

不同表面处理对 316L 钢焊缝耐液态铅铋腐蚀的影响

丁祥彬¹, 罗梦², 路广遥¹, 雷玉成², 陈帅¹

(1.中广核研究院有限公司,广东 深圳,518124;2.江苏大学,江苏省高端结构材料重点实验室,江苏 镇江,212013)

摘要: 设计制造了一套耐高速流液态金属腐蚀试验装置,用以研究分别用不同号数砂纸打磨和不同抛光处理后的 316L 钢焊缝在 550 ℃ 的流动(相对流速为 2.62 m/s)液态铅铋合金中的腐蚀情况。研究发现各组试样都形成了双氧化层结构,内层主要为较疏松的 Fe_3O_4 ,外层主要为较致密的 FeCr_2O_4 ;表面粗糙度越小,元素传质过程越慢,高速流动的液态 LBE 磨蚀作用越小,316L 钢焊缝的耐蚀性越好。

关键词: 316L 钢;焊缝;液态铅铋合金;表面处理;腐蚀

中图分类号: TG444

0 前言

近年来,为了应对能源短缺和环境污染,国际上提出了清洁高效的加速器驱动次临界系统(ADS)^[1]和铅冷快堆^[2],其主要的冷却剂是液态铅铋共晶合金(LBE)^[3]。但高速流动的 LBE 会对一回路包容边界结构材料造成腐蚀,316L 钢(00Cr17Ni14Mo2)因其优良的焊接性和耐腐蚀性^[4]被认为是铅基快堆结构材料的首选。国内外很多学者研究了 316L 钢母材的耐液态铅铋腐蚀情况,但是 316L 钢焊接接头因为焊缝晶粒粗大、组织相对疏松不均匀、存在焊接残余应力等的因素,使得接头腐蚀情况有别于母材且更加复杂,所以其在液态 LBE 中的腐蚀规律有待详细研究^[5]。文中使用一套自主研发的耐高速流液态金属腐蚀试验装置,对不同表面处理后的 316L 钢焊缝进行了研究,分析其在高速流动的液态 LBE 中的腐蚀行为及耐腐蚀规律。

1 试验过程

1.1 试样制备

试验过程使用的是山西太钢提供的 316L 钢板,板厚 5 mm,生产批号为 505863,炉号为 Y503053L,成分见表 1。焊接工艺为钨极氩弧焊,焊丝为同批次 316L 钢,直径 2 mm,选用双层焊工艺,开 60° V 形坡口,第一层打底,第二层盖面,单面焊双面成形,焊接过程

中焊缝背部采用纯度为 99.9% 的氩气保护,严格控制层间温度小于 150 ℃,具体焊接参数见表 2。

表 1 316L 钢化学成分(质量分数,%)

C	Cr	Mn	Si	Mo	Ni	Fe
0.026	16.67	1.07	0.36	2.06	10.56	余量

表 2 焊接参数

焊层	电弧电压 U/V	焊接电流 I/A	焊接速度 v/(mm·s ⁻¹)	氩气流量 Q/(L·min ⁻¹)	钨极直径 d/mm
打底焊	12	85	1.2	12	2.0
盖面焊	12	95	1.8	12	2.0

沿着焊缝方向切割出 35 mm×10 mm×5 mm 的试样,先将试样置于盛有酒精溶液的超声波清洗机中清洗,去除线切割产生的油污,然后用砂轮将余高磨平,最后对试样使用不同号数砂纸和抛光手法进行处理,具体编号见表 3,并经超声波清洗后烘干。

表 3 焊后表面处理工艺

试样编号	表面处理方式
A	180 号砂纸打磨
B	1000 号砂纸打磨
C	1500 号砂纸打磨并机械抛光
D	电解抛光(40%硫酸+60%磷酸,105 min)

1.2 腐蚀试验

自主研发一套耐高速流液态金属腐蚀试验装置^[6],

收稿日期: 2018-10-13

doi:10.12073/j.hj.20181013001

主要由控制系统、炉体系统和真空系统三大部分组成,可对高速流液态金属对结构材料动态腐蚀过程进行模拟,示意图如图 1 所示。试验时间为 500 h,温度为实际应用时液态 LBE 在 ADS 中的出口设计温度 550 ℃,炉内极限真空度为 0.6 Pa,整个试验过程充 99.99%纯度的氩气进行保护,并每隔 48 h 进行抽真空充氩气的操作,即保证炉内液态 LBE 处于氧饱和状态,氧浓度由公式 $\lg C_{O[Pb-Bi]} = 1.2 - 3 \cdot 400/T^{[7]}$ 可得为 1.043×10^{-5} (质量分数,%)。炉体内具体情况及试验台运转情况如图 2 所示,采用 FLUENT 模拟软件及高速摄影技术测算出试样表面和液态 LBE 的相对流速为 2.62 m/s。

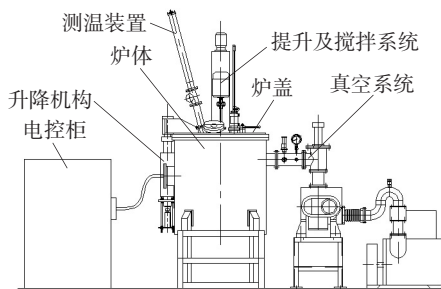


图 1 腐蚀试验装置

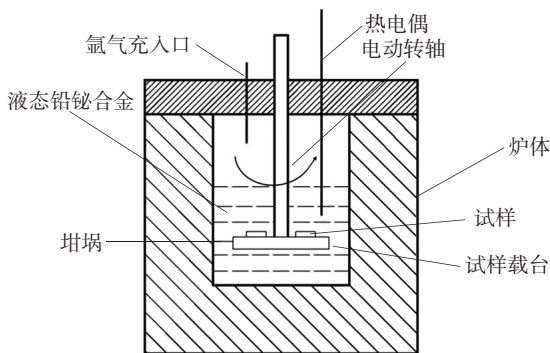


图 2 炉体内部示意图

1.3 试样检测

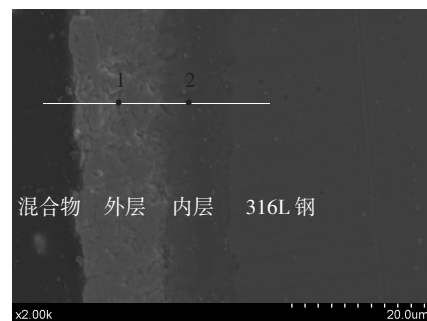
腐蚀试验结束后将试样取出放入 CH_3COOH, H_2O_2 和 $C_2H_5OH(1:1:1)$ 铅铋清洗液中清洗并烘干,去除表面残余铅铋。由于有部分嵌于表层的铅铋合金难以去除,以及清洗时部分疏松的表层发生脱落,所以无法采用失重法来表征腐蚀速率。对腐蚀后试样进行表面的 XRD 分析及截面的 EDS 点测来检测腐蚀产物,之后对试样进行截面 EDS 线测来观察表层元素变化规律,并测量表层厚度来说明各组试样的耐腐蚀规律。

2 试验结果与讨论

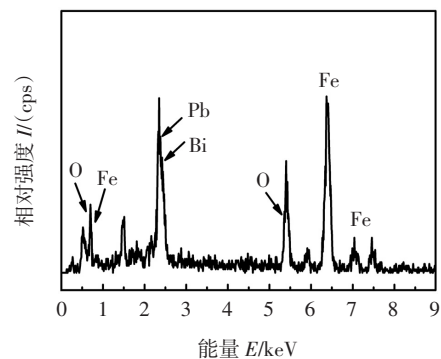
2.1 腐蚀过程

通过不同的分析测试仪器对试样检测后发现,四组试样的腐蚀产物及表层元素变化规律类似,所以以 C 组为例对 316L 钢焊缝在高速流 LBE 中腐蚀过程进行说明。

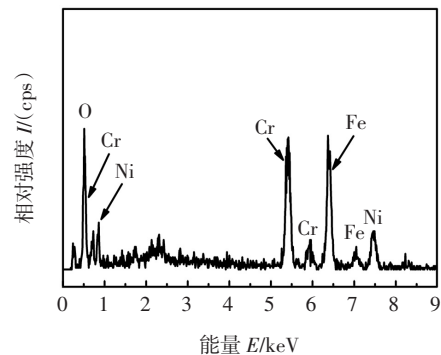
试样 C 表层截面清晰的分为连续均匀的两层如图 3 所示。在白线上每隔 5 μm 取一个点进行 EDS 扫描,共取七个点,发现除了已知的表面残余铅铋混合物成分和 316L 焊缝成分外,代表性的点成分如点 1 和点 2 所示,即外层主要成分为 Pb, Bi, Fe 和 O,内层主要为 Fe, Cr, Ni 和 O。试样 C 表面主要为 $Fe_3O_4, PbFe_4O_7, FeCr_2O_4$,如图 4 所示还有一些残留的铅铋及其氧化物。综上可以说明 316L 钢焊缝在液态 LBE 中腐蚀时形成双氧化层,外氧化层主要为 Fe_3O_4 和 $PbFe_4O_7$,内氧化



(a) 截面 SEM 图



(b) 1 点 EDS 图



(c) 2 点 EDS 图

图 3 试样 C 焊缝截面 SEM 图及其 EDS 点测分析图

层主要为 FeCr_2O_4 , 根据其组成物的性质说明外氧化层较内氧化层疏松, 也可以说明外氧化层更易被 Pb, Bi 和 O 腐蚀渗透。

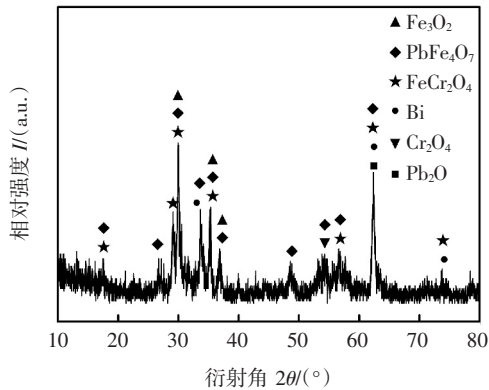
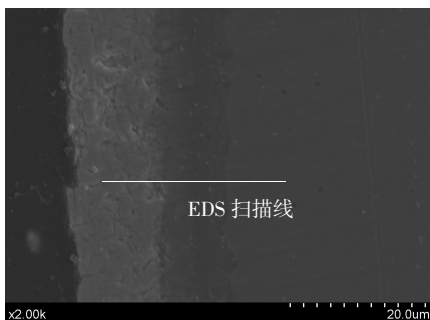
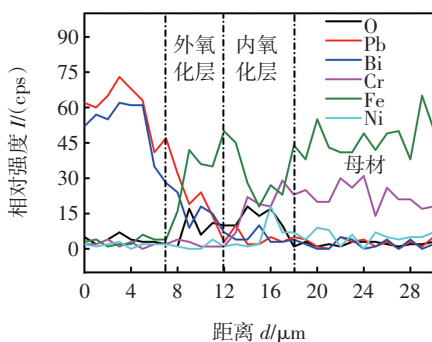


图4 试样 C 焊缝表层 XRD 分析图

根据焊缝截面(图 5)及以上分析可以依据各元素的分布将试样 C 焊缝表层明确的分为双氧化层。焊缝基体元素主要为 Fe 和 Cr, 316L 焊缝的组成元素 Ni 较少, 即 Ni 发生溶解, 迁移到内氧化层; 内氧化层 Fe 较基体和外氧化层都少, 即 Fe 发生溶解, 迁移到外氧化层, 同时留下的空位由外氧化层的 O 渗入和基体的 Cr 溶出富集; 外氧化层 Cr 基本没有, 存在 Pb, Bi 和 O 的渗透; 最外层主要是 Pb 和 Bi, 即残留的铅铋合金。



(a) 焊缝截面 SEM 图



(b) 试样 C EDS 分析图

图5 试样 C 焊缝截面 SEM 图及 EDS 分析图

因此, 综上所述, 316L 钢焊缝在液态 LBE 中的腐蚀过程如图 6 所示: 腐蚀前期, 由于固液界面化学势的驱动, 液态 LBE 中的 Pb, Bi 和 O 向 316L 钢焊缝渗透, 316L 钢焊缝中的 Cr, Fe 和 Ni 向液态 LBE 溶出; 腐蚀中期, 根据公式 $\lg_{10}(S) = A - B/T^{[7]}$, Ni 的溶解度 ($S_{\text{Ni}} = 3.236 \times 10^4 \mu\text{g/g}$) 远高于 Cr ($S_{\text{Cr}} = 16.22 \mu\text{g/g}$) 和 Fe ($S_{\text{Fe}} = 4.898 \mu\text{g/g}$), 所以发生 Ni 的选择性大量溶出, 留出的空位由 O 渗入, 同时因为 Cr 的氧化活性高, 形成的氧化物稳定性高, 所以 Cr 优于 Fe 先形成自由能低的 Cr_2O_3 , 之后逐渐与 Fe 反应生成 FeCr_2O_4 , 即形成初始的氧化层; 腐蚀后期, Fe 穿过初始氧化层, 与 O 和 Pb 反应生成 Fe_3O_4 , PbFe_4O_7 , 即形成外氧化层, 留出的空位由 O 渗入, 进一步和 Cr 和 Fe 形成较致密的 FeCr_2O_4 , 即形成内氧化层, 同时因为内氧化层的致密性使 Ni 无法扩散至外氧化层。在腐蚀过程中伴随高速流动的液态 LBE 对氧化层的磨蚀作用, 磨蚀会促进上述元素溶解迁移。

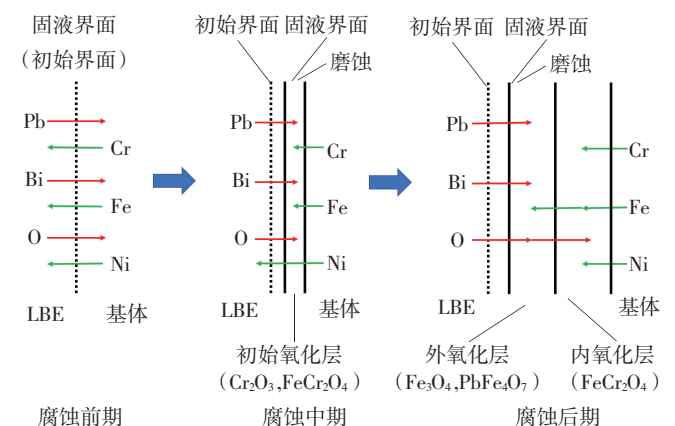
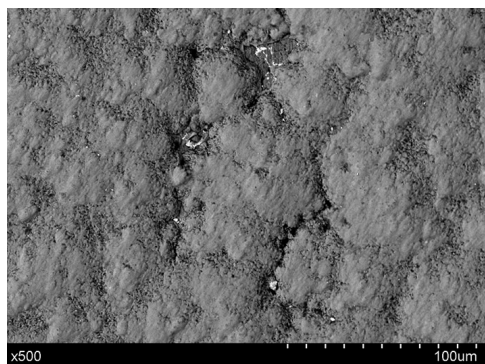


图6 液态 LBE 对 316L 钢焊缝的腐蚀示意图

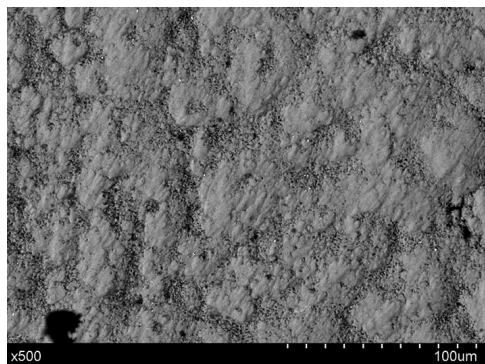
2.2 表面处理对耐腐蚀性能的影响

试样表面如图 7 所示, 四组试样表面覆盖物都有明显的方向性, 主要是因为液态 LBE 固定流向的冲刷形成的。试样 A 表面沟壑纵横且较深, 并残留有铅铋, 试样 B 较为平缓, 有较浅的沟壑。试样 C 和 D 基本没有沟壑, C 比 D 表面起伏更大一些。这可以简单的说明随着表面粗糙度越低, 试样耐腐蚀性能越好。

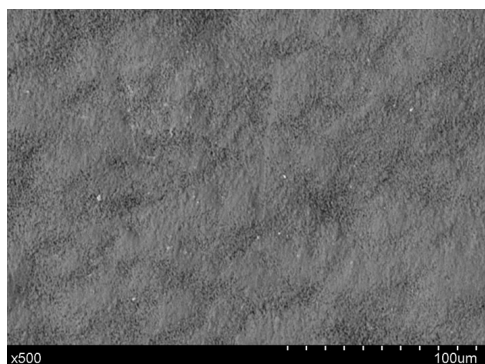
通过图 8 焊缝截面图可以观察到随着表面粗糙度的减少, 试样截面的总氧化层逐渐变薄, 并且氧化层逐渐变得连续均匀, 内部腐蚀坑洞和杂质减少, 氧扩散现象得到减弱, 细密而破碎的氧扩散层逐渐减少, 说明粗糙度小的试样更耐腐蚀。通过图 9 绘制的如图 10 所示的腐蚀后的氧化层厚度图, 可以定量的看出随着粗糙度的减小, 内外氧化层厚度都在减小。由于外氧化



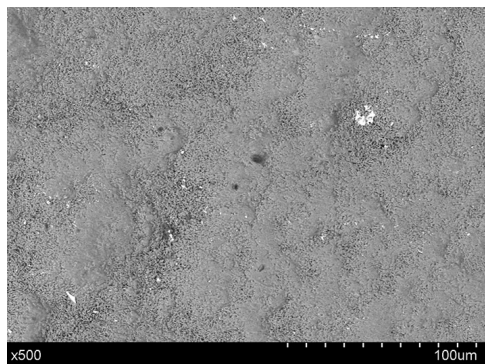
(a) 试样 A



(b) 试样 B

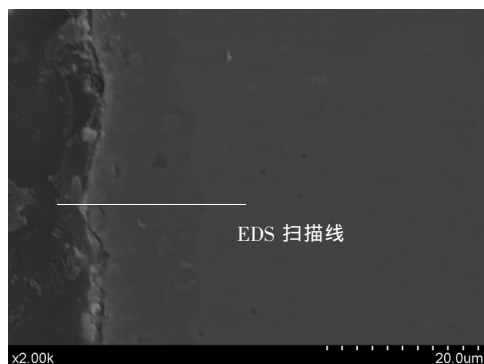


(c) 试样 C

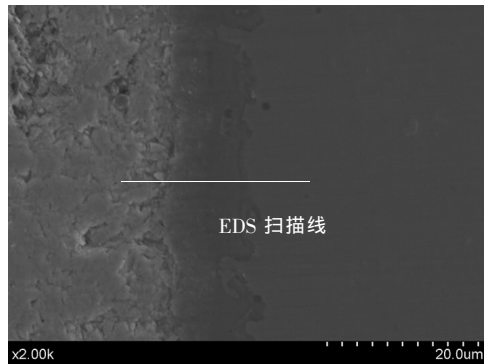


(d) 试样 D

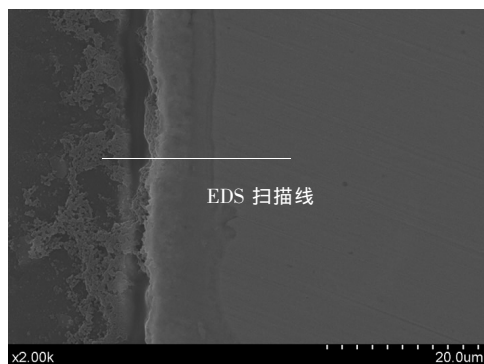
图 7 试样表面



(a) 试样 A 截面 SEM 图



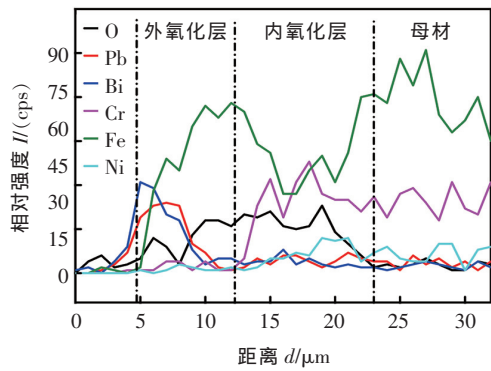
(b) 试样 B 截面 SEM 图



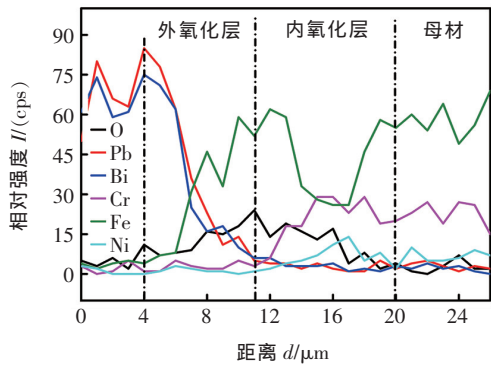
(c) 试样 D 截面 SEM 图

图 8 试样焊缝截面 SEM 图

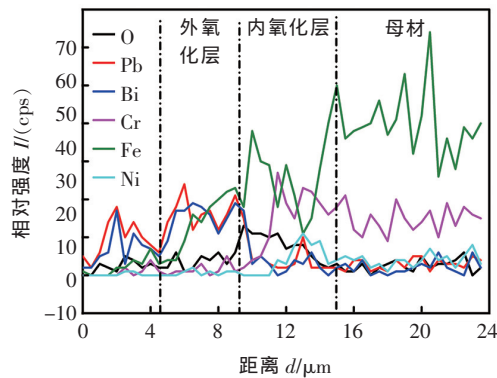
层存在磨蚀的现象,所以以内氧化层的厚度来说明耐腐蚀性的强弱,根据文献[8],氧化层越薄,耐腐蚀性能越好。因此定量的说明随着粗糙度的减小,试样的耐腐蚀性能提高。这是因为试样粗糙度越小,表面越平整,与液态 LBE 接触面积减小,可以减少局部涡流,这样高速流动的 LBE 可以减小对试样表面的冲击和渗透,从而减缓固液界面元素的迁移和溶解,降低腐蚀速率,同时越平整的表面形成的氧化层相对连续均匀,沟槽较少,能更耐高速流动的 LBE 的磨蚀,减少氧化层破碎、加速腐蚀的可能,提高耐腐蚀性能。



(a) 试样 A EDS 分析图



(b) 试样 B EDS 分析图



(d) 试样 D EDS 分析图

图 9 试样焊缝截面 EDS 分析图

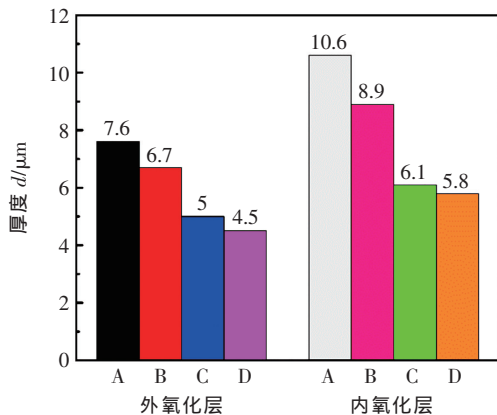


图 10 试样焊缝氧化层厚度图

3 结论

文中做了不同表面处理后的 316L 钢焊缝在 550 ℃ 高速流动的液态 LBE 中的腐蚀试验, 主要结论如下。

(1) 四组试样腐蚀后表面都形成了双氧化层, 外氧化层是较疏松的 Fe_3O_4 和 PbFe_4O_7 , 内氧化层是较致密的 FeCr_2O_4 。

(2) 316L 钢在液态 LBE 中的腐蚀过程主要是元素的溶解、迁移和氧化以及高速流动的液态 LBE 的磨蚀作用。

(3) 试样表面粗糙度越小的, 元素溶解、迁移和氧化的越慢, 磨蚀作用越小, 耐腐蚀性能越好。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 马树泉. 核能开发与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [3] Gromov B F, Belomitcev Y S, Yefimov E I, et al. Use of lead-bismuth coolant in nuclear reactors and accelerator-driven systems[J]. Nuclear Engineering & Design, 1997, 173(1): 207-217.
- [4] Rao V S, Lim J, Hwang I S. Analysis of 316L stainless steel pipe of lead-bismuth eutectic cooled thermo-hydraulic loop[J]. Annals of Nuclear Energy, 2012, 48(12): 40-44.
- [5] Martín-Muoz F J, Soler-Crespo L, Gómez-Briceo D. Assessment of the influence of surface finishing and weld joints on the corrosion/oxidation behaviour of stainless steels in lead bismuth eutectic[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 416(1): 80-86.
- [6] 雷玉成, 岳加佳, 崔剑, 等. 一种实验用真空电阻炉, ZL 201510777781.X U[P]. 2017.
- [7] 戎利建. 铅与铅铋共晶合金手册[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [8] Zhang Jinsuo, Li N. Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 373(1-3): 351-377.

第一作者简介: 丁祥彬, 1990 年出生, 硕士; 主要从事核电主设备材料和先进核能材料方面的研究与开发。