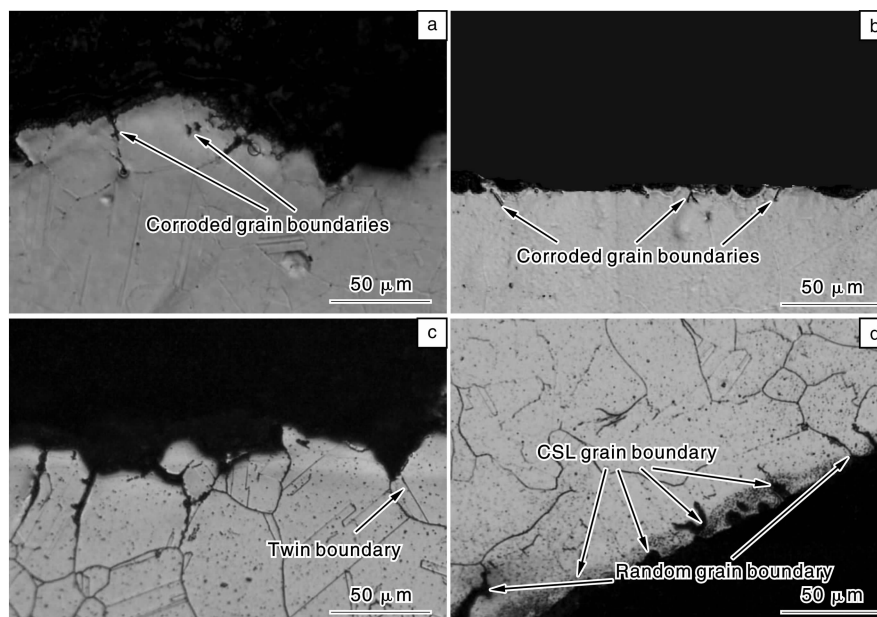


图4 样品经不同时间晶间腐蚀浸泡实验后截面的形貌

Fig. 4 The cross - section morphology of specimens after being immersed in corrosive solution for (a, b) 8 days and (c, d) 24 days. (a, c) are of Non - GBE specimens and (b, d) are of GBE specimens

可以看出, 样品的随机晶界网络并未被打断, 而腐蚀后样品表面形貌中也未看到随机晶界网络被打断的迹象(图3), 所以 GBE 处理后对样品耐晶间腐蚀能力的影响应该取决于其他因素。图5a 给出了 Non-GBE 样品的显微组织特征, 样品中大部分晶界为随机晶界。经过浸泡实验后, 晶界处腐蚀沿着晶界向样品内部扩展, 如果

将表面晶粒周围晶界全部腐蚀, 则这个晶粒就会脱落, 下面的晶界继续受到腐蚀溶液的腐蚀, 随着腐蚀时间的延长晶粒会一层一层脱落(图3, 4)。低 Σ CSL晶界的耐晶间腐蚀能力较随机晶界强, 尤其是共格 $\Sigma 3$ 晶界几乎不会被腐蚀(图3, 4)。GBE样品中含有大量的低 Σ CSL晶界(如图5b中细线所示)。晶间腐蚀将沿着晶粒团簇

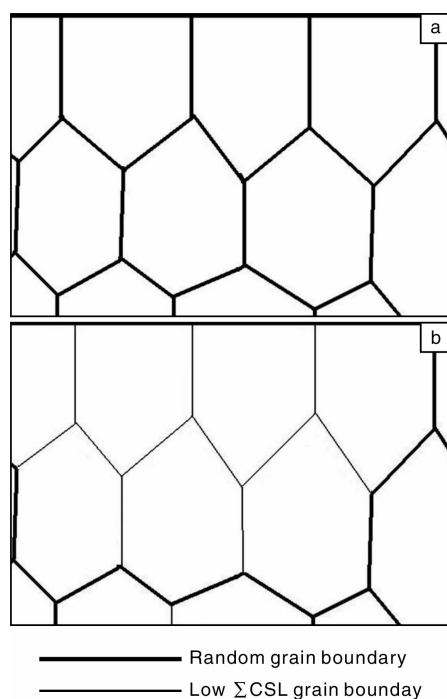


图 5 (a) Non-GBE 样品和(b) GBE 样品的显微组织特征简图

Fig. 5 Schematic illustration of the microstructure features of (a) Non-GBE specimen and (b) GBE specimen. The thick lines demonstrate random grain boundary and the thin lines demonstrate low Σ CSL grain boundaries

外围的随机晶界扩展(图 4d), 这样, 晶粒的脱落变为晶粒团簇的脱落。在晶粒尺寸相差不多的情况下, 造成晶粒团簇脱落所需要腐蚀掉的晶界要比造成晶粒脱落要腐蚀掉的晶界长得多。当晶界腐蚀扩展很深, 到达尖端的腐蚀液浓度也会明显降低, 会减慢晶间腐蚀的扩展速度。如果晶间腐蚀沿着高阶的 $\Sigma 3^n$ 晶界向晶粒团簇内部扩展时, 由于晶粒团簇内部的所有 $\Sigma 3^n$ 类型晶界相互连接构成网络结构, 腐蚀扩展最终会遇到 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ 三叉界角而被阻止继续扩展^[13]。所以大尺寸“互有 $\Sigma 3^n$ 取向关系晶粒的团簇”显微组织可以明显降低晶间腐蚀的扩展速度。在晶粒团簇脱落之前, 下层组织不会受到腐蚀, 因此大尺寸晶粒团簇保护了下层的显微组织。所以晶界工程处理的样品具有更好的抗晶间腐蚀能力。

4 结 论

(1) 经过 GBE 处理后, 样品中含有高比例的低 Σ CSL 晶界, 形成了以大尺寸“互有 $\Sigma 3^n$ 取向关系晶粒的团簇”为特征的晶界网络显微组织。

(2) 经过 GBE 处理后, 样品的耐晶间腐蚀能力明显

提高, GBE 样品腐蚀失重要比 Non-GBE 样品的腐蚀失重明显降低。

参考文献 References

- [1] Diercks D R, Shack W J, Muscar J. Overview of Steam Generator Tube Degradation and Integrity Issues [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 1999, 194: 19-31.
- [2] Kronberg M L, Wilson F H. Secondary Recrystallization in Copper [J]. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical & Petroleum Engineers*, 1949, 185: 501-514.
- [3] Watanabe T. An Approach to Grain Boundary Design for Strong and Ductile Polycrystals [J]. *Res Mechanica*, 1984, 11: 47-84.
- [4] Palumbo G, Aust K T, Lehockey E M *et al.* On a More Restrictive Geometric Criterion for “Special” CSL Grain Boundaries [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38: 1 685-1 690.
- [5] Xia S, Zhou B X, Chen W J, *et al.* Effect of Strain and Annealing Processes on the Distribution of $\Sigma 3$ Boundaries in a Ni-Based Super Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 2 019-2 022.
- [6] Xia S, Zhou B X, Chen W J. Effect of Single-Step Strain and Annealing on Grain Boundary Character Distribution and Intergranular Corrosion in Alloy 690 [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43: 2 990-3 000.
- [7] Xia S, Zhou B X, Chen W J. Grain Cluster Microstructure and Grain Boundary Character Distribution in Alloy 690 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40: 3 016-3 030.
- [8] Li H, Xia S, Zhou B X, *et al.* The Dependence of Carbide Morphology on Grain Boundary Character in the Highly Twinned Alloy 690 [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 399: 108-113.
- [9] Li Hui(李 慧), Xia Shuang(夏 爽), Zhou Bangxin(周邦新), *et al.* Evolution of Carbide Morphology Precipitated at Grain Boundaries in Ni-Based Alloy 690(镍基 690 合金时效过程中碳化物的形貌演化)[J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 2009, 45: 195-198.
- [10] Shimada M, Kokawa H, Wang Z J, *et al.* Optimization of Grain Boundary Character Distribution for Intergranular Corrosion Resistant 304 Stainless Steel by Twin-Induced Grain Boundary Engineering [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 2 331-2 341.
- [11] Gertsman V Y, Bruemmer S M. Study of Grain Boundary Character Along Intergranular Stress Sorrosion Crack Paths in Austenitic Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 1 589-1 598.
- [12] Lehockey E M, Brennenstuhl A M, Thompson I. On the Relationship Between Grain Boundary Connectivity, Coincident Site Lattice Boundaries, and Intergranular Stress Corrosion Cracking [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 2 383-2 404.
- [13] Hu C L, Xia S, Li H, *et al.* Improving the Intergranular Corrosion Resistance of 304 Stainless Steel by Grain Boundary Network Control [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 1 880-1 886.