

激光熔凝渗氮对 Inconel 690 合金管 组织和性能的影响

杨胶溪, 靳延鹏, 李子阳, 张光睿, 贾无名, 常万庆

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

摘要 为提高 Inconel 690 合金管表面的耐蚀性和耐磨性,对合金管表面进行了激光熔凝渗氮处理,对处理后试样的微观组织、相组成、显微硬度及耐蚀性能进行了测试与分析,研究表明,激光氮化层主要由 CrN、 γ 相等物相组成,氮化层具有较高冶金质量且无裂纹、气孔等缺陷,组织分布均匀、晶粒细小,显微硬度最高达到 253 HV。经过激光熔凝渗氮处理后,合金管对 Cl^- 表现出较好的腐蚀抗性,但对 OH^- 的耐蚀性能轻微降低。

关键词 激光光学; 核电; 激光熔凝渗氮; 690 合金管; 电化学

中图分类号 TG174.44

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0302001

Effect of Laser-Fused Assisted Nitriding on Structure and Property of Inconel 690 Alloy Tube

Yang Jiaoxi, Jin Yanpeng, Li Ziyang, Zhang Guangrui, Jia Wuming, Chang Wanqing

Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract In order to improve the corrosion resistance and wear resistance of Inconel 690 alloy tube surface, the laser-fused assisted nitriding treatment to alloy tube surface is investigated. The microstructure, phase composition, microhardness and corrosion resistance of samples after treatment are tested and analyzed. The results show that the laser nitriding layer is mainly composed of CrN and γ phases which has good metallurgical quality without defects such as cracks and pores and the microstructures uniformly distribute with fine grains. The laser-fused assisted nitriding layers have the highest microhardness of 253 HV. After the laser-fused assisted nitriding treatment, the alloy tube has better corrosion resistance to Cl^- ions with slight reduction of corrosion resistance to OH^- ions.

Key words laser optics; nuclear power; laser-fused assisted nitriding; 690 alloy tube; electrochemistry

OCIS codes 140.3390; 160.3380; 170.6935; 180.5810

1 引言

20 世纪 50 年代中期,世界上第一座商业核电站建成。在服役环境中,特定的结构和介质条件造成压水反应堆蒸汽发生器(SG)传热管容易发生应力腐蚀开裂、疲劳断裂和微动磨损,从而影响核电站的正常运行。用于 SG 传热管的材料主要包括 304、316 奥氏体不锈钢、Inconel 600MA、Inconel 600TT、Incoloy 800Mod 和 Inconel 690^[1]。Inconel 690 是美国学者 Copson 等研发的奥氏体型镍基超合金,被认为是目前最好的 SG 传热管材料。Inconel 690 合金的主要成分为 62Ni-28Cr-10Fe(62%、28%、10%分别指对应组分所占的质量分数),由于铬的含量高,该合金在酸性溶液中有较好的耐蚀性,是核电站压水反应堆 SG 传热管的理想材料^[2]。但是当溶液的温度和浓度较高时,Inconel 690 合金耐蚀性会变差。流致振动容易造成传热管与支撑板之间的微动磨损,也在一定程度上影响着 Inconel 690 合金的使用寿命。

为了提高 Inconel 690 合金耐蚀性和耐磨性,有学者进行了表面处理方法的研究。Samantaroy 等^[3]对

收稿日期: 2016-09-19; 收到修改稿日期: 2016-11-40

作者简介: 杨胶溪(1971—),男,博士,副研究员,主要从事激光熔覆成形及 3D 打印方面的研究。

E-mail: yangjiaoxi@bjut.edu.cn

Inconel 600、Inconel 690 和 Inconel 693 进行了表面激光熔凝处理,处理后的合金得到具有较高点蚀抗性的熔凝层。何欢等^[4]研究了等离子体渗氮对 Inconel 690 合金的影响,发现合适的渗氮技术可以得到具有较高点蚀抗性的硬度层。有关研究认为,合金中适量的 N 元素(质量分数约 0.2%)可以细化晶粒,但又不危及晶界贫 Cr^[5]。Dutta 等^[6]和 Meng 等^[7]研究了氮化物对 Inconel 690 合金点蚀和应力腐蚀行为的影响。本文主要研究了激光熔凝渗氮技术对 Inconel 690 合金耐腐蚀性的影响。

2 试验材料和方法

2.1 试样制备

试验材料采用直径为 19.05 mm、壁厚为 1.09 mm 的 690 合金管,其主要化学成分见表 1。

表 1 Inconel 690 合金管化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of Inconel 690 alloy tube (mass fraction, %)

Element	Ni	Cr	Fe	Si	Al	Mn	Ti	P	C	N
Content	60.13	29.50	9.48	0.06	0.27	0.22	0.30	0.01	0.02	0.01

采用 3500 W 的 CO₂ 板条激光器(DC035,德国 Rofin-Sinar 公司,德国)及六轴联动机床进行激光熔凝渗氮。调整激光工作头与合金管之间的距离,获得直径为 1 mm 的光斑;选择激光扫描速度为 200 mm/min,熔凝层搭接率为 50%;在激光扫描的同时对熔凝区域持续吹入高纯氮气,送气速度为 20 L/min;在传热管内部通入压缩空气进行冷却,防止传热管过热。熔凝渗氮试样分别采用功率为 600, 800, 1000 W 的激光束进行处理,并将处理后的传热管通过线切割获得相应大小的样品,以便进行微观组织及相关性能测试分析。

2.2 腐蚀性能测试

将线切割得到的尺寸为 5 mm×5 mm×1.09 mm 的 Inconel 690 合金圆弧片用导电胶与铜导线连接,然后用环氧树脂封装,露出激光熔凝渗氮面,用砂纸逐级打磨,最后将样品浸泡在丙酮中用超声波清洗,除去样品表面杂质,用去离子水清洗并吹干。

在核电 SG 运行过程中,冷凝器泄漏、磷酸盐溶液处理等容易使某些有害杂质进入二回路,造成 SG 传热管的应力腐蚀破裂^[8-9]。因此,电化学溶液分别采用 1 mol/L 的 NaCl 溶液和质量分数为 1% 的 NaOH 溶液,溶液由分析纯试剂和去离子水配制。电化学测量仪器为电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司,中国),工作电极为样品、辅助电极为铂丝、参比电极为饱和甘汞电极(SCE),测试温度为室温。测试前,试样均经过-极化处理以除去表面的氧化膜,自腐蚀电压-时间曲线稳定后开始电化学测量。将工作电极在试验溶液中静置一段时间至电压稳定后,以 0.333 mV/min 的动电位极化扫描速率进行室温下的极化曲线测量。试验后,通过电化学测试仪器自带分析软件获得试样的自腐蚀电压 E_{corr} (SCE) 和自腐蚀电流 I_{corr} 。

2.3 硬度测试

使用显微硬度计(HV1000 型,北京沃威科技有限公司,中国)对试样进行显微硬度测试,载荷为 50 g,加载时间为 10 s,沿垂直于试样表面方向测试激光氮化层的显微硬度,测试间距为 50 μm,每个测量区重复测量 5 次。

2.4 组织形貌观察

将切割后的试样用砂纸逐级打磨,用金刚石抛光膏抛光,用 CuCl(2 g)+HCl(40 mL)+乙醇(60 mL)配成的腐蚀液腐蚀 3 min,用扫描电镜(S-3400N 型,日本 Hitachi 公司,日本)观察形貌。采用 X 射线衍射仪(D8 Advance,德国布鲁克公司,德国)分析试样物相组成。

3 试验结果与分析

3.1 激光熔凝渗氮层组织分析

图 1(a)~(c)所示为不同功率激光熔凝渗氮处理后熔凝渗氮层的截面形貌。可以看出,经过激光熔凝渗氮处理后,得到了冶金质量优良的熔凝渗氮层,没有裂纹、气孔等缺陷,其厚度随激光功率的增加而增加。图 1(d)~(f)分别为对应熔凝渗氮层在扫描电镜(SEM)下的微观组织形貌,可以看到,随着激光功率的增

加,熔凝渗氮层的微观组织更加细化。这是由于在激光快速加热和冷却的作用下,熔池的冷却速度较快且温度梯度较高,因此形成很大的过冷度,同时,熔池的对流也会增加形核率,从而使得熔凝表层形成枝晶细小的组织形貌。

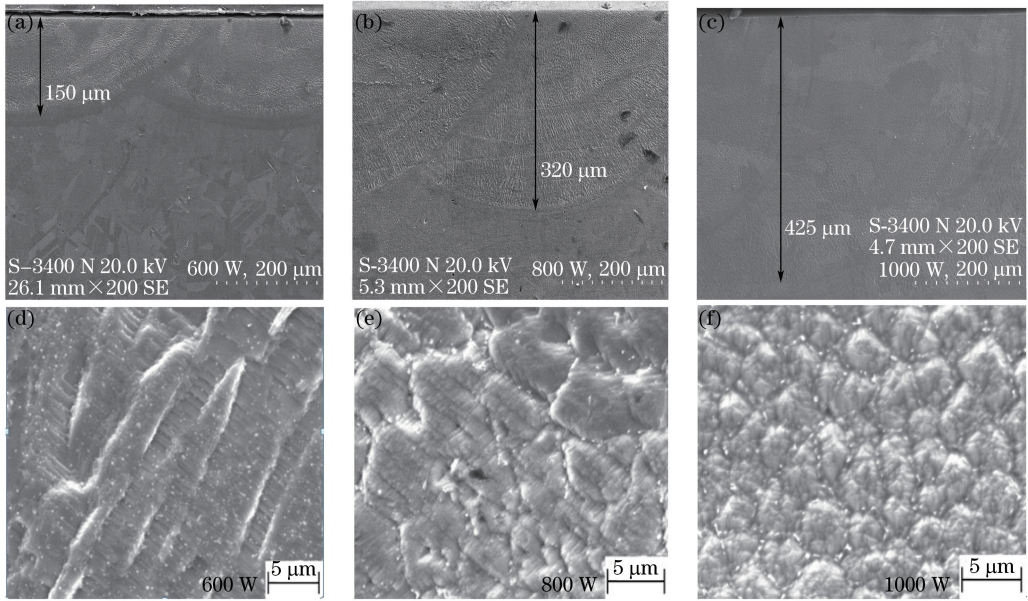


图 1 不同激光功率下的熔凝渗氮层(a)~(c)截面形貌和(d)~(f)SEM 微观形貌

Fig. 1 (a)-(c) Cross section morphology and (d)-(f) SEM microstructure of fused nitriding layer under different laser powers

熔凝渗氮 690 合金管的横截面 SEM 像和氮化层能谱仪(EDS)图如图 2 所示,其中 A 表示晶界,B 表示晶体内部。A 和 B 的 EDS 检测结果见表 2、3。晶界处 N 元素的含量高于晶体内部的,表明熔凝渗氮处理促使 N 元素在晶界聚集,使得 CrN 相析出和 C 元素在晶界的偏聚减少,降低了碳化物析出的可能性,改善了晶界贫 Cr^[10-11]。由图 2(b)可见,经激光熔凝渗氮处理后,氮化层的 Cr 元素分布比较均匀。

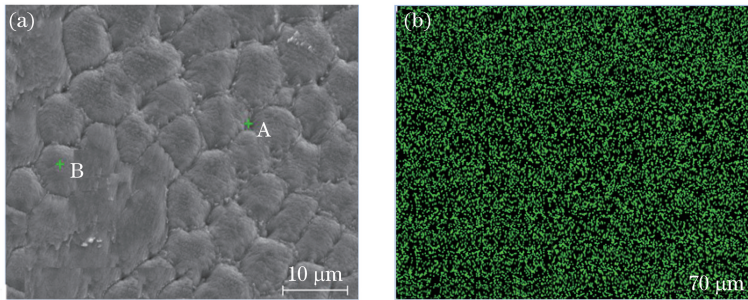


图 2 熔凝渗氮处理后(a)690 合金管的截面 SEM 图及(b)熔凝渗氮层的 EDS 图

Fig. 2 SEM image of (a) cross-sectional of 690 alloy tube and (b) EDS map of fused nitriding layer after laser-fused assisted nitriding treatment

表 2 EDS 检测结果(质量分数,%)

Table 2 EDS test results (mass fraction, %)

Area	Ni	Cr	Fe	N	C	Ti
A	62.68	26.38	8.39	2.55	—	—
B	58.45	28.39	8.70	1.51	2.55	0.40

表 3 EDS 检测结果(原子分数,%)

Table 3 EDS test results (atom fraction, %)

Area	Ni	Cr	Fe	N	C	Ti
A	55.87	22.67	7.88	9.57	—	—
B	49.02	27.02	7.69	5.34	10.51	0.42

图 3 所示为 800 W 激光渗氮处理后 Inconel 690 合金管与原始试样的 X 射线衍射(XRD)图谱,其中 2θ 为衍射角。由图可见,经过激光熔凝渗氮处理后,Inconel 690 合金管的熔凝渗氮层析出 CrN 相。由 γ 相的峰强变化可知,(200)晶面的衍射峰的强度显著增强,(200)晶面上形成了织构。立方点阵晶系金属的优先生长方向是 $\langle 100 \rangle$ 晶向族。这是因为在这组晶向上原子排列最少,且原子间隙大,所以晶核易于长大,进而相对抑制了(111)晶面的生长。

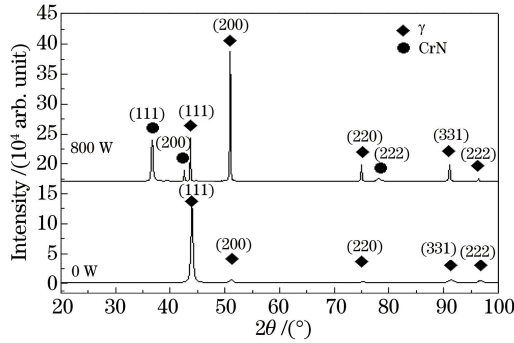


图 3 800 W 激光熔凝渗氮处理后 Inconel 690 合金管与原始试样的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of original sample and Inconel 690 alloy tube with 800 W laser-fused assisted nitriding treatment

3.2 电化学腐蚀性能

设 $B = I_{corr}/S$,其中 S 为样品表面积。图 4 所示为原始 Inconel 690 合金管试样和不同激光功率下激光熔凝渗氮处理后的 Inconel 690 合金管在 1 mol NaCl 溶液中的极化曲线,由图可知,所有原始试样的自腐蚀电压相差不大,而经过激光熔凝渗氮处理后的 Inconel 690 合金管表现出较低的自腐蚀电流密度,并且随着激光功率的增大而降低。原始试样和处理后的 Inconel 690 合金管均能在 NaCl 溶液中发生钝化现象。当激光功率为 800 W 时,处理后样品的自腐蚀电流在钝化区内仍缓慢增加,其原因是自腐蚀电流较小,发生钝化时的维钝电流密度也较小,而钝化膜是由样品表面腐蚀产物形成的,腐蚀速率小则产生的钝化膜薄,少量腐蚀液能缓慢透过钝化膜到达金属表面继续引发腐蚀;当激光功率为 1000 W 时,处理后样品的点蚀电压降低,这是由于随着电压的升高薄钝化膜被击穿。随着激光功率的增加,样品的钝化电流逐渐降低,钝化倾向增大,与图 4 测试结果一致。综上可知,经过激光熔凝渗氮处理后,Inconel 690 合金管在 NaCl 溶液中的电化学耐腐蚀性能增强。从图 2 EDS 成分分析及图 3XRD 图谱可知,Inconel 690 合金管进行激光熔凝渗氮处理后,表面的微观组织结构表现出较好的一致性,晶粒细化,微观组织的变化增强了 Inconel 690 合金管在 NaCl 溶液中的耐蚀性能。

图 5 所示为激光熔凝渗氮处理后的样品和 Inconel 690 合金管原始试样在质量分数为 1% 的 NaOH 中的电化学腐蚀极化曲线。分析曲线可知:原始试样和处理后试样均在 NaOH 溶液中发生了钝化,处理后样品的钝化电流略低于未处理样品的,1000 W 激光熔凝渗氮处理后的试样钝化电流最小;4 种样品的自腐蚀电压和自腐蚀电流差别不大,且钝化区间、点蚀电压相近。处理后试样的腐蚀速率略大于未处理的,主要原

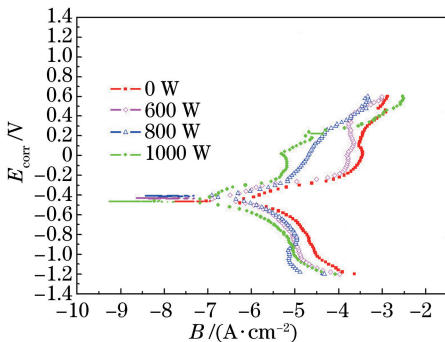


图 4 样品在 NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of samples in NaCl solution

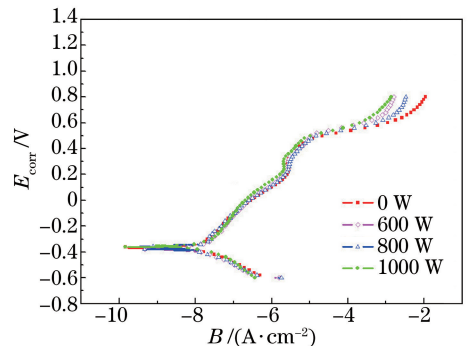


图 5 样品在 NaOH 溶液中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of samples in NaOH solution

因是激光熔凝渗氮处理降低了基体中 Ni 的含量,进而增加了碱性溶液中 Inconel 690 合金对应力腐蚀的敏感性^[12]。

3.3 硬 度

图 6 所示为不同功率激光熔凝渗氮处理后试样的硬度分布曲线。由图可见,经过激光熔凝渗氮处理后,合金管表面的硬度明显提高,最高达到 253 HV;随着激光功率的增大,熔凝渗氮层厚度增大,硬度也随之增加,随着渗氮层深度的增加,渗氮量的逐渐减少导致硬度逐渐降低。激光的快速加热和冷却过程以及短暂的高温停留时间促使渗氮层形成,同时 CrN 相的析出也提高了熔凝渗氮层的硬度。在相同的渗氮量和大气压下,激光功率作为渗氮的驱动力,其数值越高渗氮层的硬度也越高,但是功率过高会影响合金管的热处理状态。另外合金管的硬度太高也会影响韧性。

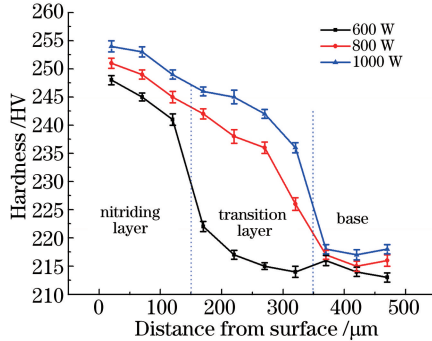


图 6 不同激光功率下熔凝渗氮层硬度分布图

Fig. 6 Hardness distribution of fused nitriding layer under different laser powers

4 结 论

对 Inconel 690 合金管表面进行了激光熔凝渗氮处理,得到的熔凝渗氮层具有较高冶金质量且无裂纹、气孔等缺陷;利用金相显微镜、SEM 等方法检测、分析,得到以下结论:

1) 在 NaCl 溶液中,激光熔凝渗氮处理后 Inconel 690 合金管的电化学耐蚀性能明显提高。在一定范围内,随着激光功率的增大,其耐蚀性增强,激光功率为 1000 W 时合金管在 NaCl 溶液中的自腐蚀电流最小,耐蚀性最好。

2) 在 NaOH 溶液中,Inconel 690 合金管的自腐蚀电压和自腐蚀电流差别不大,样品的钝化区间、点蚀电压相近,处理后合金管的钝化电流较未处理的略微降低,且功率为 1000 W 时的试样钝化电流最小。经过激光熔凝渗氮处理的合金管腐蚀速率略大于未处理的。

3) 激光熔凝渗氮处理后的合金管表面硬度有所提高,最高达到 253 HV,耐磨性得到提高。在一定范围内,随着激光功率的增大,熔凝渗氮层厚度增大、硬度升高。

参 考 文 献

[1] Harrod D L, Gold R E, Jacko R J. Alloy optimization for PWR steam generator heat-transfer tubing[J]. JOM, 2001, 53(7): 14-17.

[2] Zhang Hongbin, Li Shoujun, Hu Yaohe, *et al.* Research status of Inconel 690 alloy for steam generator heat pipe[J]. Special Steel Technology, 2003(4): 2-11.
张红斌, 李守军, 胡尧和, 等. 国外关于蒸汽发生器传热管用 Inconel 690 合金研究现状[J]. 特钢技术, 2003(4): 2-11.

[3] Samantaroy P K, Girija S, Kaul R, *et al.* Enhancement of corrosion resistance of nickel based superalloys by laser surface melting[J]. Surf Eng, 2013, 29(7): 522-530.

[4] He Huan, Dong Chuang. Effect of grain orientation on the nitriding rate of Ni-based superalloy Inconel 690 [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25 (6): 79-82.
何欢, 董闯. 晶粒取向对镍基超合金 Inconel 690 离子渗氮速率的影响[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(6): 79-82.

- [5] Li Hui, Xia Shuang, Zhou Bangxin, *et al.* Study on precipitation of grain boundary carbides in nickel-base 690 alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011(7): 853-858.
李 慧, 夏 爽, 周邦新, 等. 镍基 690 合金中晶界碳化物析出的研究[J]. *金属学报*, 2011(7): 853-858.
- [6] Dutta R S, Lobo A, Purandare R, *et al.* Corrosion behavior of austenitic alloy 690 under anodic and cathodic potentials [J]. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33(5): 1437-1447.
- [7] Meng F J, Wang J, Han E H, *et al.* The role of TiN inclusions in stress corrosion crack initiation for alloy 690TT in high-temperature and high-pressure water[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(3): 927-932.
- [8] Scott P M. A review of environment sensitive fracture in water reactor materials[J]. *Corros Sci*, 1985, 25(8-9): 583-606.
- [9] Li Chengtao, Cheng Xuequn, Dong Chaofang, *et al.* Effect of Cl^- on corrosion electrochemical behavior of 690 alloy [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(4): 464-467.
李成涛, 程学群, 董超芳, 等. Cl^- 对 690 合金腐蚀电化学行为的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(4): 464-467.
- [10] Simmons J W, Covino B S, Hawk J A. Effect of nitride (Cr_2N) precipitation on the mechanical, corrosion and wear properties of austenitic stainless steel[J]. *ISIJ International*, 1996, 36(7): 846-854.
- [11] Li Shuo, Chen Bo, Ma Yingche, *et al.* Effect of N content on microstructure and mechanical properties of 690 alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(7): 816-822.
李 硕, 陈 波, 马颖澈, 等. N 含量对 690 合金显微组织和室温力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2011, 47(7): 816-822.
- [12] Mcllree A R, Micheis H T. Stress corrosion behavior of Fe-Cr-Ni and other alloys in high temperature caustic solution [J]. *Corrosion*, 1977, 33(2): 61-66.