行政院原子能委員會

委託研究計畫研究報告

沉積物對核能異質銲接組件於除役過渡階段之加凡尼加速腐蝕之影 響評估

The effect of sedimentary deposit on the galvanic corrosion behavior of dissimilar weldment under decommissioning process for nuclear power plants

計畫編號:110B016

受委託機關(構):國立臺灣科技大學

計畫主持人:王朝正

聯絡電話:02-2737-6441

E-mail address : cjwang@mail.ntust.edu.tw

核研所聯絡人員:李建洲

報告日期:110年12月10日

| 目 錄 |
|-------------------|
| 表目錄II |
| 圖目錄 |
| 中文摘要X |
| 壹、計畫緣起與目的 |
| 貳、研究方法與過程10 |
| 2.1 實驗材料 |
| 2.2 異質銲接處理10 |
| 2.3 液渗檢測12 |
| 2.4 腐蝕試驗1 |
| 2.5 金相分析14 |
| 参、主要發現與討論1 |
| 3.1 電化學試驗1 |
| 3.1.1 動電位極化曲線1 |
| 3.1.2 循環動電位極化曲線1 |

| 3.2 浸泡試驗 | 22 |
|------------------|----|
| 3.2.1 去離子水 | 22 |
| 3.2.2 加鋅水溶液 | 32 |
| 3.2.3 沉積氧化物水溶液 | 42 |
| 3.2.4 浸泡試驗結果討論 | 49 |
| 3.2.4.1 添加鋅離子的影響 | 49 |
| 3.2.4.2 覆層銲接的影響 | 49 |
| 3.2.4.3 沉積氧化物的影響 | 53 |
| 肆、結論 | 55 |
| 參考文獻 | 56 |

表目錄

| | 數統計。 | 各國之核能電廠的運營年 | 表 1-1 |
|-----|-------------|-------------|-------|
|)11 | 化學成分。(wt.%) | 本研究使用之金屬材料的 | 表 2-1 |
| | | 本研究使用之銲接參數。 | 表 2-2 |

圖目錄

| 圖 1-1 | 自 1980 至 2019 關於 Leak Before Break 的期刊發表文獻。 |
|--------|---|
| | |
| 圖 1-2 | 自 1980 至 2019 發表關於 Leak Before Break 文章的國家 |
| | 所佔百分比。4 |
| 圖 1-3 | Leak Before Break 的演變成長機制圖。其中,裂紋及滲 |
| | 漏的穩定可偵測程度與裂紋長度及裂紋深度呈正相關 |
| | 性。5 |
| 圖 1- 4 | 316L不銹鋼於添加60 µg/kg 鋅離子溶液環境經應力腐蝕 |
| | 試驗之TEM成分分析結果,其中(b)-(h)為1號裂紋、(i)-(l) |
| | 為2號裂紋。6 |
| 圖 1-5 | 異質銲接試片經三個月浸泡試驗後的表面粗糙度量測數 |
| | 值。其中,左圖為試片 A508-Inconel 182、右圖為試片 |
| | A508-Inconel 182-SS316L 之數據。其中 TOP、MID 及 |
| | BOTTOM 分別為試片表面向下 (Y 軸)約 2.5 mm、12.5 |
| | mm 及 22.5 mm 位置處。試片寬度約為 25 mm。7 |
| 圖 1-6 | 異質銲接試片經三個月浸泡試驗後,試片 Y 軸 12.5 mm |
| | 處各局部平均腐蝕深度與局部電化學(Icorr)之對照圖。其 |
| | 中,左圖為試片 A508-Inconel 182、右圖為試片 |
| | A508-Inconel 182-SS316L 之數據。9 |
| 圖 2-1 | (a) A508、(b) SS 304L 之底材顯微金相圖。12 |
| 圖 3-1 | 覆層銲接處理異質銲接件之基材的動電位極化曲線。試 |
| | 驗溶液 10 ppm 醋酸鋅,參考電極為甘汞電極。15 |
| 圖 3- 2 | 覆層銲接處理異質銲接件之異質熔合介面的動電位極化 |
| | 曲線。試驗溶液 10 ppm 醋酸鋅/去離子水,參考電極為 |
| | 甘汞電極。16 |

- 圖 3-13 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於去離子水中浸 泡2個月後經去除腐蝕產物之表面形貌觀察。使用立體 顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。其中,(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。......25

- 圖 3-21 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡2個月之表面形貌觀察。使用 立體顯微鏡記錄,放大倍率10倍。(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。....34

- 圖 3-24 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 3 個月之表面形貌觀察。使用 立體顯微鏡記錄,放大倍率10倍。(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。....37

- 圖 3-27 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 2 個月之表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A) Inconel 52M/A508 熔合介面、(B) Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面、(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D) Inconel 52M/304L 熔合介面、(E) Inconel 52M/Inconel 182/304L 熔合介面,以及(F) Inconel 182/304L 熔合介面。......40

中文摘要

本計畫以A508低合金鋼-304L不銹鋼之異質銲接件為底材。利 用惰性氣體電弧銲接製程(Gas tungsten arc welding, GTAW)於表面 製做鎳基 52M 合金(UNS N06054)覆層銲接層(Weld Overlay, WOL)。覆銲件使用放電線切割加工(Wire electrical discharging machine, WEDM)切取垂直覆銲/填料銲方向之試片。評估鎳基合金 覆銲層與A508-SS304L 銲接件底材熔合介面進行腐蝕行為評估,利 用沉積氧化鐵粉末、鋅離子濃度調整浸泡水溶液的試驗環境,模擬 低週期運轉的水溶液環境中的腐蝕型態。透過微觀組織分析、顯微 結構觀察及耐蝕能力評估,探討覆銲層異質熔合介面於核電廠除役 階段之低週期運轉工作環境之加凡尼腐蝕造成之材料減損行為。

關鍵字:異質銲接、覆層銲接、鎳基 52M 合金、沉積物、濃度、加 凡尼腐蝕。

英文摘要

This project aims to investigate the galvanic corrosion behavior of the weld overlay and substrate interface. The filler metal, Alloy 52M (UNS N0654), is used to overlap the weld overlay (WOL) on the dissimilar weld (DSW), which is fabricated by using Inconel 82/182 between A508 low alloy steel (LAS) and 304L stainless steel. The analyses about microstructural observation, element distribution, and corrosion characteristics are carried out by WEDM (wire electrical discharging machine) samples. Besides, the corrosion testing will be studied in pure water with various amount of iron-oxide sediment or different concentration of zinc ions. The influence of the weld interface on the galvanic corrosion resistance of each zone will also be looked into. Thus, the evaluation of relationship between chemical composition, galvanic couple, corrosion rate is discussed.

Keywords: Dissimilar weld; Weld overlay; Alloy 52M; Sediment; Concentration; Galvanic corrosion.

壹、計畫緣起與目的

近年來,國際上對於核能電廠的信賴性日趨重視,尤以日本福 島核電廠發生洩漏事故後,核能組件的安全防護問題更受到國人的 注目。我國商轉之核能電廠均屆服役年限,政府以2025年為標的, 逐步施行非核家園計畫。應用於核能組件之材料依循安全規範、製 造規範以及操作規範,除使用鍛造之一體成型件外,多透過銲接處 理建構。核能組件歷經長期的商業運轉 (commercial operation),由 於長期在高壓、高溫的壓力水環境中服役,又受到中子輻射影響, 材料逐漸劣化 (degradation)、產生缺陷 (defects)及瑕疵 (cracks)。 即便依據核能電廠建立時所訂定之老化維護 (aging management) 作業流程,於核能電廠的服役年限維持其安全運轉,核能設施終將 面臨除役 (nuclear facility decommissioning) 的環節。依據美國核能 管理委員會 (Nuclear Regulatory Commission, NRC) 與美國電力研 究院 (Electric Power Research Institute, EPRI)所制定之管理辦法, 除役可分為歷程較缺之移除材料受污染處方式 (Decontamination, DECON) 及歷程較緩慢的放置衰減方式 (Safe storage, SAFSTOR)。

DECON 的執行步驟係經由移除核能組件中具有較高輻射源單 元,如燃料棒、反應爐等,再利用物理、化學方法進行除污處理。 透過 DECON 之處理後封存,可迅速且有效地降低核設施中對人員 最具危險性的放射物質濃度,以便後續除役相關的人員操作。根據 NRC/EPRI 的規範,DECON 處理之歷程最短不得低於 10 年,亦須 監控、量測環境輻射值,直至與自然輻射值範圍相同,才能進行土 地再利用。SAFSTOR 的執 行步驟僅將高輻射源之燃料棒移出至貯 存槽存放,其餘單元則不拆解。藉由長期置放任放射性元素自然衰 減,降低組件遭受輻射污染的程度。相較於 DECON 處理,SAFSTOR 處理不需耗費過高的成本用於除污處理,同時也降低人員操作 DECON 過程中可能面臨到的輻射危險。根據 NRC/EPRI 的規範, SAFSTOR 處理之歷程最短不得低於 50 年,需等待環境輻射值降低 至規範標準以下,才可將核設施拆卸及移除。因此,土地的時間成 本以及周遭居民的與論,演變成另一項需要解決的問題。為此,核 能設施除役規劃將趨向結合 DECON 與 SAFSTOR 的複合處理,兼 具成本與時間考量,為現行核設施除役較常使用的方式。如表 1-1 所示,國際上 60%之核能電廠的運營年數已屆滿 30 年;其中,服 役超過 40 年之核能電廠也以達到 37%,若無額外的延役規劃,則 除役已成為國內外核管機構的重點研究項目。

| [years] | BE | BUL | CAN | £ | ES | | GER | F | ₽ | KOR | 5 | RUS | SLO | SW | ML | ¥ | UKR | USA | Total |
|-------------|----|-----|-----|---|----|---------|-----|---|----|-----|---|-----|-----|----|----|----|-----|-----|-------|
| 0-5 years | | | | | | 1 | | | 2 | 6 | | 10 | 2 | | 2 | | 2 | 5 | 30 |
| 5-10 years | | | | | | | | | 1 | 3 | | 2 | | | | | | | 6 |
| 10-15 years | | | | | | | | | 3 | 2 | | 1 | | | | | 2 | | 8 |
| 15-20 years | | | | | | 1 | | | 1 | 4 | | 1 | 2 | | | | | | 9 |
| 20-25 years | | | 1 | | | 4 | | | 8 | 5 | | 1 | | | | 1 | 1 | 2 | 23 |
| 25-30 years | | 1 | 3 | | 1 | 7 | 3 | | 10 | 2 | | 2 | | | | 4 | 2 | 6 | 41 |
| 30-35 years | 2 | 1 | 7 | 1 | 5 | 24 | 9 | | 11 | 5 | 2 | 8 | 2 | 2 | 2 | 6 | 8 | 33 | 128 |
| 35-40 years | 2 | 2 | 4 | 1 | 1 | 21 | 5 | 1 | 7 | 1 | | 7 | 2 | 4 | 3 | | 5 | 14 | 80 |
| 40-45 years | 3 | 2 | 4 | | | 3 | 8 | | 13 | 1 | | 9 | | 5 | 1 | 5 | 1 | 39 | 94 |
| 45-50 years | | | 4 | 3 | 3 | 3 | 6 | | 4 | | | 3 | 1 | 1 | | 3 | | 20 | 51 |
| 50-55 years | | | 1 | 1 | | 5 | 4 | 3 | 2 | | | 3 | | 1 | | 12 | | 12 | 44 |
| 55-60 years | 1 | | 1 | | | 2 | 1 | | | | | | | | | 11 | | 4 | 20 |
| 60-65 years | | | | | | | | | | | | 1 | | | | 3 | | 2 | 6 |
| Total | 8 | 6 | 25 | 6 | 10 | 71 | 36 | 4 | 62 | 29 | 2 | 48 | 9 | 13 | 8 | 45 | 21 | 137 | 540 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

表 1-1 各國之核能電廠的運營年數統計[1]。

Ano classos

核設施除役過程為確保爐心內核子燃料安全,仍會比照運轉期 間維持相對較低週期的冷卻水運轉,以確保維護爐水溫度及測試各 項組件的功能完整性。其餘時間,冷卻水將靜滯於組件內部。靜滯 的流體受到氧化物生長、重力效應,將生成水中離子濃度梯度,組 件內部的腐蝕速率將難以使用一般反應爐操作時流體流動狀態進行 評估。透過銲接構建之組件,由於兩端工件之成分、結構均不同, 亦可稱為異質銲接組件 (Dissimilar Weld, DSW)。核能電廠之 DSW 的銲材通常選用具有高鉻-鈮含量的鎳基合金,如 Inconel 82、Inconel 182、Inconel 52 等,除了具有較良好的高溫機械性質外,銲道的冶 金結構能提升抗晶界遷移效應 (Migrating Grain Boundary, MGB) 的能力^{[2-5]。}DSW 的銲道-基材的化學成分與物理性質相差甚巨,容 易於熔合介面處 (Fusion Boundary, FB) 生成連續且平行熔合面的 Type II 晶界。由於 Type II 晶界結構不具有良好的鍵結性,故被視為 一種不穩定的晶界,係為難以避免的銲接組織。另一方面,受到鎮 基銲材的熔融效應,銲道自中心處朝向 FB 方向,形成稀釋區域 (Dilution Region, DR)。在此區域中,化學成分隨著位置變化而改變, 使得機械性質、應力應變狀態與耐蝕能力均不盡相同。管件銲接殘 留張應力加上內部的工作壓力將使得管件內部的殘留應力場為張應 力狀態,此現象導致裂紋自壓力容器內壁處向外延伸、成長,形成 應力腐蝕裂紋 (Stress Corrosion Cracking, SCC)。當應力腐蝕裂紋向 外壁方向成長時,裂紋亦同時透過裂紋尖端分枝 (crack branching) 釋放能量,使得裂紋不僅為單一方向成長,而是以網狀結構在材料 內部延伸。裂紋一旦觸碰到外壁表面時,壓力容器內含輻射之壓力 水溶液將沿著裂紋向外洩漏。起初洩漏模式較不容易被察覺,通常 為液滴 (droplets)、滲漏(seepage) 型態;當多個裂紋洩漏聯合在一 起時,將造成大範圍的噴濺及破裂,不僅增加工作環境內的輻射危 險性,裂紋的擴張速率也將大幅地加速,致使管件發生爆裂而失效。 因此, 位於 DSW 的腐蝕評估及裂紋成長速率偵測, 成為著重的分 析項目 [6-10],研究發展如圖 1-1 及 1-2。



圖 1-1 自 1980 至 2019 關於 Leak Before Break 的期刊發表文獻。



圖 1-2 自 1980 至 2019 發表關於 Leak Before Break 文章的國家所 佔百分比。

LBB (Leak Before Break) 係透過偵測高能 (high energy) 管路 滲漏的流量與速率,評估腐蝕裂紋的所在位置、幾何大小,研擬相 對應的防範措施 (圖 1-3),用以避免其演變為噴濺及破裂的可能性 [11-15]。再利用陣列式超音波檢測,量測裂紋的長度、幾何形狀,用 以計算壓力容器的壁厚減薄速率。然而,受限於儀器的量測準確性 及測量精準性,實際發生的腐蝕裂紋在初期通常難以量測。由於初 始裂紋以穿晶 (transgranular)、沿晶 (intergranular) 方式成長,裂紋 寬度約介於 3~5 微米之間,滲漏之液體也將極為稀少,較不容易顯 示於儀器監控屏幕上。為此,LBB 監測系統仍需藉由材料腐蝕評估 系統及裂紋評估輔助[16-18],以達到準確的裂紋延伸及滲漏評估,防 範腐蝕裂紋成長至臨界裂紋長度,造成更嚴重的洩漏事故。然而, 組件經應力腐蝕後,殘餘之金屬材料厚度已無法達到原先設計的結 構強度需求, 覆層銲接技術 (Weld Overlay, WOL)在 DSW 外部覆 **銲一層耐蝕性較高的鎳基合金,能提升管件內部殘留壓應力場分布** 的範圍,並增加管壁厚度及耐蝕能力,進一步抑制裂紋尖端的成長 速率,以提升管件的結構完整性,覆層銲補技術 (Excavate and Weld Repair, EWR) 透過移除管件內部的 SCC 敏感材料, 再利用覆層銲 接將較佳耐蝕性的鎳基合金銲材填入材料移除處[19-23],直接提升管 件內部材料的耐蝕能力。EWR 的結構相較於 WOL 更為複雜,為確

保模擬軟體所繪製之網格對模擬應力值的影響,透過製做規塊進行 量測。在相關的研究中,光學影像^[19]、應變規^[20,21]、X 光^[23]所測量 的應力值皆顯示 EWR 能使 DMW 內部產生較大的殘留壓應力值。 WOL 之銲料研究中^[24-27],回火銲珠銲接(temper bead welding, TBW) 覆蓋率至少 50%有較佳機械性質。

在核電廠之高壓管路系統中,受到高溫、高壓的運轉條件影響, 金屬管件易產生材料損傷。循環水路系統中之管件多使用鎳基合 金、低碳不銹鋼等金屬材料,其管件表面與水溶液內的 Co 離子反 應,形成不具備保護性的鬆散氧化物,造成管件材料持續耗損^[28-30]。 添加乙酸鋅(Zinc acetate)於水路系統內,用以提升鋅離子含量, 具有減緩應力腐蝕裂紋成長速率的效果。由於鋅離子能與腐蝕反應 之陰極金屬表面反應生成較緻密的氧化物,替代 Co spinal 結構氧 化物,使管件材料減緩耗損率^[31,32]。相關研究指出^[33,34],當鎳基合 金、低碳不銹鋼與鋅離子反應,於表面形成雙層氧化物結構,分別 為外層 ZnFe2O4 及內層 ZeCr2O4,此種結構具有阻隔水溶液環境之氧 分子等強氧化劑持續進入腐蝕裂縫中,與新鮮底材反應,如圖 1-4 所示。冷卻水壓力邊界水路系統中之管件多使用低合金鋼、低碳不 銹鋼等金屬材料,鋅離子添加對異質銲接介面的加凡尼腐蝕行為之 影響,應可透過其陰極反應抑制效果,使腐蝕速率較為減緩。



圖 1-3 Leak Before Break 的演變成長機制圖。其中,裂紋及滲漏 的穩定可偵測程度與裂紋長度及裂紋深度呈正相關性。





圖1-4 316L不銹鋼於添加60μg/kg 鋅離子溶液環境經應力腐蝕試 驗之 TEM 成分分析結果,其中(b)-(h)為1 號裂紋、(i)-(l) 為2號裂紋。

在先前的計畫中,本團隊利用 A508-SS316L 之異質銲接件,在 異質銲接件試片上選取局部區域進行動電位極化試驗,與異質銲接 件試片的成分分析結果及浸泡試驗腐蝕深度對照後,探討異質銲接 件之電化學特徵與成分分布的敏感性及與浸泡後腐蝕深度表現的相 關性。結果顯示在試片 A508-Inconel 182 或試片 A508-Inconel 182-SS316L 的異質銲接件上,由於 A508 沒有足夠的鉻元素形成具 保護性的氧化層,且 A508 具有最低的腐蝕電位,因此試片中的 A508 端側會因加凡尼效應而優先腐蝕。兩者相較之下,受到加凡尼 效應的影響,試片 A508-Inconel 182-SS316L 會在 A508 有較大的 腐蝕深度,且最大腐蝕深度會發生在靠近 A508 與 Inconel 182 接 合處之 A508 基材,如圖 1-4 所示。



圖 1-5 異質銲接試片經三個月浸泡試驗後的表面粗糙度量測數 值。其中,左圖為試片 A508-Inconel 182、右圖為試片 A508-Inconel 182-SS316L 之數據。其中 TOP、MID 及 BOTTOM 分別為試片表面向下 (Y 軸)約 2.5 mm、12.5 mm 及 22.5 mm 位置處。試片寬度約為 25 mm。

針對銲接件局部成分對電化學(Ecorr、Icorr)的敏感性研究結果 中顯示, 鐵、 錄成分與局部電化學試驗在試片 A508-Inconel 182 呈 現正相關。當鐵含量大於鎳含量時,會有較大的腐蝕電流密度、較 正腐蝕電位。但 SS316L 加入時, A508-Inconel 182-SS316L 卻沒有 表現出同樣的趨勢,同樣也富含大量的鐵元素的 SS316L,卻顯示 出與 Inconel 182 有較接近的電化學性質,電位大約皆在 -0.2 V 至 -0.4 V。若將電化學試驗結果與浸泡試驗造成之腐蝕深度進行比較, 如圖 1-5 所示,可以觀察到水平位置 5 mm 及 20 mm 處之各測試 區域取得之平均腐蝕深度數據,平均腐蝕深度加深的情況更加顯 著,且 A508 的平均腐蝕深度呈現由 A508 基材區向 Inconel 182 填料區方向加深的趨勢。前者 (5 mm 處) 之平均腐蝕深度由 45.7 μm 增加至 65.8 μm, 落差約 20 μm; 後者 (20 mm 處) 之平均腐 蝕深度由 50.9 μm 增加至 59.7 μm,落差約 9 μm。但在右圖中之 Y 軸 12.5 mm 處時,卻是由 63.0 µm 下降至 60.4 µm,原因推測在 量測腐蝕深度時此區域有較粗糙的表面。測量出數據相對於整體試 片有較大的腐蝕深度,將較深的腐蝕深度值加入平均數據中,因此 顯示出不同的結果。

綜合國內外學術單位、政府研究機構之研究成果,針對核電廠 反應器在運轉中面臨 SCC 所造成失效狀況與 LBB 所衍生的人員安 全性問題,可透過調控水中化學成分、施作貴重金屬被覆層,推遲 初始裂紋於管內壁成核的時間;透過覆層銲接處理 (WOL) 及覆層 銲補處理 (EWR),減緩及抑制裂紋成長的速率。以關鍵字"nuclear decommissioning"、"galvanic corrosion"、"dissimilar weld"、"leak before break"等關鍵字檢索,針對加凡尼現象所造成的異質材料間的 腐蝕加速行為之相關研究則較缺乏。顯示國內外對於已受到腐蝕之 異質介面、除役過程的冷卻水狀態、已受損材料之長期浸泡耐腐蝕 性等條件之相關性仍有非常大的研究空間。由於覆銲層與底材的化 學成分、顯微結構有非常大的差異性,可預期若有裂紋生成,該裂 紋成長過程將較銲接層更為複雜。倘若再加上反應器水化學、重熔

8

區異質介面之影響,分析銲接組件之使用壽命將更為困難。本計畫 對於異質銲接件提出2個研究課題:

- 1. 沉積物附著狀態對加凡尼腐蝕行為之影響
- 2. 水溶液鋅離子濃度對加凡尼腐蝕行為之影響



圖 1-6 異質銲接試片經三個月浸泡試驗後,試片 Y 軸 12.5 mm 處 各局部平均腐蝕深度與局部電化學(Icorr)之對照圖。其中, 左圖為試片 A508-Inconel 182、右圖為試片 A508-Inconel 182-SS316L 之數據。

貳、研究方法與過程

2.1 實驗材料

本研究之底材使用 A508 Grade 1、A182 F304L 管件(以下簡稱: SS 304L),分別依照 ASTM A508/508M-95,4.4.2、ASTM A182/A182M-18a 之規範,以熱鍛成形加工,再進行後熱處理。鋼 料之化學成分如表 2-1 所列。A508 鋼管以 930 ℃ 持溫 3 小時淬 火急冷,再以 640 ℃ 持溫 3 小時快速冷卻;SS 304L 鋼管則施以 不銹鋼標準製程之 1050 ℃ 固溶處理。底材之顯微組織如圖 2-1 所 示,A508 基地相為細緻的回火麻田散鐵(temper-martensite);SS 304L 基地相為沃斯田體結構,黑色條狀物為析出肥粒鐵。異質銲接 金屬使用鎳基 82/182 合金銲條,以鎳基 82 合金(Inconel 82, UNS N06082)為滲透銲接之填料金屬、鎳基 182 合金(Inconel 182, UNS W86182)為填料銲接之填料金屬。覆銲層金屬使用鎳基 52M 合金 (Inconel 52M, UNS N06054)銲線為覆層銲接處理之填料金屬。金 屬銲條、銲線之化學成分如表 2-1 所列。銲接管件以放電線切割加 工(WEDM),沿銲道軸線向左、右延伸 80 mm 為截取面、沿管 內徑周向每隔 10 mm 截取一片樣品。

2.2 異質銲接處理

惰性氣體電弧銲接製程(Gas tungsten arc welding, GTAW)使用 DAIHEN 公司生產之 INVERTER ELECON 300P 型號銲接機台, 搭配半自動 XY 移動銲槍。屏蔽金屬電弧銲接製程(Shield manual arc welding, SMAW)使用 Lincoln Electric 公司生產之 PRECISION TIG® 375 TIG WELDER 型號銲接機台。Inconel 182 銲料使用前加 熱乾燥至 300℃、持溫 1 小時,降溫至 200℃ 備用。相關銲接參 數如表 2-2 所列。

| | С | Si | Mn | Р | S | Fe | Ni | Cr | Мо | Ν | Cu | Ti |
|-----------------------|-------|-------|------|-------|--------|---------|--------|--------|-------|-------|--------|------|
| SS 304L | 0.024 | 0.28 | 1.62 | 0.027 | <0.5 | Bal. | 8.1 | 18.33 | 0.25 | 0.081 | | |
| A508 Gr.1 | 0.19 | 0.23 | 1.05 | 0.01 | 0.006 | Bal. | 0.03 | 0.10 | 0.02 | 0.0 | 0.08 | 0.0 |
| ER308L | 0.018 | 0.55 | 1.94 | 0.026 | 0.012 | Bal. | 10.34 | 19.61 | 0.09 | 0.341 | 0.23 | |
| ERNiCr-3 (Inconel 82) | 0.009 | 0.11 | 3.18 | 0.004 | 0.003 | 0.35 | 73.6 | 20.0 | | | < 0.01 | 0.35 |
| ERNiCrFe-3 (182) | 0.04 | 0.40 | 5.45 | 0.005 | 0.004 | 4.24 | 73.50 | 14.70 | | | 0.01 | 0.01 |
| ERNiCrFe-7A (52M) | 0.03 | 0.13 | 0.76 | 0.003 | 0.0006 | 8.53 | 59.14 | 30.20 | 0.01 | | 0.03 | 0.23 |
| | Cb+Ta | Co | Al | Nb+Ta | Al+Ti | В | Zr | Others | Ni+Co | | | |
| ERNiCr-3 (nconel 82) | 2.64 | <0.1 | 0.10 | | | | | | | | | |
| ERNiCrFe-3 (182) | | | | 1.52 | | | | | | | | |
| ERNiCrFe-7A (52M) | | 0.010 | 0.09 | 0.80 | 0.32 | < 0.001 | < 0.01 | < 0.50 | | | | |

表 2-1 本研究使用之金屬材料的化學成分。(wt.%)

| 參數 工作項目 | 銲料種類 | 直徑 (mm) | 電 流 (A) | 電壓 (V) | 預熱 (°C) | 層 間 (°C) |
|------------|-------------|------------|---------------|-----------|------------|-------------|
| 低合金鋼端緩衝層 | Inconel 182 | 3.2 | 100 | 26~29 | 120 | 110~120 |
| 渗透銲接 | Inconel 82 | 2.4 | 110 | 11.2 | 120 | 110~120 |
| 填料銲接 | Inconel 182 | 4.0 | 140 | 16~28 | 120 | 110~120 |
| 不銹鋼端緩衝層 | ER308L | 1.6 | 120 | 10.9~11.5 | 120 | 110~120 |
| 鎳基合金覆銲層 | Inconel 52M | 0.9 | 120 | 10.9~11.5 | 120 | 110~120 |

表 2-2 本研究使用之銲接參數。



圖 2-1 (a) A508、(b) SS 304L 之底材顯微金相圖。

2.3 液渗檢測

銲道施作完成後,使用美國 Met-L-Chek 公司之產品:E-59A (清潔劑)、VP-30(色比式滲透液)、D-70(顯像劑),依據 ASME B&PV Code 標準,評估銲道之合格性。先利用清潔劑噴覆銲道表面 並以紙巾擦拭待其自然乾燥,再以滲透液噴覆表面,靜置 15 分鐘 後利用清潔劑清洗待測試片表面。顯像劑噴覆至遮蓋檢測物背景之 厚度,於室溫下靜置 7~8 分鐘,最後目視表面是否顯示紅色印記。

2.4 腐蝕試驗

利用恆電位儀,探討異質材料之熔合介面的腐蝕電位與腐蝕電 流密度,依據 ASTM G5-14 規範,以甘汞電極(Saturated Calomel Electrode, SCE)做為參考電極;輔助電極為碳棒電極,進行開路電 位及動電位極化試驗(dynamic polarization testing)、循環動電位極 化試驗(cyclic anodic polarization testing)、循環伏安法試驗(cyclic voltammetry)。依據 ASTM G31 規範,設計加速腐蝕浸泡模組, 用以評估經覆層銲接處理之異質銲接件在氧化鐵沉積附著及含鋅離 子之水溶液,其耐腐蝕能力及金屬腐蝕程度。

動電位極化試驗與循環動電位極化試驗執行前,先以開路電位 模式搭配氮氟除氧 30 分鐘,使電化學試驗槽體內之氧含量降低。其 操作參數為電位掃描速率 10 mV/s;掃描範圍 – 500 mV 至 + 1000 mV (相對於開路電位 Eocp);工作電極面積 0.1963 cm²;試驗溶 液分別是去離子水 (deionized water)、添加醋酸鋅 10 ppb 之去離 子水、添加醋酸鋅 10 ppm 之去離子水。循環伏安法試驗執行前, 先以開路電位模式搭配氮氟除氧 30 分鐘,使電化學試驗槽體內之氧 含量降低。其操作參數為電位掃描速率 10 mV/s;掃描範圍 – 1000 mV 至 + 500 mV (相對於參考電極 Eref);掃描開始與結束電位 – 1000 mV;工作電極面積 0.1963 cm²;試驗溶液分別是去離子水 (deionized water)、添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水、添加醋酸鋅 10 ppm 之去離子水。

浸泡模組之樣品經研磨表面 600 號後,浸泡於密封之反應槽 中,靜置溫度為 45 ℃之水浴槽;試驗水溶液為去離子水(deionized water)、添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水。浸泡樣品取出後烘乾, 再以立體顯微鏡紀錄其表面微觀結構。另製備去離子水(deionized water)添加 1 g/L 懸浮氧化鐵粉末之反應槽,探討樣品表面沉積氧 化物的腐蝕行為。

2.5 金相分析

利用立體顯微鏡搭配數位顯微鏡相機 WXCAM4K8MPA 擷取 浸泡試樣表面形貌,利用 45 倍放大倍率進行微觀分析。表面腐蝕 產物化學液體去除依據 ASTM E407 規範選擇,使用 3.5g 環六甲基 四銨(hexamethylenetetramine)溶解於 500 ml 鹽酸(密度為 1.19 g/ml)加去離子水至 1000 ml。浸泡 10 分鐘後以軟毛刷清洗,再以 棉花沾水拭淨,依序以乙醇、丙酮清洗,置放於 80 ℃ 烘箱 30 分 鐘烘乾備用。 **參、主要發現與討論**

3.1 電化學試驗

3.1.1 動電位極化曲線

透過電化學試驗獲得待測物件的腐蝕電位極腐蝕電流,如圖 3-1 至圖 3-4 所示。針對好發異質金屬熔合介面擇優腐蝕的基材,以添 加醋酸鋅 10 ppm 的去離子水量測其腐蝕電位的數值(見圖 3-1), 比較各異質材料之化學成分熔合介面與試驗溶液中添加鋅離子的關 聯性。 鎳 基合 金之 間 的 化 學 成 分 雖 有 差 異 (Inconel 52M: 8Fe-59Ni-30Cr, Inconel 182: 4Fe-73Ni-14Cr),然其介面之腐蝕電位 並未受到加鋅離子濃度的影響。低合金鋼 A508 與鎳基合金之間的 腐蝕電位隨著鋅離子的添加有提升的趨勢,增值約 +150~+250 毫 伏特。另一方面,該異質介面區的腐蝕電流約上升1個級數。



圖 3-1 覆層銲接處理異質銲接件之基材的動電位極化曲線。試驗 溶液 10 ppm 醋酸鋅,參考電極為甘汞電極。



圖 3-2 覆層銲接處理異質銲接件之異質熔合介面的動電位極化曲線。試驗溶液 10 ppm 醋酸鋅/去離子水,參考電極為甘汞 電極。



圖 3-3 覆層銲接處理異質銲接件之鎳基合金的動電位極化曲線。 試驗溶液10 ppm 醋酸鋅/去離子水,參考電極為甘汞電極。



圖 3-4 覆層銲接處理異質銲接件之 A508 熔合介面的動電位極化 曲線。試驗溶液 10 ppm 醋酸鋅/去離子水,參考電極為甘 汞電極。

3.1.2 循環動電位極化曲線

由於動電位極化之塔弗曲線(tafel curve)間的差異較小,亦可 視為系統內的容許誤差值,故透過循環動電位極化試驗進一步分析 基材、異質熔合介面的腐蝕敏感性,如圖 3-5 至圖 3-10 所示。

A508低合金鋼於3種試驗溶液內的右上方掃描曲線環皆是以順 時針方向掃描(圖 3-5),顯示低合金鋼於試驗中無法於其表面形成 有效的保護層(氧化物)。在去離子水及添加醋酸鋅 10 ppb 溶液內, 經掃瞄完成後,其第 2 腐蝕電位(Ecorr,2)較第 1 腐蝕電位(Ecorr,1) 的值正,即 A508 雖無產生具鈍化性的氧化物薄膜,但具備生成能 阻礙溶液離子擴散的氧化層。此現象在添加醋酸鋅 10 ppm 溶液內的 曲線中未顯現。鎳基合金 Inconel 52M 與 Inconel 182 於 3 種試驗溶 液內的右上方掃描曲線環皆是以順時針方向掃描,其第 1 腐蝕電位 (Ecorr,1)隨著鋅離子濃度的增加,有下降的趨勢;其第 2 腐蝕電 位(Ecorr,2)維持在約 0 毫伏特。2 種鎳基合金於試驗數據中皆產生 再鈍化電位的交點(右上方掃描曲線環的交會點,意即正掃描的氧 化曲線與返回掃描的還原曲線交集處),僅有 Inconel 52M 於添加醋 酸鋅 10 ppm 溶液內的再鈍化電位劇烈下降。另一方面,觀察鎳基合 金於 3 種試驗溶液內的正掃描,還原曲線的電流斜率隨著鋅離子濃 度上升而下降,顯示陰極的反應速率逐漸遲緩。

異質熔合介面 A508/Inconel 52M 數據(如圖 3-8 所示)顯示, 當試驗溶液為去離子水,該循環動電位極化曲線與單一金屬基材 A508 相同;為添加醋酸鋅 10 ppb,正掃描之還原曲線的電流斜率 上升,伴隨第 2 腐蝕電位(Ecorr,2)下降;為添加醋酸鋅 10 ppm, 右上方掃描曲線環產生不穩定區域,具有鈍化電位、孔蝕電位等細 微的曲線偏折。

異質熔合介面 A508/Inconel 182 數據(如圖 3-9 所示)顯示,當 試驗溶液為去離子水,其第 2 腐蝕電位(E_{corr,2})較第 1 腐蝕電位 (E_{corr,1})的值負;為添加醋酸鋅 10 ppb,正掃描的還原曲線產生不 穩定現象;為添加醋酸鋅 10 ppm,該循環動電位極化曲線與單一金 屬基材 A508 相同,但其腐蝕電流密度增加約1~2 個級數。

異質熔合介面 Inconel 182/Inconel 52M 數據(如圖 3-10 所示) 顯示,當試驗溶液為去離子水,右上方掃描曲線環是以逆時針方向 掃描,顯示其具備形成頓態的氧化物薄膜。其第 2 腐蝕電位(Ecorr, 2)較第 1 腐蝕電位(Ecorr,1)的值正,約 500 毫伏特;為添加醋酸 鋅 10 ppb,返回掃描的還原曲線逐漸變得不穩定;為添加醋酸鋅 10 ppm,不僅返回掃描的還原曲線不穩定,該再鈍化區(右上方掃描 曲線環)也逐漸變得不穩定。

18



圖 3-5 不同鋅離子濃度之 A508 基材的循環動電位極化曲線。參考電極為甘汞電極。



圖 3-6 不同鋅離子濃度之 Inconel 52M 覆銲層的循環動電位極化曲線。參考電極為甘汞電極。



圖 3-7 不同鋅離子濃度之 Inconel 182 合金銲道的循環動電位極化曲線。參考電極為甘汞電極。



圖 3-8 不同鋅離子濃度之 A508 基材/Inconel 52M 覆銲層的熔合介面循環動電位極化曲線。參考電極為甘汞電極。



圖 3-9 不同鋅離子濃度之 A508 基材/182 合金銲道的熔合介面循環動電位極化曲線。參考電極為甘汞電極。



圖 3-10 不同鋅離子濃度之 182 合金銲道/Inconel 52M 覆銲層的熔合介面循環動電位極化曲線。參考電極為甘汞電極。

3.2 浸泡試驗

異質銲接樣品、覆層銲接處理樣品於試驗水溶液內1至3個月, 浸泡試驗模組由 3L 反應槽密封後靜置於循環恆溫水浴槽中。實驗 結果顯示,浸泡 1 個月後,樣品表面鏽斑分佈較不均勻,除 A508 低合金鋼側有淺黃色斑塊外,其餘基材仍為金屬色澤。為此,以浸 泡 2 個月後的樣品為金相立體顯微鏡觀察的標的。

3.2.1 去離子水

異質銲接樣品浸泡於去離子水之外觀如圖 3-11 所示,低合金鋼 側均為深色氧化鐵附著,不銹鋼側與銲道金屬為金屬色澤;靠近低 合金鋼側的 Inconel 182 緩衝層表層附著褐色氧化鐵(見圖 3-12)。 經化學清洗去除腐蝕產物,緩衝層並未受到侵蝕,如圖 3-13 所示。 A508 銲接熱影響區內之材料顯示些微的加凡尼加速腐蝕形貌,其表 面具有尺度不等的腐蝕凹坑。

覆層銲接處理樣品浸泡於去離子水之外觀如圖 3-17 所示,A508 側之氧化物由銲道根部至頂部覆銲層有逐漸增厚的趨勢,頂部氧化 層已有凹凸蝕坑的表面形貌;靠近低合金鋼側的 Inconel 182 緩衝層 表層附著深黑色、褐黃色氧化鐵(見圖 3-18)。經化學清洗去除腐 蝕產物,靠近覆銲層的 A508 銲接熱影響區內之材料具有較明顯的 加凡尼加速腐蝕形貌,如圖 3-19 所示。



圖 3-11 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於去離子水中浸泡
2 個月之外觀照,試驗溶液溫度為 45 ℃。(A) 僅烘乾,及
(B) 以化學溶液去除表面腐蝕產物。


圖 3-12 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於去離子水中浸泡 2 個月之表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-13 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於去離子水中浸泡 2個月後經去除腐蝕產物之表面形貌觀察。使用立體顯微 鏡記錄,放大倍率10倍。其中,(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



30 mm

圖 3-14 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於去離子水中浸泡
 3 個月之外觀照,試驗溶液溫度為 45 ℃。(A) 僅烘乾,及
 (B) 以化學溶液去除表面腐蝕產物。



圖 3-15 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於去離子水中浸泡 3 個月之表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-16 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於去離子水中浸泡 3個月後經去除腐蝕產物之表面形貌觀察。使用立體顯微 鏡記錄,放大倍率10倍。其中,(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-17 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於去離子水
 中浸泡2個月之外觀照,試驗溶液溫度為45℃。(A) 僅烘
 乾,及(B) 以化學溶液去除表面腐蝕產物。



圖 3-18 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於去離子水 中浸泡 2 個月之表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放 大倍率 10 倍。(A) Inconel 52M/A508 熔合介面、(B) Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面、(C) A508/Inconel 182 熔 合介面、(D) Inconel 52M/304L 熔合介面、(E) Inconel 52M/Inconel 182/304L 熔合介面,以及(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-19 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於去離子水 中浸泡 2 個月後經去除腐蝕產物之表面形貌觀察。使用立 體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A) Inconel 52M/A508 熔 合介面、(B) Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面、(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D) Inconel 52M/304L 熔合介 面、(E) Inconel 52M/Inconel 182/304L 熔合介面,以及(F) Inconel 182/304L 熔合介面。

3.2.2 加鋅水溶液

異質銲接樣品浸泡於添加醋酸鋅 10 ppb 之外觀如圖 3-20 所 示,低合金鋼側均為深色氧化鐵附著,不銹鋼側與銲道金屬為金屬 色澤;靠近低合金鋼側的 Inconel 182 緩衝層銲珠根部有褐色氧化鐵 (見圖 3-21)。經化學清洗去除腐蝕產物,緩衝層並未受到侵蝕, 如圖 3-22 所示。距離緩衝層 2 mm 位置內,A508 銲接熱影響區內 之材料未觀察到明顯的加凡尼腐蝕形貌,其表面為均匀的晶粒腐蝕。

覆層銲接處理樣品浸泡於添加醋酸鋅 10 ppb 之外觀如圖 3-26 所示,A508 側均為深色氧化鐵附著;靠近低合金鋼側的 Inconel 182 緩衝層表層附著鵝黃色氧化鐵、Inconel 52M 覆銲層表層附著黑褐色 氧化鐵(見圖 3-27)。經化學清洗去除腐蝕產物,靠近覆銲層的 A508 銲接熱影響區內之材料具有較明顯的加凡尼加速腐蝕形貌,如圖 3-28 所示。



圖 3-20 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10
 ppb 之去離子水中浸泡2個月之外觀照,試驗溶液溫度為 45 ℃。(A) 僅烘乾,及(B) 以化學溶液去除表面腐蝕產物。



圖 3-21 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 2 個月之表面形貌觀察。使用立體 顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-22 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡2個月後經去除腐蝕產物之表面形 貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。其中, (A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-23 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡3個月之外觀照,試驗溶液溫度為 45℃。(A) 僅烘乾,及(B) 以化學溶液去除表面腐蝕產物。



圖 3-24 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 3 個月之表面形貌觀察。使用立體 顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-25 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡3個月後經去除腐蝕產物之表面形 貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。其中, (A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-26 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加醋酸 鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 2 個月之外觀照,試驗溶液 溫度為 45 ℃。(A) 僅烘乾,及(B) 以化學溶液去除表面腐 蝕產物。



圖 3-27 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加醋酸 鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 2 個月之表面形貌觀察。使 用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A) Inconel 52M/A508 熔合介面、(B) Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面、 (C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D) Inconel 52M/304L 熔 合介面、(E) Inconel 52M/Inconel 182/304L 熔合介面,以 及(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-28 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加醋酸 鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 2 個月後經去除腐蝕產物之 表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。 (A) Inconel 52M/A508 熔 合 介 面 、 (B) Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面、(C) A508/Inconel 182 熔 合介面、(D) Inconel 52M/304L 熔合介面、(E) Inconel 52M/Inconel 182/304L 熔合介面,以及(F) Inconel 182/304L 熔合介面。

3.2.3 沉積氧化物水溶液

異質銲接樣品浸泡於添加氧化鐵 1g/L 之外觀如圖 3-29 所示, 低合金鋼側均為深色氧化鐵附著,不銹鋼側與銲道金屬為淺褐色氧 化鐵附著;靠近低合金鋼側的 Inconel 182 緩衝層有紅褐色氧化鐵(見 圖 3-30)。經化學清洗去除腐蝕產物,緩衝層並未受到侵蝕,如圖 3-31 所示。A508 銲接熱影響區內之材料表面為均勻的晶粒腐蝕,未 觀察到加速腐蝕所造成的腐蝕凹坑。

覆層銲接處理樣品浸泡於添加氧化鐵 1g/L 之外觀如圖 3-32 所 示,A508 側均為深色氧化鐵附著; Inconel 182 緩衝層、Inconel 182 銲道附著紅褐色氧化鐵(見圖 3-33)。經化學清洗去除腐蝕產物, 緩衝層並未受到侵蝕,靠近覆銲層的 A508 銲接熱影響區內之材料 具有微小的腐蝕孔洞,尤以 Inconel 52M 覆銲層/Inconel 182 緩衝層 /A508 低合金鋼交界處的孔洞密度最高,如圖 3-34 所示。



圖 3-29 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加氧化鐵粉末
 1 g/L 之去離子水中浸泡2個月之外觀照,試驗溶液溫度為
 45 ℃。(A) 僅烘乾,及(B) 以化學溶液去除表面腐蝕產物。



圖 3-30 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加氧化鐵粉末 1g/L 之去離子水中浸泡 2 個月之表面形貌觀察。使用立體 顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-31 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於添加氧化鐵粉末 1 g/L 之去離子水中浸泡 2 個月後經去除腐蝕產物之表面 形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。其中, (A)(B)(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D)(E)(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-32 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加氧化 鐵粉末 1g/L之去離子水中浸泡 2個月之外觀照,試驗溶 液溫度為 45 ℃。(A) 僅烘乾,及(B) 以化學溶液去除表面 腐蝕產物。



圖 3-33 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加氧化 鐵粉末 1 g/L 之去離子水中浸泡 2 個月之表面形貌觀察。 使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。(A) Inconel 52M/A508 熔合介面、(B) Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面、(C) A508/Inconel 182 熔合介面、(D) Inconel 52M/304L 熔合介面、(E) Inconel 52M/Inconel 182/304L 熔 合介面,以及(F) Inconel 182/304L 熔合介面。



圖 3-34 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加氧化 鐵粉末 1 g/L 之去離子水中浸泡 2 個月後經去除腐蝕產物 之表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 10 倍。 (A) Inconel 52M/A508 熔 合 介 面 、 (B) Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面、(C) A508/Inconel 182 熔 合介面、(D) Inconel 52M/304L 熔合介面、(E) Inconel 52M/Inconel 182/304L 熔合介面,以及(F) Inconel 182/304L 熔合介面。

3.2.4 浸泡試驗結果討論

3.2.4.1 添加鋅離子的影響

為瞭解浸泡試驗溶液中添加醋酸鋅之影響,藉以改變鋅離子濃 度探討異質銲接件之低合金鋼側的腐蝕形貌。比較圖 3-13 及圖 3-22 中之 A、B、C所觀察的 A508/Inconel 182 熔合介面,如圖 3-35 所 示。受到施做緩衝層入熱量及異質介面成分差異性的影響,A508 側 的熱影響區易產生不均勻腐蝕形貌,其腐蝕坑洞尺度由 0.05 mm 至 0.3 mm 不等。在異質熔合介面上,顯示較深的蝕刻線段(見圖 3-35C)。溶液中含有 10 ppb 的鋅離子,該熱影響區範圍內之腐蝕 坑洞密度較為低,其腐蝕形貌也轉變為尺度較小的腐蝕孔洞。距離 異質熔合介面約 1 mm 範圍中,未觀察到加凡尼腐蝕的現象。另一 方面,比較圖 3-19 及圖 3-28 中之 C 所觀察的 A508/Inconel 182 熔 合介面,以及銲件厚度 1/2 處之介面,如圖 3-36 所示。覆層銲接件 之 A508 側的熱影響區分佈連續的腐蝕坑洞(見圖 3-36A),該樣 品距離異質熔合介面 0 至 0.2 mm 範圍內有較為嚴重的加凡尼腐 蝕的現象。添加醋酸鋅溶液之樣品未觀察到連續的腐蝕坑洞、熱影

添加 10 ppb 濃度鋅離子於去離子水中,可降低低合金鋼側的 連續腐蝕坑洞之生成數量與密度,另減緩加凡尼腐蝕造成異質熔合 介面旁之熱影響區的材料損失。

3.2.4.2 覆層銲接的影響

為增加異質銲接管件材料厚度範圍內的殘留壓應力場,以及提 升管件材料的金屬厚度,透過施做 Inconel 52M 覆層銲接處理於銲 道及銲道兩側的基材表面。為瞭解浸泡試驗溶液中添加醋酸鋅之影 響,藉以改變鋅離子濃度探討覆層銲接件之低合金鋼側的腐蝕形 貌。比較圖 3-19 及圖 3-28 中之 A 所觀察的 Inconel 52M/A508 熔合 介面、B 所觀察的 Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面,如圖 3-37 所示。受到覆層銲接處理的入熱量影響,覆銲層下方之低合金 鋼熱影響區具有較明顯的腐蝕坑洞;原異質銲接件之銲冠位置 — Inconel 182 緩衝層熱影響區,其顯微組織因再次受到 Inconel 52M 覆銲層熱影響,相較於 A508/Inconel 182 熔合介面,於浸泡試驗後 沿著異質熔合介面生成連續的腐蝕坑洞,寬度約 0.2 至 0.4 mm (見 圖 3-37C)。浸泡試驗去離子水添加含有 10 ppb 的醋酸鋅減緩熱影 響區的加凡尼腐蝕程度,使其異質熔融介面並無觀察到加速腐蝕現 象。另一方面,熱影響區的腐蝕坑洞、孔洞密度受到鋅離子濃度提 升影響,其數值較單純去離子水環境低。

覆層銲接處理異質銲接件靜置於添加 10 ppb 濃度鋅離子水, 其覆銲層與低合金鋼的異質熔合介面未觀察到加凡尼腐蝕現象。熱 影響區、二次受熱影響區 (Inconel 52M/A508/Inconel 182) 受腐蝕 產生之孔洞數量及尺度隨鋅離子添加而下降。



圖 3-35 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品於 (A)(B)(C) 去離 子水、(D)(E)(F) 添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸泡 2 個月後經去除腐蝕產物之 A508/Inconel 182 熔合介面之表 面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 45 倍。



圖 3-36 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於 (A)(B)(C) 去離子水、(D)(E)(F) 添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸 泡 2 個月後經去除腐蝕產物之 A508/Inconel 182 熔合介面 之表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 45 倍。



圖 3-37 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於 (A)(B)(C) 去離子水、(D)(E)(F) 添加醋酸鋅 10 ppb 之去離子水中浸 泡 2 個月後經去除腐蝕產物之 Inconel 52M/A508 熔合介 面與 Inconel 52M/A508/Inconel 182 熔合介面之表面形貌 觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率 45 倍。

3.2.4.3 沉積氧化物的影響

除役階段組件內部之冷卻循環水僅以低週期運轉,長期浸泡下 生成之氧化物沉降於管件下方內壁,相當於覆蓋於材料表面,為探 討沉積氧化物對浸泡腐蝕的影響,如圖 3-38 所示。比較圖 3-35A、 B、C及 3-37A、B、C,經沉積 1 g/L 氧化鐵的樣品於浸泡 2 個月 後,其 Inconel 182、Inconel 52M 與 A508 低合金鋼之異質熔合介面 皆未受到加凡尼腐蝕的影響;緩衝層、覆銲層之熱影響區未觀察到 明顯的腐蝕坑洞,僅有細小的腐蝕孔洞(約 0.01 mm~0.05 mm)。 顯示氧化鐵沉降於基材表面後,可視為一隔絕溶液與基材進行離子 反應的阻障層。然此氧化鐵阻障層需將樣品靜置於試驗環境中一段 時間,待液體形成靜止穩態時,才能形成;若經過循環、攪拌,使 該靜止穩態消失時,沉積之氧化物會重新懸浮於溶液中,直至下次 環境系統達到穩態。



圖 3-38 (A)(B)(C) A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品、
(D)(E)(F) 覆層銲接處理 Inconel 52M 之異質銲接件樣品於添加氧化鐵粉末 1 g/L 之去離子水中浸泡 2 個月後經去除腐蝕產物之表面形貌觀察。使用立體顯微鏡記錄,放大倍率45 倍。其中,(A)(B)(C) 為 A508/Inconel 182 熔合介面、
(D)(E) 為 Inconel 52M/A508 熔合介面,以及(F) 為 Inconel 52M /A508/Inconel 182 熔合介面

肆、結論

本研究所執行 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品製備,並 完成覆層銲接處理 Inconel 52M 異質銲接件樣品製備後,以恆電位 儀量測不同鋅離子濃度下之異質銲接件及其覆層後的試片之腐蝕電 位與腐蝕電流;此外,本研究亦針對相關試片進行添加醋酸鋅 10 ppb 及沉積氧化鐵 1 g/L 之樣品浸泡試驗。歸納後可獲得以下幾項 結論, 然該結論僅供參考所用,與實際電廠運轉環境條件仍有差 異。完成 A508/Inconel 182/304L 異質銲接件樣品製備。

- 添加鋅離子 10 ppb 具有抑制陰極金屬腐蝕速率的效果,然添加 鋅離子 10 ppm 會造成金屬表面還原反應不穩定及再鈍化電位 下降。
- 添加鋅離子 10 ppb 之浸泡試驗,低合金鋼側之銲後熱影響區並 未觀察到加凡尼腐蝕的腐蝕形貌,僅具有不連續的腐蝕孔洞。
- 3. 銲道熱影響區具有最大的金屬損失量,尤以覆銲層/緩衝層/低合
 金鋼基材的緩衝交界處。
- 異質銲接件、覆層處理銲接件之表面沉積氧化物的浸泡試驗結
 果顯示,相較於單純去離子水環境,異質材料緩衝介面之腐蝕
 行為多以不連續之腐蝕微孔,未觀察到加凡尼腐蝕現象。

參考文獻

- [1] R. Volk, F. Hübner, T. Hünlich, and F. Schultmann. Energy policy, 124 (2019), pp. 226-261.
- [2] A. Ramirez and J. Lippold. Materials Science and Engineering: A, 380 (2004), pp. 245-258.
- [3] A. J. Ramirez, J. W. Sowards, and J. C. Lippold. Journal of materials processing technology, 179 (2006), pp. 212-218.
- [4] G. Li, Y. Yuan, and X. Lu. Procedia Engineering, 130 (2015), pp. 1572-1579.
- [5] Q. Wang, M. Zhang, W. Liu, X. Wei, J. Xu, J. Chen, et al. Journal of Materials Processing Technology. Available online 14 April 2017.
- [6] ASME, 2013. XI Boiler & Pressure Vessel Code, Section XI Rules for Inservice Inspection of Nuclear Power Plant Components.
- [7] K. Heckmann and J. Sievers. Code development for piping integrity assessment with respect to new German safety standard. Transactions SMiRT-23, Div. II, Paper ID 148, 2015.
- [8] KTA Program of StandardsVerification Analysis for Rupture Preclusion for Pressure Retaining Components in Nuclear Power Plants. KTA 3206 Safety Standard of the Nuclear Safety Standards Commission (KTA), 2014
- [9] US.NRC. Leak-before-break evaluation procedures. Standard Review Plan 3.6.3, NUREG-0800, Rev. 1, 2007.
- [10] K. Heckmann and J. Sievers. Nuclear Engineering and Design, 326 (2018), pp. 383-391.
- [11] T. Wakai, H. Machida, S. Yoshida, et al. Nuclear Engineering and Design, 269 (2014), pp.88-96.

- [12] J. Zhang, M. J. Wang, Z. Zhang, H. Sun, et al. Nuclear Engineering and Design, 362 (2020), 110537.
- [13] L. Y. Du, G. Z. Wang, F. Z. Xuan, and S. T. Tu. Nuclear Engineering and Design, 265 (2013),pp. 145-153.
- [14] N. Gong, G. Z. Wang, F. Z. Xuan, and S. T. Tu. Nuclear Engineering and Design, 255 (2013), pp. 1-8.
- [15] R. Liu, M. Huang, Y. Peng, et al. Annals of Nuclear Energy, 112 (2018), pp. 779-793.
- [16] I. Hazra, M. D. Pandey, and M. I. Jyrkama. "Estimation of flow-accelerated corrosion rate in nuclear piping system." Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science, 6 (1) (2020), pp. 011106-011115.
- [17] A. Gribok and V. Agarwal. "Advanced Signal Processing Techniques for Guided Wave Corrosion Monitoring System in Secondary Circuits of Nuclear Power Plants." In Pressure Vessels and Piping Conference, American Society of Mechanical Engineers, 51661 (2018), pp. V005T09A001.
- [18] D. Lucan, L. Velciu, A. Dinu, and M. Mihalache. "In-Situ Monitoring of PHWR Water Chemistry Effect on Fuel Cladding Corrosion." International Atomic Energy Agency, Nuclear Fuel Cycle and Materials Section, (2021). No. IAEA-TECDOC--1942.
- [19] J. Chen, J. Tatman, Z. Y. Chen, Z. L. Feng and G. Frederick. In ASME 2017 Pressure Vessels and Piping Conference, pp. V06BT06A020-V06BT06A020. American Society of Mechanical Engineers, 2017.
- [20] M. D. Olson, A. T. DeWald, M. R. Hill and S. L. McCracken. In ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference, pp.

V06BT06A068-V06BT06A068. American Society of Mechanical Engineers, 2016.

- [21] F. H. Ku, P. C. Riccardella and S. L. McCracken. In ASME 2016
 Pressure Vessels and Piping Conference, pp. V06BT06A075 V06BT06A075. American Society of Mechanical Engineers, 2016.
- [22] F. H. Ku and S. L. McCracken. In ASME 2017 Pressure Vessels and Piping Conference, pp. V06AT06A039-V06AT06A039. American Society of Mechanical Engineers, 2017.
- [23] W. Woo, V. Em, C. R. Hubbard, H. J. Lee and K. S. Park. Materials Science and Engineering: A, 528(27) (2011), pp. 8021-8027.
- [24] H. L. Ming, Z. M. Zhang, J. Q. Wang, et al. Materials Characterization, 123 (2017), pp. 233-243.
- [25] M. Consonni and C. Verdon. In 2017 25th International Conference on Nuclear Engineering, pp. V001T01A031-V001T01A031.
 American Society of Mechanical Engineers, 2017.
- [26] X. Wei, M. J. Xu, Q. Z. Wang, et al. Materials & Design, 110 (2016), pp. 90-98.
- [27] W. Wu and C. H. Tsai. Metallurgical and Materials Transactions A, 30(2) (1999), pp. 417-426.
- [28] H. Hosokawa and M. Nagase. Journal of nuclear science and technology, 41(6) (2004), pp. 682-689.
- [29] A. Harvey: Thermodynamic properties of water: Tabulation from the IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. NIST Report: NISTIR 5078 (1998)
- [30] J. Henshaw, J. McGurk, S. Dickinson, D. Hussey, J. Deshon, K. Garbett, J-P Barrios-Figueras, S. Maldonado-Sanchez, and F. L/

Enrique. NPC 2012: Nuclear Plant Chemistry Conference, International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, France. (2012).

- [31] F. Arjmand, L. Zhang, Y. T. Zhang, and K. Guan. Materials Characterization, 177 (2021), pp. 111177.
- [32] H. B. Lee, J. J. Chen, S. Meng, C. H. Jang, S. H. Park, Q. Xiao, H. J. Lee, and K. H. Na. Journal of Nuclear Materials, 556 (2021), pp. 153193.
- [33] D. A. Palmer and L. M. Anovitz. Journal of solution chemistry, 38(7) (2009), pp. 869-892.
- [34] L. Zhang, K.Chen, J. M. Wang, X. L. Guo, D. H. Du, and P. L. Andresen. Scripta Materialia, 140 (2017), pp. 50-54.