

CLAM 钢 TIG 焊缝在液态铅铋共晶体中的静态腐蚀行为

崔 剑¹, 雷玉成^{1,2}, 桑 静¹, 岳加佳¹

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏镇江 212013; 2. 江苏省高端结构材料重点实验室, 江苏镇江 212013)

摘 要: 研究了我国低活化马氏体(CLAM)钢 TIG 焊缝在 550 ℃静态饱和氧浓度液态铅铋共晶体(LBE)中的腐蚀行为。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、能谱仪分析了腐蚀后焊缝截面形貌和表面腐蚀产物。结果表明, 经过 160 和 350 h 腐蚀后, 试样均发生氧化腐蚀。所有试样表面均形成了具有保护作用的双层结构的氧化层, 外氧化层为疏松多孔的 Fe_3O_4 , 内氧化层为致密的 Fe-Cr 尖晶石。试样焊缝中有明显的元素溶解, 没有发现 Pb、Bi 渗透进基体材料。随着腐蚀时间的延长, 焊缝氧化腐蚀速度降低; 回火处理对 CLAM 钢 TIG 焊缝耐氧化腐蚀性能有显著的影响。

关键词: CLAM 钢; TIG 焊缝; 铅铋共晶体; 腐蚀

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2015.23.006

中图分类号: TG172.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2015)23-0023-04

Static Corrosion Behavior of CLAM Steel TIG Weld Bead in Liquid Lead Bismuth Eutectic

CUI Jian¹, LEI Yucheng^{1,2}, SANG Jing¹, YUE Jiajia¹

(1. College of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Jiangsu Province Key Laboratory of High-end Structural Materials, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The corrosion behavior of China Low Activation Martensitic (CLAM) steel TIG weld bead in static lead bismuth eutectic saturated by oxygen at 550°C was studied. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to analyze the cross-section morphology and corrosion products of weld bead after corrosion. The results show that all the samples suffer oxidation corrosion after 160h and 350h exposure to lead bismuth eutectic. A protective double layer oxide film which consists of a loose and porous Fe_3O_4 outer layer and a dense Fe-Cr spinel inner layer is formed on surface of all the samples. The dissolution of steel components is observed. No penetration of Pb, Bi into the matrix is found. The oxidation corrosion rate decreases with testing time prolonging. The post-weld tempering process has significant effects on the oxidation corrosion performance of TIG weld bead of CLAM steel.

Key words: CLAM steel; TIG weld bead; lead bismuth eutectic; corrosion

铅铋合金共晶体(LBE)是加速器驱动次临界系统(ADS)重要的冷却剂候选材料和散裂靶材料, LBE 低熔点、高沸点、低粘度、良好导热性、低活性、良好的中子经济性等物理化学性能使其成为应用于辐射环境的一种安全高效的冷却剂候选材料^[1-3]。但是 ADS 技术需要恶劣的工作条件, 结构材料要在 200~600 ℃、承受高的中子流量并与液态 LBE 相接触的条件下工作, 而 LBE 对大多数结构材料具有腐

蚀作用^[4]。

中国低活化马氏体(CLAM)钢是具有中国自主知识产权低活化铁素体/马氏体钢(RAFM 钢), RAFM 钢以其优良的性能, 被普遍认为是未来聚变示范堆首选结构材料。焊接是制造聚变反应堆包层结构必不可少的技术之一, 焊态下 CLAM 钢焊缝区域为粗大、不均匀的板条马氏体组织^[5]。按照经典腐蚀理论, 粗大的组织通常都有增加腐蚀的倾向, 易使得焊缝区域成为耐腐蚀的薄弱区域^[6], 因此对 CLAM 钢焊缝的液态 LBE 耐腐蚀性研究十分必要。本文对 CLAM 钢 TIG 焊缝在 550 ℃静态饱和氧浓度液态 LBE 中的腐蚀行为展开研究, 探索腐蚀产物及回火处理对焊缝耐氧化腐蚀性能的影响。

收稿日期: 2015-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51375216)

作者简介: 崔剑(1990-), 男, 江苏南通人, 硕士, 主要研究方向: 先进连接技术; 电话: 18361810379; E-mail: 123cuiji.an@163.com

1 试验

1.1 试验装置及材料

液态 LBE 腐蚀试验设备示意图如图 1 所示。坩埚材料为 316L 奥氏体不锈钢,腐蚀测试在 550℃ 分别进行了 160 和 350h,整个试验过程采用高纯氩气作为保护气体,腐蚀试验在饱和氧浓度条件下进行,根据方程式 $\lg Co_{[Pb-Bi]_{sat}} = 1.2 - 3400/T$ 计算可知,550℃ 时,液态金属中氧饱和浓度为 $1.2 \times 10^{-3} \text{wt\%}$ 。

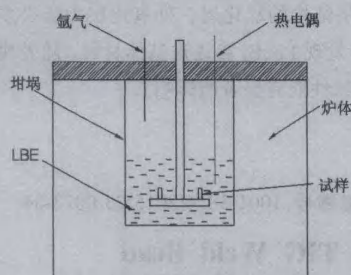


图 1 腐蚀试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of corrosion test apparatus

试验用 LBE(45Pb-55Bi)由上海龙津金属材料有限公司提供。CLAM 钢为北京科技大学提供的经过热处理的板材,热处理工艺为 980℃×30min 水冷淬火,然后 760℃×90min 回火处理,化学成分见表 1。

表 1 CLAM 钢化学成分(质量分数,%)

Tab.1 Chemical composition of CLAM steel (wt%)

Cr	W	V	Ta	Mn	C	Si	Cu	Al	Ni	Fe
8.910	1.440	0.200	0.150	0.350	0.120	0.066	0.028	0.180	0.043	余量

1.2 试验方法

板材经线切割加工成 5mm 厚的薄板,坡口为 60°V 形坡口,对试样进行双层对接 TIG 焊,焊丝直径为 2mm,材质为同炉次的 CLAM 钢。焊接工艺参数:打底焊接电流 90 A,电弧电压 12 V,焊速 0.6 mm/s;盖面层焊接电流 95 A,电弧电压 12 V,焊速 1.0 mm/s;焊缝背面采用氩气保护。沿垂直于焊缝方

向切割出 4 个腐蚀试样,腐蚀试样为 T 形,长 45 mm,宽 10 mm,厚 5 mm,如图 2 所示。

试样 1 和 2 焊态下分别腐蚀 160 和 350 h,试样 3 和 4 先分别焊后 760℃×1 h 回火、810℃×



图 2 腐蚀试样

Fig.2 Corrosion test specimen

1 h 回火,然后腐蚀 350 h。腐蚀之前,机械加工后的试样经过打磨和抛光处理,然后经丙酮超声波清洗并烘干。腐蚀之后,用 X 射线衍射法 (XRD)、JEOLJSM-7001F 扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 对试样表面和截面进行测试和分析。为了保证氧化层的原始形貌,SEM 样品没有经过清洗,XRD 样品浸入 CH_3COOH 、 H_2O_2 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1:1) 混合溶液中反复清洗,去除表面残留的铅铋合金。

2 结果与分析

2.1 焊缝腐蚀截面分析

在 550℃ 静态饱和氧浓度液态 LBE 中腐蚀 160 和 350 h 后,4 个试样焊缝腐蚀后截面 SEM 形貌如图 3 所示。可看出,4 个试样的焊缝均发生氧化腐蚀,表面均生成了双层结构的氧化层,氧化层与基体结合性较好,没有出现脱落现象。外氧化层疏松多孔,内氧化层相对外氧化层比较致密。图 3 中白色物质为铅铋合金,由图可知,外氧化层均有 Pb、Bi 渗透。试样 4 外氧化层与内氧化层界面处出现 Pb、Bi 的堆积,甚至有少量 Pb、Bi 渗透进内氧化层,其它三个试样内氧化层均无 Pb、Bi 渗透。试样 4 内氧化层处有细小裂纹,因为内氧化层比较脆,在打磨或抛光过程中用力过大,产生了裂纹。

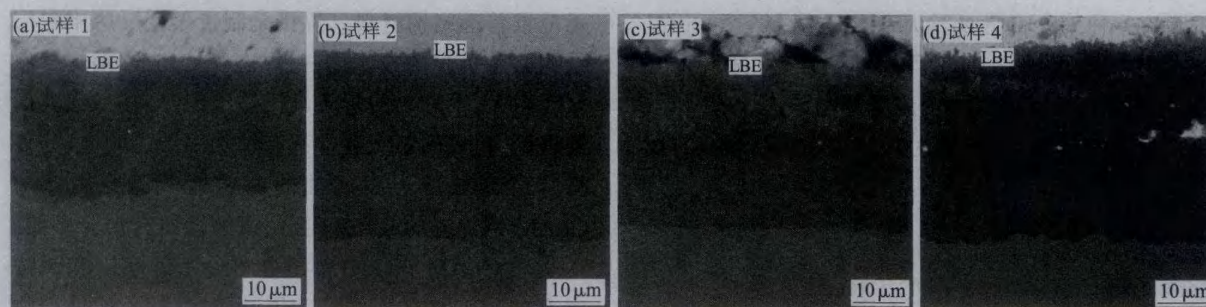


图 3 焊缝腐蚀截面 SEM 图

Fig.3 SEM image of cross-sections of weld bead

2.2 腐蚀产物成分分析

经 350h 腐蚀后, 试样 2 焊缝截面 EDS 图和表面 XRD 图如图 4 所示。由 EDS 成分分析可知, 与图 3(b) 观察一致, 外氧化层有少量 Pb、Bi 渗透, 主要组成元素为 Fe 和 O; 内氧化层 Fe 含量有所降低, 同时出现了 Cr 的富集并且 Cr 含量要高于基体材料, 主要组成元素为 Fe、Cr 和 O。结合图 4(b) 可知, 氧化腐蚀产物为双层结构的氧化层, 外氧化层为 Fe_3O_4 , 内氧化层为 Fe-Cr 尖晶石 FeCr_2O_4 , 这与文献[8-9]的发现一致。相对于基体材料, 外氧化层和内氧化层的

Fe 含量均有明显下降, 外氧化层几乎没有发现 Cr, 说明焊缝中 Fe 和 Cr 出现了溶解和损耗。基体材料中没有出现 Pb、Bi 渗透, 说明氧化层对基体材料具有一定的保护作用, 氧化层可有效抑制 Pb、Bi 渗透进基体材料。外氧化层有少量 Pb、Bi 渗透, 内氧化层没有发现 Pb、Bi 渗透, 说明内氧化层比外氧化层具有更好的保护作用, 推断氧化层的保护作用主要取决于它的致密程度。试样 1、3、4 的 EDS 和 XRD 分析结果与试样 2 类似, 除了氧化层厚度外, 没有太大差异, 焊缝表面均形成了双层结构的氧化层, 外氧化

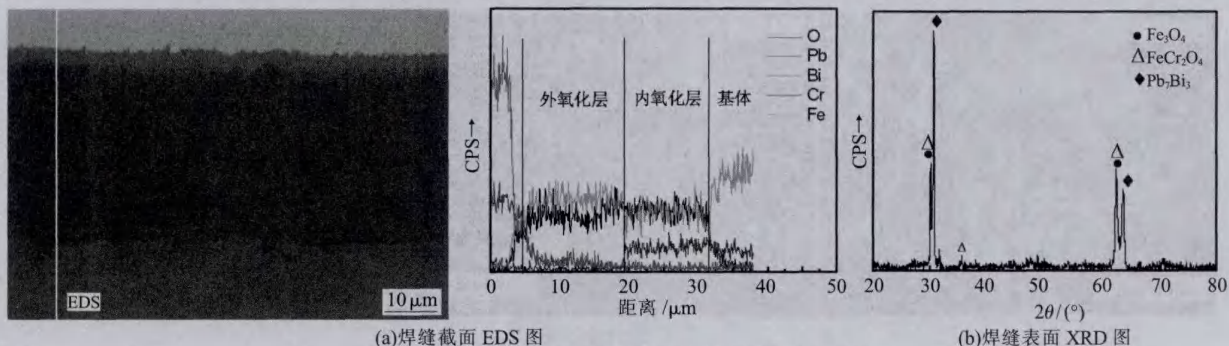


图 4 试样 2 焊缝截面 EDS 图(a)和表面 XRD 图(b)
Fig.4 EDS(a) and XRD(b) of weld bead of specimen 2

层均为 Fe_3O_4 , 内氧化层均为 Fe-Cr 尖晶石 FeCr_2O_4 。

2.3 氧化腐蚀速度

目前钢在液态 Pb-Bi 合金中的腐蚀速度主要有两种计算方式: 一是失重表示法, 二是腐蚀之后氧化层厚度表示法。针对本试验, 失重表示法存在一些问题: ①腐蚀试验后, 试样在 CH_3COOH 、 H_2O_2 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1:1) 混合溶液中清洗多久才能完全去除试样表面残余的 LBE, 在混合溶液中浸泡时间过长, 氧化层会出现剥落现象; ②外氧化层疏松多孔, 有少量 Pb、Bi 渗透进外氧化层, 很难被完全清洗干净。这些问题影响真实的失重值的测量, 因此, 本文选用氧化层厚度表示法计算氧化腐蚀速度。由图 3 可知, 经过试样 160 和 350h 腐蚀后, 试样 1 和试样 2 焊缝表面氧化层厚度分别为大约 20 和 28 μm 。对比试样 1、2 发现, CLAM 钢焊缝氧化腐蚀速度随腐蚀时间的增加而降低。

2.4 氧化腐蚀机理

在 550 $^{\circ}\text{C}$ 静态饱和氧浓度 LBE 中腐蚀 160 和 350h 后, 试样焊缝均发生氧化腐蚀, 表面都生成了双层结构的氧化层。外氧化层为 Fe_3O_4 , 内氧化层为 Fe-Cr 尖晶石 FeCr_2O_4 。本试验条件下, CLAM 钢焊缝在液态 LBE 中的腐蚀机理表现氧化腐蚀过程并

伴有焊缝中合金元素的溶解和损耗。本文对该试验条件下氧化腐蚀过程作合理的解释。浸入 LBE 后, 首先在 CLAM 钢焊缝表面形成一层薄的 Fe-Cr-O 相, 高温下 Fe 通过该层表面向 LBE 中扩散并在该层表面形成 Fe_3O_4 , 即外氧化层, 多余的 Fe 就会溶解到 LBE 中。这层新形成的 Fe_3O_4 与 LBE 紧密接触, 由于新形成的 Fe_3O_4 疏松、多孔, 因此有部分 LBE 残留其中, 为 O 向基体材料扩散提供快速通道, Fe 的溶解和损耗形成的空位和孔洞也使 O 更容易扩散到基体材料中^[1]。同时晶界也是 O 扩散的快速通道^[10], LBE 中的 O 通过这些有效地扩散路径向基体材料中扩散。外氧化层没有发现 Cr, 内氧化层出现 Cr 的富集。文献[10]指出 Cr 由晶内向晶界扩散, 晶界成为 Cr 扩散的快速通道, 只要 Cr 接触到 O 就会形成稳定的 FeCr_2O_4 , 即内氧化层, Cr 残留在这些相中不再扩散。因此, 外氧化层通过基体材料中的 Fe 向 LBE 中溶解而生长, 内氧化层通过 LBE 中的 O 向基体材料扩散而生长, 内氧化层不断消耗原始基体材料的空间。通过这些途径, 氧化腐蚀不断地进行下去。

2.5 回火处理对氧化腐蚀的影响

由图 3(b)、(c)、(d) 可知, 试样 2、3 腐蚀后焊缝氧

化层厚度分别为大约 28、25 μm , 试样 4 腐蚀后焊缝氧化层最大厚度大约 31 μm 并且外氧化层出现 Pb、Bi 堆积, 甚至少量 Pb、Bi 渗透进内氧化层。这表明回火之后 CLAM 钢焊缝耐氧化腐蚀性能与焊态下相比有所改变, 试样 2 表现出较好的耐氧化腐蚀性能。主要原因: 由图 5 所示试样焊缝金相组织可知, 焊态下, 试样 2 焊缝金相组织为完全板条马氏体结构, 马氏体板条粗大; 760 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1h 回火后, 试样 3 焊缝为回火马氏体, 马氏体板条束尺寸比焊态下要细小一些, 同时更加均匀; 而 810 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1h 回火后,

试样 4 焊缝为回火马氏体, 马氏体板条束尺寸比焊态下更粗大。

根据 Johenson A L 等人^[10]提出的液态 Pb-Bi 中氧化层形成机理的观点, 晶界是 O 扩散的快速通道, Cr 由晶内向晶界扩散, 晶界作为 Cr 扩散的快速通道, 晶粒越细, 晶界越多越容易形成含 Cr 的致密的氧化层; 含 Cr 的氧化物首先在晶界形成, 然后向晶内扩散形成连续的氧化层, 晶粒越细越容易形成含 Cr 的连续、致密的氧化层。连续、致密的氧化层能抑制 LBE 中的 O 向基体材料中扩散和基体材料中

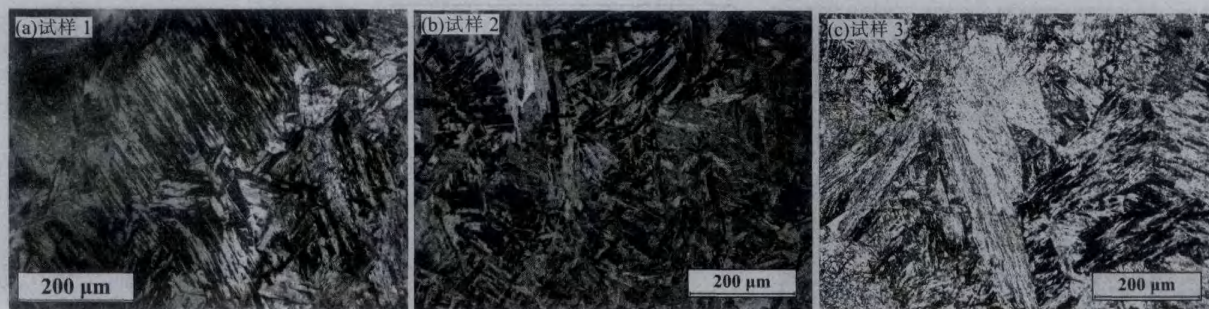


图 5 焊缝金相组织

Fig.5 Metallurgical structure of weld bead

Fe、Cr 向 LBE 中的溶解, 从而减缓焊缝受到进一步的氧化腐蚀。因此, 采用适当的焊后热处理改善焊缝显微组织可有效提高焊缝的耐氧化腐蚀性能。

3 结论

(1) 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 静态饱和氧浓度液态 LBE 中腐蚀 160 和 350 h 后, CLAM 钢 TIG 焊缝均发生氧化腐蚀, 氧化腐蚀产物为双层结构的氧化层, 外氧化层为疏松多孔的 Fe_3O_4 , 内氧化层为致密的 Fe-Cr 尖晶石 FeCr_2O_4 。

(2) 氧化层对基体材料具有一定的保护作用, 没有发现 Pb、Bi 渗透进基体材料, CLAM 钢 TIG 焊缝的氧化腐蚀速度随腐蚀时间的延长而降低。

(3) 回火处理对 CLAM 钢 TIG 焊缝耐氧化腐蚀性能有显著的影响, 采用适当的焊后热处理改善焊缝显微组织可有效提高焊缝的耐氧化腐蚀性能。

参考文献:

- [1] Hosemann P, Hawley M, Koury D, et al. Characterization of oxide layers grown on D9 austenitic stainless steel in lead bismuth eutectic [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 375(3): 323-330.
- [2] 李元元, 程晓敏, 俞铁铭. 二元低熔点合金储热性能的研究 [J]. 热加工工艺, 2012, 41(24): 35-37.

- [3] 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.
- [4] Van D B J, Almazouzi A. Compatibility of martensitic/austenitic steel welds with liquid lead bismuth eutectic environment [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 385(3): 504-509.
- [5] Chen X Z, Shen Z, Li P, et al. Compatibility of CLAM steel weldments with static LiPb alloy at 500 $^{\circ}\text{C}$ [J]. Fusion Engineering and Design, 2012, 87(9): 1565-1569.
- [6] 罗辉, 赵忠魁, 冯立民, 等. 焊接工艺参数对奥氏体不锈钢焊接接头腐蚀行为的影响 [J]. 热加工工艺, 2005, 34(6): 47-50.
- [7] Yeliseveva O, Tsisar V, Benamati G. Influence of temperature on the interaction mode of T91 and AISI 316L steels with Pb-Bi melt saturated by oxygen [J]. Corrosion Science, 2008, 50 (6): 1672-1683.
- [8] Schroer C, Wedemeyer O, Novotny J, et al. Long-term service of austenitic steel 1. 4571 as a container material for flowing lead-bismuth eutectic [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 418(1/3): 8-15.
- [9] Hosemann P, Hawley M, Koury D, et al. Nanoscale characterization of HT-9 exposed to lead bismuth eutectic at 500 $^{\circ}\text{C}$ for 3000 h [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 381(3): 211-215.
- [10] Johnson A L, Parsons D, Manzerova J, et al. Spectroscopic and microscopic investigation of the corrosion of 316/316L stainless steel by lead - bismuth eutectic (LBE) at elevated temperatures: importance of surface preparation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 328(2-3): 88-96. H