

铅冷能源系统中液态金属与铁基合金相容性的研究进展

陈灵芝¹, 周张健^{1,✉}, Carsten Schroer²

1 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2 卡尔斯鲁厄理工学院应用材料及材料物理研究所, 德国 卡尔斯鲁厄 76344

核电是一种可以有效解决能源与环境问题的清洁能源, 受到国际上的广泛重视。目前的商用堆以第二代及第三代热中子反应堆为主, 存在铀资源利用率低、放射性废物不断积累和潜在的核安全等问题, 故具有更高安全性和经济性的第四代核能系统的研究成为当前的热点。四代堆中采用液态铅或铅基合金作为主冷却剂的反应堆称为铅冷快堆, 由于液态铅及其合金具有优异的热工性能及核物理性能, 铅冷快堆被认为是最有希望率先得到应用的第四代反应堆之一, 液态铅也是加速器驱动次临界系统重要的液态靶材料兼冷却剂。此外, 液态铅也被认为是太阳能热电系统最有前景的能量交换介质之一。

铅冷堆具有可在较高温度条件下运行、发电效率高等明显优势, 但也由于堆内的服役温度和中子辐照强度较高, 对关键结构材料的服役性能提出很高要求。尤其是大多数合金在液态铅中都会由于合金元素的选择性溶解带来明显的腐蚀问题, 结构材料与液态铅的相容性问题是铅冷能源系统工程应用的重要瓶颈。堆内的腐蚀情况包括材料的溶解和氧化、固液两相的输运以及腐蚀产物和杂质之间的反应等, 是一个复杂的过程。腐蚀行为的影响因素包括材料自身特点及外界因素, 例如材料类型、微观结构、化学成分和表面状态以及冷却剂类型、温度、氧浓度、流速和腐蚀时间等都会对腐蚀产生重要的影响。

本文针对制约铅冷能源系统用结构材料发展的基础核心问题, 把握材料成分和显微组织特点与其在液态铅中的溶解和氧化问题之间的关系这一主线, 就国内外关于液态铅对合金的溶解腐蚀基础问题, 金属及非金属腐蚀抑制剂的发展, 不锈钢、氧化物弥散强化(ODS)钢、含Al奥氏体耐热钢(AFA)及FeCrAl合金在液态铅基中的腐蚀行为等研究内容进行总结和分析, 对影响腐蚀的因素进行归纳, 列举材料的腐蚀过程和机制以及相应的腐蚀产物和结构, 分析各元素在腐蚀过程中对氧化层的作用及扩散迁移模式, 并对存在的问题进行总结和展望, 为满足铅冷能源系统关键结构材料的发展提供依据和参考。

关键词 铅冷 溶解和氧化 氧化物弥散强化钢 含Al奥氏体耐热钢 FeCrAl合金 抗腐蚀性

Research Progress on Compatibility of Liquid Metal and Iron-based Alloy in Lead Cooled Energy Systems

CHEN Lingzhi¹, ZHOU Zhangjian^{1,✉}, Carsten Schroer²

1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2 Karlsruhe Institute of Technology(KIT), Institute for Applied Materials-Applied Materials Physics, Karlsruhe 76344, Germany

Nuclear power is a kind of clean energy which can effectively solve the energy and environmental problems and has been widely developed in the world. Commercial reactors include the Generation II and Generation III thermal neutron reactors, which have problems such as low utilization rate of uranium resources, continuous accumulation of radioactive waste and potential nuclear safety. The Generation IV energy system with higher safety and economy becomes a research hot-spot. The lead-cooled fast reactor using lead or lead-based alloys as the main coolant is considered to be one of the most promising Generation IV reactors, as liquid lead and its alloys have excellent thermal and nuclear physical properties. Liquid lead is also used as target material and coolant in the accelerator driven sub-critical system and considered to be one of the most promising energy exchange media for solar thermal systems.

Lead based coolant has high melting point and can operate at rather high temperature. It has obvious advantages in power generation efficiency, while the harsh service environment, such as high operation temperature, strong irradiation intensity, requires new grade high performance structural materials. Especially, most of alloys in liquid lead will suffer to significant corrosion problems due to the selective dissolution of alloying elements. The compatibility of structural materials with liquid lead is a main bottleneck for the engineering application of lead cooled energy systems. Corrosion in the lead-based coolant, includes dissolution of materials, transport between solid and liquid phases and reaction between corrosion products and impurities, which is a complex process. The factors influencing corrosion behavior include the material feature and external factors, such as the type of materials, microstructure, chemical composition and surface state, as well as the type of coolant, temperature, oxygen concentration, flow rate and corrosion time. The research on the compatibility between structural materials and liquid metals becomes the key issue for the engineering application of lead cooled energy systems.

In this paper, the main problem of restricting the development of structural materials for lead-cooled energy systems is summarized, focused on the relationship between material composition and microstructure characteristics and their dissolution and oxidation behavior in liquid lead. The progress of the development of metal and non-metallic corrosion inhibitors; the compatibility between stainless steel and liquid lead, especially, the development of oxide dispersion strengthened (ODS) steels, alumina formed austenitic (AFA) steels and FeCrAl alloys application for liquid lead cooled systems are summarized and prospected. The factors affecting corrosion behavior and the related mechanism are also summarized, and the effect and movement mode of typical elements on the oxide layer during the corrosion process are analyzed, which provides a reference for the development of key structural materials promising for application in lead cooled energy systems.

Key words lead cooled, dissolution and oxidation, oxide dispersion strengthened steels, alumina-forming austenitic steel, FeCrAl alloys, corrosion resistance

0 引言

核电作为一种可调度和经济的清洁能源, 在加强能源供

应安全和解决环境污染问题中将发挥越来越重要的作用。目前商用的第二代及第三代热中子反应堆存在铀资源利用率低、放射性废物不断积累和潜在的核安全等问题, 国际上

对具有更高安全性和经济性的第四代核能系统寄予厚望。第四代核能系统国际论坛组织(The Generation IV International Forum, GIF)于2014年发布的第四代核能系统技术路线更新图显示,铅冷快堆(Lead cooled fast reactor, LFR)有望成为率先实现工业示范应用的堆型之一,受到核能界的重视^[1]。铅冷快堆采用快中子能谱和闭式燃料循环,使用铅或铅基合金作为主冷却剂,可在较高温度下运行,发电效率高。此外,高熔点的冷却剂还容易在设备发生泄漏时形成自封,阻止冷却剂继续泄漏。液态铅及铅铋也可作为液态靶材料兼冷却剂,用于能在核废料嬗变领域大显身手的加速器驱动次临界系统(Accelerator driven sub-critical system, ADS),以及作为能量交换介质应用于太阳能热发电技术中^[2-4]。

由于铅冷堆服役温度高,中子辐照强,尤其是堆内存在严重的溶解腐蚀问题,对材料性能提出了苛刻的要求^[5-6]。传统水环境中材料的腐蚀本质上是电化学过程的腐蚀,而液态铅中的腐蚀包括物理或物理-化学腐蚀过程,存在材料的溶解、固液两相的输运以及腐蚀产物和杂质之间的反应,使得冷却剂与材料相容性的研究更加复杂和困难^[7-8]。

随着对铅冷能源系统的不断重视,液态铅与材料的相互作用研究也日益成为核科学与工程领域的研究热点和难点。本文主要从实验结果的角度对液态铅及其合金与各类候选材料的相容性,影响腐蚀的主要因素等方面的国内外研究现状进行评述,对铅冷能源系统关键结构材料的发展方向进行展望。

1 液态铅中材料的腐蚀问题

1.1 元素溶解的热力学基础

已有的实验结果表明,多数金属在液态铅中都会出现一定的溶解腐蚀。图1为液态铅和铅铋合金中Fe、Cr、Ni的溶解量随温度变化的情况^[1]。由于液态铋对材料的腐蚀比纯铅更为严重,材料在铅铋合金中的腐蚀也更为严重,腐蚀程度与合金中铋的含量正相关。

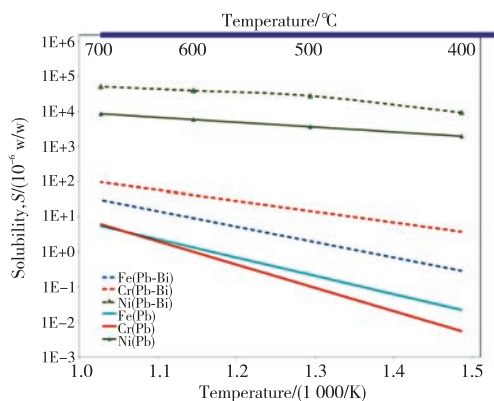


图1 Fe、Cr和Ni在液态Pb(固相线)和Pb-Bi(虚线)中的溶解度^[1]
Fig.1 Solubility of Fe, Cr and Ni in liquid Pb (solid lines) and Pb-Bi (dashed lines) following the equations reported^[1]

1.2 抵抗液态铅溶解腐蚀的方法

20世纪50年代起研究人员就对金属与液态铅的相容性开展了较为系统的研究工作^[8]。根据已有结果可知,作为结构材料的大多数合金都会遇到明显的溶解腐蚀问题,尤其是

工作温度在500℃以上时,无法在铅冷系统中安全服役。加入金属或非金属腐蚀抑制剂是行之有效的抑制腐蚀的方法,其基本机理是通过在材料表面形成保护性的薄膜,避免基体进一步被液态铅溶解。

常用的金属抑制剂是锆和钛。这些抑制剂可以和钢中的氮或碳反应,在材料表面形成与液态铅及铅铋具有良好相容性的(Zr、Ti)N或(Zr、Ti)C。在液态金属中加入(50~500)×10⁻⁶% (质量分数)的锆或钛就可有效地抑制材料在液态铅中的腐蚀。锆和钛形成氮化物的能力是其形成碳化物的2~3倍,所以,如果钢中有足够活性的氮,在材料表面先形成保护性的氮化物薄膜,当氮耗尽后,将会形成碳化物薄膜。氮化物的形成取决于氮在薄膜中的扩散能力,而碳化物的形成取决于碳在钢中的扩散能力。任何影响钢中氮或碳活性的因素也都会影响金属抑制剂的效果。例如,由于在钢中可能会形成AlN、TaN、VN、Si₃N₄等稳定的氮化物,钢中的Al、V、Si、Mo、Cr等元素都可能影响用于形成氮化物保护膜的氮含量,对保护膜的形成为带来一定影响。一般而言,金属抑制剂对碳钢和低合金钢较为有效,而对不锈钢的作用有限。

已有的大量研究发现,如果液态铅铋中的氧含量控制在合适的范围内,其对堆内材料的腐蚀将极大降低。氧成为目前最有效的非金属抑制剂,与金属抑制剂主要与钢中的微量元素反应形成保护性薄膜不同,其可以通过与钢中的主要合金元素如Fe、Cr等反应形成保护性氧化物薄膜。液态金属中的氧含量需要精确控制,避免过量导致生成大量铅或铋的氧化物,又要保证其能形成有效的保护膜。以图2为例,对于两种材料,氧含量在10⁻⁷% (原子分数)以下时,由于无法形成保护性氧化层,材料以溶解腐蚀为主,当氧含量在10⁻⁶% (原子分数)以上时,则形成了具有保护性的表面氧化层,可阻止溶解腐蚀。而如果氧含量过高,材料将以氧化腐蚀为主。

氧化物的形成取决于固体材料中是否有足够的氧化物形成元素(如Cr、Si和Al等)不断扩散到液态金属的界面,并与具有足够化学势的液态金属中的杂质氧反应。理想的保护膜应没有孔隙、裂纹和应力。通过液态金属中氧含量的精确控制和钢中成分及表面状态的控制、运行参数的优化,可以不断提高保护膜的的保护作用。这需要对液态金属中氧化物膜的形成及其特征和相关机理及影响因素进行深入研究。

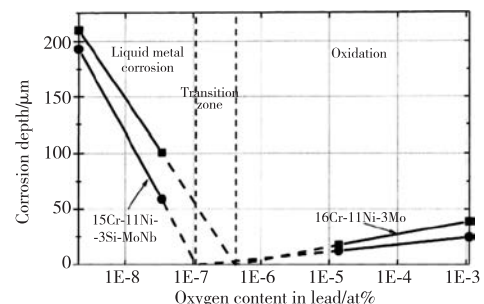


图2 两种铁素体钢在823 K, 3 000 h 液态铅中的腐蚀与氧含量的关系^[6]
Fig.2 Effects of oxygen concentration on corrosion behavior of steels in flowing liquid lead after 3 000 h at 823 K^[6]

2 控氧液态铅中材料的腐蚀和氧化行为

2.1 传统熔炼钢

最先应用于铅冷快堆的材料为传统的奥氏体钢和铁素体钢,其腐蚀行为与所含元素种类、氧含量、温度以及流速等因素密切相关。对控氧量为 $10^{-8}\%$ ~ $10^{-10}\%$ (质量分数) 的流动液态铅铋合金 (Lead-bismuth eutectic, LBE) 中 AISI 316L 和 T91 在 575 K (冷端温度) 和 725 K (热端温度), 最长至 10 000 h 的腐蚀行为进行的研究表明^[9], 在 575 K 的冷端段未见任何质量损失, 而在热端段底部表现出明显的质量损失, 5 000 h 时, 溶解深度达 300 μm 。对 316 钢在 450 $^{\circ}\text{C}$ 和 550 $^{\circ}\text{C}$, 10^{-6} 溶解氧条件下流动的 LBE 中溶解行为的研究表明, 腐蚀过程包括样品表面明显的镍等高溶解度元素的选择性溶解, 并输运至液态金属深处, 在靠近基体界面处出现明显的不含镍贫铬的元素贫化区, 由铁素体组织和侵入的液态金属组成, 而液态铅中溶解度较低的铁、铬和其他元素则发生再沉积过程, 如图 3 所示^[10]。

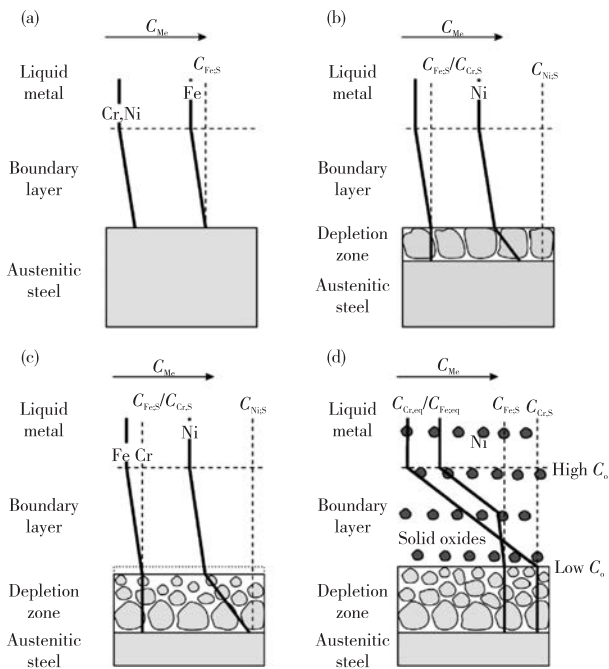


图 3 奥氏体钢选择性浸出的液态金属的定性浓度分布图^[10]
Fig. 3 Qualitative concentration profiles in the liquid metal proposed for selective leaching of austenitic steels^[10]

Zhang^[6] 对控氧静态液态铅中不同类型钢的腐蚀氧化情况进行了较系统的总结。对于奥氏体钢, 在温度低于 823 K 的静态铅中通常形成单层氧化膜结构, 例如, AISI 316L 钢在 737 K 静态铅、饱和氧条件浸泡 1 200 h 后, 形成了厚度为 2 ~ 4 μm 的保护性薄氧化层, 其成分为 $\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, 镍在氧化层和基体的界面处富集。当温度高于 823 K 时, 则可能出现单层结构或双层氧化膜结构。而在动态腐蚀中, 均只产生单层氧化膜结构。另外, 在静态系统中, 温度低于 823 K, 氧化层中能发现金属铅, 923 K 时, 铅则以氧化铅的形式存在。在动态系统中, 氧化层中未发现铅的存在。对于铁素体/马氏体钢, 表面的氧化层通常是双层结构, 如图 4 所示^[11]。外层为具有柱状结构的不致密的 Fe_3O_4 层, 可见金属

铅, 未见 Fe-Pb-O 的化合物。内层为铁铬尖晶石 ($\text{FeCr})_3\text{O}_4$ 。氧化层的保护作用取决于与液态铅接触的氧化层的成分, 其中磁铁矿的保护作用弱于铁铬尖晶石。

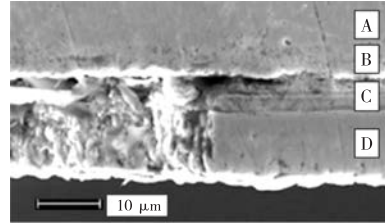


图 4 793 K 液态铅中浸泡 2 000 h 的无涂层 F82H 腐蚀层截面图 (A: 钢基体; B: 贫铬钢; C: Me_3O_3 , Me 为 Fe, Cr; D: 嵌入细小铅颗粒的 Fe_3O_4 氧化膜)^[11]

Fig. 4 Cross section of a corrosion layer grew on uncoated F82H exposed to liquid lead at 793 K for 2 000 h and the left side of the layer shows a fracture section (A: steel; B: Cr-depleted steel; C: Me_3O_3 with Me. Fe, Cr; D: Fe_3O_4 embedding small particles of lead)^[11]

对几种低活化钢及奥氏体钢在最高温度 823 K、流速 2 m/s 的 LBE 中的测试表明, 内氧化层对于提高抗腐蚀能力很重要^[12]。如果液态铅中氧含量高 (大于 $10^{-8}\%$, 质量分数), 将会形成较厚的双层结构氧化膜, 磁铁矿层随着时间延长将会剥落, 如果氧含量足够低 (大约 $10^{-10}\%$, 质量分数), 则形成很薄的单层氧化层, 至 923 K 都具有保护性^[7]。另外, 对于铁素体钢, 静态及动态环境中均发现在氧化层下存在氧扩散层, 而对于奥氏体钢, 这种现象只在静态环境中发现。

在铅铋合金中, 当氧含量较低时 (小于 $10^{-10}\%$, 质量分数), 奥氏体钢和马氏体钢都表现出溶解腐蚀。对于奥氏体钢, 温度低于 773 K 时, 可形成较薄的具有保护性的铁铬尖晶石层。高于 773 K 时, 可能形成外层为磁铁矿, 内层为铁铬尖晶石和镍的双层结构。氧化膜下部的基体处可能会由于贫铬而形成铁素体层。对于马氏体钢, 可能形成保护性的双层结构氧化层, 随着温度的升高, 氧化层增厚剥落^[6]。

除了镍、铬含量外, 硅等微合金成分对材料的抗腐蚀能力影响非常明显。对 F91 和 Fe-12Cr-2Si 两种材料在 LBE 中的腐蚀行为的研究表明^[13], 不含硅的 F91 表现出明显的铬选择性溶解, 而 Fe-12Cr-2Si 由于形成了保护性的薄 (100 ~ 690 nm) 氧化层而表现出良好的抗腐蚀能力, XPS 和 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 分析表明, 氧化层最表层是氧化铬膜, 其下与基体界面处为更薄的氧化硅层。对静态 LBE 中不同条件下含硅的 EP-823 和不含硅的 Eurofer 等几种铁素体钢的腐蚀行为的测试表明^[14], 在 490 $^{\circ}\text{C}$ 、富氧静态 LBE 中浸泡 5 016 h 后, EP-823 的氧化层厚度最小, 表现出多层的氧化膜, 包括针状磁铁矿层、不规则铁铬尖晶石以及内氧化层。针状磁铁矿产生的原因可能是铁的溶解和再沉积, 如图 5 所示。针状磁铁矿晶体从成核点呈扇形分布 (如虚线所示)。扁平的磁铁矿/尖晶石界面 (白色箭头所示) 通常以明亮 (富 Mo) 的析出物为标志, 而不规则的 FeCr -尖晶石/IOZ 界面存在细小的孔隙。这一磁铁矿层在流动 LBE 中 (氧含量 $w_o \approx 2.3 \times 10^{-6}\%$ (质量分数), 流速 $v \approx 1.8$ m/s, 550 $^{\circ}\text{C}$, 1 007 ~ 7 511 h) 则未出现, 推测可能被流动的 LBE 冲刷掉。

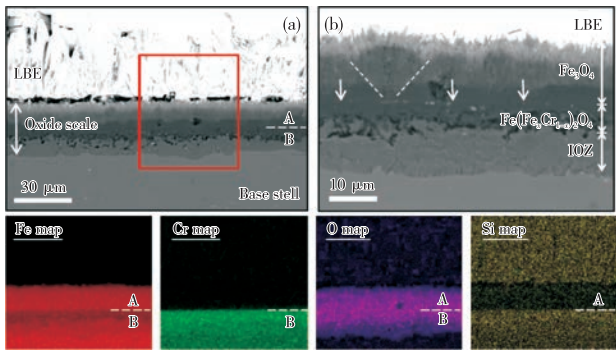


图5 EP-823 钢在 490 °C 富氧静态 LBE 中腐蚀 5 016 h 后的多层氧化膜。氧化物由磁铁矿(标记为 A)、铁尖晶石和具有一定厚度的内氧化层 IOZ(一起标记为 B)组成。红框内区域的 Fe、Cr、O 和 Si 的面扫图显示出磁铁矿层中 Si 的缺失^[14](电子版为彩图)

Fig. 5 Multi-layered oxide scale on EP-823 steel exposed to oxygen-rich static liquid LBE for ~5 016 h at 490 °C. The oxide scale consists of magnetite (marked as A), FeCr-spinel and a rather thick IOZ (together marked as B). The Fe, Cr, O and Si maps of the area inside the red frame show the absence of Si from the magnetite layer^[14]

在 550 °C LBE 中对不同硅含量(0 ~ 1.36%, 质量分数)的 9Cr 钢的抗腐蚀性能的研究表明,其腐蚀层均为三层,外层为磁铁矿及 PBO-Bi₂O₃-xFe₂O₃,内层为尖晶石(FeCr₂O₄)和铁橄榄石(Fe₂SiO₄),如图 6 所示。建议硅含量不低于 0.5%,从而可在内氧化层和 IOZ 之间形成连续的保护性鳞石英氧化硅和氧化铬混合带^[15]。

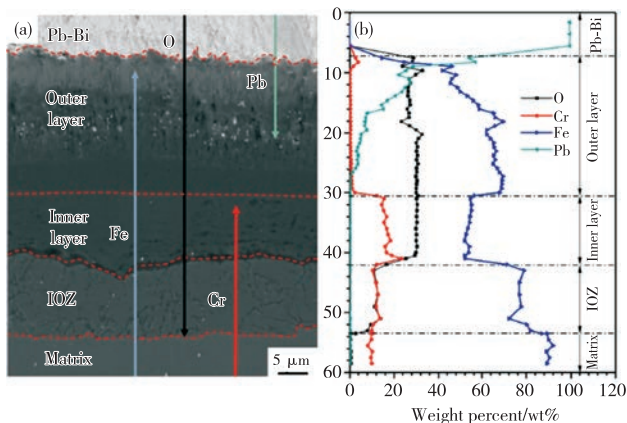


图6 9Cr ODS 钢的氧化膜截面 (a) BSE 图; (b) 样品的氧化膜沿距离的成分组成图^[15](电子版为彩图)

Fig. 6 Cross-section morphology of corrosion layer in a 9Cr ODS steel (a) BSE image and (b) composition profiles along the distance of the oxide films^[15]

在 450 °C 和 550 °C, 含氧量 10⁻⁷% ~ 10⁻⁶% (质量分数)的流动 LBE 中对含 3% 硅的 1.4718 钢进行的测试表明^[16],其腐蚀模式与不含硅的 T91 类似,但是抗腐蚀能力较强。450 °C、10⁻⁶ 含氧量、8 000 h 时,其氧化层厚度仅为 4 μm,而 T91 则达到 10 μm;450 °C、10⁻⁷ 含氧量时,1.4718 钢表现出加速氧化,8 000 h 时,氧化层厚度达到 10 μm,但是没有表现出溶解腐蚀,而 T91 则以溶解腐蚀为主,说明 450 °C 条件下含硅钢具有更好的抗腐蚀能力。但是在 550 °C,尤其是含氧量大于 10⁻⁶ 时,1.4718 钢表现为加速氧化。对几种 9Cr 钢在流动 LBE 中,450 °C 和 550 °C、10⁻⁶ 溶解氧、2 m/s 流速、20 000 h 的测试表明^[17],450 °C 时,铬含量的微小变化对抗氧化能力影响不明显。550 °C 时,钢显微组织的变化,例如 ODS 钢对抗

氧化性能有明显影响。

2.2 ODS 钢

ODS 钢是在传统熔炼钢的基础上采用先进粉末冶金技术向钢的基体中引入具有极高数密度和超细尺寸的纳米氧化物粒子,使晶粒尺寸得到明显细化,从而明显提高钢的高温强度和抗辐照能力的一种材料。ODS 钢在液态铅中的腐蚀行为本质上跟同类熔炼钢相似,但是 ODS 钢的晶粒尺寸远小于传统熔炼钢,由于晶界主导的扩散能力不同,导致不同的温度或氧含量条件下,不同钢呈现不同的溶解或氧化程度^[18-23]。在 923 K、10⁻⁷ 氧含量、1.85 cm/s 流速和 2 000 h 条件下对一种热挤压 12Cr ODS 钢进行的测试表明,静态腐蚀时,形成双层氧化膜,但是在流动铅中,外氧化层溶解,导致铁的溶解^[18]。对于各向异性的 ODS 钢,氧化物形貌与其显微组织(热挤压方向)密切相关,平行于挤压方向的样品可见在拉长晶粒内部的氧化物,因为对于这种结构而言,氧容易沿着晶界发生扩散,造成内氧化。对 P122(12Cr-2W)和 9Cr-2W ODS 钢在流动的 LBE,550 °C、2 m/s 流速、10⁻⁶ 含氧量,最长至 20 000 h 进行的测试表明^[19],两种材料表面都形成了致密的尖晶石氧化层,局部出现内氧化 IOZ,如图 7 所示。图 7a 为起始氧含量大于 10⁻⁶,浸泡 4 990 h 后的截面照片,可见明显的内部氧化。图 7b 为起始氧含量大于 10⁻⁶,浸泡 5 011 h 后所形成的较薄的单一尖晶石氧化层。预计两种材料至 100 000 h 的氧化层不超过 100 μm。对于 ODS 钢来说,应该严格控制液态铅中的氧含量,避免严重的内氧化。

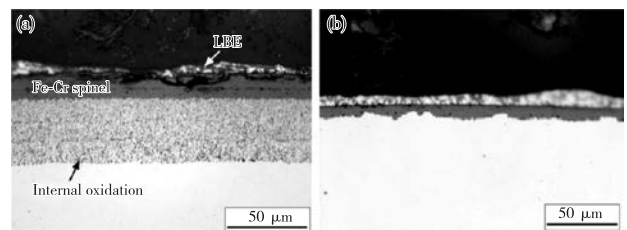


图7 550 °C, 平均氧含量为 1.6×10⁻⁶, 5 000 h, 流动 LBE 中 ODS 钢表面形成的氧化层^[19]

Fig. 7 Oxide scales observed on ODS after exposure for about 5 000 h to flowing LBE at 550 °C and constantly high Co averaging 1.6 × 10⁻⁶ mass%^[19]

对 12YWT、14YWT、MA957、PM2000、MA956 几种 ODS 钢在 LBE 中,535 °C、600 h、2 m/s 流速、10⁻⁶ 含氧量条件下进行的测试表明^[20],12YWT 与 14YWT 氧化行为相似,均形成了较厚的氧化层,而 14YWT 虽然与 MA957 成分类似,但是由于晶粒尺寸不同(14YWT 为 200 ~ 500 nm, MA957 则为 1 ~ 2 μm),氧化行为不一样。MA957 表现出明显的晶间氧化,晶界处的氧化物富铬,周围则贫铬。

除了晶粒尺寸和晶粒取向,ODS 钢的成分对其抗腐蚀性能也有明显影响。对不同铬含量 ODS 钢(9、12、14Cr)在静态铅中,973 K、10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ 含氧量、2 000 h 的腐蚀行为进行的测试表明^[21],在 9Cr ODS 钢表面,形成了容易剥落的断续的贫铬氧化膜,而在更高铬尤其是 14Cr ODS 钢表面,形成了连续致密的保护性氧化层,其外层为 6 μm 厚的铁铬尖晶石,内层为 4 μm 的 Cr₂O₃,可阻止内氧化及元素的溶解。铬含量的影响与温度和含氧量密切相关,对不同铬含量 9Cr 和 14Cr

ODS 钢在液态铅, 550 °C 和 650 °C、不同氧含量、1 000 h 的腐蚀行为的测试表明^[22], 在含氧量为 10^{-14} 的纯铅中, 细晶促进了晶间腐蚀, 铬的提高加速了溶解腐蚀; 氧含量为 10^{-6} 时, 细晶则促进了氧化膜的形成, 高温和高铬含量利于保护性氧化膜的形成; 饱和氧 (10^{-3}) 情况下, 则氧化严重, 其机制如图 8 所示。

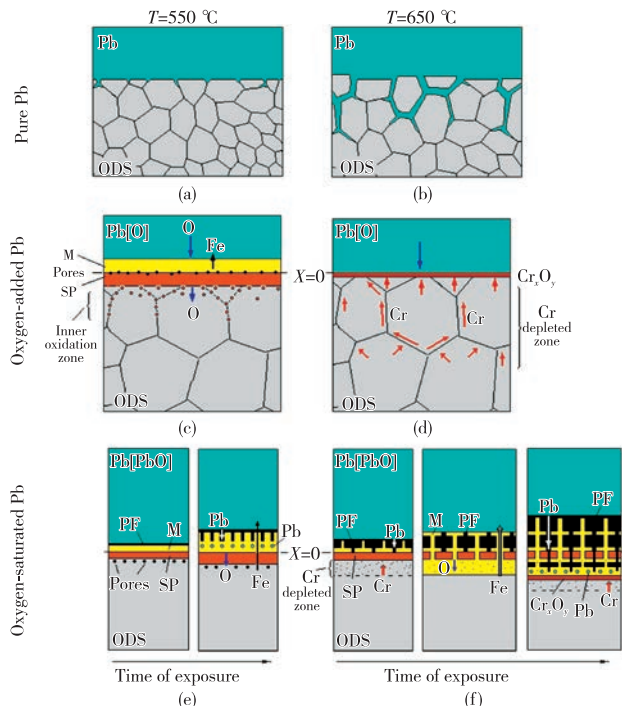


图 8 不同温度和氧浓度(质量分数)液态 Pb 中 ODS 钢的腐蚀过程示意图: a 和 b 为纯 Pb ($\leq 10^{-14}$ wt% O); c 和 d 为加氧 Pb ($\sim 10^{-6}$ wt% O), e 和 f 为氧饱和和 Pb ($\sim 10^{-3}$ wt% O); PF—铅铁氧体, M—磁铁矿, SP—尖晶石^[22]
Fig. 8 Schemes of interaction of ODS steels with liquid Pb with different oxygen concentration depending on the temperature: a and b—pure Pb ($\leq 10^{-14}$ wt% O), c and d—oxygen-added Pb ($\sim 10^{-6}$ wt% O), e and f—oxygen-saturated Pb ($\sim 10^{-3}$ wt% O). PF—plumboferrite, M—magnetite, SP—spinel^[22]

2.3 含 Al 铁基合金(FeCrAl 合金及 AFA 合金)

由于铝是一种能明显增强合金抗氧化能力的元素, 近年来对含铝的铁素体钢(FeCrAl 合金, 包括 ODS-FeCrAl 合金)和奥氏体钢(AFA 合金)与铅的相容性进行了初步研究^[24-29]。对成分为 22Cr5Al 的 FeCrAl 合金在 550 °C、饱和氧 LBE 中腐蚀 3 600 h 的实验表明, 合金表面形成了厚度为 837 nm 的氧化铝膜^[24]。综合考虑时效脆性时, 铬含量较低的 10Cr5Al 具有更好的综合性能^[26]。采用 TEM 对 800 °C、 10^{-6} 氧含量、LBE 中浸泡 360 h 的 FeCrAl 合金表面所形成氧化层的观察表明^[26], 其内层是结合牢固的致密 α 氧化铝, 含少量氧化钛, 几乎没有氧化铬。氧化钛可能促进了 α 氧化铝的形成。

对 12YWT、14YWT、MA957、PM2000、MA956 几种 ODS 钢在 LBE 中, 535 °C、600 h、2 m/s 流速、 10^{-6} 氧含量条件下进行的测试表明^[20], 含铝的 PM2000 的氧化层最薄, 而且未见选择性氧化。MA956 类似于 PM2000, 但是氧化层更厚, 这是由于 PM2000 的含铝量(5.5%, 质量分数)更高。采用俄歇能谱(AES)对含铝(3.3%~3.8%)的 14Cr ODS 钢在 LBE、 10^{-6} 氧含量、650 °C 和 700 °C、10 000 h 的测试表明, 在含 3.3% 铝、0.5% Zr 或 Hf 的材料表面形成了 100~200 nm 的富铬氧

化层和 0.8~1.2 μm 的保护性富铝氧化层, 局部可见铬的富集, 未见明显的 Hf 的富集, Zr 或 Hf 的加入可提高钢与 LBE 的相容性^[27]。

对两种 AFA(20Ni14Cr2.5Al 和 14Cr14Ni2.5Al) 合金和 316L 及 15-15Ti 奥氏体钢在液态铅, 氧含量 10^{-7} 、550 °C、浸泡 1 年的研究表明^[29], 316L 的溶解腐蚀深度可达 100~300 μm , 15-15Ti 则为 20~50 μm , 而 20Ni-AFA 仅有 10~20 μm , 14Ni-AFA 则由于形成了 100 nm 的氧化铝膜, 未见溶解腐蚀。

3 结语与展望

液态铅和铅铋合金在高温条件下能溶解 Ni、Cr、Fe 等金属元素, 其与燃料包壳和结构材料的高温相容性是铅冷能源系统工程应用必须解决的关键问题。对于碳钢和低合金钢而言, 在液态金属中加入锆或钛等抑制剂, 对抑制腐蚀有一定效果。而对于不锈钢而言, 则需将液态铅控氧与合金成分设计相结合来达到目的。通过成分设计和控氧相结合, 可在材料和液态铅接触的表面形成稳定和致密的保护性薄膜, 以阻止合金基体的溶解腐蚀, 这是目前的首选技术路线。

氧含量控制的基本原则是使其氧化学势高于 Fe_3O_4 生成能的同时, 低于 PbO 的生成能, 这样既保证了钢件表面稳定氧化膜的生成, 又避免了冷却剂中生成 PbO 难溶漂浮物而危害反应堆的安全运行。在适当控氧条件下, 保护性氧化膜的厚度随着合金中 Cr、Ti、Si、Al 的增加而降低, 腐蚀速率也随之降低。含硅或含铝的合金是有可能应用于铅冷能源系统的重要候选材料。

此外, 从工程应用的角度而言, 对材料的要求还包括: (1) 容易制备和具有可加工性; (2) 具有良好的抗辐照能力, 在包括热、力、辐照、物理化学等作用下的长期服役中不会导致性能的退化; (3) 实验室的数据可良好地移入实际工程设备中使用。相关工作还需要长期努力和有效的数据积累。

参考文献

- Buckthorpe D. *Introduction to generation IV nuclear reactors, in structural materials for generation IV nuclear reactors*, Elsevier, 2017.
- Pacio J, Wetzel T. *Solar Energy*, 2013, 93, 11.
- Wetzel T, Pacio J, Marocco L, et al. *AIMS Energy*, 2014, 2, 89.
- Chen D M, Shu J, Li J H, et al. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2008, 28(5), 812 (in Chinese).
陈德明, 舒杰, 李戡洪, 等. *动力工程*, 2008, 28(5), 812.
- Hosemann P, Frazer D, Fratoni M, et al. *Scripta Materialia*, 2018, 143, 181.
- Zhang J S. *Corrosion Science*, 2009, 51, 1207.
- Wu Y C, Wang M H, Huang Q Y, et al. *Nuclear Science and Engineering*, 2015, 35(2), 213 (in Chinese).
吴宜灿, 王明煌, 黄群英, 等. *核科学与工程*, 2015, 35(2), 213.
- Cathcart J V, Manly W D. *Corrosion*, 1956, 12, 43.
- Martín-Munoz F J, Soler-Crespo L, Gómez-Briceno D. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 416, 87.
- Schroer C, Wedemeyer O, Novotny J, et al. *Corrosion Science*, 2014, 4, 113.
- Benamati G, Buttol P, Imbeni V, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 279, 308.
- Kondo M, Takahashi M, Sawada N, et al. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, 43, 107.
- Short M P, Ballinger R G, Haninen H G. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 434, 259.

- 14 Lambrinou K, Koch V, Coen G, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 450, 244.
- 15 Wang J, Lu S P, Rong L J, et al. *Corrosion Science*, 2016, 111, 13.
- 16 Schroer C, Koch V, Wedemeyer O, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 469, 162.
- 17 Schroer C, Wedemeyer O, Novotny J, et al. *Nuclear Engineering and Design*, 2014, 280, 661.
- 18 Gabriele F D, Amore S, Scaiola C, et al. *Nuclear Engineering and Design*, 2014, 280, 69.
- 19 Schroer C, Konys J, Furukawa T, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 398, 109.
- 20 Hosemann P, Thau H T, Johnson A L, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 373, 246.
- 21 Ricci E, Giuranno D, Canu G, et al. *Materials and Corrosion*, 2018, 69, 1584.
- 22 Yeliseyeva O, Tsisar V, Zhou Z J. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 442, 434.
- 23 Krauss W, Wulf S E, Konys J. *Nuclear Materials and Energy*, 2016, 9, 512.
- 24 Chen X, Haasch R, James F. et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 431, 125.
- 25 Lim J, Hwang I S, Kim J H. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 441, 650.
- 26 Popovic M P, Yang Y, Bolind A M, et al. *JOM*, 2018, 70, 1471.
- 27 Takaya S, Furukawa T, Aoto K, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 428, 125.
- 28 Unocic Kinga A, Hoelzer David T. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 479, 357.
- 29 Ejenstam J, Szakólos P. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 461, 164.

Lingzhi Chen received her Master of Science Degree in chemistry from University of Science and Technology Beijing in 2011. She is currently pursuing her Ph. D. in the same university under the supervision of Prof. Zhangjian Zhou. Her main research area focus on the preparation of ODS steel and compatibility of iron-based alloys with liquid lead-based alloys.

陈灵芝, 2011年毕业于北京科技大学, 获得理学硕士学位, 现为北京科技大学博士研究生, 在周张健教授指导下进行研究学习。目前主要研究领域为 ODS 钢的制备, 铁基合金在液态铅基合金中的相容性。

Zhangjian Zhou is currently a full professor in University of Science and Technology Beijing. He received M. E. degree in mineralogy from China Geoscience University, in 1996, and received Ph. D. degree in materials science from University of Science and Technology Beijing in 2007. He is a member of the advisory editorial board of the *Journal of Nuclear Materials* and member of international advisory committees for FGM⁺ S. His recent research interest is the design, synthesis and investigation of advanced materials application for the extreme environment, such as nuclear system.

周张健, 北京科技大学材料学院教授、博士研究生导师。1996年在中国地质大学(北京)矿物学专业获硕士学位, 2007年在北京科技大学材料学专业获博士学位。担任国际梯度材料顾问委员会(IACFGM)委员; *Journal of Nuclear Materials* 杂志编辑顾问委员会委员; 《材料导报》编委; 主要从事能源系统用先进材料的研究, 包括 ODS 钢、难熔金属、功能梯度材料、绝热材料等, 出版教材 2 部, 发表论文 190 篇, 授权专利 12 项。

Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Chen, L.; Zhou, Z.; Schroer, C.

[Research Progress on Compatibility of Liquid Metal and Iron-based Alloy in Lead Cooled Energy Systems.](#)

2020. Cailiao Daobao/Materials Reports, 34

[doi: 10.554/IR/1000118683](#)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Chen, L.; Zhou, Z.; Schroer, C.

[Research Progress on Compatibility of Liquid Metal and Iron-based Alloy in Lead Cooled Energy Systems.](#)

2020. Cailiao Daobao/Materials Reports, 34 (5), 5096–5101.

[doi:10.11896/cldb.19010064](#)

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)