

文章编号:0253-9950(2008)01-0023-06

纯 Fe 和 316L 不锈钢在液态锂铅合金中的腐蚀行为

谢 波,王和义,翁葵平,刘云怒,官 锐,侯建平

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

摘要:采用挂片法、失重法和金相表面分析,进行了高纯 Fe 和 316L 不锈钢 2 种结构材料在 350~550 ℃ 液态 LiPb 合金中静态腐蚀行为的研究。研究表明,温度及结构材料组分元素在液态 LiPb 合金中的溶解和质量迁移是导致材料腐蚀的主要原因,合金、结构材料表面的氧化皮也是影响静态腐蚀行为的一种重要参数。

关键词:液态锂铅;腐蚀;纯 Fe;316L 不锈钢

中图分类号:TL642 **文献标志码:**A

Corrosion Behaviour of Pure Fe and 316L Stainless Steel in Liquid LiPb Alloy

XIE Bo, WANG He-yi, WENG Kui-ping, LIU Yun-nu, GUAN Rui, HOU Jian-ping

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The stationary corrosion behaviour of high-purity Fe and 316L stainless steel in liquid LiPb alloy at 350-550 ℃ was studied by rotating hang specimens method and corrosion weight loss and metallographic analysis. The results show that main reasons of materials corrosion are temperature, dissolution, and mass-transfer of composition elements in liquid LiPb alloy. The oxygen scale on the surface of materials is also one of the important factors.

Key words: liquid LiPb; corrosion; pure Fe; 316L stainless steel

“关于我国加入 ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)计划的评估报告”^[1]指出:维持聚变堆中氦气持续反应所需的氦应由聚变中子与聚变堆本身包层中的锂反应而产生,而 ITER 运行所需的氦则完全由外界供给,只在二期的实验中安排个别包层模块开展产氦实验^[2]。因此,大规模实时、实地分离和处理氦的技术必须发展。若考虑 ITER 的直接应用(如作为大型中子源),氦技术在 ITER 建成后十分重要。目前中国工程物理研究院已涉足 ITER 相关工作,开始液态 LiPb 回路中氦提取系统(TES)的设计与建造,为了完成结构材料的选择,满足 ITER 实验的要求^[3],本课题组开展了结构材料在液态 LiPb 中腐蚀行为的预先研究,目的在于寻求液态 LiPb 合金中金属杂质(Fe, Cr 等)和非

金属杂质(C, N, O 等)的腐蚀机理,知晓这些动力学溶解、扩散与温度、热梯度和液态合金流速的线性或非线性关系,获取相关的腐蚀速率、扩散系数等数据,以采取防腐措施,从而达到最大限度地减少材料腐蚀的目的。

1 实验部分

1.1 实验装置与主要设备

针对市面上没有液态金属的小型反应容器标准件的情况,自行设计、研制了一套加速腐蚀进程的实验装置(图 1),其主要技术指标列于表 1。搅拌器的作用是在搅拌叶上捆缚样品,实现样品均一的试验环境。内冷却盘管是为了加速合金的冷却,提高试验效率。釜盖与釜体之间采取金属钢片密封,以保证高温下的真空密封要求。针型阀

外接抽真空系统,可实现手动开闭。测温元件为灵敏度较高的铂电阻。

DX-1000 型 X 射线衍射仪,丹东方圆仪器有限公司;6890N 气相色谱仪,美国惠普公司;Z-8200 型原子吸收光谱仪,日本日立公司;S360 型扫描电镜 (SEM),英国 CAMBRIDGE 公司;ESJ182-4 型电子天平,沈阳龙腾电子有限公司,称量精度 0.1 mg。

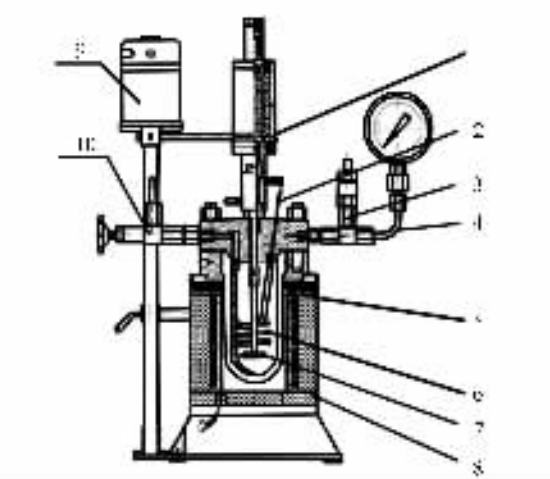


图 1 材料腐蚀研究的实验装置

Fig. 1 Experimental device of corrosion study

- 1——磁力耦合器 (Magnetic coupling device),
2——测温元件 (Temperature sensor),
3——压力表/防爆膜装置 (Pressure gauge),
4——釜盖 (Retort lid), 5——釜体 (Retort),
6——内冷却盘管 (Internal cooling pipes),
7——推进式搅拌器 (Propellar stirre),
8——加热炉装置 (Heater), 9——电机 (Electromotor),
10——针型阀 (Needle valve)

表 1 腐蚀实验装置的主要技术指标

Table 1 Main indexes of experimental device

指标名称 (Names)	技术指标 (Specifications)
设计压力 (Design pressure)	1.0 MPa
设计温度 (Design temperature)	600 ℃
加热功率 (Heat power)	1.5 kW
釜室容积 (Capacity)	1.0 L
釜体材料 (Retort material)	1Cr18Ni9Ti 不锈钢 (Stainless steel)
升温速率 (Up temperature pace)	≤80 ℃/h
温度控制精度 (Temperature control exactness)	±0.2%
螺母力矩控制 (Control of nut moment)	80~120 N·m
LiPb 装填体积 (LiPb hold-up)	0.5 L
保护气 Ar 压力 (Ar pressure)	0.2 MPa

1.2 材料和样品

LiPb 合金由济南信海通特种合金有限公司提供,组成为 $w(\text{Pb}) = 92.25\%$, $w(\text{Li}) = 7.64\%$, $w(\text{Na}) = 0.1\%$,杂质质量分数为 0.01%。316L 不锈钢加工成 10 mm×10 mm×2 mm 尺寸的片状。高纯 Fe 由兰州华西特种材料厂提供,纯度为 99.999%,加工成边长为 10 mm、厚度为 4 mm 的三角形状。

1.3 实验条件

腐蚀实验条件:工作压力 0.2 MPa,工作温度 350~550 ℃,试验周期 30~2 000 h, LiPb 中的氧含量范围 $8 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-5}$ (质量分数)^[4]。

1.4 实验方法

对于高纯 Fe 样品和 316L 不锈钢样品,先后用汽油、碱水、丙酮、蒸馏水洗泡后,风干,天平称重和 SEM 记录原始形貌,编号待用。上述处理后的纯 Fe 样品分作 2 批:1 批与 316L 不锈钢一样,直接挂入高温压力釜(称为 A 类);另 1 批用常温快速脱除液去除表面氧化物后再投入釜(称为 B 类)。固态 LiPb 及纯 Fe 样品投入釜后,先抽真空至 3.0 Pa,再通高纯 Ar 作为保护气。加热的同时开启循环冷却水,腐蚀完成时停止加热,提升样品离开 LiPb 液面,待温度降低后取出样品。

腐蚀结束后,采用失重法评定样品的腐蚀速率。先用 1:1 的乙酸+乙醇+水溶液清洗 LiPb 表面,干燥称重后投入强酸中,溶解样品表面粘附的 LiPb,依靠原子吸收光谱测量 Pb 含量,从而得到样品表面粘附的 LiPb 质量,达到修正失重数据的目的。腐蚀后的样品再次用 SEM 记录形貌,按 HB5455-90 评定腐蚀等级。制作磨片,利用 X 衍射分析 LiPb 成分及样品腐蚀前后的变化。

2 结果和讨论

2.1 纯 Fe 和 316L 不锈钢在液态 LiPb 中腐蚀的主要影响因素

1) 材料组成及表面氧化皮对腐蚀的影响

表 2 为不同样品在液态 LiPb 中的腐蚀结果。在浸泡期间、保护气压力一定的情况下,根据式 (1)、式 (2)可以得到不同样品的平均腐蚀速率(v)和最大腐蚀深度(d)^[5]。

$$v = (m_0 - (m_1 - m_2)) / (At)。$$

(1)

$$d = 8.76v / \rho。$$

(2)

式中, m_0 为样品原始质量, g; m_1 为样品腐蚀结束后的总质量, g; m_2 为样品表面粘附的 LiPb 质量, g; A 为样品表面积, m^2 ; t 为浸泡时间, h; ρ 为样品材料的密度, g/cm^3 。

参照 SEM 的表面枝状晶照片(图 2), 根据 BH5455-90 标准可分为以下几个腐蚀等级: N, 样品表面有变色或腐蚀现象, 但没有点蚀和剥蚀;

P, 不连续的腐蚀点, 在点的边缘可能有轻微鼓起; E_A , 表面少量鼓泡裂开, 呈薄片或粉末, 有剥落的趋势; E_B , 有明显的分层并扩展到金属内部; E_C , 腐蚀扩展到较深的金属内部; E_D , 腐蚀发展到比 E_C 更深的金属内部, 有大量的金属层脱落。评定结果列于表 3。

表 2 不同样品失重一览表
Table 2 Weight loss of different samples

样品编号 (Sample numbers)	$t/^\circ\text{C}$	原始质量 (Initial mass)/mg	蚀后质量 (Mass after corrosion)/mg	修正值(Correction to mass after corrosion)/mg	总失重 (Total mass loss)/mg
316L-05	360	1 795.3	1 793.9	0.2	1.6
316L-08	510	1 837.9	1 798.0	13.1	53.0
Fe-A-03	360	6 360.0	6 356.3	0.1	3.8
Fe-B-13	360	6 748.8	6 740.2	0.1	8.7
Fe-A-02	510	4 988.1	4 811.6	4.7	181.2
Fe-B-12	510	5 683.2	5 647.2	4.9	40.9

注(Notes): 浸泡时间(Soaking time), 240 h; 保护气压力(Ar pressure), 0.2 MPa

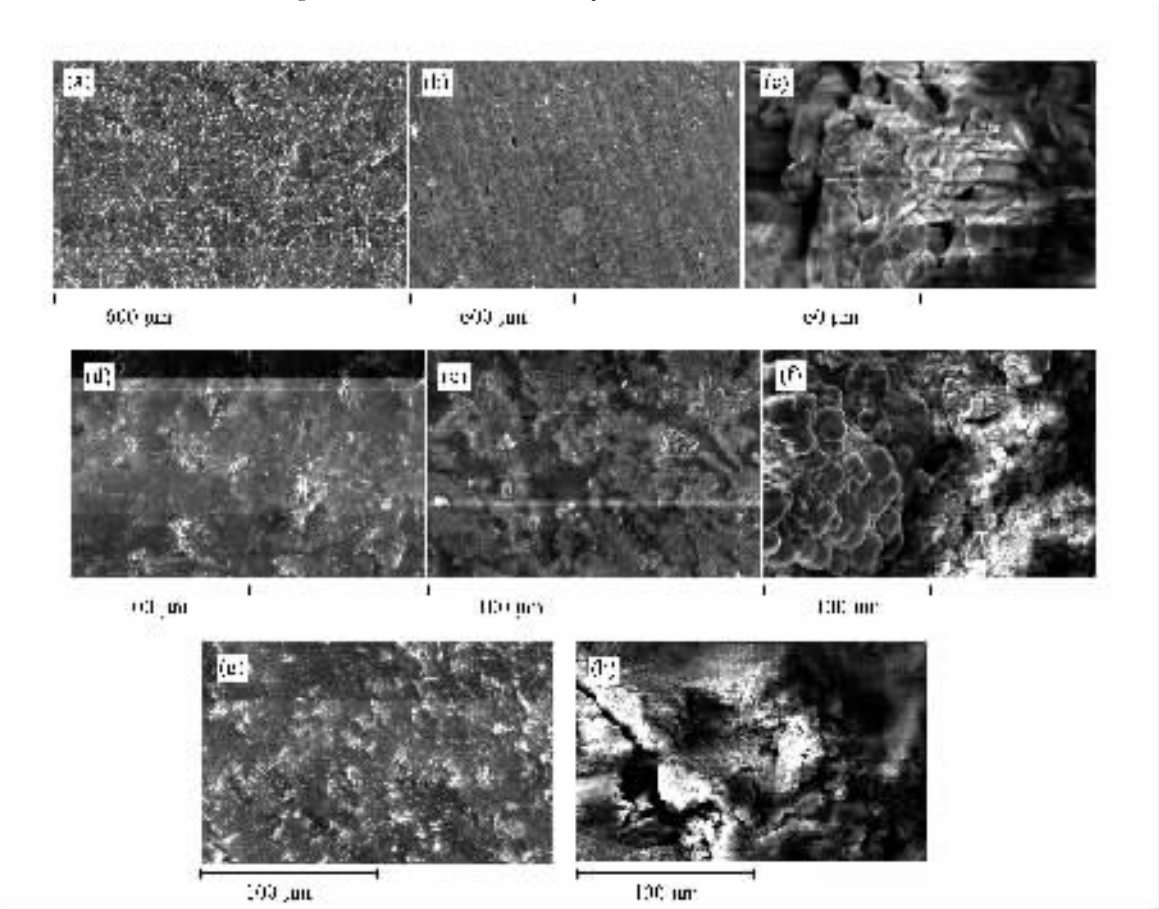


图 2 腐蚀前后样品的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of corroded sample surfaces

(a)—— 腐蚀前的纯 Fe(Initial pure Fe), (b)—— 腐蚀前的 316L 不锈钢(Initial 316L stainless steel), (c)—— Fe-A-02, (d)—— Fe-A-03, (e)—— 316L-05, (f)—— 316L-08, (g)—— Fe-B-13, (h)—— Fe-B-12

表 3 不同样品的腐蚀速率和腐蚀等级
Table 3 Corrosion rate and grades of samples

样品编号 (Sample numbers)	平均腐蚀速率(Average corrosion rate)		最大腐蚀深度 (Max corrosion depth)/ (mm · a ⁻¹)	腐蚀等级 (Corrosion class)
	mg · cm ⁻² · d ⁻¹	mm · a ⁻¹		
316L-05	0.16	0.08	—	N ⁺
316L-08	5.3	0.25	—	E _B ⁻
Fe-A-03	0.45	—	0.21	P ⁻
Fe-B-13	1.0	0.1	—	E _A ⁻
Fe-A-02	22.5	—	5.6	E _C ⁺
Fe-B-12	5.0	0.21	—	E _B ⁺

注(Note):表中腐蚀等级+、-分别表示较严重、较轻(The subscript of a corrosion class symbol indicates the sample seriously (+) or slightly (-) corroded)

从表 3 可以看出,在温度较低时,316L 不锈钢的抗腐蚀能力优于纯 Fe;温度较高时,316L 不锈钢则差于新鲜表面的纯 Fe,优于有氧化皮的纯 Fe。这是因为 316L 不锈钢属于奥氏体,在温度不高的情况下,材料表面形成一层很薄的氧化膜,有效地阻止了液态金属对材料的侵蚀。但在较高温度下,316L 不锈钢中所含的 17.3%Cr, 12.1%Ni, 2.31%Mo 等金属元素在液态 LiPb 合金中的溶解度大大增加,发生浓度梯度质量迁移,迁移的驱动力是 2 种或 2 种以上的金属产生合金作用而导致的自由能降低。金属 Mo, Ni, Cr 原子通过扩散达到金属 Li, Pb 的表面,析出后与 Li 生成合金并向内扩散。这些金属的固相化学势差较大,加上原子的扩散速率主要取决于温度,所以温度较高时,金属 Mo, Ni, Cr 在 LiPb 中溶解度的增大或 Li, Pb 在 Mo, Ni, Cr 中溶解度的增大,都将促进质量迁移。这也可以从 316L 不锈钢腐蚀后的 X 衍射谱图中得到证实(图 3),生成了 Fe_{9.7}Mo_{0.3}, Ni_{0.1}Cr_{0.1}Li_x, Cr_{0.3}Li_xFe 等新的金属间化合物。

从表 3 还可以看出,同样是纯 Fe,在温度较低时,有氧化皮的比新鲜表面的更耐腐蚀,而在温度较高时,情况则相反。观察表面状况,发现新鲜表面的纯 Fe 样品边角规整,痕迹均匀,属于全面腐蚀形态;有氧化皮的纯 Fe 样品,蚀点集中,属于局部腐蚀形态。这是因为 Pb 的化学活性相对于 Fe 表现出更强的惰性,Li 则反之,纯 Fe 表面的氧就可能存在非金属杂质式的质量迁移而影响材料的腐蚀性能。温度较低时,Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 晶体缺陷少,PBR 值(衡量金属氧化膜完整性的

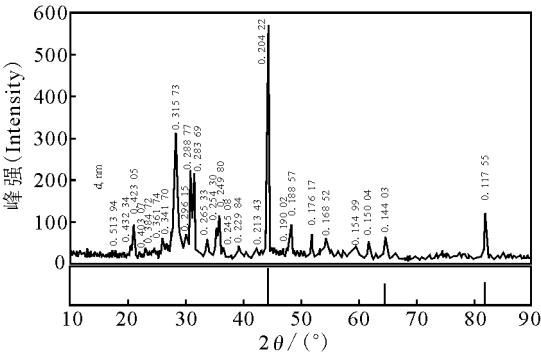


图 3 腐蚀后的 316L 不锈钢的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 XRD pattern of 316L stainless steel after corrosion

数值,数值在 1.0~2.5 范围内表示膜具有保护性)为 1.20^[6],结构致密,金属和 O₂⁻在其中扩散系数小,电导率低,能使与 LiPb 相接触的纯 Fe 表面“钝化”,呈现保护的性质。当温度较高时,生成结构疏松的 FeO 的趋势增加,加上纯 Fe 表面的氧和 LiPb 中可能存在的氧,两者活度不同,含量有向着平衡状态变化的趋势,生成 PbO, Pb₃O₄, Li₂O, Li₈Pb₃ 等物质,致使腐蚀变得严重。这也可从 LiPb 腐蚀前后成分变化、Fe 腐蚀前后变化的 X 射线衍射谱图中得到证实(图 4)。

值得一提的是,对于无氧化皮的纯 Fe 样品,可以用平均腐蚀速率来衡量其均匀、全面的腐蚀。但对于有氧化皮的不锈钢和纯 Fe,发生的是局部腐蚀,仅仅依靠其表面的衍射分析和估算得到样品的形貌照片和最大腐蚀深度是远远不够的,需要在今后的工作中进行样品横截面的微观分析,准确测得其腐蚀深度和形貌的变化。

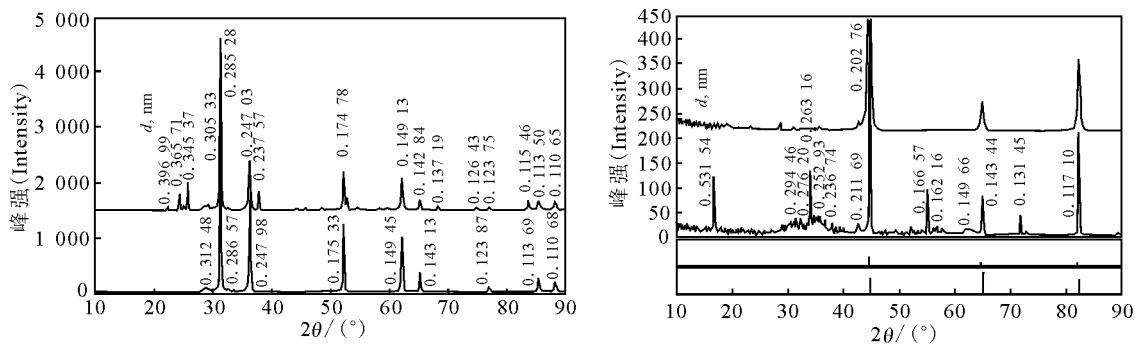


图 4 LiPb 与纯 Fe 腐蚀前后的 X 射线衍射谱图

Fig. 4 XRD patterns of LiPb alloy and pure Fe

(a)——LiPb, (b)——纯 Fe(Pure Fe)

上图为腐蚀后,下图为腐蚀前(After corrosion in up and before in down)

2) 温度对腐蚀的影响

温度是结构材料在 LiPb 合金中腐蚀的最重要参数。图 2、图 5 和图 6 所示结果表明,不同温度下,316L 不锈钢受液态 LiPb 溶解侵蚀的程度十分明显。温度较低时,316L 与 LiPb 的相容性良好,相互侵蚀轻微;当温度超过 510 ℃后,316L 发生了较严重的晶间腐蚀,液态金属已经渗透进基体,通过膜层扩散在金属壁上形成树枝状结晶。这是因为温度越高,316L 的组分元素在 LiPb 合金中的溶解度越大,同时合金对材料的浸润能力越强,它沿材料晶界的渗透扩散速率越高,因此对材料的腐蚀能力也越强。

3) 氧含量对腐蚀的影响

在液态金属中,影响材料腐蚀特性及其机理的重要因素之一是它的氧含量。但目前尚没有条件控制并测定 LiPb 中的氧含量,根据本实验条件,查找了文献中氧的溶解度^[7],为 $8 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-5}$ (质量分数)。而液态 LiPb 与覆盖气体

Ar 中的氧所建立的平衡氧分压,或者说,先抽真空再充 Ar 的腐蚀环境中的氧浓度,已低于气相色谱仪的测量下限 10^{-5} ,本试验即在此氧含量下进行。但是,液态金属中的氧含量并非越低越好,应有个最佳范围,这值得今后进一步研究。

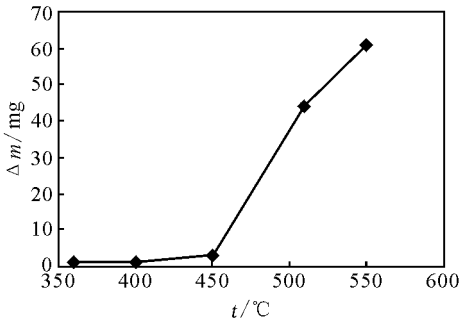


图 5 不同温度下 316L 不锈钢样品的腐蚀失重

Fig. 5 Corrosion mass loss of 316L stainless steel samples in different temperatures
浸泡时间(Soaking time), 240 h

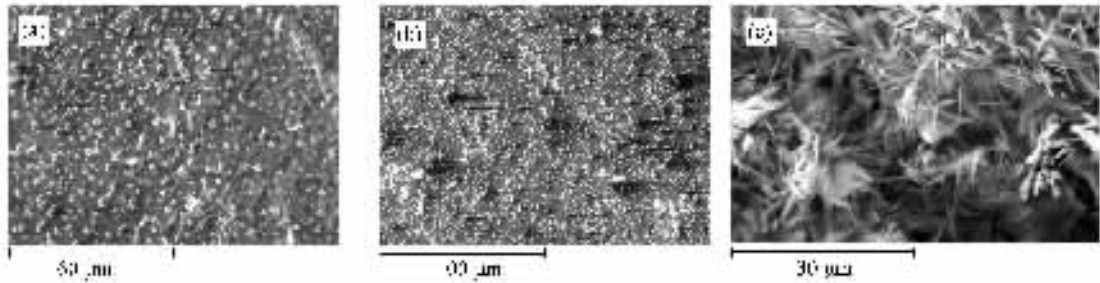


图 6 316L 不锈钢样品腐蚀后的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM patterns of 316L stainless steel after corrosion

(a)——316L-16, (b)——316L-17, (c)——316L-19

4) 浸泡时间对腐蚀的影响

图 7 为纯 Fe 和 316L 不锈钢的腐蚀速率曲线。在 510 ℃ 下, 纯 Fe 和 316L 不锈钢在 LiPb 中的腐蚀随浸泡时间的延长而愈显严重, 但并非线性规律。浸泡时间越长, 腐蚀曲线趋于平缓, 意味着总体上腐蚀有减缓的趋势。

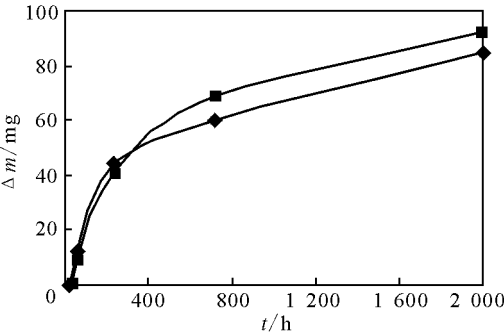


图 7 浸泡时间对腐蚀的影响

Fig. 7 Influence on corrosion by soaking time
温度(Temperature), 510 ℃

■——纯 Fe(Pure Fe), ◆——316L 不锈钢(Stainless steel)

2.2 结构材料在液态 LiPb 中的静态腐蚀机理和防腐措施

总结以上研究结果, 与其它液态金属对材料腐蚀的行为一样, 316L 不锈钢和纯 Fe 在液态 LiPb 合金中的腐蚀也是由于在液态和固态金属界面上的热力学不平衡的结果, 其表现形式有 3 条: 一是结构材料组分元素在液态 LiPb 合金中的溶解; 二是 LiPb 合金中的杂质与材料组分元素及中间相产物的反应; 三是由于浓差质量迁移效应, 造成材料减轻或变薄、显微组织及电阻等性能发生改变。

针对上述机理, 提出以下防腐措施: 首先严格要求 LiPb 合金的品质, 即杂质含量(尤其是非金属杂质)低于 10^{-6} 量级, 冶炼时间充裕, 使混合相均匀; 其次是严格控制温度, 考虑到密封材料和制

备工艺, 建议 LiPb 工作温度在 450~500 ℃ 之间; 再是装置必须实现较高真空程度(小于 3 Pa)的高温密封和保护气高纯 Ar 的连续供应; 另外, 结构材料本身的品质, 即成分、结构、热处理工艺和表面处理应合乎防腐要求。

3 结 论

采用挂片法、失重法和金相表面分析, 开展了高纯 Fe 和 316L 不锈钢 2 种结构材料在液态 LiPb 合金中静态腐蚀行为的研究。研究结果表明: 温度及结构材料组分元素在液态 LiPb 合金中的溶解和质量迁移是导致材料腐蚀的主要原因, 组分迁移的动力来自系统中不同部位组分的化学活度或有效浓度的差异, 合金、结构材料表面的氧化皮也是影响静态腐蚀行为的重要因素。

参考文献:

[1] 吴宜灿, 汪卫华, 刘松林, 等. ITER 中国液态锂铅实验包层模块设计研究与实验策略[J]. 核科学与工程, 2005, 25(4): 76-85.

[2] Duferenoy T. Determination of the Diffusion Coefficient of Iron in Pb-17Li Liquid Alloy, RT-SCECF 520 [R]. CEA Report, 1999.

[3] 谢 波, 王和义, 刘云怒, 等. ITER 中国液态锂铅实验包层模块氦提取系统设计[J]. 核科学与工程, 2006, 26(3): 271-275.

[4] 许维均, 沙仁礼, 马春来, 等. 材料科学与技术丛书, 第 10B 卷, 核材料, 第 II 部分[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 878-879.

[5] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 78.

[6] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005: 249.

[7] Huang Qunying, Zhang Maolian, Zhu Zhiqiang, et al. Corrosion Experiment in the First Liquid Metal LiPb Loop of China[J]. Fusion Eng Des, 2007, 82: 2 655-2 659.