

SIMP 钢在高温液态铅铋合金中的腐蚀行为

高雄, 何斌, 余磊, 汪瑶, 刘晓红, 胡体刚, 蔡振兵*

(西南交通大学 摩擦学研究所, 成都 610031)

摘要: **目的** 研究 SIMP 钢在不同溶解氧浓度的高温液态铅铋合金中长期浸泡后腐蚀产物的变化规律。**方法** 在 550 °C 静态液态铅铋合金 (饱和氧状态和贫氧状态) 中对 SIMP 钢进行 500、1 000、2 000、3 500、5 000 h 的腐蚀试验。通过观察腐蚀后试样的表面和截面形貌, 进行物化分析, 对比不同时间下腐蚀层厚度以及腐蚀产物结构的变化, 得出溶解氧浓度和浸泡时间的变化对腐蚀产物的影响规律。**结果** 在贫氧环境中, SIMP 钢的腐蚀类型主要为氧化腐蚀, 氧化腐蚀产物具有双层结构, 外层为 Fe-Cr 尖晶石氧化层, 内层为富铬氧化物与基体的混合物层; 在饱和氧环境, SIMP 钢腐蚀产物则具有 3 层结构, 外层为 Fe₃O₄ 磁铁矿层, 中层为 Fe-Cr 尖晶石氧化层, 最内层为富铬氧化物与基体的混合物层。**结论** 溶解氧浓度和浸泡时间的变化对腐蚀产物的结构和厚度产生了显著影响, SIMP 钢在贫氧环境中呈现出优异的耐腐蚀性能。

关键词: SIMP 钢; 液态铅铋; 腐蚀; 高温; 氧化层; 腐蚀产物

中图分类号: TG172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9242(2024)02-0119-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.02.016

Corrosion Behavior of SIMP Steel in High Temperature Liquid Lead-bismuth Alloy

GAO Xiong, HE Bin, YU Lei, WANG Yao, LIU Xiaohong, HU Tigang, CAI Zhenbing*

(Tribology Research Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

ABSTRACT: The work aims to study the change rule of corrosion products of SIMP steel after long-term immersion in high temperature liquid lead-bismuth alloys with different dissolved oxygen concentrations. The corrosion experiments of SIMP steel in 550 °C static liquid lead-bismuth alloy (saturated oxygen state and oxygen-poor state) were carried out for 500, 1 000, 2 000, 3 500 and 5 000 h. By observing the surface and cross-section morphology of the corroded specimens, the physical and chemical analysis was conducted, the changes in the thickness of the corrosion layer as well as the structure of the corrosion products at different time were compared, and the effect laws of the changes in dissolved oxygen concentration and immersion time on the corrosion products were derived. In the oxygen-poor environment, the corrosion type of SIMP steel was mainly oxidized corrosion, and the oxidized corrosion product had a two-layer structure, with the outer layer being the Fe-Cr spinel oxidized layer, and the inner layer being the mixture layer of chromium-rich oxides and the substrate. In the saturated oxygen environment, the corrosion product of SIMP steel had a three-layer structure, with the outer layer being the Fe₃O₄ magnetite layer, the middle

收稿日期: 2023-10-18; 修订日期: 2023-11-21

Received: 2023-10-18; Revised: 2023-11-21

基金项目: 四川省科技计划项目 (2022JDJQ0019, 2022ZYD0029), 船舶振动噪声重点实验室项目 (6142204210707, JCKY2022207CI10)

Fund: Sichuan Provincial Science and Technology Program (2022JDJQ0019, 2022ZYD0029), National Key Laboratory On Ship Vibration and Noise Project (6142204210707, JCKY2022207CI10)

引文格式: 高雄, 何斌, 余磊, 等. SIMP 钢在高温液态铅铋合金中的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2024, 21(2): 119-128.

GAO Xiong, HE Bin, YU Lei, et al. Corrosion Behavior of SIMP Steel in High Temperature Liquid Lead-bismuth Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(2): 119-128.

*通信作者 (Corresponding author)

layer being the Fe-Cr spinel oxidized layer, and the innermost layer being the mixture layer of chromium-rich oxides and the substrate. Changes in dissolved oxygen concentration and immersion time significantly affect the structure and thickness of the corrosion products, and SIMP steel shows excellent corrosion resistance in oxygen-poor environments.

KEY WORDS: SIMP steel; liquid lead-bismuth; corrosion; high temperature; oxide layer; corrosion products

铅铋共晶合金 (LBE) 因其具有良好的中子学性能、较低的化学活性、良好的传热性、熔点高、沸点低等优点, 被认为是加速器驱动系统 (ADS) 和铅冷快堆等第 4 代核反应堆冷却剂的主要候选材料之一^[1-3]。尽管铅铋合金作为反应堆冷却剂具有诸多优点, 但是堆内结构材料与液态铅铋合金的相容性问题是制约铅铋快堆发展的重要因素^[4]。

自从铅冷快堆及 ADS 系统概念提出以来, 人们一直在不断寻找合适的结构材料, 目前已经确定的候选堆内结构材料主要包括铁素体/马氏体钢、奥氏体不锈钢、CLAM 钢、ODS 钢和陶瓷材料等^[5-6]。研究表明, ODS 钢和 CLAM 钢等材料具有良好的耐铅铋腐蚀性能^[7-9], 但是考虑到核能领域的应用基础和使用成本, 奥氏体钢和铁素体/马氏体钢是目前可行的首选堆内材料^[10]。国内外大量研究机构对结构材料在 LBE 中的腐蚀行为和腐蚀机理进行了深入研究, 根据腐蚀现象, 材料在静态 LBE 中的腐蚀形式为溶解腐蚀和氧化腐蚀^[11], 部分学者针对钢在不同环境中的腐蚀过程以及腐蚀产物类型也做出了相关研究^[12-15]。田书建等^[16]对 316L 不锈钢在 550 °C 的静态铅铋环境中的腐蚀行为进行了研究, 发现 316L 不锈钢在短期内的腐蚀形式为溶解腐蚀, 在长期内为氧化腐蚀。为避免发生严重的溶解腐蚀现象, 通常要求奥氏体不锈钢的服役温度不超过 400 °C^[17]。铁素体/马氏体钢与奥氏体不锈钢在液态铅铋中的腐蚀存在一定区别, 通过在钢中加入一定质量的 Si^[18-20], 能够有效增加材料的抗氧化性能, 降低钢在铅铋中的腐蚀速率, 但是添加过量的 Si 元素会对材料的辐照性能、力学性能和液态金属脆化效应造成影响。因此, 优化冶金工艺, 提

升添加 Si 元素后材料的综合性能对堆内结构材料的优化具有重要意义。

本文以一种 SIMP 钢为对象, 研究了其在 550 °C 液态铅铋环境中的腐蚀行为。通过开展不同溶解氧浓度以及不同时间的铅铋腐蚀试验, 研究时间和氧浓度对 SIMP 钢腐蚀产物以及腐蚀速率的影响。该研究有助于理解 SIMP 钢在静态铅铋环境中的腐蚀机理。

1 试验

1.1 材料和装置

试验中所用的铅铋合金, 由郑州晟博达特种合金有限公司提供, 其组成为 55.5% (质量分数) 的铋与 44.5% 的铅, 杂质质量比小于 100 μg/g。试验所用 SIMP 钢板材的化学成分见表 1。试验前, 使用电火花线切割机将其尺寸切割为 10 mm×20 mm×3 mm。切割完成后, 先后用 200#、500#、1000#、2000# 砂纸对其表面进行打磨处理, 然后再使用无水乙醇进行超声清洁。

表 1 SIMP 钢的化学成分 (质量分数, %)

Tab.1 Composition of SIMP steel (mass fraction, %)

Fe	Cr	Si	W	Mn	Mo	C
Bal.	10.8	1.0	1.2	0.4	0.7	0.1

本试验所使用的腐蚀装置结构如图 1 所示, 由加热器、釜体、气路系统、热电偶、氧传感器组成, 可模拟试验材料在贫氧静态液态铅铋环境中的腐蚀。本试验装置所使用的控氧方式为气相控氧法, 使用的气体包括高纯 Ar、Ar-5% H₂、Ar-2% O₂。在试验中通

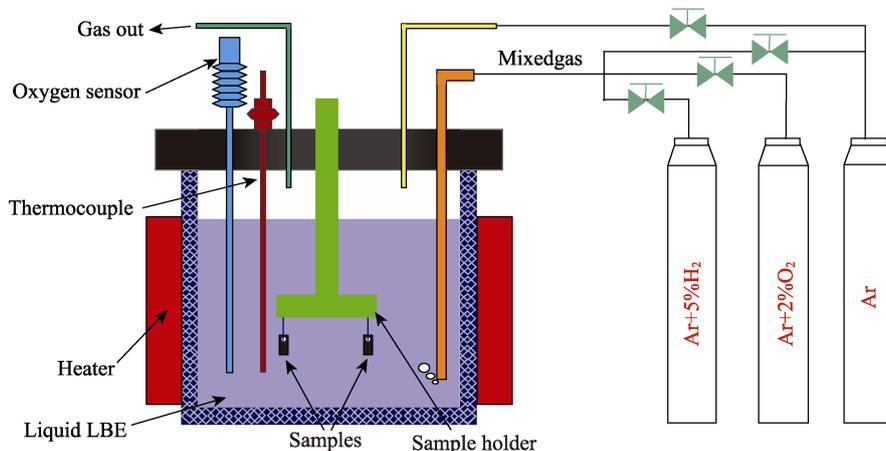


图 1 腐蚀装置结构

Fig.1 Experimental device for corrosion test

过液面上方管道将 Ar 气导入釜体内, 保持釜内微正压状态。通过液面下方管道导入高纯 Ar 气, 以平衡混合气。气路系统中还包含 3 组气体流量控制器, 将各气体调节至一定的比例后进入釜内, 依靠化学平衡控制液态铅铋中的溶解氧含量。

1.2 方法

腐蚀试验分为 2 组, 第一组为贫氧环境(氧的质量分数为 10^{-9}), 腐蚀时间设置为 500、1 000、2 000、3 500、5 000 h。第二组为饱和氧环境, 腐蚀时间设置为 3 500、5 000 h。根据图 2^[1]可知, 液态铅铋合金

中的氧分压决定了不同氧化物的化学势。以消耗 1 mol 氧分子形成的氧化物的反应表达式见式 (1)。



式中: M 为金属元素。元素的化学活性越高, 形成的氧化物自由能越低, 结构越稳定。

生成氧化物的吉布斯自由能计算公式^[1]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2)$$

式中: ΔG° 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔH° 为焓, kJ/mol; ΔS° 为熵, J/(mol·K); T 为热力学温度, K。材料中相关元素的热力学数据见表 2。

表 2 Fe、Pb、Bi、Cr 的热力学数据^[1]
Tab.2 Thermodynamic data for Fe, Pb, Bi and Cr^[1]

反应式	$\Delta H^\circ(400\text{ K}<T<1\ 000\text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ(400\text{ K}<T<1\ 000\text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\circ(T=823\text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
$2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$	-437.61	-199.1	-273.353
$4/3\text{Bi} + \text{O}_2 \rightarrow 2/3\text{Bi}_2\text{O}_3$	-389.14	-192.6	-230.245
$4/3\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	-755.41	-171.8	-613.675
$3/2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-551.99	-156.9	-422.548

将溶解氧质量分数控制在 1.0×10^{-9} 时, 氧浓度能够满足试样表面氧化物膜生成的同时, 还可以有效抑制 PbO 和 Bi₂O₃ 的析出。在贫氧环境腐蚀时, 首先将铅铋合金放置在釜体内, 在充入 Ar 保护气体的情况下熔化铅铋。待升温至 550 °C 后, 开始向釜内通入混合气体进行控氧。当溶解氧质量分数达到 1.0×10^{-9} 时, 将样品浸入液态铅铋中进行腐蚀试验, 时间设置为 500、1 000、2 000、3 500、5 000 h; 在饱和氧腐蚀条件时, 根据经验公式^[21], LBE 溶解氧浓度的计算公式见式 (3)。

$$\lg c_o = 2.25 - \frac{4\ 125}{T}, (673\text{ K} < T < 973\text{ K}) \quad (3)$$

经计算可知, 在 550 °C 液态铅铋中, 饱和氧的质量分数为 1.38×10^{-5} 。在饱和氧试验中, 腐蚀时间设置为 3 500、5 000 h。

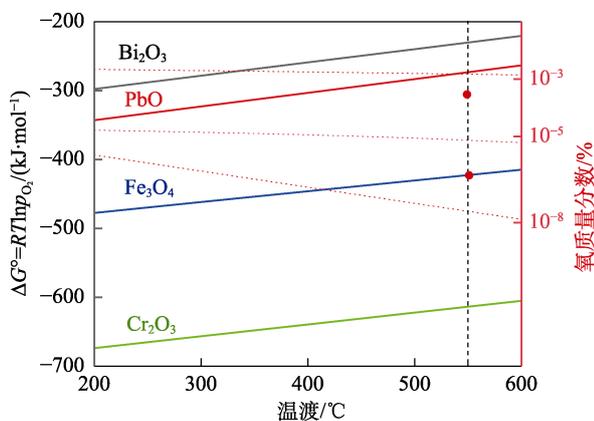


图 2 Fe、Pb、Bi、Cr 的热力学数据简化 Ellingham 图^[1]
Fig.2 Simplified Ellingham plots of thermodynamic data for Fe, Pb, Bi and Cr^[1]

试验结束后, 将试样取出, 然后浸泡在 CH₃COOH、H₂O₂ 及 C₂H₅OH (体积比为 1 : 1 : 1) 混合溶液中, 去除表面残留的铅铋, 清洗并烘干。使用超景深光学显微镜 (OM, VHX-6000)、光学 3D 表面轮廓仪 (Superview W1) 观察清洗后试样表面的宏观形貌, 使用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV) 分析表面物相, 使用扫描电镜 (SEM, JSM-IT500) 分析表面与截面的微观形貌和元素。

2 结果与讨论

2.1 贫氧环境

2.1.1 表面分析

经不同腐蚀时间后, 试样的表面形貌如图 3 和图 4 所示。经过腐蚀后, 表面附着不同体积的氧化物, 且随着腐蚀时间的增加, 氧化物逐渐增加。经腐蚀 500 h 后, 局部区域出现了点状黑色附着物, 表面粗糙度为 0.311 μm; 经腐蚀 1 000 h 后, 点状黑色附着物直径增大, 附着区域增加, 表面粗糙度为 0.387 μm; 经腐蚀 2 000 h 后, 表面黑色附着物大量增加, 但附着物中间仍有少部分区域较为光洁, 表面粗糙度为 0.391 μm; 经腐蚀 3 500 h 后, 表面黑色附着物内的光洁区域逐渐减少, 表面粗糙度为 0.447 μm; 经腐蚀 5 000 h 后, 表面的黑色附着物逐渐增厚, 出现了颗粒状的氧化物, 表面粗糙度为 0.490 μm。这说明随着腐蚀时间增加, 表面附着的氧化物从局部逐渐扩散到整体, 在不同区域的扩散速度不同, 导致试样的表面粗糙度也随之增大。

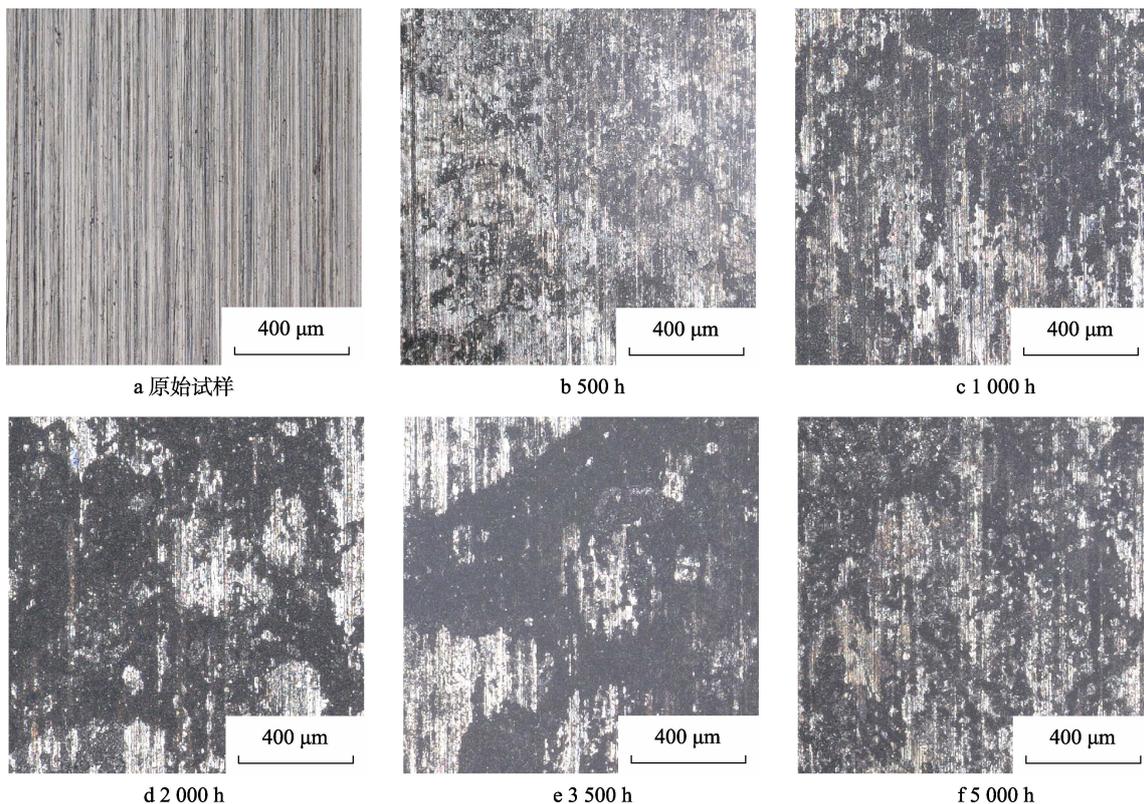


图3 试样腐蚀不同时间后的表面光镜形貌

Fig.3 OM-surface morphology of specimens after various corrosion test duration: a) original specimen; b) 500 h; c) 1 000 h; d) 2 000 h; e) 3 500 h; f) 5 000 h

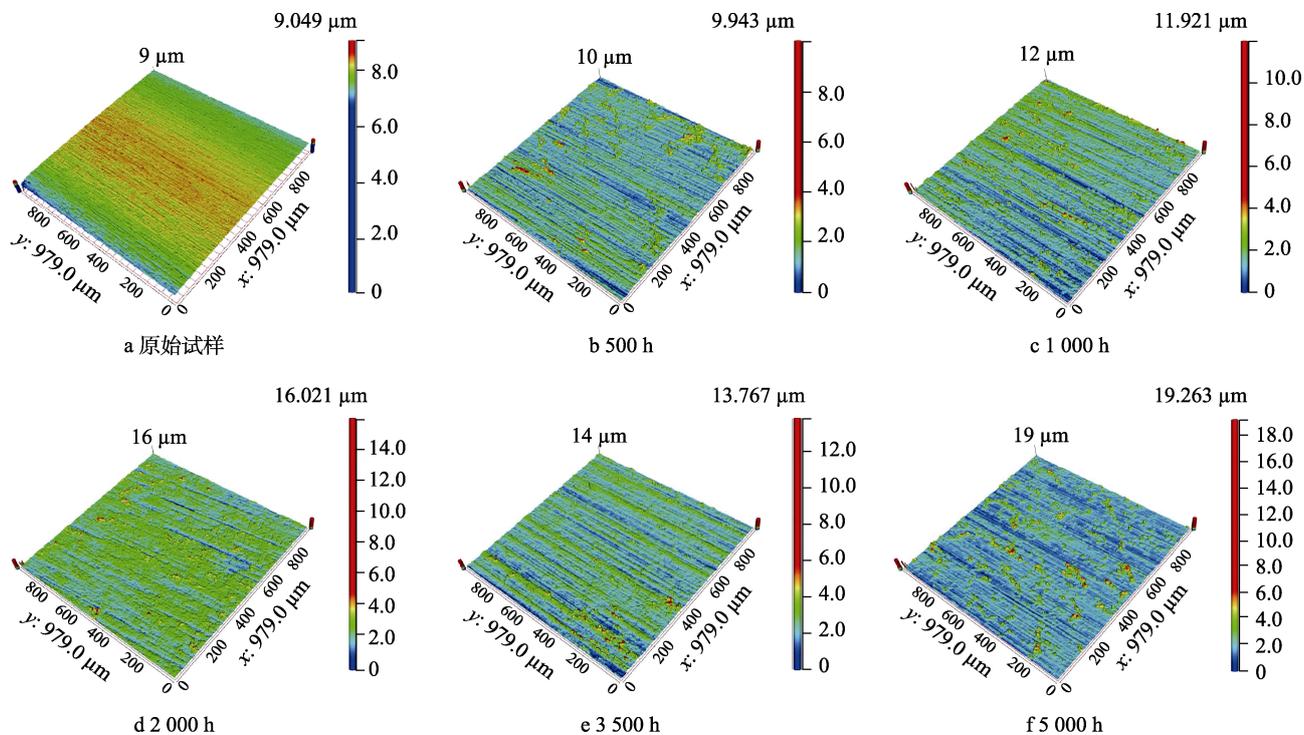


图4 试样腐蚀不同时间后的表面三维形貌

Fig.4 Surface 3D morphology of specimens after various corrosion test duration: a) original specimen; b) 500 h; c) 1 000 h; d) 2 000 h; e) 3 500 h; f) 5 000 h

经不同氧浓度的液态铅铋腐蚀后，试样表面的XRD 图谱如图 5 所示。在贫氧环境中，在试样表面

均发现了铁素体相，生成的氧化物有 2 种，分别是 Fe-Cr 尖晶石以及磁铁矿 Fe_3O_4 。由于 Fe-Cr 尖晶石

与磁铁矿 Fe_3O_4 的结构一致, 衍射峰相近, 不易进行分辨。

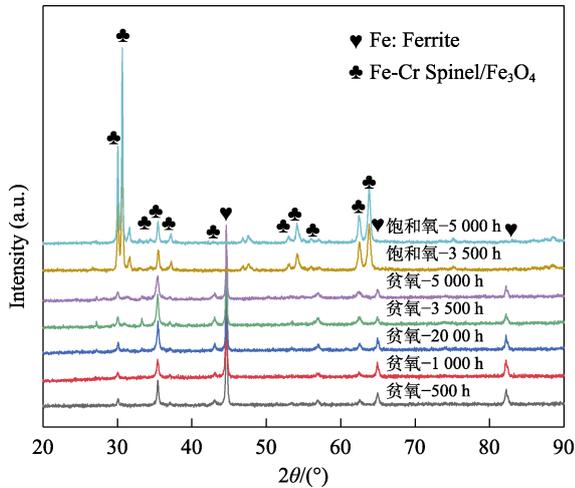


图 5 不同腐蚀时间后 X 射线衍射图
Fig.5 X-ray diffraction patterns of steel after different corrosion time

经过不同腐蚀时间后, 试样的表面微观形貌如图 6 所示。经腐蚀 500 h 后, 表面覆盖一层较薄的氧化物, 并伴随细小的腐蚀坑, 在图 6a 右上角的放大图中可以清楚地观察到有颗粒状氧化物。通过图 6b 中右上角放大图可以观察到, 经腐蚀 1 000 h 后, 表面覆盖的黑色氧化物更加致密。通过图 6c 和图 6d 可以发现, 当腐蚀时间增加到 2 000、3 500 h 时, 试样表面聚集了更多的氧化物, 并且聚集程度更深, 在右上角的放大图中还呈现出晶体状。腐蚀 5 000 h 后, 表面覆盖了高度不同的片状氧化物, 如图 6e 所示。这说明表面覆盖的氧化物起初是点状, 随着腐蚀时间的增加, 逐渐增厚增大, 在表面继续扩散, 形成连续且更加致密的片状。为了进一步地分析经过不同时间腐蚀后试样表面的元素变化, 对图 6 中 A、B、C、D、E 点进行了元素分析, 数据如图 6f 所示。其结果表明, 腐蚀后的表面生成的氧化物主要由 Fe、O、Cr、Pb 和 Bi 元素组成, 随着腐蚀时间的延长, 表面的 Cr 元素含量增加, 说明表面 Fe-Cr 尖晶石氧化层中的 Cr 元素逐渐富集。

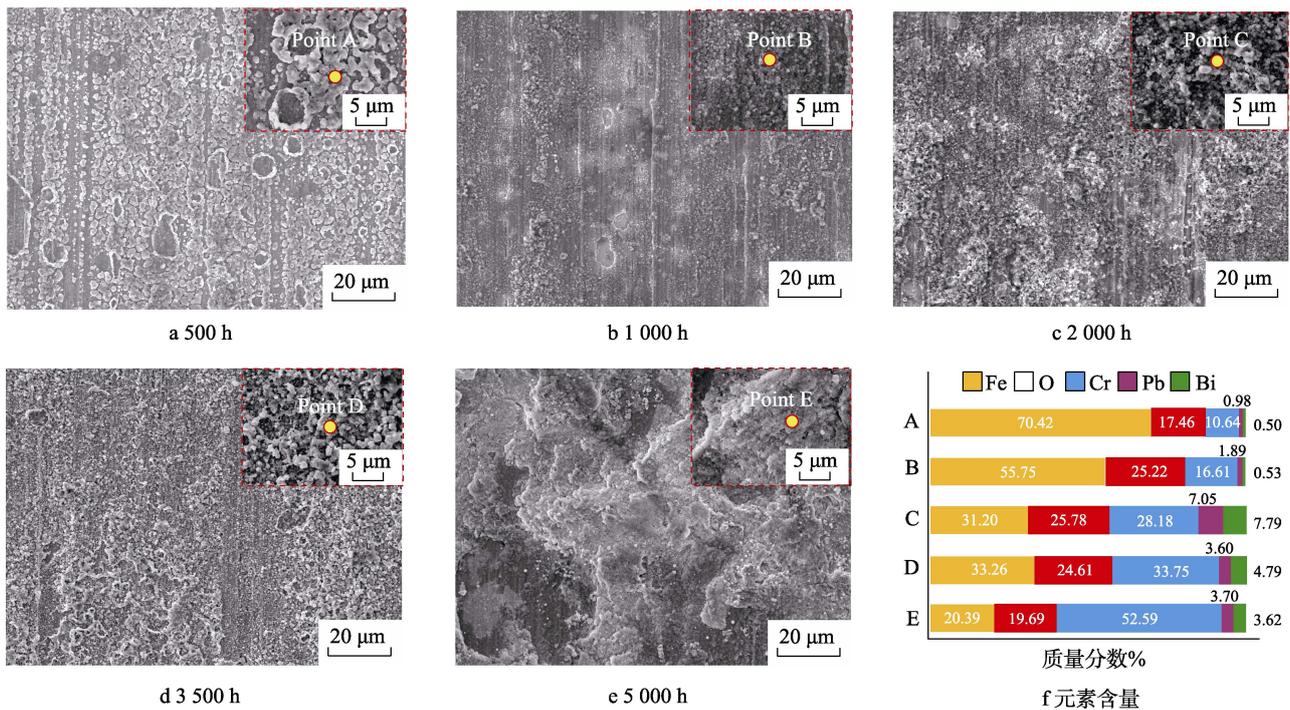


图 6 不同腐蚀时间后的表面 SEM 形貌
Fig.6 Surface morphology SEM images after various corrosion test duration: a) 500 h; b) 1 000 h; c) 2 000 h; d) 3 500 h; e) 5 000 h; f) element content

2.1.2 截面分析

对不同时间腐蚀后的 SIMP 钢进行了 SEM 截面形貌观察以及 EDS 面扫描, 结果如图 7 所示。所有试样在铅铋环境中腐蚀后, 均观察到了明显的 Fe 与 Cr 的氧化物层。从图 7a 和图 7b 观察到, 经腐蚀 500、1 000 h 后, 形成的氧化物层厚度较薄且均匀, 平均厚度分别为 7、8 μm 。经腐蚀 2 000、3 500、5 000 h 后, 氧化物层的厚度逐渐增加, 平均厚度分别为 10、

14、15 μm , 但氧化物层在沿基体方向上局部区域有凹凸现象。根据 EDS 结果, 在氧化物层中 Fe 元素的含量明显低于基体, 表明氧化层的形成原因之一是 Fe 元素由基体向外表面扩散, 与铅铋环境中的 O 元素结合, 形成了氧化物。

为进一步分析腐蚀后氧化层的结构和元素分布, 对不同腐蚀时间后的试样截面进行 EDS 线扫描, 结果如图 8 所示。经贫氧环境腐蚀后, 表面形成的氧化

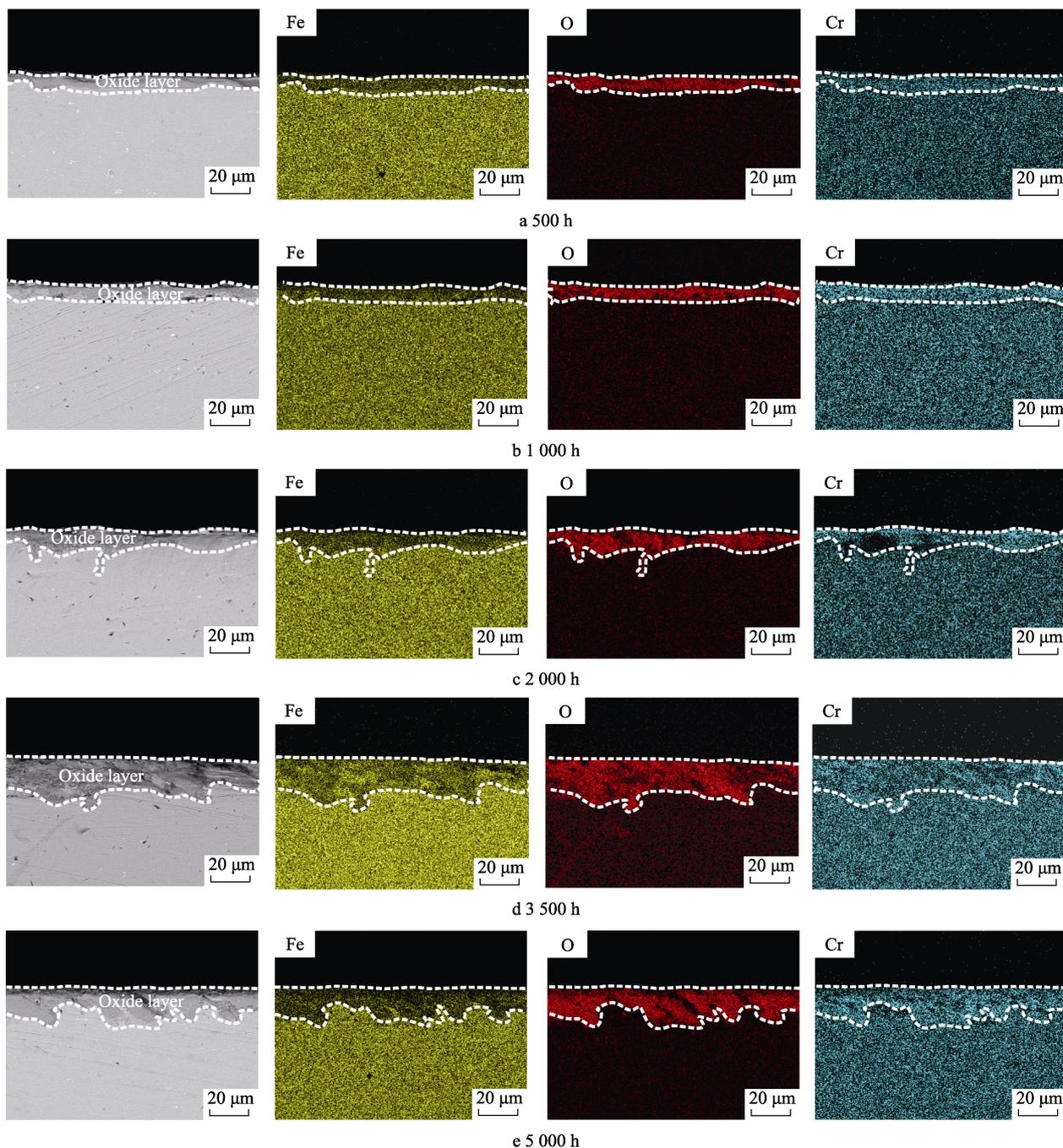


图7 不同腐蚀时间后的截面 SEM 形貌和 EDS 图谱
Fig.7 SEM and EDS patterns of cross section after different corrosion time

层为双层结构,结合图5的XRD结果,可推测腐蚀后外层为Fe-Cr尖晶石层(OL),Fe-Cr尖晶石层向基体方向上形成了一定厚度的腐蚀过渡层(IOZ),也称内氧化层。该层为富Cr氧化物与基体的混合物层,以晶间腐蚀的形式扩散到基体中^[22-25]。其中,IOZ层沿基体方向不均匀生成,因此在图7c、7d、7e中观察到氧化层在沿基体方向上有局部凹凸现象。由OL向SIMP钢基体方向,Fe元素的变化趋势为在OL的含量较低,在IOZ的含量增加,在基体的含量最高。Cr存在于IOZ和基体中,且EDS结果显示,Cr元素

在IOZ中的含量要略高于基体。O元素在OL中的变化规律不一,但在OL中的含量最高,并且IOZ中的氧元素的含量要高于基体。

将腐蚀不同时间后氧化物层中的外氧化层(OL)和内氧化层(IOZ)厚度进行统计,结果如图9所示。随着腐蚀时间的增加,外氧化层的厚度由3 μm增加到11 μm,内氧化层的厚度从2 μm增加到4 μm。当腐蚀时间从1 000 h增加到2 000 h时,外氧化层厚度增加速度最快,超过2 000 h后,增加速度明显降低;内氧化层厚度的变化在整个腐蚀过程中并不明显。

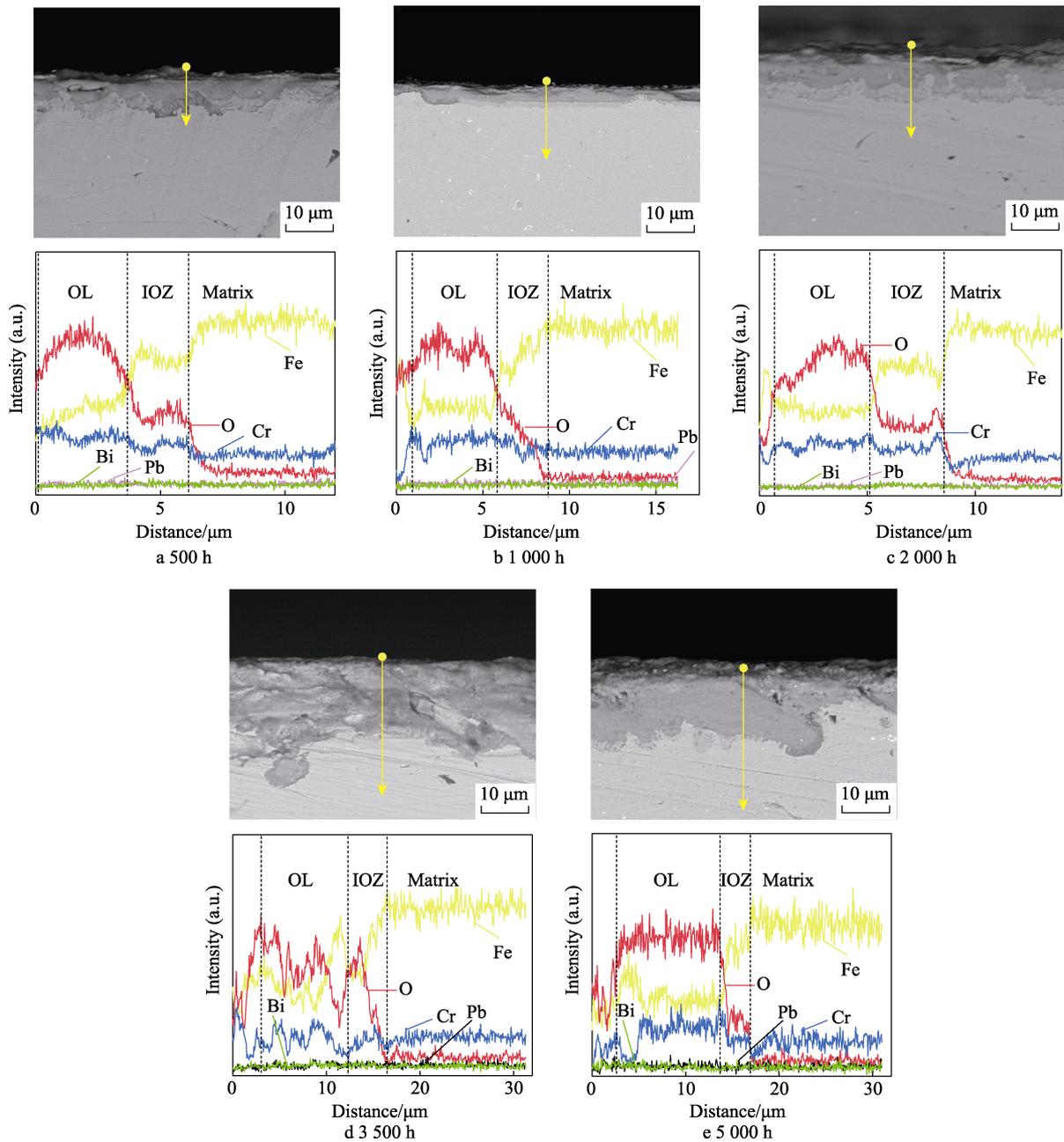


图 8 不同腐蚀时间后截面 SEM 形貌和 EDS 分析
Fig.8 SEM images and EDS analysis of cross section after different corrosion time

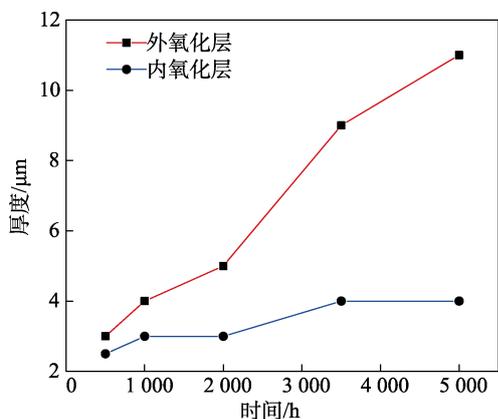


图 9 截面氧化层厚度统计

Fig.9 Statistics of cross-section oxide layer thickness

2.2 饱和氧环境

为进一步探究氧浓度对 SIMP 钢在液态铅铋环境中的腐蚀行为影响,开展了饱和氧浓度液态铅铋环境中 3 500、5 000 h 的腐蚀试验。腐蚀后的表面微观形貌如图 10a、10b 所示。对比图 6 中在氧质量分数为 10^{-9} 的环境中腐蚀后的表面形貌,试样经饱和氧浓度铅铋环境腐蚀 3 500、5 000 h 后,表面生成了一层均匀的腐蚀产物。该腐蚀产物由疏松针状氧化物组成,对其放大后的表面进行 EDS 分析,结果如图 10c 所示,该氧化物富含铁、氧和铅,可能是磁铅铁化合物^[26]。

SIMP 钢在静态饱和氧铅铋环境中分别腐蚀

3 500、5000 h后,其截面 SEM 形貌和 EDS 分析如图 11 所示。在饱和氧浓度的铅铋环境中腐蚀后,试样表面的腐蚀层具有 3 层结构:外氧化层结构疏松,并且有少量的铅铋从表面渗入;中间层结构紧密,未发现明显的铅铋渗入的现象;靠近基体的最内层,出现了不同程度的腐蚀,向基体内部不均匀延伸,是一层过渡区域。在腐蚀层中,OOL 层的厚度大于 OL 层,IOZ 层厚度最薄。从 EDS 分析结果可知,在腐蚀层的最外层有少量铅铋渗入的现象,并且 OOL 外层铅

铋的渗入深度随着时间的延长而增加。经腐蚀 5 000 h 后,在外氧化层沿着中间层处发现了有铅铋渗入 OL 层的现象。由外氧化层向基体方向,Fe 元素在 OOL 层中的含量明显高于在 OL 层中的含量,在基体的含量最高,在内氧化层中的含量也高于氧化层中的含量。由此可知,Fe 元素在 OL 层中向 OOL 层往外扩散。Cr 元素在 OOL 层中含量贫乏,在 OL 层和 IOZ 层中的含量明显高于在基体中的含量。O 元素在 OL 层中的含量最高,在基体中的含量最低。

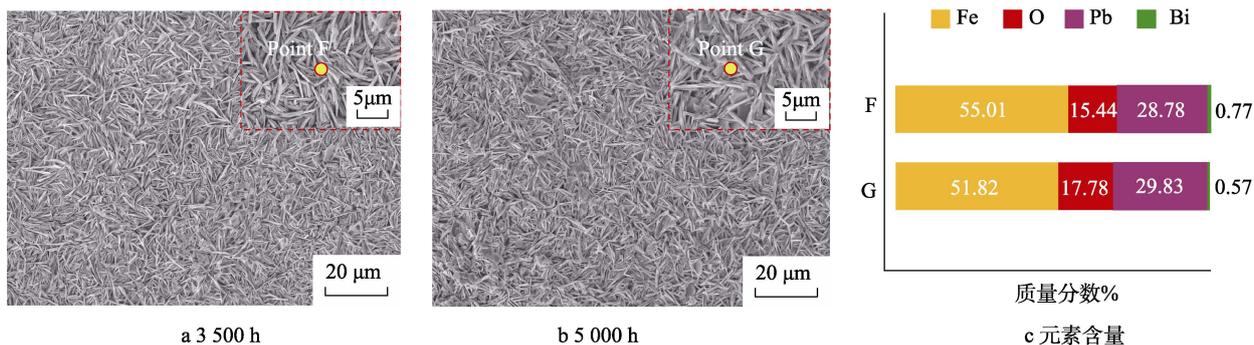


图 10 饱和氧环境腐蚀后表面形貌

Fig.10 Surface morphologies after corrosion in saturated oxygen environment: a) 3 500 h; b) 5 000 h; c) element content

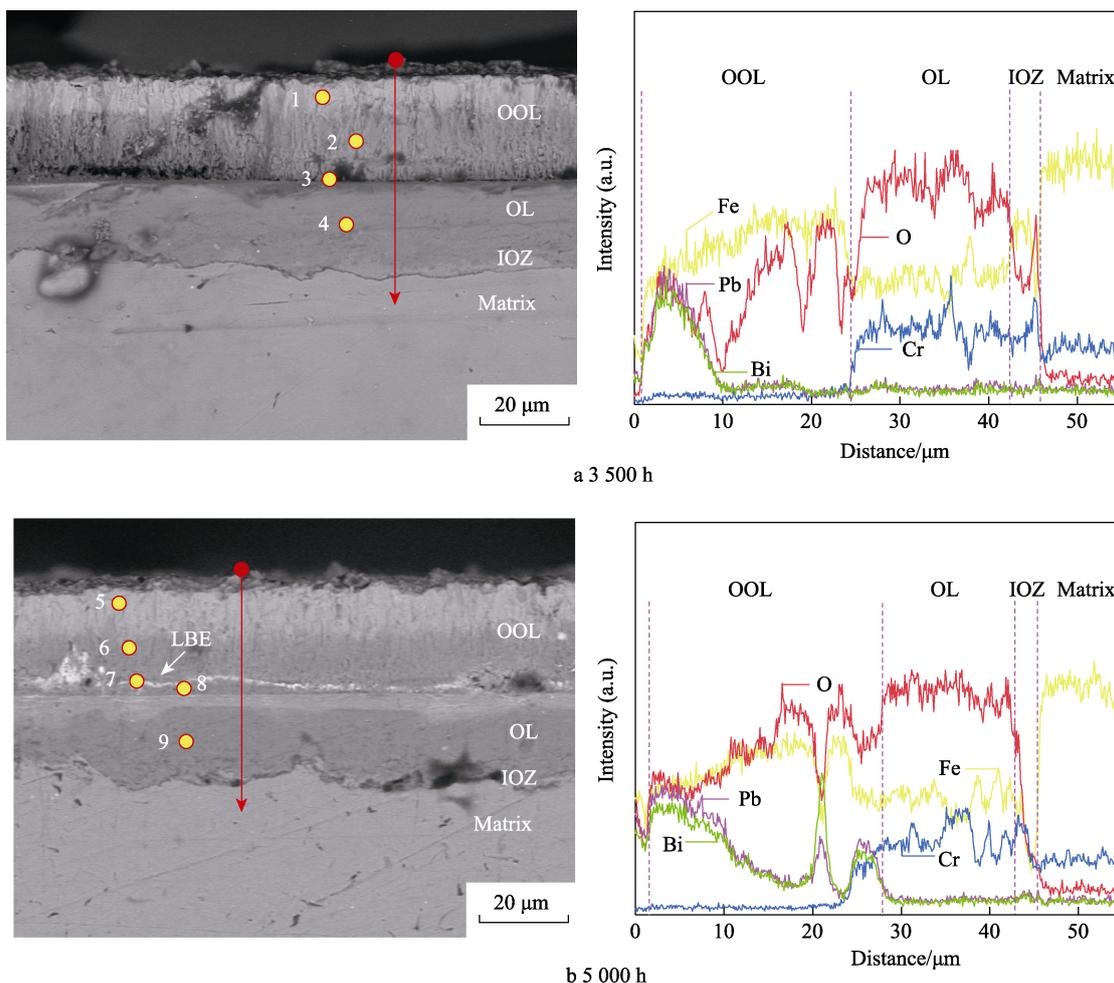


图 11 截面 SEM 形貌和 EDS 分析

Fig.11 SEM image and EDS analysis of cross section

对腐蚀 3 500、5 000 h 后试样截面腐蚀层中的点 1~9 进行 EDS 分析, 结果见表 3。在点 1 和点 5 处, 腐蚀层中的 OOL 层外表面渗透进入了一定量的铅铋, 且结合图 11 中 EDS 分析可知, 由外表面向内渗透的铅铋在外氧化层的含量逐渐增加。结合图 5 的 XRD 图谱, 以及对点 2、3、6、8 的 EDS 分析表明, OOL 层的主要腐蚀产物为 Fe_3O_4 。图 11b 中点 7 处的 EDS 分析说明, 在腐蚀 5 000 h 后, 有铅铋渗透到 OOL 层。点 3 和点 9 的 EDS 分析表明, OL 层的主要腐蚀产物为 Fe-Cr 尖晶石氧化物。

表 3 饱和氧环境腐蚀后截面 EDS (质量分数, %)
Tab.3 Cross-section EDS after corrosion in saturated oxygen environment (mass fraction, %)

位置	Fe	Cr	O	Pb	Bi
1	49.6	0.5	22.9	26.3	0.6
2	56.1	0.6	37.4	5.8	0.1
3	56.2	6.9	20.9	1.3	—
4	43.7	15.6	32.3	—	—
5	45.0	0.1	23.2	31.3	0.4
6	62.4	0.2	27.2	9.9	0.2
7	33.5	0.5	27.8	8.7	29.5
8	67.3	1.2	27.6	3.3	0.7
9	50.0	18.5	31.2	0.3	—

2.3 分析

试验结果表明, SIMP 钢在溶解氧的质量分数为 10^{-9} 的贫氧铅铋环境腐蚀后, 试样表面的腐蚀层结构为 OL 和 IOZ 双层氧化层。材料在铅铋环境中同时发生氧化与溶解, 随着氧浓度的降低, 氧化速率降低, 而溶解速率增加。当氧的质量分数为 10^{-9} 时, Fe_3O_4 的晶核形成速率低于其分解速率, 导致基体中扩散出来的 Fe 不能与 O 反应生成 Fe_3O_4 而直接溶解到 LBE 中。Fe-Cr 尖晶石由于含有较高量的 Cr, 因此具有较高的热力学稳定性, 不易发生溶解。这就是当氧的质量分数为 10^{-9} 时, 试样表面仅有一层 Fe-Cr 尖晶石层的主要原因。

经饱和氧铅铋环境腐蚀后, SIMP 钢表面形成了 3 层氧化物结构, 产物类型依次为 Fe_3O_4 、Fe-Cr 尖晶石氧化层和 IOZ。在高温下, 基体中的 Fe 离子向外扩散, 与铅铋中的氧反应, 并在材料表面生成磁铁矿 Fe_3O_4 。在 Fe 离子向外扩散过程中, 在原来点阵位置留下空位, 空位聚集后形成微孔, 从而导致氧沿着 Fe 阳离子扩散留下的微孔向基体方向内扩散, 与基体中的 Fe 和 Cr 反应, 生成 Fe-Cr 尖晶石, 促进了 OL 的生长。IOZ 的形成主要是由于氧离子与基体接触界面的溶解氧含量太低, 不足以氧化基体中的所有元素, 然后 Cr 元素被选择性氧化。

3 结论

1) 经过贫氧浓度铅铋环境的腐蚀, SIMP 钢表面形成了双层氧化物结构。产物类型依次为 Fe-Cr 尖晶石氧化层、富铬氧化物与基体的混合物层。随着腐蚀时间的增加, 氧化层的厚度逐渐增加。

2) 经饱和氧浓度铅铋环境腐蚀, SIMP 钢表面形成了 3 层氧化物结构, 产物类型依次为 Fe_3O_4 、Fe-Cr 尖晶石氧化层、富铬氧化物与基体的混合物层。

3) 经相同腐蚀时间后, SIMP 钢在饱和氧环境中形成的氧化层厚度高于在贫氧环境中形成的氧化层厚度, 表现为 Fe-Cr 尖晶石层的厚度增加约 $6\ \mu\text{m}$, 以及生成了 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 厚的 Fe_3O_4 磁铁矿层。

4) 铅铋环境中的溶解氧浓度决定了 SIMP 钢腐蚀后表面氧化物的结构, 降低溶解氧浓度能够显著影响 SIMP 钢的腐蚀深度和腐蚀速度, 合适的氧浓度范围能有效保护基体元素不会被过量氧化。

参考文献:

- [1] OECD/NEA Nuclear Science Committee. 铅与铅铋共晶合金手册—性能、材料相容性、热工水力学和技术[M]. 戎利建, 张玉妥, 陆善平, 等译. 北京: 科学出版社, 2007.
OECD/NEA Nuclear Science Committee. Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead: Properties, Materials Compatibility, Thermal hydraulics and Technologies[M]. RONG L J, ZHANG Y T, LU S P, et al. Translated. Beijing: Science Press, 2007.
- [2] 吴宜灿, 柏云清, 宋勇, 等. 中国铅基研究反应堆概念设计研究[J]. 核科学与工程, 2014, 34(2): 201-208.
WU Y C, BAI Y Q, SONG Y, et al. Conceptual Design of China Lead-Based Research Reactor CLEAR-I[J]. Nuclear Science and Engineering, 2014, 34(2): 201-208.
- [3] YVON P. Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors[M]. Duxford: Woodhead Publishing, 2017.
- [4] 时健, 刘峰, 王望根, 等. ADS 候选材料在静态液态 Pb-Bi 合金中的腐蚀行为[J]. 热加工工艺, 2016, 45(20): 93-96.
SHI J, LIU F, WANG W G, et al. Corrosion Behavior of ADS Candidate Materials in Stagnant Pb-Bi Alloy[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(20): 93-96.
- [5] 吴宜灿, 黄群英, 柏云清, 等. 液态铅铋回路设计研制与材料腐蚀实验初步研究[J]. 核科学与工程, 2010, 30(3): 238-243.
WU Y C, HUANG Q Y, BAI Y Q, et al. Preliminary Experimental Study on the Corrosion of Structural Steels in Liquid Lead Bismuth Loop[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2010, 30(3): 238-243.
- [6] LEE S G, SHIN Y H, PARK J, et al. High-Temperature Corrosion Behaviors of Structural Materials for Lead-Alloy-Cooled Fast Reactor Application[J]. Applied Sciences, 2021, 11(5): 2349.

- [7] 赵熹, 曾献, 张勇, 等. ODS 钢液态重金属环境腐蚀研究进展[J]. 机械工程学报, 2020, 56(21): 1-10.
ZHAO X, ZENG X, ZHANG Y, et al. Research Progress of ODS Steels Corrosion in Heavy Liquid Metal Environment[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(21): 1-10.
- [8] 陈钢, 雷玉成, 鞠娜, 等. 铅铋共晶合金的流动速度对 CLAM 钢腐蚀行为的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(22): 3772-3776.
CHEN G, LEI Y C, JU N, et al. Corrosion Behavior of CLAM Steel in Various Flow Velocities of Pb-Bi Eutectic Alloy[J]. Materials Reports, 2019, 33(22): 3772-3776.
- [9] 桑静, 雷玉成, 岳加佳, 等. CLAM 钢在液态铅铋合金中的腐蚀行为[J]. 热加工工艺, 2016, 45(8): 103-106.
SANG J, LEI Y C, YUE J J, et al. Corrosion Behavior of CLAM Steel in Liquid Lead Bismuth Alloy[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(8): 103-106.
- [10] 田书建. T91 和 15-15Ti 钢在 500 °C 液态铅铋合金氧控条件下腐蚀行为与机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
TIAN S J. Corrosion Behavior and Mechanism of T91 and 15-15Ti Steels in Liquid Lead-Bismuth Eutectic under Oxygen Control at 500 °C[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [11] GNECCO F, RICCI E, BOTTINO C, et al. Corrosion Behaviour of Steels in Lead-Bismuth at 823 K[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 335(2): 185-188.
- [12] 宋立英, 石浩, 王巍, 等. 腐蚀产物性质对金属大气腐蚀过程影响的研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 8-14.
SONG L Y, SHI H, WANG W, et al. Effects of Corrosion Products on Atmospheric Corrosion of Metal[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(10): 8-14.
- [13] 冯成慧, 王继普, 赵连红, 等. 腐蚀环境下典型“钛-铝”复合耳片腐蚀防护性能研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(8): 50-58.
FENG C H, WANG J P, ZHAO L H, et al. Corrosion Protection Performance of Typical “Titanium-Aluminum” Composite Lugs in Corrosive Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(8): 50-58.
- [14] 刘钊慧, 彭文山, 丁康康, 等. 不锈钢在西太平洋深海环境中腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程, 2023, 20(8): 70-79.
LIU Z H, PENG W S, DING K K, et al. Corrosion Regularity of Stainless Steel in Deep-Sea Environment of the Western Pacific Ocean[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(8): 70-79.
- [15] 滕乙正, 张海兵, 马力, 等. 海工高强钢在海水中应力腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(8): 53-60.
TENG Y Z, ZHANG H B, MA L, et al. Research Progress of Stress Corrosion of Marine High-Strength Steel in Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(8): 53-60.
- [16] 田书建, 张建武. 316L 和 T91 不锈钢在 550 °C 静态铅铋合金中的腐蚀行为[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(9): 751-756.
TIAN S J, ZHANG J W. Corrosion Behavior of 316L and T91 Steels in Stagnant Lead-Bismuth Eutectic at 550 °C [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(9): 751-756.
- [17] FAZIO C, BALBAUD F. Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors[M]. Amsterdam: Elsevier, 2017.
- [18] 李骥, 何西扣, 许斌, 等. Si 含量对 316H 钢耐铅铋腐蚀性能的影响[J]. 中国冶金, 2022, 32(4): 54-62.
LI J, HE X K, XU B, et al. Effect of Si Content on Lead-Bismuth Corrosion Resistance of 316H Steel[J]. China Metallurgy, 2022, 32(4): 54-62.
- [19] 张玲玲. 核用 SIMP 钢中 Si 元素的作用机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
ZHANG L L. Study on the Mechanism of Si Element in SIMP Steel for Nuclear Use[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [20] 杨柯, 严伟, 王志光, 等. 核用新型耐高温、抗辐照、耐液态金属腐蚀结构材料——SIMP 钢的研究进展[J]. 金属学报, 2016, 52(10): 1207-1221.
YANG K, YAN W, WANG Z G, et al. Development of a Novel Structural Material(Simp Steel) for Nuclear Equipment with Balanced Resistances to High Temperature, radiation and Liquid Metal Corrosion[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 52(10): 1207-1221.
- [21] MÜLLER G, HEINZEL A, SCHUMACHER G, et al. Control of Oxygen Concentration in Liquid Lead and Lead-Bismuth[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 321(2/3): 256-262.
- [22] YE Z F, WANG P, DONG H, et al. Oxidation Mechanism of T91 Steel in Liquid Lead-Bismuth Eutectic: With Consideration of Internal Oxidation[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 35268.
- [23] ZHU Z G, ZHANG Q, TAN J B, et al. Corrosion Behavior of T91 Steel in Liquid Lead-Bismuth Eutectic at 550 °C: Effects of Exposure Time and Dissolved Oxygen Concentration[J]. Corrosion Science, 2022, 204: 110405.
- [24] TSISAR V, SCHROER C, WEDEMEYER O, et al. Characterization of Corrosion Phenomena and Kinetics on T91 Ferritic/Martensitic Steel Exposed at 450 and 550 °C to Flowing Pb-Bi Eutectic with 10⁻⁷ Mass% Dissolved Oxygen[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 494: 422-438.
- [25] SHI Q Q, LIU J, LUAN H, et al. Oxidation Behavior of Ferritic/Martensitic Steels in Stagnant Liquid LBE Saturated by Oxygen at 600 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 457: 135-141.
- [26] TSISAR V, SCHROER C, WEDEMEYER O, et al. Corrosion Behavior of Austenitic Steels 1.4970, 316L and 1.4571 in Flowing LBE at 450 and 550 °C with 10⁻⁷ Mass% Dissolved Oxygen[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 454(1/2/3): 332-342.