DOI: 10.3901/JME.2020.21.001

ODS 钢液态重金属环境腐蚀研究进展*

赵熹¹ 曾献^{1,2} 张勇^{1,3} 燕青芝² 陈映雪² 殷振国¹

(1. 中广核研究院有限公司 深圳 518031;

2. 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083;

3. 中国科学技术大学物理学院 合肥 230026)

摘要: 铅基快堆(Lead-cooled fast reactor, LFR)采用液态重金属(铅/铅铋合金)作为冷却剂,具有高安全性、高经济性等特点,并且在核能可持续发展方面具有一定的优势,目前被列为第四代核能系统六种参考堆型之一。液态金属冷却剂在服役过程中具有高温、高流速和高密度等特点,会对堆芯结构材料产生严重的腐蚀破坏。纳米氧化物弥散强化钢(Oxide dispersion strengthened steel, ODS)具有优异的抗辐照性能和优良的高温力学性能,目前已经成为先进快中子反应堆堆芯候选结构材料研究热点,其抗液态金属冷却剂腐蚀的能力是影响反应堆安全运行的关键性能之一。对目前有代表性的 ODS 钢在液态重金属环境中的腐蚀研究进展进行了综述,并结合 ODS 钢在氧化性气体环境和超临界水中的氧化腐蚀研究进展,对影响 ODS 钢液态金属腐蚀行为的因素进行了讨论。

关键词: 铅基快堆; 液态重金属; ODS 钢; 腐蚀行为

中图分类号: TL341

Research Progress of ODS Steels Corrosion in Heavy Liquid Metal Environment

ZHAO Xi¹ ZENG Xian^{1,2} ZHANG Yong^{1,3} YAN Qingzhi² CHEN Yingxue²
YIN Zhenguo¹

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518031;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;

3. School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: Lead-cooled fast reactor (LFR) has been selected as one of the six reactor concepts in the generation IV technology roadmap. The LFR system's enhanced safety and economic performance are of great importance for the choice of a next-generation nuclear system. However, the structural materials of reactor core suffer serious corrosion damage caused by LFR's coolant — heavy liquid metal due to the high density, high flowing rate and high temperature during operation. Oxide dispersion strengthened (ODS) steel, which has excellent irradiation resistance and high temperature mechanical behavior, has been selected as candidate structural material of the advanced fast neutron reactor. The compatibility of ODS steel in contact with heavy liquid metal is one of the key characteristics for the safety of LFR system. The current research progress of ODS steels corrosion in heavy liquid metal environment is reviewed. The factors affecting the corrosion behavior in liquid metal are discussed combined with the oxidation corrosion results in oxidizing gas mixture and supercritical water environment.

Key words: lead-cooled fast reactor; heavy liquid metal; ODS steel; corrosion behavior

0 前言

铅基快堆(Lead-cooled fast reactor, LFR)是第四

代核能系统 6 种参考堆型之一,也是加速器驱动次临界系统(Accelerator driven sub-critical system, ADS)的首选参考堆型^[1-2]。液态铅或铅铋合金(Lead-bismuth eutectic, LBE)具有高沸点(铅沸点 1 737 °C, 铅铋合金沸点 1 670 °C)的特质,为反应堆提供了更大的安全余量,从根本上消除了冷却剂沸腾时增压的风险,同时允许反应堆在更高的温度下运行,提升了

* 中广核先进核能战略专项资助项目。20191209 收到初稿,20200314 收到修改稿

能量转换效率以及开发其他能源产品的可行性^[3]。铅基快堆在安全性、经济性、核能可持续发展等方面的优势已经吸引了以欧盟和俄罗斯为代表的国际上多个国家和地区开展相关技术研究^[1, 4]。

限制铅基快堆技术发展和应用的关键问题之一是堆芯结构材料抵御高温流动液态重金属冷却剂腐蚀的能力^[5-6]。与结构材料在水环境中的电化学腐蚀过程相比,在流动液态重金属环境中,结构材料的腐蚀过程为包含溶解、氧化、侵蚀和磨蚀等表现形式的物理或物理化学过程^[7]。目前有关结构材料在液态重金属中腐蚀的研究报道表明,腐蚀将显著改变材料表面形貌、微观结构和成分,从而导致材料的力学性能和热物性发生劣化,严重威胁反应堆运行安全^[4, 8]。此外,研究表明液态铅铋合金对结构材料的腐蚀比液态铅更加严重^[6],并且在辐照环境下,LBE 冷却剂存在更高的化学稳定性风险^[8]。但是铅铋合金相比于纯铅(熔点 327 °C)具有更低的熔点(125 °C),能够有效降低低温下不受控冷凝的风险,并且铅铋合金密度更高,可操作温度范围大,为非能动安全性提供了较大的设计空间^[8]。因此,目前国际研究机构针对铅基快堆仍然采用 Pb 冷却和 LBE 冷却并行的设计研发路线^[1, 9-11]。本文将从铅基快堆结构材料选型出发,从纳米氧化物弥散强化钢(Oxide dispersion strengthened steel, ODS)成分设计、试验过程中的氧浓度以及液态金属流动状态等不同角度,阐述目前 ODS 钢液态重金属环境下的腐蚀研究进展。

1 铅基快堆结构材料研究现状

1.1 LFR 堆芯结构材料选型

自从 20 世纪 50 年代美国和苏联提出铅冷快堆概念以来,科研人员一直在试图寻找能够满足应用需求的燃料包壳结构材料^[9, 12]。由于铅基快堆燃料元件包壳服役环境具有温度高、冷却剂腐蚀性强、中子辐照剂量高等特点,商用压水堆中使用的锆合金在液态铅/铅铋环境下会面临抗腐蚀性能差、易于发生应力腐蚀开裂、出现芯块-包壳相互作用致裂等问题。为了解决铅基快堆堆芯结构材料选型问题,科研人员针对商用奥氏体不锈钢(例如 304L、316L、316Ti 和 15-15Ti 等)和铁素体/马氏体不锈钢(T91、HT-9 和 P22 等)开展了广泛的研究,并且针对铅基快堆应用需求研发了低活化不锈钢(如 Eurofer 97、F82H 和 Optifer 等)、ODS 钢、碳化硅陶瓷等新型耐高温抗辐照结构材料^[6, 8, 13]。从技术成熟度和建设成本角度出发,目前国际上主要铅基快堆项目设计

方案仍然将商用奥氏体不锈钢和铁素体/马氏体不锈钢视为首选结构材料。表 1 是目前主要铅基快堆结构材料选型方案^[10, 12, 24-26],从中可以看到除俄罗斯方案外,燃料包壳主要有 15-15Ti 和 T91 两种选型方案,而主容器结构材料则以 316L 作为首选。俄罗斯 BREST-OD-300 项目则采用自主研发的铁素体/马氏体不锈钢 EP823 作为燃料包壳和反应堆容器结构材料。

表 1 国际主要铅基快堆结构材料选型方案

项目	MYRRHA	ELSY	ALFRED	BREST-OD-300	CIADS
包壳表面最高温度/°C	450	550	550	650	550
燃料包壳	15-15Ti	T91	15-15Ti	EP823	15-15Ti
反应堆容器	316L	316L	316L	EP823	316L

1.2 ODS 钢在铅基快堆中的应用前景

为了提升反应堆功率和能量转换效率,开发其他能源产品,未来铅基快堆堆芯出口温度有望提升到 550 °C 以上,此时燃料包壳表面最高温度将达到 650 °C 或更高。从表 1 中可以看到,目前除了俄罗斯 EP823 以外,15-15Ti 和 T91 的使用温度都不超过 550 °C。此外,以 Eurofer 97、F82H 和 Optifer 等为代表的新型低活化铁素体/马氏体不锈钢最高使用温度也不超过 550 °C^[14]。因此,传统奥氏体不锈钢和铁素体/马氏体不锈钢无法满足铅基快堆的发展需求。

此外,现有铅基快堆设计方案中,核燃料换料周期基本都在 3 年以上,这就要求燃料包壳材料具有优异的抗辐照性能和抗腐蚀性能。纳米氧化物弥散强化钢(ODS)内部分布有高密度纳米尺度的弥散强化相,这种强化相粒子能够对位错形成钉扎作用,从而大幅提升钢的高温力学强度和抗辐照性能。此外,ODS 钢还具有低热膨胀、高热导率等特点,因此近年来国际上逐渐将 ODS 钢列为第四代核能系统特别是快堆系统的主要候选包壳材料之一^[15-16]。目前国际上具有代表性的 ODS 钢有欧盟的 ODS Eurofer、日本的 ODS-F82H 和 9CrODS(ODS T91)、美国的 MA956/957 系列和 12/14YWT ODS 合金体系、乌克兰的 13Cr 系列 ODS 钢、以及北京科技大学的 9Cr/12Cr/14Cr 系列 ODS 钢等^[17-23]。

2 主要 ODS 钢液态重金属环境腐蚀试验研究进展

2.1 欧盟 ODS Eurofer 和 Eurofer 97

LAMBRINOU 和 SCHROER 等^[27-28]对低活化钢

Eurofer 97 和 ODS Eurofer 在 550 °C 控氧条件(氧浓度(质量分数)约 $10^{-6}\%$)下开展了动态铅铋腐蚀试验研究, 铅铋流速约 2 m/s, Eurofer 97 样品腐蚀时间为 1 007 h~7 511 h, ODS Eurofer 样品腐蚀时间长达 5 012 h~20 039 h。研究采用两种成分略有差别的 ODS Eurofer 样品, 分别为 EF-ODS-A(9.40Cr-0.297Y)和 EF-ODS-B(8.92Cr-0.192Y)。试验研究发现, Eurofer 97 样品在 7 511 h 的腐蚀时间内氧化行为基本一致, 3 000 h 以上腐蚀样品表面形成单层的 Fe-Cr 尖晶石氧化膜, 样品最外层 Fe_3O_4 氧化膜在 LBE 冲刷侵蚀作用^[29]下已经完全脱落。此外, 在样品表面多处局部有 LBE 渗透和溶解腐蚀发生(图 1a), 并且在 3 000 h 腐蚀和 7 511 h 腐蚀的样品表面呈现出更加严重的 LBE 渗透和溶解腐蚀。

图 1 Eurofer 97 和 ODS Eurofer 钢 LBE 动态腐蚀截面 SEM 形貌

从试验结果看, EF-ODS-A 和 EF-ODS-B 样品腐蚀行为与 Eurofer 97 类似, 氧化过程在样品表面多点局部同时发生, 在氧化初期会形成局部点坑状 Fe-Cr 尖晶石氧化物(图 1b), 随着腐蚀的发展这种局部氧化物会在横向和纵向发展, 并且横向生长速率

比纵向更快, 从而最终在样品表面形成连续的 Fe-Cr 尖晶石氧化层。不同之处在于 EF-ODS-A 样品在 5 000 h~20 000 h 腐蚀全过程中未观察到溶解腐蚀, 但是在腐蚀到 15028 h 时在 EF-ODS-B 样品表面观察到两处局部加速溶解腐蚀区域(图 1c), 表明 EF-ODS-B 钢的抗溶解腐蚀能力略低于 EF-ODS-A 钢, 文献[27]中指出这种差异可能是由于 EF-ODS-B 样品的 Cr 含量(8.92%)略低于 EF-ODS-A 样品的 Cr 含量(9.40%)。

2.2 美国 PM2000、MA956/957 和 12/14YWT ODS HOSEMANN 等^[30]对 PM2000(Fe-20Cr-5.5Al-

0.5Y₂O₃)、MA956(Fe-20Cr-4.5Al-0.5Y₂O₃)、MA957(Fe-14Cr-0.25Y₂O₃)、12YWT(Fe-12Cr-0.8W-0.25Y₂O₃)和 14YWT(Fe-14Cr-0.6W-0.25Y₂O₃)五种 ODS 钢在流速为 2 m/s 的流动铅铋中开展了 200 h 和 600 h 的腐蚀研究, 腐蚀温度为 535 °C, 液态铅铋中氧浓度约为 $10^{-6}\%$ 。研究发现以下几点。

(1) PM2000 在腐蚀过程中形成一层非常薄的保护性氧化层, 通过 XPS 表征发现 600 h 腐蚀氧化层厚度约 200 nm, 并且 Y 元素在表面约 50 nm 的深度范围内存在少量富集。

(2) 通过 SEM 在 MA956 ODS 钢 600h 腐蚀样品中没有观察到任何氧化层或溶解腐蚀的发生, 通过 XPS 表征发现样品表面氧化层厚度约 4.5 μm, 并且 Y 元素在表面约 823 nm 的深度内存在少量富集。

(3) 14YWT 样品表面通过 SEM 可以观察到较厚的双层氧化膜, 600 h 腐蚀氧化层总厚度为 15~18 μm, 内氧化层与基体之间结合情况良好, 外氧化层与内氧化层之间能够看到少量的裂纹。

(4) MA957 经过 200 h 腐蚀后样品表面形成约 8~10 μm 的双层氧化膜, 并且在腐蚀时间达到 600 h 时出现严重的局部晶间氧化现象。

(5) 12YWT 样品 600 h 腐蚀表面形成 10~11 μm 的双层氧化膜, 没有局部氧化或晶间腐蚀发生。

从试验结果可以看到, PM2000 和 MA956 两种 ODS 钢由于 Cr 和 Al 元素含量较高, 因此在 600 h 腐蚀过程结束时难以通过 SEM 直接观察到氧化膜, 并且 PM2000 样品表面基本保持平整, 仅能看到部分比较浅的侵蚀溅射坑(图 2a), 在五种 ODS 钢中, PM2000 形成的氧化膜最薄且保护性最好。MA956 样品表面局部能够观察到流动铅铋侵蚀形成的较深的凹坑(图 2b), 推测由于 MA956 钢 Al 含量低于 5%^[30], 因而难以形成致密的保护性氧化膜。14YWT 和 MA957 两种 ODS 钢具有相近的成分, 但是腐蚀演化行为却存在显著的差异。由于 W 元素的添加, 14YWT 的晶粒尺寸远小于 MA957, 更高的晶界密

度使得合金表面氧化速率更快, 因而 14YWT 样品腐蚀界面没有观察到侵蚀或晶间氧化, 表面氧化层更加致密连续(图 2c); 而 MA957 由于氧化速率较慢, 表面则表现出向内生长的沿晶界氧化特征

(图 2d)。12YWT 表面氧化特征与 14YWT 接近(图 2e), 表明在 Cr 含量达到 12%或更高水平以后, 微量的 Cr 含量变化不会显著影响合金的氧化行为, 此时晶粒尺寸成为更加影响抗腐蚀能力的因素。

2.3 乌克兰 13Cr ODS 钢和北京科技大学

14Cr ODS 钢

ELISEEVA 等^[31]对乌克兰国家科学院研制的 Fe-13Cr-2Mo(TiO₂) ODS 钢在 550 °C 和 650 °C 开展了 200~1 000 h 的液态铅静态腐蚀研究, 试验氧浓度为 10⁻³%。在 550 °C 下腐蚀 200~500 h 的研究结果(图 3a)表明, 样品表面在腐蚀初期形成三层氧化膜。外层为有 Pb 元素渗透的 Fe₃O₄, 中层为 Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ 型尖晶石, 并且在尖晶石和基体之间还能观察到一层与基体成分非常接近的内氧化层, 这层内氧化层可能是由于 O 原子向基体扩散后与 Cr 元素选择性结合而形成。随着腐蚀时间延长到 1 000 h, 外层氧化膜没有明显变化, 中层尖晶石氧化膜硬度出现显著下降, 并且在向基体生长的过程中出现明显的多孔状结构, 表现出明显的不均匀氧化特征(图 3b)。此外, 内氧化层在腐蚀达到 1 000 h 后完全消失。

腐蚀温度升高到 650 °C 后, 相同氧浓度条件下样品氧化速率显著加快, 氧化层相比 550 °C 更加疏松, 氧化膜依然表现出与 550 °C 相似的双层结构, 但是在氧化层与基体之间可以观察到 Pb 向基体扩散后形成的富集层(图 3c)。研究中指出 Pb 通过阶段性氧化反应向基体中扩散: 首先基体表面形成双层氧化膜, 随后外层 Fe₃O₄ 与液态 Pb 中的 PbO 反应生成 Fe-Pb-O 型氧化物, 这种反应会随着温度的升高变得更加剧烈^[32]; 随后在氧化腐蚀过程中, Fe-Pb-O 型氧化物中的 Fe 原子通过氧化膜向外侧迁移, Pb 原子则向内扩散并最终沉积在基体表面。

VALENTYN 等^[18]在 ELISEEVA 等的研究基础上对高 Cr 铁素体 ODS 钢在 650 °C 液态 Pb 环境中不同氧浓度状态下的腐蚀行为进行了研究。试验采用的 ODS 钢包括乌克兰国家科学院制备的 Fe-13Cr-2Mo(TiO₂)、Fe-13Cr-2Mo-2Si(TiO₂)、Fe-13Cr-2Mo(Y₂O₃)三种 13Cr ODS 钢和北京科技大学制备的 Fe-14Cr-2W(Y₂O₃) ODS 钢, 腐蚀时间为 200 h~1 750 h。研究表明, 在饱和氧(约 10⁻³%)条件下四种不锈钢表面均形成了由 Fe₃O₄ 和 Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄ 型尖晶石构成的双层氧化膜, 并且在氧化层与基体之间观察到 Pb 的富集。从图 4^[18]中可以看到, Fe-14Cr-2W(Y₂O₃)的氧化速率低于其他三种成分的 ODS 钢。

图 2 ODS 钢 LBE 腐蚀 600 h 样品表面和截面 SEM 形貌

(a) 500 °C, 200 h

(b) 550 °C, 1 000 h

(c) 650 °C, 1 000 h

图3 Fe-13Cr-2Mo(TiO₂) ODS 钢液态 Pb 饱和氧浓度
静态腐蚀截面 SEM 形貌

图4 13/14Cr ODS 钢液态铅饱和氧腐蚀氧化层厚度

降低液态 Pb 氧浓度到约 $10^{-6}\%$, 四种样品表面快速生长的 Fe 氧化层被一层很薄的 Cr 氧化物代替, 并且随着腐蚀时间的延长(1 750 h 以内), Cr 氧化层厚度基本保持 2 μm 不变。此外相比于 13Cr ODS,

14Cr ODS 表面的富 Cr 氧化层更加致密均匀。去除液态铅中的氧以后(氧浓度 $<10^{-14}\%$), 样品腐蚀表面表现出严重的铅渗透, 并且 1 000 h 腐蚀后样品失重达到 92 g/m^2 , 总侵蚀深度达到 40 μm 。根据 EDX 结果, Cr 元素含量(质量分数)从基体向样品表面逐渐由 14% 下降到约 9%, 表明腐蚀过程中 Cr 元素发生了显著的溶解。

3 腐蚀结果讨论

3.1 氧浓度对腐蚀的影响

针对 13Cr 和 14Cr ODS 钢的研究结果^[18, 31]表明, 在贫氧环境下, 高 Cr ODS 钢表面由于难以形成保护性氧化膜, 从而导致合金元素发生溶解, 并伴随有 Pb 向基体的渗透; 而较高氧浓度条件下合金表面形成的富 Fe 和富 Cr 氧化层能够有效防止液态金属的渗透以及合金元素向液态金属中溶解。由于 Pb 和 Bi 的化学活性低于一般金属材料的主要合金元素(Fe、Ni 和 Cr 等)^[33], 因而调节液态铅或铅铋合金中的氧浓度, 能够实现在合金表面形成富 Fe、Cr 氧化物的同时, 避免生成 Pb 和 Bi 的氧化物杂质。图 5 是 Ellingham-Richardson 氧化动力学平衡图^[34], 图中给出了在液态 Pb 和 LBE 环境中不同氧化物的吉布斯生成自由能与温度及氧浓度的关系。根据图 5 可以预测对应温度和氧浓度条件下合金表面的氧化物生成情况, 可以看到铁素体/马氏体 ODS 钢在 550 °C 和 650 °C、 $10^{-7}\%$ ~ $10^{-3}\%$ 氧浓度条件下能够在表面形成富 Fe 和富 Cr 的氧化物, 与文献^[18, 31, 35-36]中的试验结果吻合。

调节液态重金属中的氧浓度目前已经被广泛认为是防止合金发生溶解腐蚀的有效手段^[8], 但是液态金属中氧浓度并不是越高越好。有研究表明, 在较高氧浓度条件下 Pb 会和 O 结合形成 PbO 杂质, 杂质的沉积可能导致冷却剂回路堵塞等风险^[8]。此外, 过高的氧浓度还会导致合金氧化速率过快, 且在高温下 Pb 原子能够通过氧化反应向基体扩散并在基体表面形成富集^[31]。有研究表明, 铁素体/马氏体不锈钢表面与液态金属原子直接接触, 会导致合金出现脆化现象(Liquid metal embrittlement, LME), 影响材料的使用安全^[37-38]。因此为了避免过快氧化及 LME 的发生, 需要控制氧浓度(质量分数)维持在适当的中间状态(一般选择 $10^{-6}\%$ ~ $10^{-5}\%$)^[18, 31]。

3.2 冷却剂流速对腐蚀的影响

试验表明, 在高流速冷却剂腐蚀环境中, 结构材料会出现显著的表面侵蚀和点蚀, 高剪切力会减薄甚至完全移除材料表面的氧化膜, 从而恶化材料

(a) 液态铅 (Pb) 环境

(b) 液态铅铋 (LBE) 环境

图5 液态重金属环境 Ellingham-Richardson 热力学平衡图
腐蚀状态^[39]。WEISENBURGER 等^[29]在对 T91 管材开展不同流速 LBE 腐蚀后发现,当流速 ≥ 2 m/s 时,样品表面的 Fe_3O_4 氧化层出现明显的减薄甚至在流

速达到 3 m/s 时完全消失,内层 $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石层也被冲刷呈现出平整的表面形貌,并且在尖晶石层和基体之间能够观察到缝隙的出现。

北京科技大学和中广核研究院对自主研发的熔铸 9Cr/12Cr ODS 钢开展了饱和氧铅铋环境 1 000 h 静态和动态腐蚀研究。研究发现,在静态腐蚀条件下(图 6a、图 6b),两种 ODS 钢表面均保持典型的

(a) 9Cr ODS 钢 450 °C 静态腐蚀

(b) 12Cr ODS 钢 450 °C 静态腐蚀

(c) 12Cr ODS 钢 450 °C 动态腐蚀

(d) 12Cr ODS 钢 450 °C 动态腐蚀

图6 熔铸 ODS 钢样品 1 000 h 饱和氧静态和
动态(流速 1 m/s)铅铋腐蚀 SEM 形貌

双层氧化膜结构,氧化膜致密连续且与基体结合情况良好;在动态腐蚀情况下(图 6c、图 6d),9Cr ODS 钢表面出现严重的溶解腐蚀和铅铋渗透,12Cr ODS 钢表面虽然存在双层氧化膜结构,但是部分氧化膜与基体之间出现缝隙。试验结果表明,流动的液态金属不仅能够移除表面较为疏松的 Fe_3O_4 氧化层,而且在合金中 Cr 和 Si 等抗腐蚀元素含量较低的情况下,能够对内层尖晶石造成显著的侵蚀和破坏。

3.3 合金元素对腐蚀的影响

从图 5 可以看到, Si 和 Cr 元素均能在较低氧浓度条件下形成氧化物,并且 SiO_2 和 Cr_2O_3 均为致密稳定结构,因而在合金中添加 Cr 和 Si 元素有助于提升钢的较低氧浓度下抗液态重金属腐蚀的能力。针对 ODS 钢以及 EP823、T91 等铁素体/马氏体不锈钢的液态重金属腐蚀研究结果^[5, 18, 36, 40]表明 Cr 和 Si 元素含量的增加不仅能够形成致密的保护性氧化物,防止基体发生溶解腐蚀和 Pb 渗透,而且能够减缓合金的氧化速率。此外针对 Batman 27 和 Fe-17Cr 不锈钢的研究^[40-41]表明少量 Ti 和 Nb 元素的加入能够提升合金的抗氧化性。

TAKAYA 等^[42]针对 5 种不同 Al 元素含量的高 Cr 铁素体 ODS 钢(ODS1-3.4Al, ODS2-3.4Al, ODS3-3.5Al, ODS4-1.9Al, ODS5-0Al)在 550 °C 液态铅铋环境中 3 000 h 腐蚀行为进行了研究,结果表明 Al 元素含量达到 3.4% 以上,ODS 钢能够有效抵抗静态铅铋腐蚀。结合 MA956 和 PM2000 的动态腐蚀结果^[30],可以发现 Al 元素达到 5% 以后,合金对较高流速的铅铋动态腐蚀有良好的抵御能力。

目前鲜有关于 Y 元素对合金在液态重金属环境中腐蚀行为影响的报道,但是在氧化性气体环境下开展的试验结果表明 Y 元素的加入会改变合金表面富 Cr 氧化层和富 Al 氧化层的形成机理。RIFFARD 等^[43]在研究经过 Y 离子注入表面改性 304 不锈钢的氧化行为时发现, Y 元素的加入显著减缓了不锈钢的氧化速率,关于这种现象目前有一种解释是 Y 元素在合金氧化过程中会与 O 快速结合形成 Y_2O_3 并逐渐在样品表面的晶界处形成偏聚,阻碍 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 等阳离子沿晶界向外扩散,从而导致氧化机制由同时发生阳离子的向外扩散和 O 的向内扩散转变成主要为 O 的向内扩散,进而减缓了氧化物形成的速率,目前 PINT 等^[44]通过 ^{18}O 同位素示踪法验证了这种转变过程。但是关于 Y 元素在晶界的偏聚,目前国际上还存在一些分歧, RAMANARAYANAN 等^[45]在研究 MA754 的氧化行为时,通过 TEM 没有观察到 Y 在晶界的偏聚,他们认为 Y 元素的掺杂降

低了 Cr 的间隙缺陷,从而抑制了 Cr 的迁移。因此,关于 Y 元素对 Cr 迁移的抑制机理,还需要进一步深入探究。

HUNTZ 等^[46]通过 X 射线衍射应力分析观察到,相比没有离子注入的样品,经过 Y 离子注入改性的样品表面氧化膜内应力较小,这主要是由于 Y 元素抑制了氧化层的生长,降低了生长过程中产生的内应力,一定程度上降低了内应力导致氧化膜脱落和开裂的可能性。此外, Y 元素的加入能够使 Cr_2O_3 氧化膜粗大的柱状晶结构转变为细化的等轴晶结构,从而提升氧化膜的致密度和力学性能^[47]。

Y 元素对 Al_2O_3 氧化层形成机理的影响与 Cr_2O_3 存在一定的区别, RAMANARAYANAN 等^[45]认为 Y 元素的掺杂并不会对 Al_2O_3 氧化层的生长速率产生明显的影响, Y 元素会在 Al_2O_3 氧化层晶界偏聚,阻碍晶界迁移并且促进氧化层形成尺寸较小的柱状晶结构,降低氧化层内应力的同时提升氧化层的断裂韧性。STRAWBRIDGE 等^[48]认为 Y 元素抑制阳离子向外扩散后,氧化层的横向生长将被抑制,从而缓和了横向生长带来的内应力,有助于避免内应力导致的氧化层脱落。此外, STRAWBRIDGE^[48]和 TAWANCY^[49]等的研究工作发现 Y 元素在高温下能够减缓 Al_2O_3 氧化层的生长速率。综上,目前关于 Y 元素对 Al_2O_3 氧化层生长机理的影响还存在一定的分歧,有待于进一步研究探讨。

3.4 合金微观结构对腐蚀的影响

TSISAR 等^[18]通过试验对比了晶粒尺寸对腐蚀速率的影响。结果表明,相比于晶粒较为细小的 Fe-14Cr-2W(Y_2O_3) ODS 钢,晶粒尺寸更大的 Fe-13Cr-2Mo ODS 钢的腐蚀情况更加严重。合金晶界被视为是合金元素向外扩散的快速通道,晶粒尺寸较小的合金内部晶界数量和密度更高,从而允许 Cr 元素沿晶界向表面更快扩散,这将有助于合金在适当氧浓度条件下更快地形成稳定的保护性氧化膜^[50]。PETER 关于 MA957 和 14YWT 的研究也证明了这一论点^[30]。

QUADAKKERS 等^[51]研究 MA956 的氧化行为时发现,通过粉末冶金方法添加 Y_2O_3 颗粒在合金基体中形成弥散分布的第二相粒子,能够减缓氧化速率,提高氧化膜结合强度,达到与直接添加纯 Y 元素近似的效果。关于这种现象的一种解释是弥散的氧化物第二相粒子能够给 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 提供形核点,促进保护性连续氧化膜的形成,从而提升 ODS 钢的抗腐蚀性能^[52]。BISCHOFF 等^[53]通过研究一种 9Cr ODS 钢在超临界水中 600 °C 的氧化行为时,发

现弥散的 Y-Ti-O 粒子能够促进 Cr 元素在腐蚀界面的聚集, 并且作为形核点促进 Cr_2O_3 能够在较低的 Cr 含量下形成。此外, BISCHOFF 还在氧化层的晶界发现了 Y-Ti-O 粒子的偏聚, 他们认为 Y-Ti-O 粒子与 Y_2O_3 的作用类似, 能够降低阳离子向外扩散速率, 从而减缓氧化层的生长速率。LIM 等^[54]通过研究纳米氧化物尺寸与合金抗氧化腐蚀能力的关系发现, 随着纳米氧化物粒子尺寸增加, 保护性 Cr_2O_3 氧化层的形成会逐渐减少, 同时伴随非保护性 NiO 的形成。综上所述, 较小尺寸的氧化物弥散相能够有效提升 ODS 钢的抗腐蚀性能。

4 结论和展望

(1) 在液态金属中添加适当浓度的氧能够有效防止 ODS 钢等不锈钢材料发生溶解腐蚀, 避免液态金属向不锈钢基体的渗透和扩散, 同时减缓材料的氧化速率; 材料表面形成的氧化膜能够避免基体与液态金属直接接触, 有效防止液态金属致脆(LME)的发生。

(2) 高流速的液态金属冷却剂产生的剪切力会减薄甚至完全移除 ODS 钢表面的氧化膜, 通过加速氧化、大面积侵蚀和局部点蚀等形式, 加速材料的腐蚀破坏。

(3) 向合金中添加 Cr、Si、Al 等元素能够在含氧的液态金属中形成保护性氧化膜, 防止基体发生溶解腐蚀, 同时减缓材料表面的氧化速率; 目前含 Si 和 Al 元素的铁素体/马氏体 ODS 钢一般都具备较好的抗腐蚀特性。

(4) 向合金基体中直接添加 Y 或者通过 Y 离子注入表面改性, 均能够实现抑制阳离子的向外扩散从而降低合金的氧化速率, 同时 Y 元素的添加能够改变氧化层微观结构, 降低内应力并提升氧化层力学性能, 改善氧化层与基体的结合强度。

(5) 较小的晶粒尺寸有助于加快 Cr 沿晶界向外扩散形成保护性氧化层, 提升不锈钢的抗腐蚀性能; 合金基体弥散的氧化物第二相粒子能够抑制阳离子向外扩散, 减缓基体氧化速率, 同时为 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 提供形核点, 促进形成连续的保护性氧化层, 提升 ODS 钢的抗腐蚀性能; 但是当纳米氧化物尺寸增大到一定量级之后, 会促进非保护性 NiO 氧化层的形成, 从而对于含 Ni 的 ODS 钢抗腐蚀性能会出现一定程度的劣化, 目前这一结论还有待于进一步研究。

目前针对传统不锈钢在液态重金属环境中的腐蚀已经有了一定规模的数据累积, 但是针对 ODS

钢液态重金属腐蚀行为的研究报道还相对较少, 存在试验条件比较分散、结论不够系统、样品种类不够丰富等问题, 相关腐蚀机理还有待于进一步探索。

参 考 文 献

- [1] ALEMBERTI A. The lead fast reactor: An opportunity for the future? [J]. Engineering, 2016, 2(1): 59-62.
- [2] 赵志祥, 夏海鸿. 加速器驱动次临界系统(ADS)与核能可持续发展[J]. 中国核电, 2009(3): 202-211.
ZHAO Zhixiang, XIA Haihong. Study on ADS and the sustainable development of nuclear energy [J]. China Nuclear Power, 2009(3): 202-211.
- [3] BALBAUD F, MARTINELLI L. Nuclear corrosion science and engineering[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012.
- [4] IAEA. Structural materials for liquid metal cooled fast reactor fuel assemblies-operational behaviour (Technical report) [R]. Vienna, Austria: IAEA, 2012.
- [5] KONDO M, TAKAHASHI M, SAWADA N, et al. Corrosion of steels in lead-bismuth flow [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2006, 43(2): 107-116.
- [6] ZHANG Jinsuo. A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth [J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1207-1227.
- [7] FONTANA M G, STAEBLE R W. Advances in corrosion science and technology[M]. Boston: Springer, 1980.
- [8] FAZIO C, SOBOLEV V, AERTS A, et al. Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies-2015 edition[M]. Issy-les-Moulineaux: Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2015.
- [9] CINOTTI L, SMITH C F, ARTIOLI C, et al. Lead-cooled fast reactor (LFR) Design: Safety, neutronics, thermal hydraulics, structural mechanics, fuel, core, and plant design[J]. Handbook of Nuclear Engineering, 2010: 2749-840.
- [10] LOEWEN E P, TOKUHIRO A T. Status of research and development of the lead-alloy-cooled fast reactor[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2003, 40(8): 614-27.
- [11] SMITH C F, CINOTTI L, SEKIMOTO H. Lawrence livermore national lab.(LLNL)[R]. Livermore, CA (United States), 2009.
- [12] ALLEN T, CRAWFORD D. Lead-cooled fast reactor systems and the fuels and materials challenges[J]. Science and Technology of Nuclear Installations, 2007: 97486.

- [13] ALLEN T, SRIDHARAN K, TAN L, et al. Materials challenges for generation IV nuclear energy systems[J]. Nuclear Technology, 2008, 162(3): 342-357.
- [14] 谢锐. 纳米结构 ODS 钢的新型制备工艺及微观组织与力学性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- XIE Rui. Preparation, microstructure and mechanical properties of nano-structured ODS steels [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [15] ALLEN T R, BUSBY J T, KLUEH R L, et al. Cladding and duct materials for advanced nuclear recycle reactors[J]. JOM, 2008, 60(1): 15-23.
- [16] YVON P, LE FLEM M, CABET C, et al. Structural materials for next generation nuclear systems: Challenges and the path forward[J]. Nuclear Engineering and Design, 2015, 294: 161-169.
- [17] BENJAMIN J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(10): 2943-2951.
- [18] TSISAR V, YELISEYEVA O, KONYS J. Oxidation/dissolution of ferritic ODS steels in static lead with various oxygen content at 650 °C[J]. Nuclear Engineering and Design, 2014, 280: 673-679.
- [19] BENTLEY J, HOELZER D, COFFEY D, et al. EFTEM and spectrum imaging of mechanically alloyed oxide-dispersion-strengthened 12YWT and 14YWT ferritic steels[J]. Microscopy and Microanalysis, 2004, 10(S02): 662-665.
- [20] CHEN S, WANG Y, TADAKI K, et al. Suppression effect of nano-sized oxide particles on helium irradiation hardening in F82H-ODS steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 455(1-3): 301-305.
- [21] HONG Zhiyuan, ZHANG Xiaoxin, YAN Qingzhi, et al. A new method for preparing 9Cr-ODS steel using elemental yttrium and Fe₂O₃ oxygen carrier[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 831-839.
- [22] LINDAU R, M SLANG A, RIETH M, et al. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts[J]. Fusion Engineering and Design, 2005, 75: 989-996.
- [23] STRA BERGER L, CHAUHAN A, CZINK S, et al. High-temperature low-cycle fatigue behavior and microstructural evolution of an ODS steel based on conventional T91[J]. International Journal of Fatigue, 2017, 100: 50-57.
- [24] ALEMBERTI A, CARLSSON J, MALAMBU E, et al. European lead fast reactor—ELSY[J]. Nuclear Engineering and Design, 2011, 241(9): 3470-3480.
- [25] BAETEN P, SCHYNS M, FERNANDEZ R, et al. MYRRHA: A multipurpose nuclear research facility[C]//proceedings of the E2C 2013 - 3rd European Energy Conference, October 27-30, 2013, Budapest, Hungary, London: EDP Sciences, 2014: 03001.
- [26] FROGHERI M, ALEMBERTI A, MANSANI L. The lead fast reactor : Demonstrator (ALFRED) and ELFR design[C]//Proceedings of the International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13), March 4-7, 2013, Paris, France, Vienna: IAEA, 2013: 233-247.
- [27] LAMBRINOU K, KOCH V, COEN G, et al. Corrosion scales on various steels after exposure to liquid lead-bismuth eutectic[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 450(1-3): 244-255.
- [28] SCHROER C, WEDEMEYER O, NOVOTNY J, et al. Performance of 9% Cr steels in flowing lead-bismuth eutectic at 450 and 550 °C, and 10⁻⁶ mass% dissolved oxygen[J]. Nuclear Engineering and Design, 2014, 280: 661-672.
- [29] WEISENBURGER A, HEINZEL A, MLLER G, et al. T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 376(3): 274-281.
- [30] HOSEMAN P, THAU H, JOHNSON A, et al. Corrosion of ODS steels in lead-bismuth eutectic[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 373(1-3): 246-253.
- [31] ELISEEVA O, TSISAR V, IVANOVA I, et al. Corrosion behavior of dispersion-strengthened Ferritic Fe-13Cr-2Mo steel in lead melt[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47(9-10): 607-715.
- [32] TSISAR V, FEDIRKO V, ELISEEVA O. Corrosion resistance of steels and Armco-Fe in lead melt saturated by oxygen at 550 °C [J]. Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki, 2007: 155-159.
- [33] LI Ning. Active control of oxygen in molten lead-bismuth eutectic systems to prevent steel corrosion and coolant contamination[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 300(1): 73-81.
- [34] SCHROER C, WEDEMEYER O, KONYS J. Aspects of minimizing steel corrosion in liquid lead-alloys by addition of oxygen[J]. Nuclear Engineering & Design, 2011,

- 241(12): 4913-4923.
- [35] DI GABRIELE F, AMORE S, SCAIOLA C, et al. Corrosion behaviour of 12Cr-ODS steel in molten lead[J]. Nuclear Engineering and Design, 2014, 280: 69-75.
- [36] RICCI E, GIURANNO D, CANU G, et al. Corrosion behaviour of oxide dispersion strengthened iron - chromium steels in liquid lead at 973 K[J]. Materials and Corrosion, 2018, 69(11): 1584-96.
- [37] GONG Xing, MARMY P, YIN Y. The role of oxide films in preventing liquid metal embrittlement of T91 steel exposed to liquid lead-bismuth eutectic[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 509: 401-7.
- [38] KOLMAN D G. A review of recent advances in the understanding of liquid metal embrittlement[J]. Corrosion, 2018, 75(1): 42-57.
- [39] KONDO M, TAKAHASHI M, SUZUKI T, et al. Metallurgical study on erosion and corrosion behaviors of steels exposed to liquid lead-bismuth flow[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 343(1-3): 349-59.
- [40] BARBIER F, BENAMATI G, FAZIO C, et al. Compatibility tests of steels in flowing liquid lead-bismuth[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 295(2-3): 149-56.
- [41] GORYNIN I, KARZOV G, MARKOV V, et al. Structural materials for power plants with heavy liquid metals as coolants GORYNIN I, KARZOV G, MARKOV V, et al. Structural materials for atomic reactors with liquid metal heat-transfer agents in the form of lead or lead—Bismuth alloy[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1999, 41(9):BF02469786.
- [42] TAKAYA S, FURUKAWA T, AOTO K, et al. Corrosion behavior of Al-alloying high Cr-ODS steels in lead-bismuth eutectic[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386: 507-510.
- [43] RIFFARD F, BUSCAIL H, CAUDRON E, et al. The influence of implanted yttrium on the cyclic oxidation behaviour of 304 stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3697-3706.
- [44] PINT B, MARTIN J A, HOBBS L. 18 O/SIMS characterization of the growth mechanism of doped and undoped α -Al₂O₃[J]. Oxidation of Metals, 1993, 39(3-4): 167-195.
- [45] RAMANARAYANAN T A, AYER R, PETKOVIC-LUTON R, et al. The influence of yttrium on oxide scale growth and adherence[J]. Oxidation of Metals, 1988, 29(5-6): 445-472.
- [46] HUNTZ A M. Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales[J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 201(1-2): 211-228.
- [47] PRZYBYLSKI K, YUREK G, NAGAI H, et al. The reactive elements effect on high temperature oxidation[J]. Mater. Sci. Forum, 1989, 43: 1-6.
- [48] STRAWBRIDGE A, HOU P. The role of reactive elements in oxide scale adhesion[J]. Materials at High Temperatures, 1994, 12(2-3): 177-181.
- [49] TAWANCY H, ABBAS N, BENNETT A. Role of Y during high temperature oxidation of an M-Cr-Al-Y coating on an Ni-base superalloy[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68: 10-16.
- [50] GRABKE H, MULLER-LORENZ E, STRAUSS S, et al. Effects of grain size, cold working, and surface finish on the metal-dusting resistance of steels[J]. Oxidation of Metals, 1998, 50(3-4): 241-254.
- [51] QUADAKKERS W, HOLZBRECHER H, BRIEFS K, et al. Differences in growth mechanisms of oxide scales formed on ODS and conventional wrought alloys[J]. Oxidation of Metals, 1989, 32(1-2): 67-88.
- [52] RAHMEL A, WOOD G, KOFSTAD P, et al. International workshop on “Critical Issues Concerning the Mechanisms of High-Temperature Corrosion”[J]. Oxidation of Metals, 1985, 23(5-6): 253-337.
- [53] BISCHOFF J, MOTTA A T. Oxidation behavior of ferritic-martensitic and ODS steels in supercritical water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 424(1-3): 261-276.
- [54] LIM H J, PARK S W, KANG S G. The effect of particle size of alumina dispersions on the oxidation resistance of Ni-Cr alloys[J]. Oxidation of Metals, 1997, 48(5-6): 391-415.

作者简介: 赵熹, 男, 1989 年出生, 工程师。主要研究方向为反应堆结构材料服役环境相容性。

E-mail: zhao.xi@cgnpc.com.cn

张勇(通信作者), 男, 1981 年出生, 高级工程师。主要研究方向为反应堆结构材料腐蚀行为研究, 液态重金属净化及氧控技术。

E-mail: zhangyong_rfc@cgnpc.com.cn