

公告本

293125

申請日期	85 年 2 月 23 日
案 號	85102072
類 別	G21C17/66

A4
C4

293125

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	藉由控制裂紋尖端 pH 而減輕高溫水中金屬應力腐蝕裂紋之方法
	英 文	Method of mitigating stress corrosion cracking of metals in high-temperature water by control of crack tip pH
二、發明 創作人	姓 名	(1) 彼得·安德塞 Andresen, Peter Louis
	國 籍	(1) 美國
	住、居所	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第·洛格比路一二〇四號 1204 Rugby Road, Schenectady, New York 12308, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.

裝

訂

線

293125

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 1995 年 7 月 31 日 08/509,280 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之領域

本發明關於控制暴露於高溫水中之金屬組件應力腐蝕裂紋的方法。此處使用之術語“高溫水”意指溫度在約150℃或更高之水。高溫水可在各種已知裝置中出現，如除氣留水器(water deaerators)，核子反應爐，及蒸汽驅動發電廠。

發明之背景

核子反應爐使用於產生電力、研究以及推進(propulsion)。反應爐壓力容器內含反應爐冷卻劑，即水，可將熱由核子核心移除。各別的管路分別導引熱水或蒸汽至水蒸汽發生器或渦輪機以及導引循環水或進料水回到容器中。反應爐壓力容器的操作壓力及溫度，對沸水反應器(boiling water reactor; BWR)約為7 MPa及288℃；而對壓水式反應器(pressurized water reactor; PWR)約為15 MPa及320℃。使用於BWRs及PWRs之材料均需能承受各種負荷、環境及輻射狀況。

一些暴露於高溫水的材料包括碳鋼、合金鋼、不銹鋼、及鎳基(nickel-based)、鈷基以及鉍基合金。儘管謹慎的選擇並處理此等用於水反應器之材料，此暴露於高溫水之材料仍會產生腐蝕。此種腐蝕會導致各種問題，例如，應力腐蝕裂紋、罅隙腐蝕(crevice corrosion)、沖蝕腐蝕(erosion corrosion)、減壓閥膠著以及放射加馬輻射之鈷六十同位素的累積。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明(2)

應力腐蝕裂紋(stress corrosion cracking; SCC)為發生於暴露在高溫水之反應器組件，如結構構件、管路、結件、及熔接部份的已知現象。此處使用之 SCC 指由靜態或動態拉應力與裂紋尖端之腐蝕結合而產生的裂紋。反應器組件受到各種與，例如，熱膨脹差異、反應器冷卻水之容量所需的操作壓力，相關的應力，以及其他來源如由熔接、冷加工及其他不對稱金屬處理而來的殘留應力。此外，水化學、熔接、罅隙的形體、熱處理、及輻射會提高組件中之金屬產生 SCC 的容易度。

熟知當氧在反應器水中之濃度約為 1 p p b 或更高時，SCC 的發生速率更高。SCC 在高輻射通量下，其中氧化物種如氧、過氧化氫、及短命自由基係由反應器水之輻射分解而產生，將更進一步提高。此等氧化物種提高了金屬的電化學腐蝕位能(electrochemical corrosion potential; ECP)。電化學腐蝕係由電子自金屬表面之陽極面至陰極面的流動所造成。ECP 係量測腐蝕現象發生的熱力傾向，且為決定，例如，SCC、腐蝕疲勞、腐蝕膜增厚(corrosion film thickening)、及一般腐蝕速率的基本參數。

在 BWR 中，反應器核心之一次水冷卻劑(primary water coolant)的輻射分解造成小部份的水淨分解成化學產物 H_2 、 H_2O_2 、 O_2 和氧化及還原自由基。對穩態操作情況， O_2 、 H_2O_2 、及 H_2 在再循環水及進入渦輪機之蒸汽的兩者水間達成平衡濃度。此種 O_2 、 H_2O_2 、及 H_2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

為

五、發明說明(3)

的濃度係氧化者，且會造成促進脆弱構造材料之晶粒間應力腐蝕裂紋(intergranular stress corrosion cracking; IGSCC)的條件。一種用於減輕脆弱材料之

IGSCC的方法為氫氣水化學(hydrogen water chemistry; HWC)的應用，由是BWR環境的氧化性質被修改至較還原的條件。此種效果係藉加入氫氣於反應器進料水中而達成。當氫氣到達反應器容器時，其與輻射形成的氧化物種均勻地反應而在金屬表面再形成水，因此降低在金屬表面附近水中之溶解氧化物種的濃度。此等複合反應的速率因局部輻射場、水的流速及其他變數而定。

注入的氫減少了水中的氧化物種，如溶氧，結果降低了水中之金屬的ECP。但一些因素如水的流速及暴露於中子或加馬輻射的時間或強度的變化將導致氧化物種在不同反應器有不同程度的產生。因此，必需改變氫的量以充份減少氧化物種，並維持ECP低於在高溫水中進行保護使免於IGSCC所需的臨界位能。此處的用之術語“臨界位能”意指根據標準氫電極(standard hydrogen electrode; SHE)量度，在約-230至-300mV之範圍或低於其的腐蝕位能。IGSCC在ECP高於臨界位能的系統，以加速的速率進行；而在ECP低於臨界位能的系統，則以相當低或零的速率進行，含有氧化物種如氧之水將暴露於水之金屬的ECP提高至臨界位能之上，然而僅含少量或完全未含氧化物種的水的導致的ECP則低於臨界位能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

為

五、發明說明 (4)

因此，在 B W R s 中形成 S C C 的容易度大受腐蝕位能的影響。圖 1 所示為爐敏感化處理 (furnace-sensitized) 之 3 0 4 型不銹鋼在 2 7 . 5 至 3 0 M P a $\sqrt{m}$ 於 2 8 8 $^{\circ}\text{C}$ 水中，且溶液的導電性範圍在 0 . 1 至 0 . 5 $\mu\text{s} / \text{cm}$ 間，觀測到及預測之裂紋成長速率與腐蝕位能的函數關係。在高腐蝕位能及成長速率的數據點相當於在試驗或商業反應器中之照射水的化學情況。減小腐蝕電位為在現存工廠中最廣泛地用於減輕 S C C 的方法。腐蝕電位對，例如，溶氧濃度本身的根本重要性示於圖 2，其中包覆鈮之 C T 試樣的裂紋成長速率，一旦達到氫過剩的條件，則顯著地下降，儘管仍存在相當高的氧濃度。圖 2 為經敏感化處理之 3 0 4 型不銹鋼包覆鈮的 C T 試樣之裂紋長度對時間圖，圖中顯示在 $\approx 0 . 1 \mu\text{M H}_2\text{SO}_4$ 於 2 8 8 $^{\circ}\text{C}$ 之含約 4 0 0 p p b 氧的水中有加速的裂紋成長。由於 C T 試樣係包覆鈮，其轉變至氫過剩造成腐蝕位能及裂紋成長速率的下降。

但在發展對 S C C 的了解上，強調重點已自控制溶氧轉移至控制腐蝕位能 (較基本的參數)，控制裂紋尖端化學 (更基本的參數)。溶氧 (和其他氧化劑及還原劑以及其他因素，如流速) 確立了腐蝕位能，然後腐蝕位能藉由濃縮陰離子及改變 p H 變更了裂紋化學。因此，控制裂紋尖端的 p H 代表控制 S C C 之環境要素的最基本方法。如確認了限制裂紋之 p H 變化的合理方法，則 S C C 可大大地減少且變得完全與溶氧濃度或腐蝕位能無關。

五、發明說明(5)

發明之概述

本發明為一種藉由確認並從事於高溫水中之加速環境裂紋成長的基本原因，即在裂紋處之溶液 pH，而控制金屬組件之應力腐蝕裂紋的方法。本發明人對 SCC 之了解的發展，已自強調溶氧本身移轉至控制發生 SCC 容易度之腐蝕位能。在給定的含氧程度下，高流速趨向於增加腐蝕位能，然而貴金屬包覆層可減小腐蝕位能。高腐蝕位能造成了陰離子的濃縮及裂紋之 pH 的改變。但實驗證明並非腐蝕位能的本身增加了 SCC，而是腐蝕位能對裂紋尖端 pH 的影響。因此，限制裂紋處 pH 改變的方法可大大地減少 SCC，且與溶氧濃度或腐蝕位能完全無關。

根據本發明，表面相連裂紋的擴大或陷於高溫整體水中之罅隙裂紋的產生可藉由控制在裂紋或罅隙內之高溫水的 pH 而減輕。此種減輕陷於高溫整體水中之金屬組件表面裂紋擴大的方法包括注入一種調整 pH 之化合物的溶液於整體水中的步驟。此調整 pH 之化合物具有將裂紋中之高溫水的 pH 由產生相當高裂紋成長速率之 pH 改變成產生相當低裂紋成長速率之 pH，而不會造成整體水 pH 之任何顯著變化的能力。

控制沸水反應器中之裂紋或罅隙內 pH 的方法可由使用化學緩衝劑變化至調適水化學（即根據水中的陰離子物種，控制加入酸或鹼）。理想狀況，此物種應對低溫導電性有最小的衝擊（如此由提高除礦質器負荷而來的根廢料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (6)

(radwaste) 不會顯著地增加) 且在高溫水中應優先解離。

此整體處理方法的優點包括：(1) 無需掛慮腐蝕位能或相關的氧化物種：(2) 減少對陰離子不純物的強調，由於其對裂紋化學 (p H) 的影響將直接被控制；及 (3) 流經反應器淨水系統的流量可以減少，其典型地代表了 1 - 3 % 的反應器水流量且會影響總熱效率。

根據本發明的較佳方法，可使用氧差罅隙 (diferencial aeration crevice) 的特殊性質，即陰離子濃度和低的內腐蝕位能，作為解決控制裂紋 p H 問題的根據。例如，可將硝酸根溶液注入反應器整體水中，以使反應器組件之裂紋內的高溫水達到期望的 p H。此硝酸根陰離子 (NO_3^-) 將藉由位能梯度作用在沿裂紋處，造成其濃度在裂紋處的提高。但一旦其遷移進入裂紋中，其中之位能較低因此其環境較為還原，則硝酸根陰離子被還原成氨。氨的本身為緩衝劑，當其濃度為 25 p p m 時，在 250 至 300 °C 水中的 p H 約為 6.2。

假定由位能梯度造成之典型的 30 倍提升 (高於整體硝酸根濃度)，則 25 p p m 之裂紋內的氨濃度可在整體水中的硝酸根濃度約為 1 p p m 時達到。由於部分於裂紋內形成的氨解離成銨根陽離子及氫氧根陰離子 ($\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$)，且由於銨根陽離子在位能梯度的作用下傾向於自罅隙被逐出，因此預料應將硝酸根濃度提高，例如，由 1 p p m 提高至 3 - 5 p p m。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

為

五、發明說明 (7)

為獲得期望的 pH 與溫度、及水中其他存在之不純物等等的函數關係，可將硝酸根濃度在相當廣的範圍內變化，例如，自 < 0.1 至 $> 10 \text{ ppm}$ 。其對 pH 將有較正比例更低的效果，由於氮為緩衝劑（亦即，任何總氮濃度的增加僅提高更小量之銨根陽離子和氫氧根陰離子的濃度，由於並非所有的氮均解離而形成彼等離子）。

圖示之簡單說明

圖 1 顯示爐敏感化處理之 304 型不銹鋼在 288°C 水中之觀測和預測的裂紋成長速率對腐蝕位能的函數關係。

圖 2 為經敏感化處理之 304 型不銹鋼包覆鈹的 CT 試樣，在 288°C 含有約 400 ppb 的氧和 $0.1 \mu\text{m}$ H_2SO_4 的水中之裂紋長度對時間的關係圖。

圖 3 為經敏感化處理之 304 型不銹鋼包覆鈹的 CT 試樣之裂紋長度對時間的關係圖。

圖 4 顯示經敏感化處理之 304 型不銹鋼在除氣之 289°C 水中進行試驗之 H_2SO_4 的添加量對裂紋成長速率的效應。

圖 5 顯示在除氣之 289°C 含有 H_2SO_4 的水中進行試驗之硼酸根之硫酸根莫耳比對經敏感化處理之 304 型不銹鋼之裂紋成長速率的影響。

圖 6 顯示經由比較在充氣對除氣溶液中之裂紋成長速率以確立裂紋尖端的陰離子活性之腐蝕位能與溶液導電性

五、發明說明(8)

間的交互關係。

圖 7 A 及 7 B 分別為未經敏感化處理的 3 0 4 L 型不銹鋼和合金 8 2 熔項金屬，反應水化學改變之裂紋延伸對時間的關係圖。

圖 7 C 為經敏感化處理之 3 0 4 型不銹鋼包覆鈹的 C T 試樣之裂紋長度對時間的關係圖；其中顯示設若加入足夠的 H_2SO_4 ，則在熱力上的最低位能處可以得到加速的裂紋成長。

圖 8 為經敏感化處理之 3 0 4 型不銹鋼在 2 8 8 °C 水中之裂紋延伸對時間的關係圖，其中顯示以 $NaOH$ 表示之不同 OH^- 濃度的效果。

圖 9 A 及 9 B 分別顯示合金 6 0 0 之硫化物濃度對過剩陽極電流密度（金屬溶解速率）和緩應變速率行為的效應。

圖 1 0 顯示經敏感化處理之 3 0 4 型不銹鋼在 2 8 8 °C 含 2 0 0 p p b O_2 的水中進行緩應變速率試驗中測得之不純物對裂紋起始的效應。

圖 1 1 顯示低合金鋼在外部水含有 < 1 p p b 硫酸鹽情況之裂紋成長和裂紋化學的曲線圖。

圖 1 2 顯示內罅隙化學之改變對深入標準狀態的合金 6 0 0 之內徑 1 m m 管中距離的關係圖，此管起初填充高濃度（0 . 2 N）的 Na_2SO_4 並暴露於 2 8 8 °C 的充氣水中。實線代表 p H 的預測值。

圖 1 3 顯示內罅隙化學之改變對深入溶解退火的合金

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(9)

600之內徑1mm管中距離的關係圖，此管起初填充高濃度(0.2N)的 NaNO_3 並暴露於288℃的除氣(<40ppm氧)純水中。

圖14為氮-水系統在250℃之位能對pH的波貝克斯圖(Pourbaix diagram)，顯示在低位能之氮在硝酸根上的熱力穩定性。

圖15顯示內罅隙化學之改變對深入溶解退火的304型不銹鋼之內徑1mm管中距離的關係圖，此管起初填充高濃度(0.2N)的 NaNO_3 並暴露於288℃的除氣(<40ppb氧)純水中。

較佳體系的詳細說明

在發表本發明的最佳應用模式的，將解釋一些基本概念以助於了解本發明。

水溶液的pH可隨溫度而顯著地改變。尤其，高溫水的pH通常相當不同於低溫水者。但水溶液的pH並不僅是溫度的函數，而亦是其他變數如溶解於溶液中物種之組合物的函數。甚至pH變化的方向亦隨物種的不同而不同。例如，中性(例如，超高純度)水的pH在25℃為7.0，在100℃約為6.2，及在288℃為5.63， $[\text{H}^+]$ 的總改變為25倍(pH為 $-\log[\text{H}^+]$)。純水中之pH的變化甚至不是單調的，而是在約270℃時達到極小值，然後再度開始增加。相對地，某些物種會發生pH對溫度的顯著增加。例如，0.01M

五、發明說明 (10)

NaHSO_4 在 25°C 之 pH 大約為 2.4，但在 300°C 時上升至大約 6，由於硫酸根之不完全的二次解離 ($\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)。注意 NaHSO_4 溶液之 pH 對溫度的變化與純水者相反。其他物種，包括一些緩衝劑，隨溫度而偏向酸性。例如，低濃度氨（例如，40 ppm）的 pH 在低溫下約為 10.3，但在 288°C 約為 6.2。

如果沒有發生濃縮機構的話，物種的濃度及溶液的 pH 在水中的各處皆為定值。例如，在裂紋尖端內的 pH 可大大地不同於整體反應器冷卻劑中的 pH 。最簡單的概念機構為在封閉區域（裂紋／罅隙）的局部溶解，其發生低合金及碳鋼，係由於 MnS 夾雜物溶解的結果。裂紋／罅隙化學的稍微提高（至數 ppm S）足夠產生使應力腐蝕裂紋成長速率增加數個數量級大小的條件（見圖 11）。另一常見機構為沸騰，其可產生質傳限定區域之化學的巨大差異。熱梯度（非沸騰情況）亦可造成封閉區域化學的極大改變。估計在輕水反應器的某些情況下，可有數個數量級大小的變化。位能梯度係在沸水反應器中最常見的濃縮機構。由於氧在罅隙內被耗去，因此其腐蝕位能甚低於罅隙外者。如此產生一位能梯度，使得陰離子（例如，氯離子、硫酸根離子或氫氧根離子）移入罅隙內，而陽離子（如鈉）移出罅隙外。通常，如存在除氫氧根離子外之陰離子，其將容許罅隙內的酸化，由於其可“維持”（電荷平衡）與酸化相關之額外的 H^+ 。如唯一存在的陰離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

子為氫氧根離子（但存在除 H^+ 外之陽離子），則只會發生向上的 pH 變化（鹼化）。

D. F. Taylor 對暴露 $288^\circ C$ 水之罅隙管進行的測量顯示在氧差室（differential aeration cell）可存留顯著差異的濃度和 pH 。穩態行為通常不到一天即可達到，而其實驗通常進行一個禮拜以上，且顯示當外部 pH 為 5.5 時，某些情況的內部 $pH < 1.0$ ；而在其他情況，內部 pH 高至 11（見圖 12 及 13）。

在濃度更具代表性的典型 BWR 操作條件下，Andresen 顯示位能梯度典型地造成在成長應力腐蝕裂紋中陰離子濃度的 30 倍增加。〔報告於 "Modeling of Water and Material Chemistry Effects on Crack Tip Chemistry and Resulting Crack Growth Kinetics", Proc. 3rd Int. Conf., Degradation of Materials in Nuclear Power Industry, Traverse City, MI, Aug. 31-Sept. 4, 1987〕此對低合金鋼，其中陰離子來自裂紋內 MnS 夾雜物的溶解；以及不銹鋼，其中陰離子與故意加入整體水之極低濃度的不純物結合，為真。30 倍並不大，尤其當相關不純物的濃度一開始很低時（例如， $10^{-7}M$ ），且可造成裂紋內的 pH 較本質上為中性水之整體水低於約 1.5 個單位的改變。但此差異足以造成裂紋成長速率的巨大改變，例如，超過 100 - 1000 倍。本發明之方法所企圖控制的即是此在裂紋內的條件（ pH ）（見圖 11）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

結

五、發明說明 (12)

根據本發明之較佳體系，浸於高溫水中之金屬組件內裂紋的擴大可藉由控制裂紋內的溶液 pH 而減輕。在水冷式核子反應爐，如 BWR，的情況下，裂紋內的 pH 可藉由加入調整 pH 試劑於循環水中，例如，藉由注入該試劑之溶液或懸浮液於進料水中，而控制之。pH 調整試劑可為化學緩衝試劑或酸或鹼的形式，視所需之 pH 改變的大小和方向而定。在下文中所使用之術語「溶液」意指溶液或懸浮液。

金屬組件在高溫水中產生 SCC 的容易度與高的腐蝕位能相關。高的腐蝕位能會造成裂紋內陰離子的濃縮以及 pH 的改變。即是此腐蝕位能對裂紋尖端 pH 的效應提高了 SCC。以下的理論確立了裂紋尖端 pH 的基本重要性。

腐蝕位能（在外表面上）和（整體）溶液導電性交互作用而產生特定的裂紋化學。因此，指定的裂紋化學可藉由位能及導電性的不同組合而達成，即高位能、適度的低導電性可產生與理論的低位能、但高導電性相同的裂紋化學。已存在解析及實驗模型以證明此等基本的交互作用，雖然在整個位能和導電性水平（及類型）範圍內的明確關係尚未完全經解析或實驗方式量化／証實。圖 1 及 3 顯示不同敏感度對，例如，導電性成腐蝕位能函數的實施例。

尤其，圖 3 為經敏感化處理之 304 型不銹鋼包覆鈹的 CT 試樣之裂紋長度對時間的關係圖，其顯示當觸媒表面維持低腐蝕位能時（其來自當量過剩氫，即 78 ppb

五、發明說明 (13)

H₂)，僅管存在 4 0 0 p p b 的氧，在 3 3 P M a $\sqrt{m}$ 處有增加對高不純物水平 (0 . 1 μM H₂S O₄、或 0 . 8 6 3 $\mu s / c m$) 的公差 (tolerance)。在 6 1 2 4 h r，改變成過剩氧時，腐蝕位能和成長速率顯著地增加；而在 6 2 4 4 h r，回到過剩氫時，造成腐蝕位能和成長速率的角度下降。

圖 3 顯示在低位能時 (在過剩氫但適度高的氧於包覆鈹的 C T 試樣上產生)，對不純物的公差顯著地高於在高的腐蝕位能者。但即使在低位能時，加入足夠量的不純物亦會造成裂紋成長速率的增加 (見圖 4 至 6)。圖 4 顯示經敏感化處理之 3 0 4 型不銹鋼，在除氣之 2 8 9 °C 水中， $\phi_0 = - 0 . 6 V_{SHE}$ ，於 $1 \times 10^{-6} s e c^{-1}$ 的緩應變速率實驗下進行試驗，其 H₂S O₄ 的添加對裂紋成長速率的影響。圖 5 顯示經敏感化處理之 3 0 4 型不銹鋼，在除氣之 2 8 9 °C 內含 0 . 3 - 1 0 p p m H₂S O₄ 的水中，於 $1 \times 10^{-6} s e c^{-1}$ 的緩應變速率實驗下進行試驗，其中硼酸根：硝酸根莫耳比對裂紋成長速率的影響。圖 6 顯示在藉由比較不銹鋼及合金 8 2 於 2 8 8 °C 之充氣對除氣溶液中的裂紋成長速率，以確立裂紋尖端之陰離子活性時，其中之腐蝕位能與溶液導電性間的交互關係。如在兩種情況下的成長速率相似，則推論其裂紋尖端化學亦相似。各點代表不銹鋼及合金 8 2 在 2 8 8 °C 水中之一對於相似裂紋成長速率及負荷條件下所得的數據。由於要求在充氣及除氣條件下有相同裂紋成長速率之完全匹配的數據對通

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (14)

常無法得到，因此標記（例如 2 . 9 x ）表示在充氣對除氣溶液中之裂紋成長速率的比。箭頭指示如果成長速率對完全匹配，數據點將移動的方向。在除氣溶液中，陰離子的 p p m 在整體溶液及在裂紋尖端處約略相同。

裂紋成長速率係由裂紋化學控制，而非，例如，外位能本身。同時某些裂紋成長模型係依據在裂紋口處氧的陰極還原，因此不需高的腐蝕位能。証實此觀點的最佳數據來自 shack 等人發表於 "Environmental Assisted Cracking in Light Water Reactors", Semiannual Report, April-September 1985, NUREG/CR-4667, Vol. 1 中的緩應變速率試驗，以及 Andresen 發表於 "Modeling of Water and Material Chemistry Effects on Crack Tip Chemistry and Resulting Crack Growth Kinetics", Proc. 3rd Int. Conf., Degradation of Materials in Nuclear Power Industry, Traverse City, MI, Aug, 31-Sept. 4, 1987 中的 C T 試驗。Shack 等人的數據出現於此處的圖 4 - 6；Andresen 的數據出現於此處的圖 6 及 7。此數據確實地顯示如將酸的添加調至 $\approx 10 \mu s / cm$ 的水平，則在 $-0.5 V_{SHE}$ 處可達到高成長速率。Shack 等人已在經敏感化處理的不銹鋼上証實此結果；Andresen 已在經敏感化處理和未經敏感化處理的不銹鋼及合金 82 熔填金屬上証實此結果。此提高並不困難：可以達到與充氣水中同樣高的成長速率。

裂紋係反應裂紋尖端處溶液 p H 的變化，而非，例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (15)

，硫酸根活性本身。Andresen已顯示在經敏感化處理之不銹鋼上成長速率的提高將朝更低（見圖4-6及7A-7C中的數據）或更高（見圖8中之數據，雖然將NaOH較H₂SO₄需要更多的pH改變）pH的方向改變。而且，Shack等人及Andresen（見圖4-6及7A-7C中之數據）均已進行試驗証實在完全除氣的水中，裂紋成長速率的提高發生於酸性添加（H₂SO₄），而非較中性的添加（例如，Na₂SO₄在288℃水中變得稍帶鹼性）。Shack等人亦以硼酸塩及H₂SO₄的混合物進行試驗，結果顯示只有當硼酸塩的緩衝能力失去時，成長速率才會提高（見圖7A-7C中的數據）。

圖7A及7B分別為未經敏感化處理的304L型不銹鋼和合金82熔填金屬，反應水化學改變之裂紋延伸對時間的關係圖，顯示未經敏感化處理的材料在除氣水中於高導電性下有高的裂紋成長速率。此即說明在產生特定的裂紋尖端溶液化學及因此而來之特定裂紋成長速率時，溶液導電性及腐蝕位能間的相互關係。直線段代表所示不同條件之裂紋成長速率的預測行為。圖7C為經敏感化處理之304型不銹鋼包覆鈹的CT試樣之裂紋長度對時間的關係圖，顯示設若加入足夠的H₂SO₄，則在熱力上的最低位能處（完全除氣水、或氫過剩的觸媒表面的特性，即，78ppb H₂、及400ppb O₂）可以達到加速的裂紋成長。此亦顯示低腐蝕位能提供對不純物之大的公差，由於在高腐蝕位能下， $\approx 0.1 \mu M$ H₂SO₄對

五、發明說明 (16)

裂紋成長的效應很容易觀察到。圖 8 為經敏感化處理之 304 型不銹鋼在 288 °C 水中之裂紋延伸對時間的關係圖，顯示不同濃度之 OH^- ，以 NaOH 表示的效果。

注意在除氣水中沒有酸化機構（裂紋內沒有腐蝕位能梯度），因此必須使用酸性不純物。在充氣水中， Na_2SO_4 將在裂紋內酸化成 H_2SO_4 ，如同 Taylor 等人直接顯示，發表於 "High-Temperature Aqueous Crevice Corrosion in Alloy 600 and 304L Stainless Steel", Proc. Conf. on Localized Crack Chemistry and Mechanics of Environmentally Assisted Cracking, AIME, Philadelphia, Oct. 1983 中者。Taylor 等人亦顯示朝向高 pH 的改變發生於純水， NaOH 等等之中。

雖然 pH 向上或向下改變均可能產生裂紋，但提高成長速率在鹼性情況較酸性需要較大的改變。此係根據 Andresen 對經敏感化處理之不銹鋼與 NaOH 添加物所收集的數據，發表於 "Effects of Specific Anionic Impurities on Environmental Cracking of Austenitic Materials in 288 °C Water" 中者。但注意在高 pH 時，硫酸根、亞硫酸根等等的還原成硫離子 (S^{2-}) 變得相當重要。已顯示在裂紋中的硫離子濃度高於 $\approx 100 \text{ ppm}$ 將導致去鈍化 (depasivation) 及加速裂紋成長速率。圖 9 A 及 9 B 分別顯示硫離子濃度對合金 600 之過剩陽極電流密度（金屬溶解速率）和緩應變速率行為的影響。其中在 $\approx 100 \text{ ppm}$ 的硫離子處顯示一陡的臨限。試驗

五、發明說明 (17)

條件如下：7500 ppm B、pH = 7、290 °C。
對圖 9 A，應變速率為 $2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 。對圖 9 B，
施加位能為 -720 mV_{SHE}。

因此，藉由控制裂紋的 pH，對給定的材料、負荷及溫度可以得到最低可能的裂紋成長速率。

由 Andresen 進行並發表於 "The Effects of Aqueous Impurities on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type-304 Stainless Steel"，E P R I N P - 3384，Final Report Nov. 1983 中之於平滑試樣上行斷續緩應變速率裂紋起始試驗顯示對鹼性不純物需較高的應變以造成裂紋起始，而對酸性不純物需較低的應變以造成裂紋起始。圖 10 顯示經敏感化處理之 304 型不銹鋼在 288 °C 含 200 ppm O_2 的水中，經在緩應變速率試驗中 ($3.3 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$) 重覆中斷而測得之 $10 \mu\text{s} / \text{cm}$ 的不純物對裂紋起始的效應。結果與不純物水平 (或溶液導電性) 的相關性差，但與在測試溫度之 (大約的) pH 顯現良好的相關性。Andresen 等人亦進行研究，發表於 "Behavior of Short Cracks in Stainless Steel at 288 °C"，Paper No. 495, Corrosion 90, NACE, Las Vegas Nevada，其顯示一旦裂紋到達 20 至 50 μm 的深度，則短裂紋的行為類似長裂紋 (即其中成為除氣狀態，且在尖端有高的陰離子濃度)；且多個裂紋接合成一較大裂紋。當裂紋非常小且暴露於含氧水中時，其如何行為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (18)

(有點更接近於 “ 起始 ”) 的問題更為複雜。因此，控制 p H 的好處亦適用於 “ 平滑的 ” 表面，非常短的裂紋，及長裂紋。

根據本發明的較佳方法，裂紋內 p H 的控制可藉由四種相關技巧達成 (其中某些依賴腐蝕電位梯度的存在)：

I . 如對 B W R 水中之所有陰離子和陽離子具有充分的瞭解 (某些 B W R s 藉由線上離子層析術將各物種進行測量)，則可藉由加入精確濃度的酸性、中性或鹼性物種 “ 手動調整 ” 裂紋尖端 p H，使得在裂紋或罅隙內濃縮後，所得的 p H 落於 6 . 0 至 8 . 0 的期望範圍內。此等添加在大多數例子中將導致整體水在此 p H 範圍外。

雖然在概念上明顯可行，但此 “ 手動 ” 方式將極困難，因其將依賴對 B W R 水中各物種之濃度 “ 混合 ” 的正確瞭解，而其可在相當短的時間 (小時) 內發生改變。某些物種濃度的微小變化會導致相當大的裂紋 p H 改變。因此，雖然概念上可行，但以使用某些類型的化學緩衝劑較佳，由於其對不純物濃度的改變提供更寬廣的公差。

I I . 使用緩衝劑以 “ 壓制 ” 於裂紋內濃縮之其他陰離子不純物 p H 改變的效果。由於通常僅有小量來自陰離子不純物如硫酸根及氯離子的 p H 改變 (即 < 1 至 1 . 5 個 p H 單位)，因此緩衝劑不需為強緩衝劑。因此，理想的實施例應為在高溫水中僅有微弱解離的化合物。其優點為，由於極大部分的化合物為非離子型式，其本身在位能梯度的作用下在裂紋內將不會濃縮得太嚴重。一種實施例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (19)

可為氫氧化矽，其僅解離約 1 % ($\text{Si}(\text{OH})_4 = \text{H}^+ + \text{SiO}(\text{OH})_3^-$)。可將小量的鹼（如約佔氫氧化矽重量之 0.1 % 的氫氧化鈉或氫氧化鋰）加入以將起始的 pH “調整”得稍高於中性而進入期望範圍內。

III. 使用更標準的（較強的）緩衝劑以“壓制”於裂紋內濃縮之其他陰離子不純物 pH 改變的效果。此緩衝劑之愈大的離子解離，將促進緩衝劑之陰離子部分的於裂紋內濃縮。一種實施例為硼酸 (H_3BO_3)，其 pH 通常以氫氧化鋰“調整”，其中陰離子 H_3BO_2^- 將於裂紋內濃縮。但於裂紋內形成之平衡電荷的陽離子主要為 H^+ ，其意謂著 H^+ 和 H_3BO_2^- 的平衡在裂紋內部和外部均相似。

由於發生顯著的解離 ($\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{BO}_2^-$)，硼酸根陰離子於位能梯度的作用下移走，因此在裂紋內的緩衝劑濃度將高於在整體中者。此外由於在 BWRs 中通常只產生小量的 pH 改變（即 < 1 至 1.5 個 pH 單位），所需的緩衝能力不需太高。因此，可於整體水中使用相當低濃度的硼酸（大概為 0.1 至 10 ppm B，約較使用於壓水式反應器（PWRs）中者低 100 至 10,000 倍，其中硼使用作為中子吸收劑）。使用成比例之較典型使用於 PWRs 中者為少的氫氧化鋰（約為含 2000 ppm B 的硼酸及 1.2 ppm Li 的 LiOH ），由於完全離子化的 LiOH (Li^+ 及 OH^-) 將較部分離子化的硼酸於裂紋內濃縮的情況更為嚴重。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

系

五、發明說明 (20)

此應足以將裂紋內的 P^H 控制在指定範圍，即 6.0 至 8.0 內。其他物種，如氫氧化銨或磷酸塩類，亦可使用。

I V. 第四種方式為藉由裂紋內 pH 的自動緩衝 (auto-buffering) 而控制 SCC 的方法。其目的在於將裂紋減至非常低的最小值，而與腐蝕位能無關，且在合理程度內，存在有侵襲性不純物如硫酸根及氯離子。其包含硝酸根物種 (即，塩類，如硝酸鈉、硝酸鉀、或硝酸鋰；或酸類， HNO_3) 的加入於 BWR 水中。此添加不會顯著地改變整體水的 pH ；但由於裂紋內係處在除氣及低位能狀態，因此擴散入裂紋內的硝酸根將被還原成氨，而造成 pH 的局部上升。在需要性最大的區域 (即高腐蝕位能)，由於更多的硝酸根於裂紋內濃縮，因此產生更多的緩衝作用。此 pH 的提高係由 NH_3 、 NH_4OH 、及 NH_4^+/OH^- 間之平衡而來的自我緩衝。因此，硝酸根 (還原成氨) (僅) 在 (裂紋) 區域提供保護，否則其中將發生 pH 的改變 (來自於氧差“罅隙”室內陰離子的濃縮)，因而防止裂紋成長速率的顯著增加。“自動緩衝”能力與系統的數種特性相關：

1. 接近中性之硝酸根物種的存在於整體水中，其已被証實對裂紋起始無害。

2. 此等物種之擴散及離子移走 (由氧差“罅隙”室驅動) 入初期裂紋、長裂紋、和罅隙中，造成其濃度高於其整體濃度值。接近於裂紋口處的氧消耗於裂紋內產生低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (21)

位能 (此即氧差 “ 罅隙 ” 室的來源 ”) , 且亦造成硝酸根的還原成氨。

因此, 在 B W R 中之腐蝕位能 (及溶氧和過氧化氫濃度) 最高且最容易產生 S C C 的區域, 裂紋內的氨濃度亦最高。因此, 緩衝劑形成於需要處, 且其濃度正由對產生 S C C 容易度影響最大的事項自動調整。

由於當硝酸根在位能梯度的作用下被驅入裂紋中時發生之質得動力的平衡, 因此銨陽離子被驅出裂紋外。但由於銨離子的濃度低於硝酸根 (亦生成非離子氨), 因此裂紋內將存在過剩銨離子 (及氨) 。

3. 不相似的其他物種 (例如 NaOH), 裂紋內的 pH 並不會隨濃度成正比例的增加, 因 NH_3 、 NH_4OH 、及 $\text{NH}_4^+ / \text{OH}^-$ 間的平衡提供的緩衝作用應可將在裂紋溫度內的 pH 維持在 6.0 及 6.5 間。氨平衡的應用亦相當引入注目, 因其對溫度間有相當強的獨立性。

相對地, 雖然傳統的 pH 緩衝劑如硼酸及磷酸鹽可達成類似目標, 但其有需較高的濃度以達到指定緩衝能力和不受歡迎的核子影響力 (即硼的中子吸收) 等缺點。氨的直接加入 (例如, 在 P W R s 中) 亦被使用作為緩衝劑, 其缺點, 與發表於此處的最佳體系相較, 包括需要較高的濃度 (即相對於硝酸根陰離子), 其不會由此陽離子於位能梯度內的 (缺乏) 濃縮得到任何好處) 及其揮發性 (必需持續加入高濃度以彌補其於汽相中的損失) 。

加入硝酸根鹽 B W R 水中不會顯著地改變整體水的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (22)

p H，雖然其可與小量添加的強鹼（例如，氫氧化鈉）或弱鹼（例如，氫氧化鋅或氫氧化錳）結合而造成 p H 的稍向鹼性偏移。整體水中 p H 的稍微增加係令人期望的，因其將系統朝向許多氧化物有最低溶解度的方向改變，其然後可減少於燃料上之渣堆積物的形成和釋放。

此方法的成功依賴：（1）硝酸根於裂紋內的還原成氨；（2）存在足以超過其他有害不純物（例如，氯離子及硫酸根）的硝酸根／氨的濃度，使得裂紋 p H 可維持在期望範圍；（3）硝酸根在整體氧化 B W R 水中的穩定性，使得僅有極少量的氨漏失於汽相中；（4）測量／調整硝酸根濃度的能力，例如，使用部份轉換成硝酸根基的離子交換樹脂（如此可維持反應器淨水系統中的硝酸根濃度）。

此整體方法的潛在優點包括：（1）無需掛應腐蝕位能及相關的氧化物種；（2）減少對陰離子不純物的強調，由於其對裂紋化學（p H）的影響將直接被控制（雖然其濃度不被容許提高至接近硝酸根者）；以及（3）流經反應器淨水系統的流量以減少，其典型地代表了 1 - 3 % 的反應器水流量且會影響總熱效率。

如圖 1 4 所示，在低於約 $-0.3 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 的氧化還原電位下，氨為最安定的物種。但硝酸根還原成氨的動力學並非非常快速，由於已在“開放式”的熱壓釜中觀察到，隨著適度地暴露（平均滯留時間為 20 至 30 分鐘）於高溫除氣水中（含 95 p p b 的氨），極少或完全沒有氨生

五、發明說明 (23)

成。但在 1 - m m - I D 的罅隙管中暴露一週後，Taylor 觀察到硝酸根幾乎完全還原成氨，並伴隨著 p H 的增加（見圖 1 5）。

簡要地說，本發明之概念包含藉由限制在高溫水中裂紋 p H 的改變，即在約 6 . 0 至 8 . 0 的範圍內，而控制 S C C 。此似乎相當於在高溫水中氧化鐵和氧化鎳之溶解度對 p H 的最小值。本發明提出在 S C C 中較控制溶氧或腐蝕位能更基本的關鍵，由於此等後來項與整體溶液中的不純物交互作用而產生改變 p H 的裂紋化學。如 p H 被控制，則 S C C 可大大地減低而與溶氧濃度或腐蝕位能完全無關。限制 p H 範圍改變的方法自化學緩衝試劑（如 NH_4OH 、 $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ 及 H_3BO_3 ）至調適水化學，即根據水中的陰離子物種，控制酸（如 H_3PO_4 、 C_2H_4OOH 、 CH_2OOH 、 H_3BO_3 及 H_2CO_3 ）或鹼（如 ZnO 、 $NaOH$ 、 $LiOH$ 及 KOH ）的加入。

同時希望能確認不需要顯著濃度或在低溫水中不會顯著解離的物種（因此不會被除礦質器有效率地移除，或減低其操作壽命）；此外由於如裂紋 p H 被控制，則不純物（如腐蝕位能）不再影響 S C C，故亦可能降低於反應器淨水系統進行純化之反應器水的比例。亦可以“轉化”除礦質器，使其變成，例如，陽離子為 NH_3^+ 基而非 H^+ 基。

已發表前述方法作為說明。此發表方法之變化及修改對熟悉本技藝人士將顯而易見。所有此等變化及修改均應

五、發明說明 (24)

視爲涵蓋於以下說明之申請專利範圍中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

四、中文發明摘要(發明之名稱：藉由控制裂紋尖端 pH 而減輕高溫水中金屬應力腐蝕裂紋之方法)

一種減輕沸水反應器中金屬組件表面裂紋之起始或擴大的方法。此方法包括注入一種調整 pH 化合物的溶液或懸浮液的反應器整體水中的步驟。此化合物具有將裂紋內高溫水的 pH 由在預定 pH 範圍(即，pH 6.0 至 8.0)外的值改變至在預定 pH 範圍內的值，而不會造成整體水 pH 之任何顯著改變的性質。當裂紋 pH 在該預定 pH 範圍外的時的裂紋成長速率大於當裂紋 pH 在該預定 pH 範圍內的時的裂紋成長速率。

英文發明摘要(發明之名稱：)

Method of mitigating stress corrosion cracking of metals in high-temperature water by control of crack tip pH

A method for mitigating initiation or propagation of a crack in a surface of a metal component in a boiling water reactor. The method includes the step of injecting a solution or suspension of a pH-adjusting compound into the bulk water of the reactor. The compound has the property of changing the pH of high-temperature water inside the crack from a value outside a predetermined pH range (namely, pH 6.0 to 8.0) to a value within the predetermined pH range without causing any significant change of the bulk water pH. The growth rate of the crack when the crack pH is outside the predetermined pH range is greater than the growth rate of the crack when the crack pH is within the predetermined pH range.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種減輕沸水反應器之陷於高溫整體水之金屬組件中表面相連裂紋擴大的方法，包括注入一種化合物的溶液於整體水中的步驟，該化合物具有將裂紋內高溫水的pH由在預定pH範圍外的值改變至該預定pH範圍內的值，而不會造成整體水pH之任何顯著改變的性質，其中當裂紋pH在該預定pH範圍外時的裂紋成長速率大於當裂紋pH在該預定pH範圍內時的裂紋成長速率。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該預定之pH範圍6.0至8.0。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該化合物為緩衝劑。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該緩衝劑為硼酸或氫氧化矽。

5. 如申請專利範圍第3項之方法，更含有加入鹼於整體水中以調整pH至高於中性的步驟。

6. 一種減輕沸水反應器之陷於高溫整體水之反應組件中表面相連裂紋擴大的方法，包括注入一種化合物的溶液於整體水中的步驟，該化合物具有於裂紋內歷經還原而釋放緩衝劑的性質。

7. 如申請專利範圍第1或6項之方法，其中該緩衝劑為氨。

8. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之方法，其中該化合物為硝酸根物種。

9. 一種減輕沸水反應器之陷於高溫整體水之金屬組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

件的罅隙處之表面相連裂紋起始的方法，包括注入一種化合物的溶液於整體水中的步驟，該化合物具有將罅隙內高溫水的 pH 由在預定 pH 範圍外的值改變至該預定 pH 範圍內的值，而不會造成整體水 pH 之任何顯著改變的性質，其中當罅隙 pH 在該預定 pH 範圍外時，在罅隙處會起始裂紋，當罅隙 pH 在該預定 pH 範圍內時，在罅隙處不會起始裂紋。

10. 如申請專利範圍第 1 或 9 項之方法，其中該化合物於罅隙內解離而釋放出緩衝劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

203125

85102072

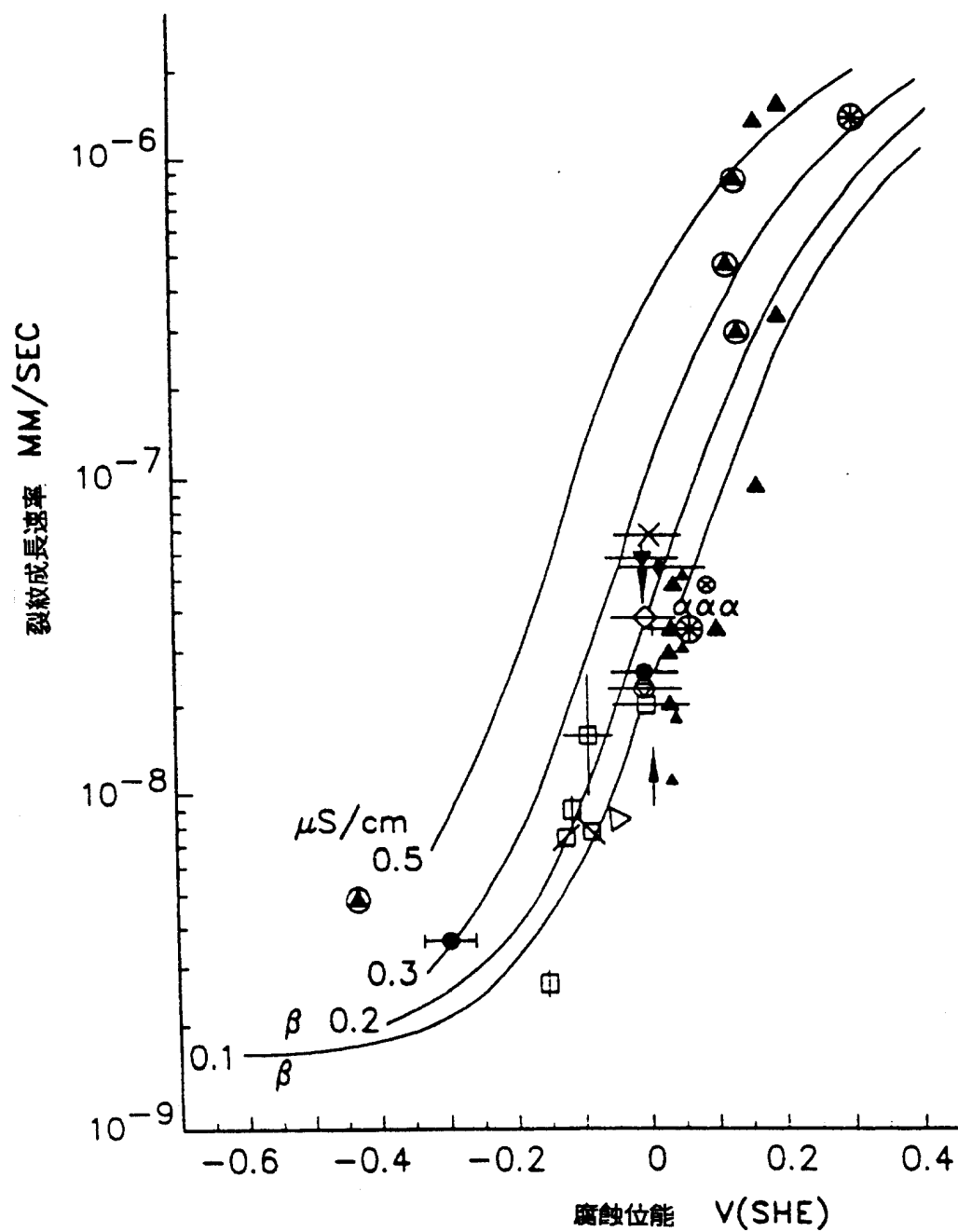


圖 1

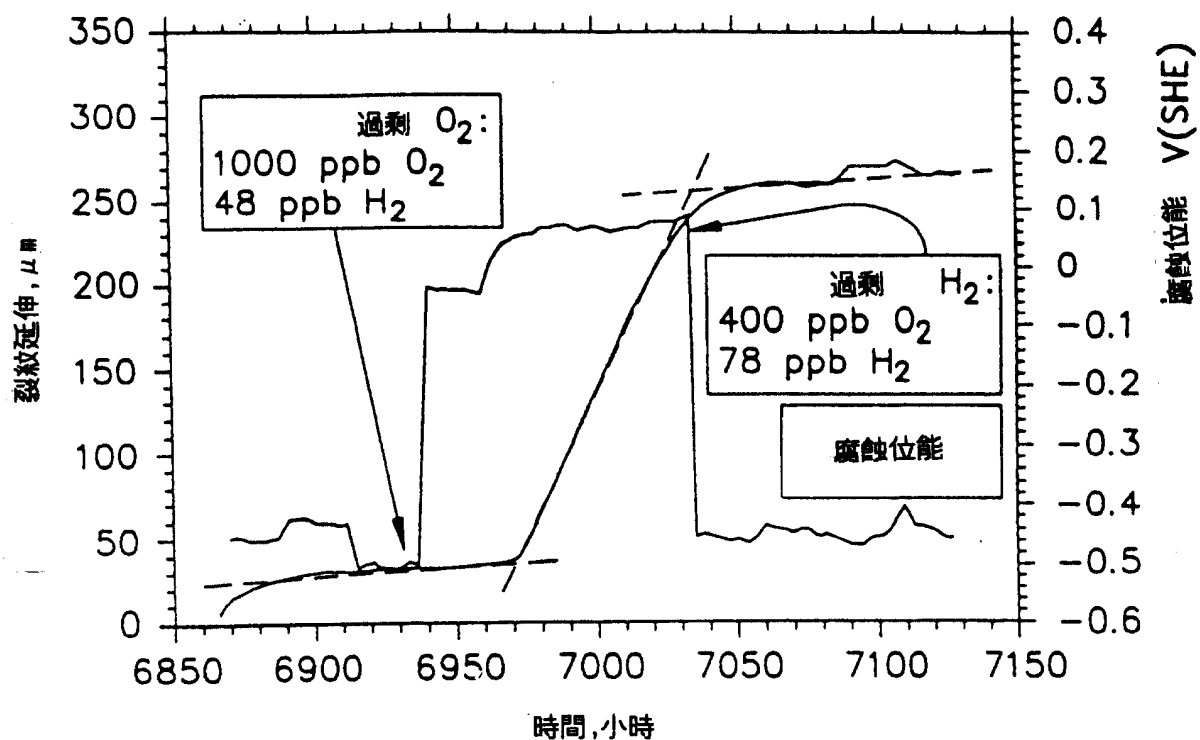


圖 2

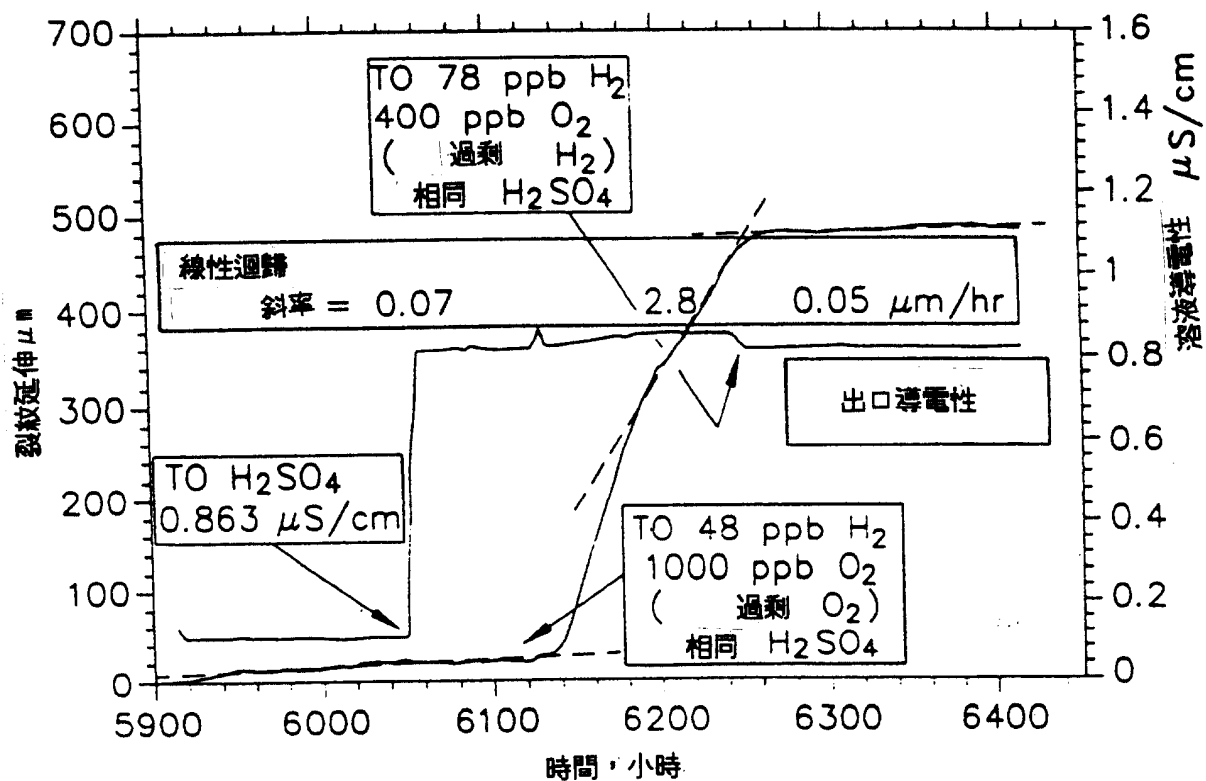


圖 3

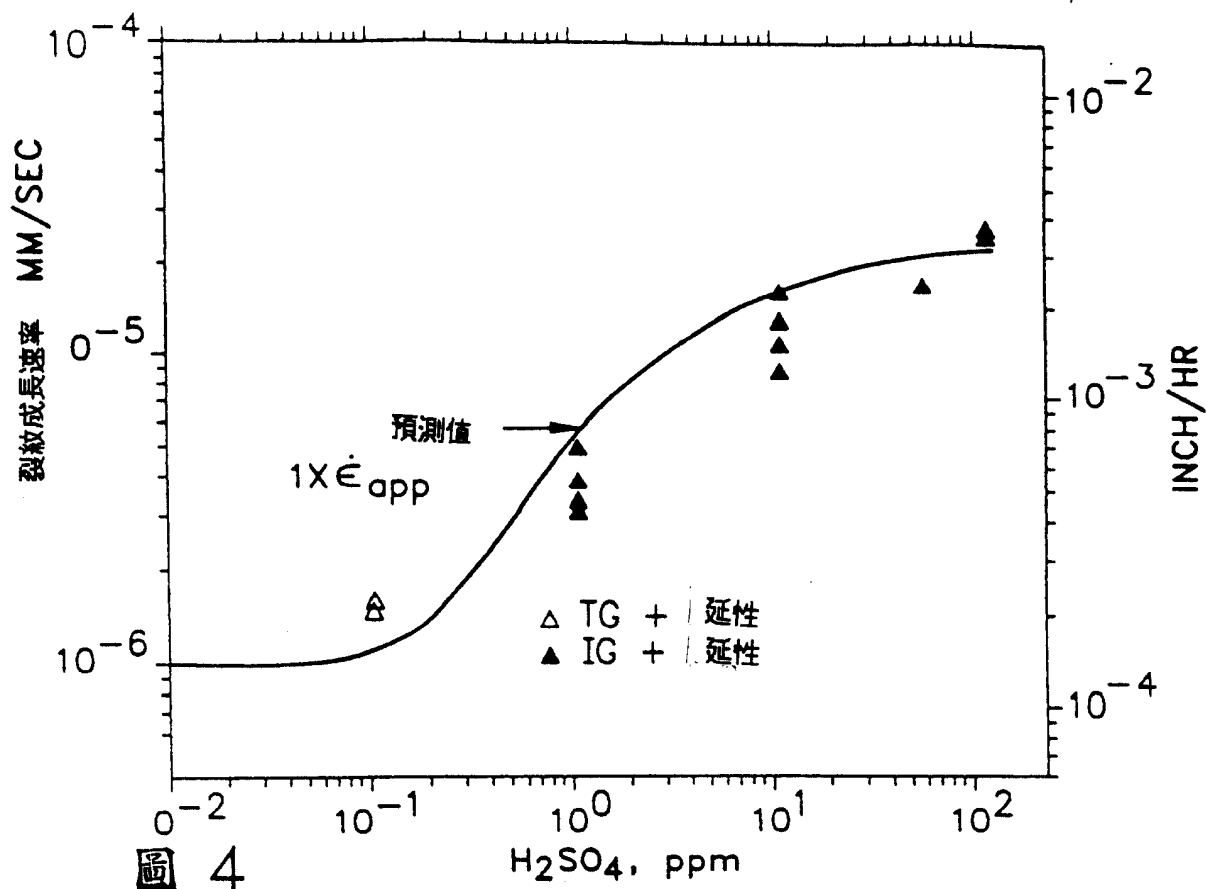


圖 4

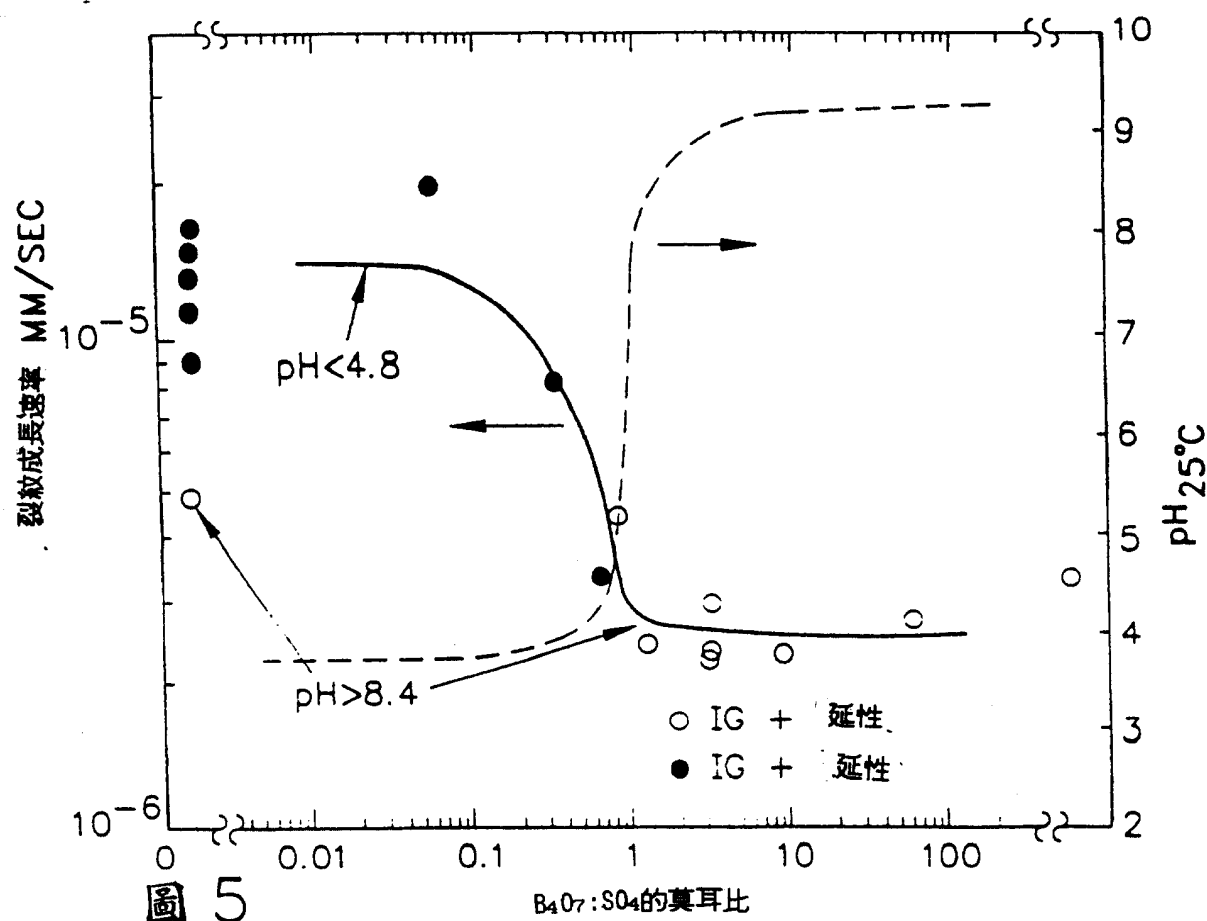


圖 5

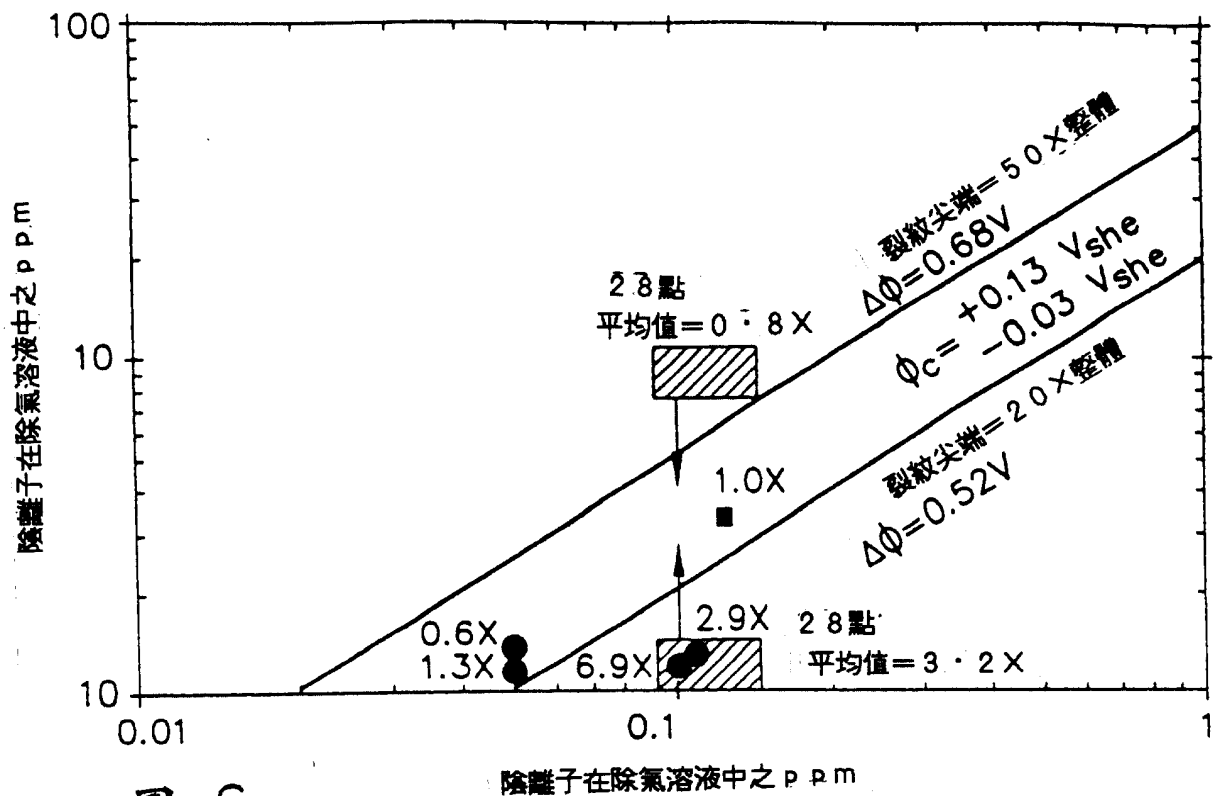


圖 6

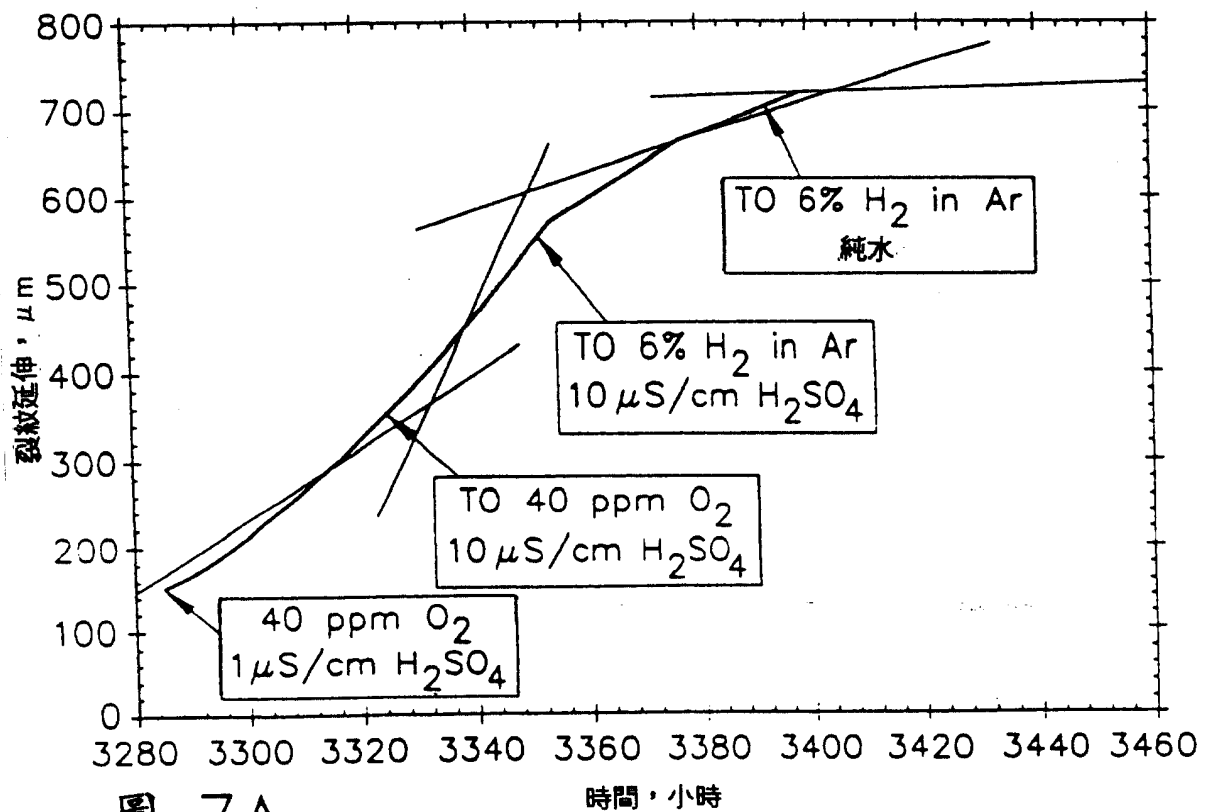


圖 7A

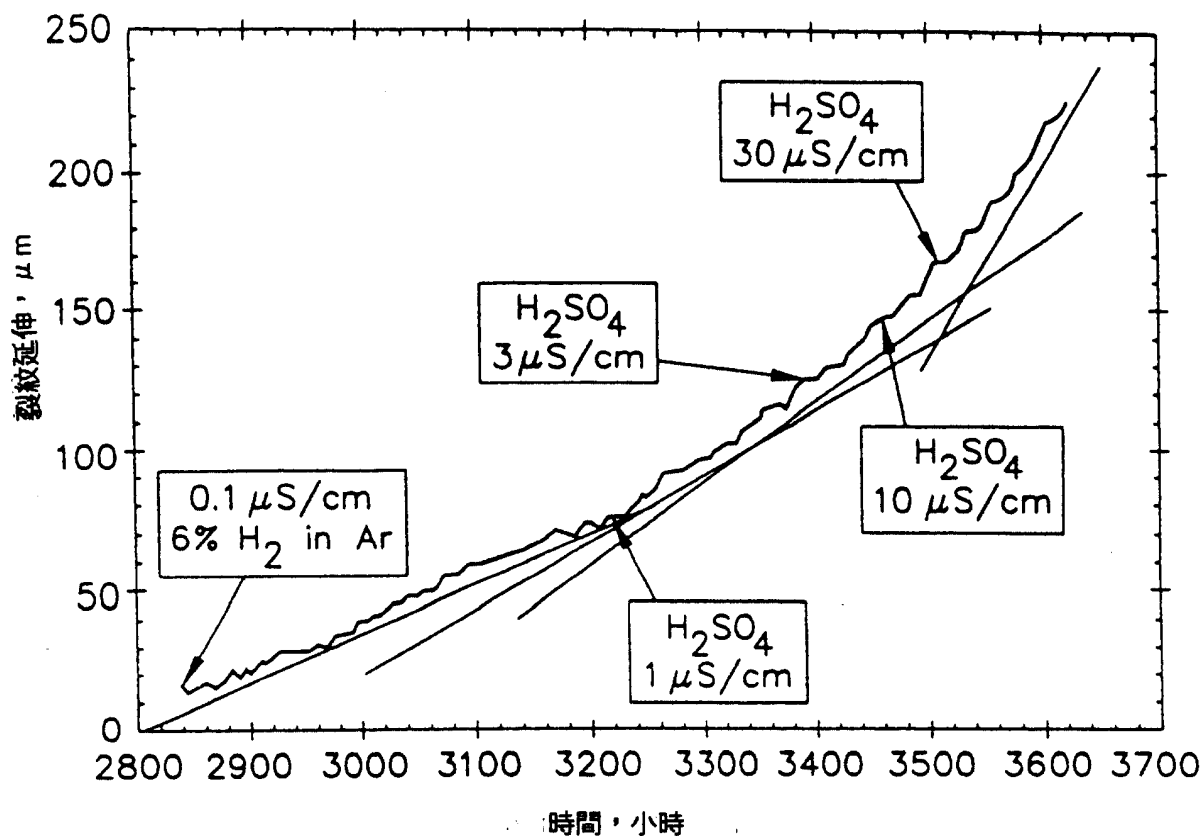


圖 7B

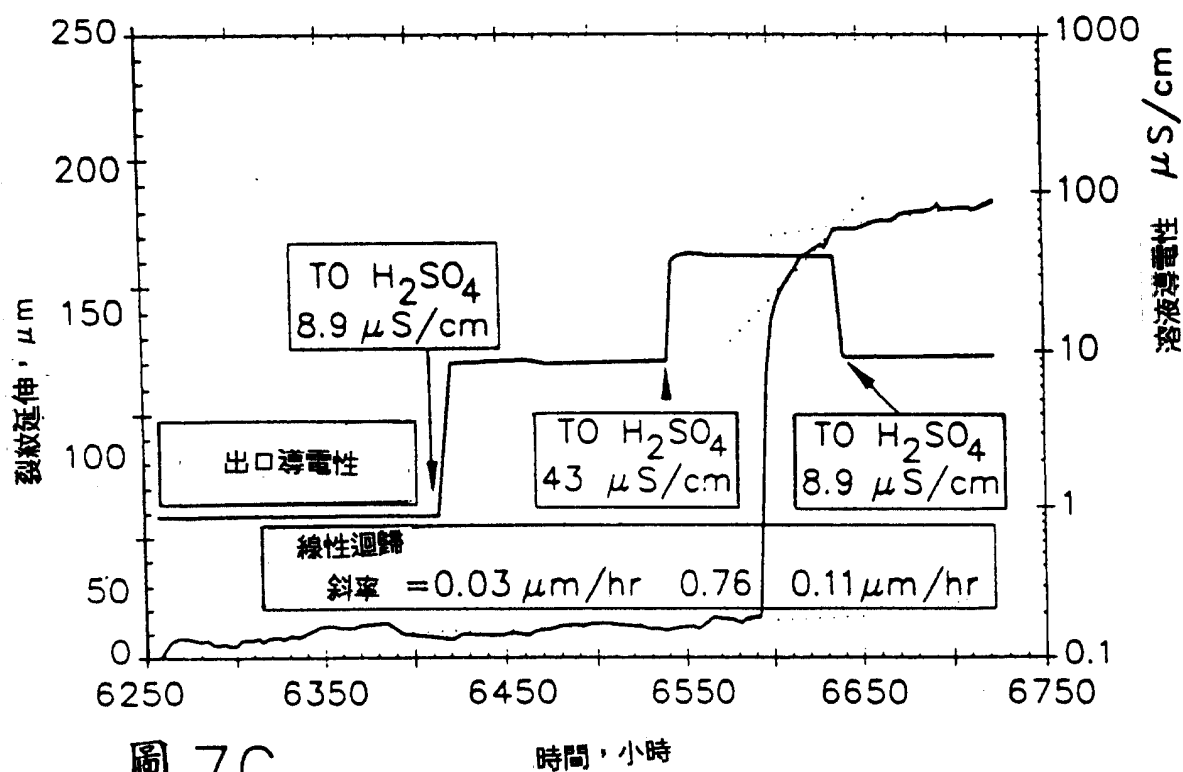


圖 7C

203125

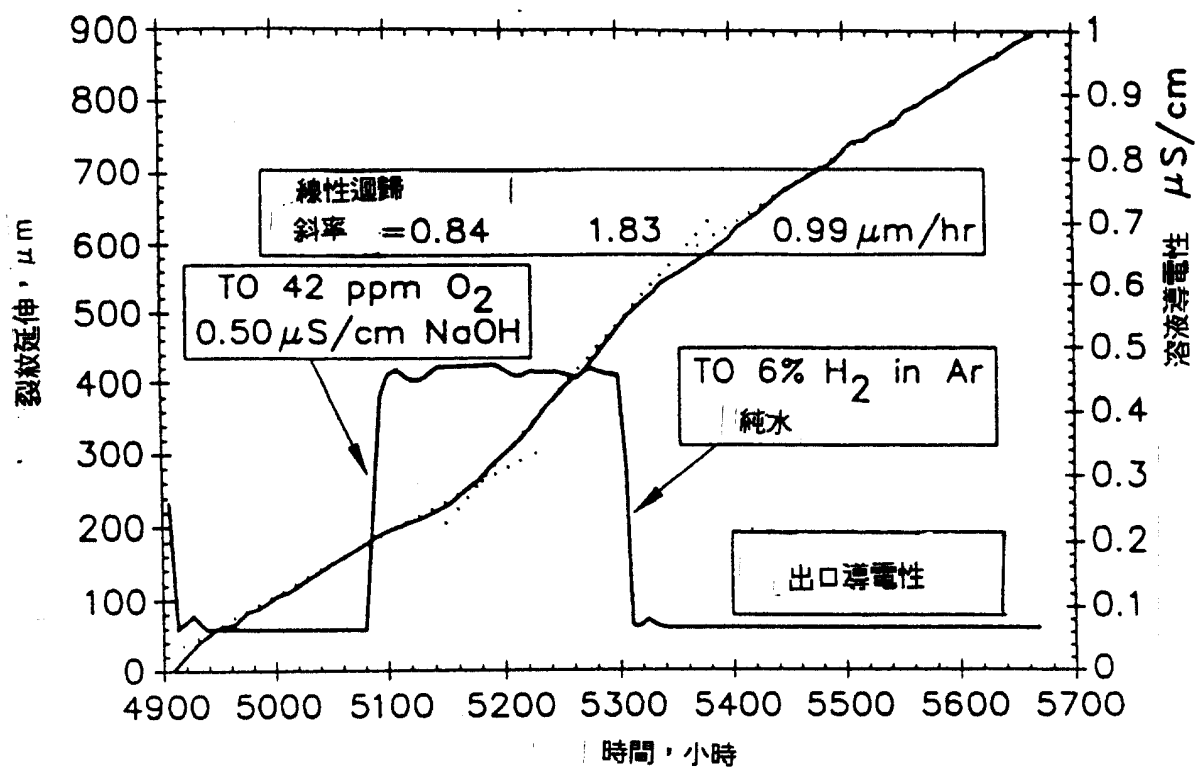


圖 8

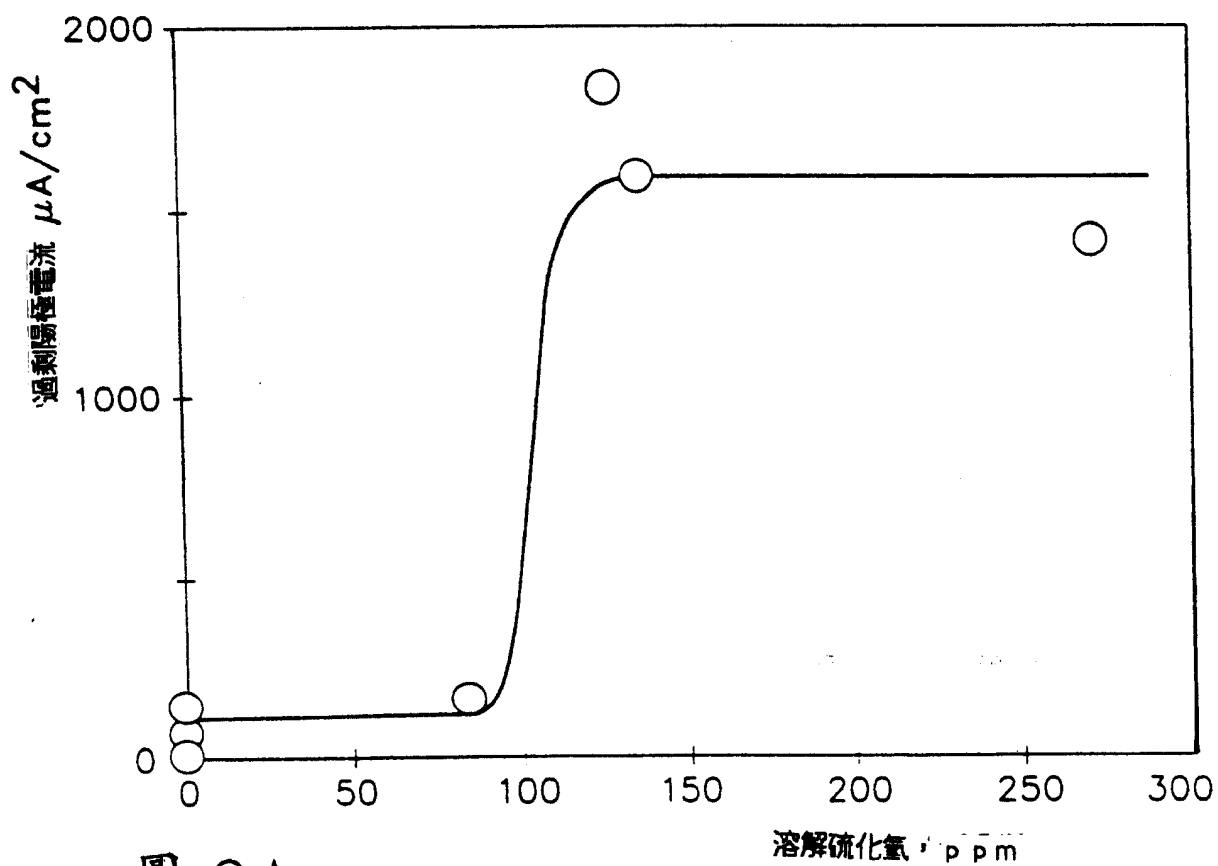


圖 9A

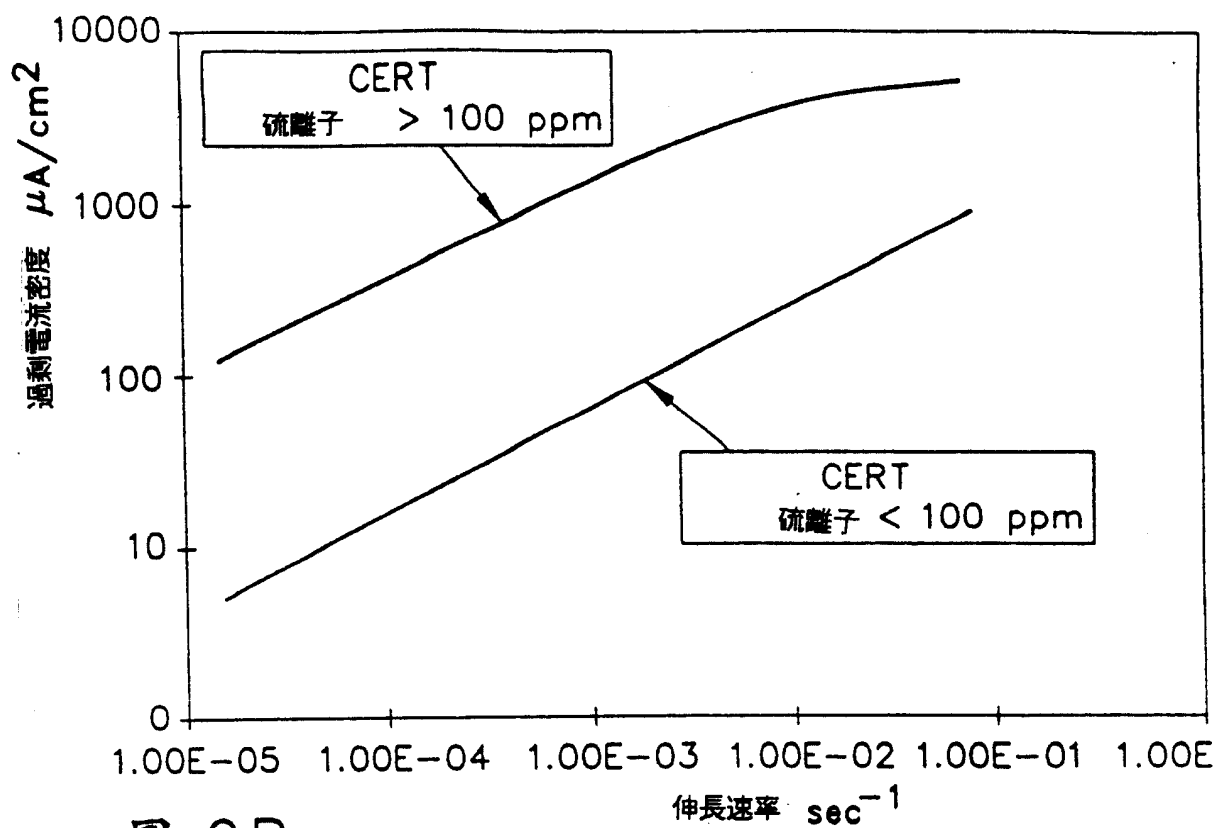


圖 9B

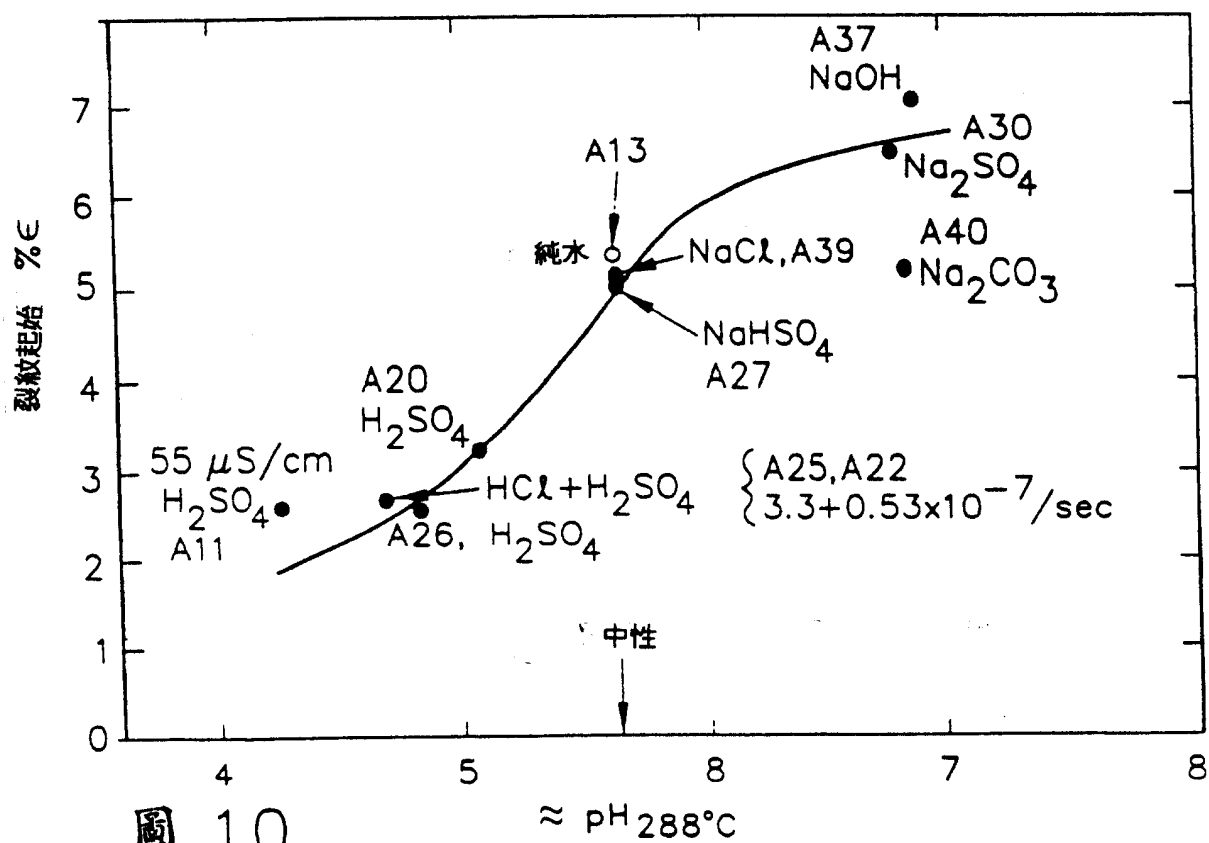
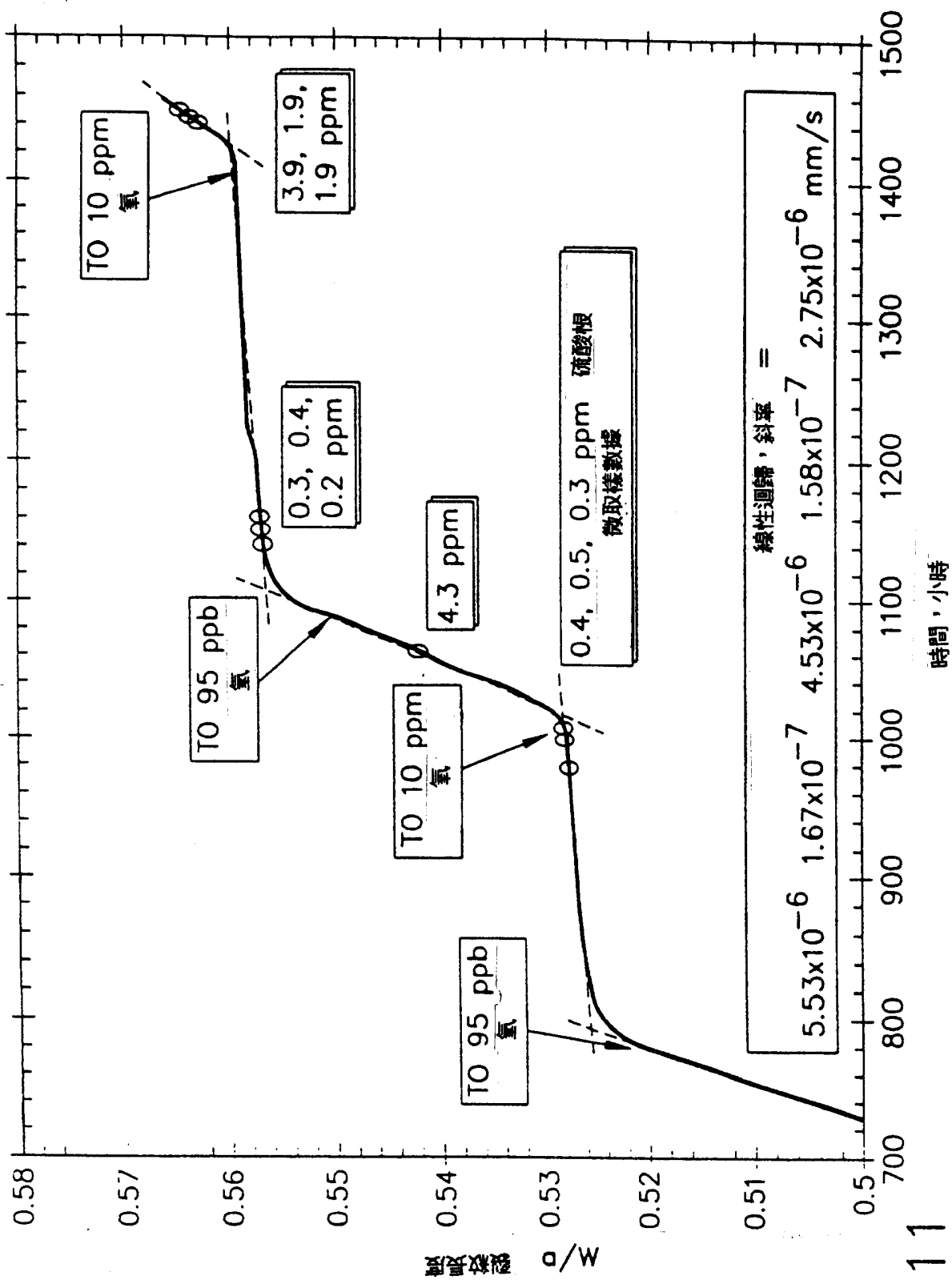


圖 10



一一

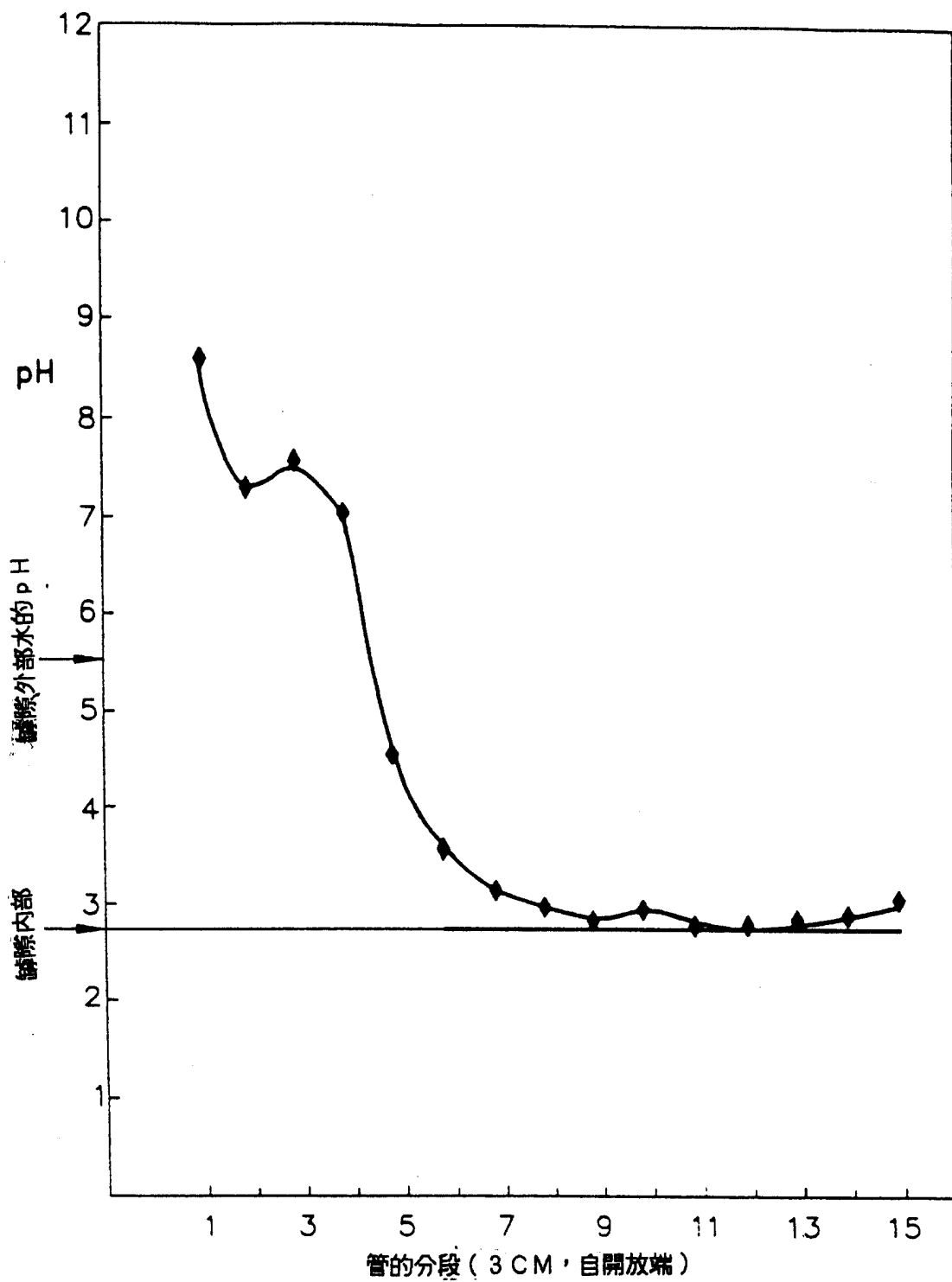


圖 12

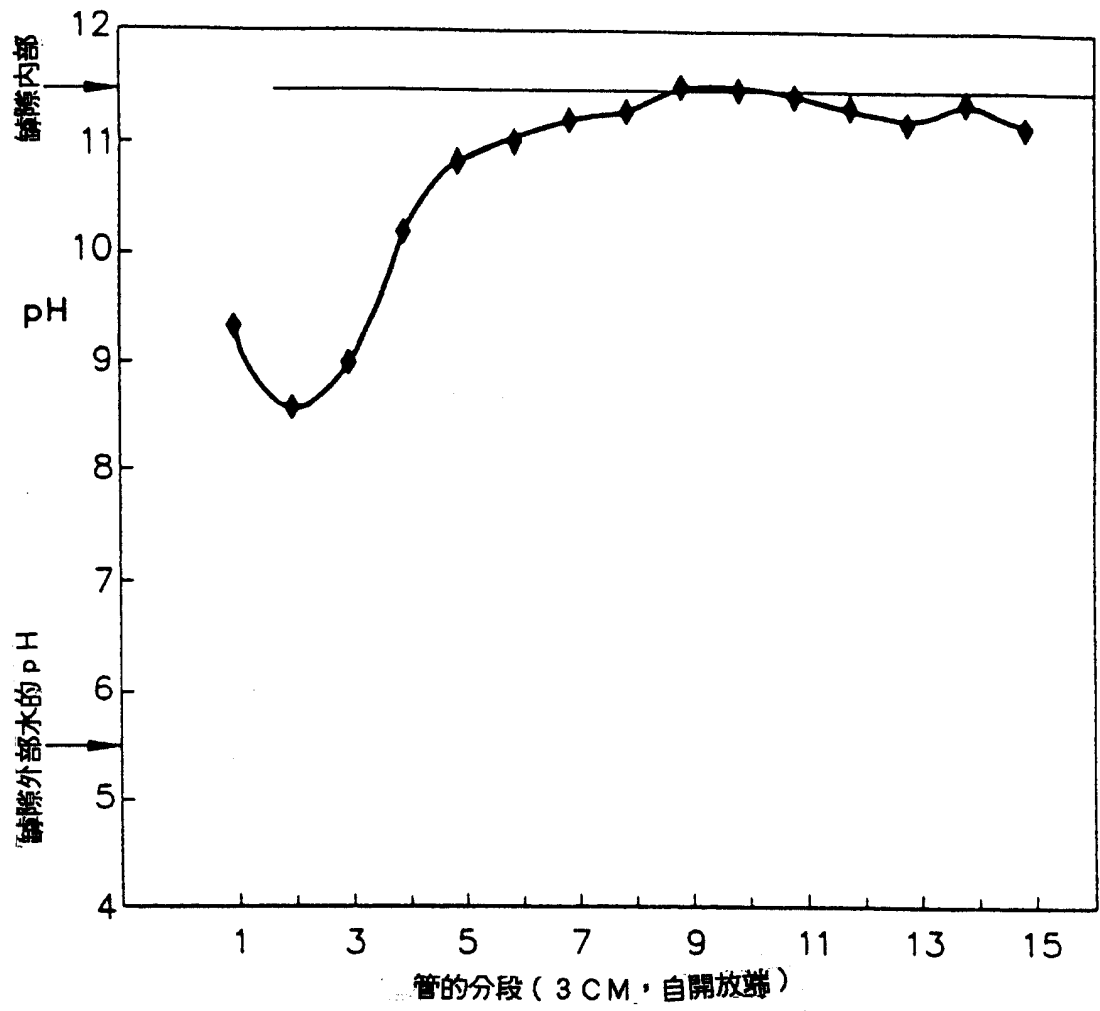


圖 13

203125

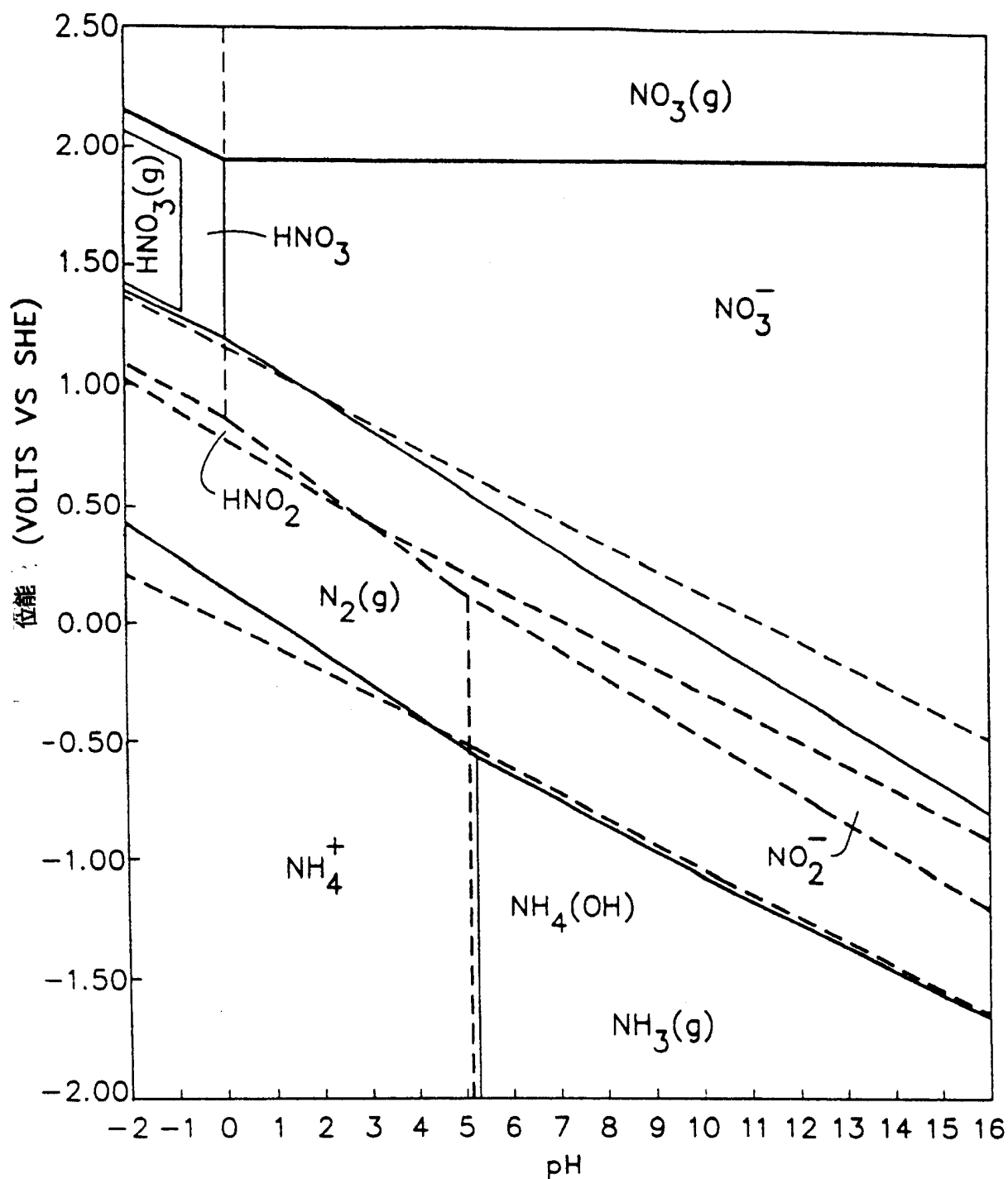


圖 14

298125

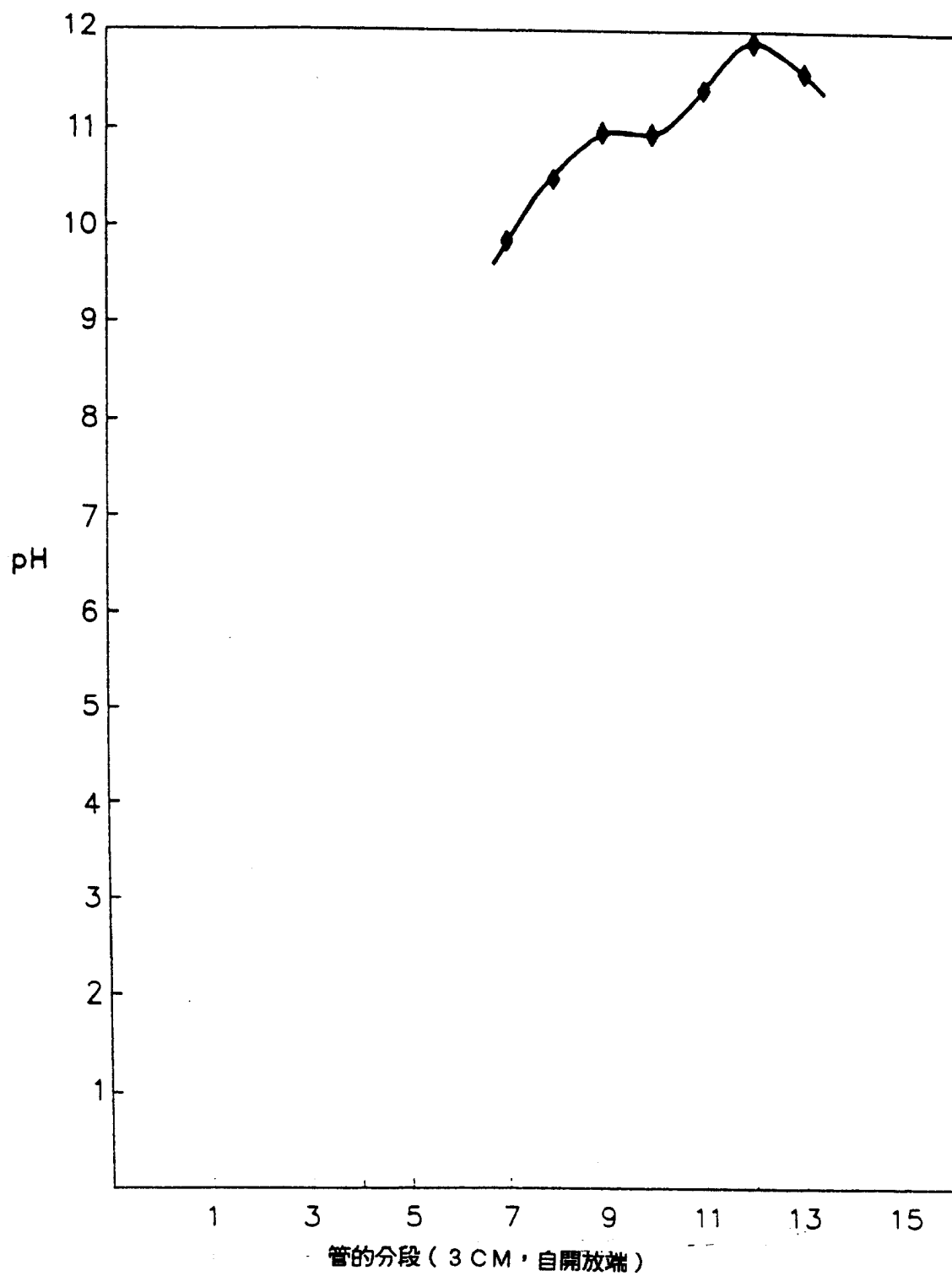


圖 15