

Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层在动态 LBE 中的 耐腐蚀行为

农毅^a, 邱长军^a, 杨育洁^a, 刘赞^b

(南华大学 a.机械工程学院, b.创新创业学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:目的 分析研究 Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层在高温流动铅铋合金中的耐腐蚀行为。方法 以纯 Ti 粉末、FeAl 粉末、CrFe 粉末为原料制得复合粉末, 在 CLAM 钢基材表面上采用热喷涂-激光原位合成复合工艺制备了 Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层。试样在 500 °C, 流速为 0.3 m/s 的液态铅铋合金中进行了时长 1000 h 的动态腐蚀实验, 分别采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 等分析测试手段对涂层试样在动态 LBE 中的耐腐蚀行为进行了研究表征。结果 在 CLAM 钢基材表面制备的 Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层表面形貌整体较腐蚀前仍保持完好, 涂层物相成分保持稳定, 截面分析显示铅铋合金在腐蚀过程在涂层中未见渗透; 而没有涂层保护的 CLAM 钢基材在腐蚀后表面发生明显的氧化腐蚀现象, 生成结构疏松的 Fe₃O₄ 氧化层, 铅铋合金在氧化层中有扩散分布。结论 通过火焰热喷涂-激光原位合成复合工艺在 CLAM 钢表面制备得到的 Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层在高温流动的铅铋合金腐蚀条件下组织结构稳定, 具有良好的适用性, 能有效地阻止高温流动铅铋合金对 CLAM 钢基体材料的腐蚀。

关键词: Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层; CLAM 钢; 铅铋合金; 腐蚀

中图分类号: TG156.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0235-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.038

Anticorrosion Behavior of Al₂O₃-TiO₂ Composite Ceramic Coating in Flowing LBE

NONG Yi^a, QIU Chang-jun^a, YANG Yu-jie^a, LIU Zan^b

(a.School of Mechanical Engineering,

b.School of Innovation and Entrepreneurship, University of South China, Hengyang 421001, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze anticorrosion behavior of Al₂O₃-TiO₂ composite ceramic coating in flowing super LBE. Al₂O₃-TiO₂ composite ceramic coating was prepared on the CLAM steel in oxyacetylene flame spraying-laser in-situ synthesis reaction compound technology with pure Ti, FeAl and CrFe powders. Anticorrosion behavior of the coating in flowing lead-bismuth eutectic (LBE) alloy was investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) by carrying out 1000 h dynamic corrosion test to the sample in liquid LBE alloy at 500 °C with flow velocity of 0.3 m/s. The overall morphology of Al₂O₃-TiO₂ composite ceramic coating surface remained intact com-

收稿日期: 2016-10-10; 修订日期: 2016-12-01

Received: 2016-10-10; Revised: 2016-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (91326114)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(91326114)

作者简介: 农毅 (1991—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: NONG Yi (1991—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 邱长军 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: QIU Chang-jun (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

pared to that before corrosion, coating phase composition remained stable, sectional analysis of lead-bismuth alloy was free from penetration in the coating during corrosion. The CLAM steel substrate without a protective coating was subject to obvious oxidation corrosion on the surface, loose structure of Fe_3O_4 oxide layer was generated, the lead-bismuth alloy was dispersed in the oxide layer. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite ceramic coating prepared in oxyacetylene flame spraying-laser in-situ reaction method exhibits stable structure and excellent applicability, and can protect the substrate CLAM steel effectively in flowing lead-bismuth eutectic (LBE) alloy.

KEY WORDS: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite ceramic coating; CLAM steel; lead-bismuth eutectic (LBE); corrosion

加速器驱动次临界系统 ADS (Accelerator Driven Sub-critical System) 将加速器与反应堆结合, 因其在核废料后处理方面所具有的系统相对安全灵活性、强大的嬗变能力、良好的中子经济性、较高的支持比, 是解决目前核能利用发展过程中存在的燃料利用不充分和核废料的后处理及堆的安全性等问题的重要途径之一。铅铋合金 (LBE) 由于具有优良的导热性能与中子学性能, 目前已逐渐成为公认的 ADS 系统中散裂靶材料与冷却剂的主要候选材料。但是, 在 ADS 系统中存在特殊的极端工况, 结构材料需要承受高温、高中子流量, 并与对金属结构材料表面具有强侵蚀作用的高温流动铅铋合金直接接触^[1-4], 这对结构材料提出了严格的要求。为了提高金属结构材料表面的性能, 国内外研究学者研发了耐高温、耐高温梯度、耐腐蚀以及抗辐照损伤的新材料, 或者通过采取适当的表面改性技术直接在 ADS 系统主要候选金属材料表面进行表面处理, 如采用先进的表面改性技术制备高性能的涂层^[5-8], 而利用激光技术制备复相涂层的方法受到国内外研究学者的青睐^[9-11]。本文在 ADS 候选金属结构材料中国低活化马氏体 (CLAM) 钢基体材料表面上通过热喷涂和激光原位反应复合工艺制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复相陶瓷涂层, 再将涂层试样置于高温流动铅铋实验装置中进行动态腐蚀实验, 通过研究涂层试样在动态 LBE 中的耐腐蚀行为, 旨在为提高 ADS 系统候选结构材料表面性能提供参考。

1 实验材料与方法

实验用基体材料选用中国低活化马氏体 (China Low Activation Martensitic, CLAM) 钢, 其中, CLAM 钢基体材料由中国科学院核能安全技术研究所 FDS 团队提供, 化学成分 (以质量分数计) 为: Cr 8.91%, Mn 0.35%, Si 0.066%, P 0.003%, C 0.12%, W 1.44%, V 0.2%, Fe 余量。试样通过线切割加工得到尺寸为 $50\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 13\text{ mm}$, 实验前对基材表面用超声波清洗 10 min, 并用无水乙醇和丙酮反复清洗 10 min 并干燥, 再进行喷砂处理以除去表面油污和杂质。把质量分数比为 1:2:2 的 Ti 粉、FeAl 粉 (48% ~ 50% Fe,

Al 余量)、CrFe 粉 (60% Cr, 7% ~ 8% C, Fe 余量) 球磨共混破碎, 再依次采用加热搅拌、烘干、研磨破碎、过筛的方法配制成复合粉末, 静置于电热鼓风干燥箱干燥 48 h。本实验首先利用高速火焰热喷涂技术在试样表面制备厚度约为 200 μm 的热喷涂涂层, 然后在 5 kW CO_2 横流激光器与四轴联动数控平台进行激光快速扫描, 通过激光原位反应制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复相陶瓷涂层。激光功率为 1.4 kW, 扫描速度 6 mm/s, 光斑尺寸 3 mm, 搭接率 33%。

试样的动态腐蚀过程利用中国科学院核能安全技术研究所 FDS 团队自主研发的 KYLIN-RT 型液态铅铋旋转腐蚀实验装置进行, 将制备好的涂层试样和 CLAM 钢基材经丙酮超声波清洗并干燥后置于流动铅铋实验装置中进行动态腐蚀试验, 涂层试样和 CLAM 钢基材试样在 500 $^{\circ}\text{C}$ LBE ($\text{Pb}_{45}\text{Bi}_{55}$) 中进行了 1000 h 的流速为 0.3 m/s 的 LBE 动态腐蚀, 整个实验过程采用高纯氩气作为保护气体, 铅铋合金中氧饱和浓度 (以质量分数计) 控制在 0.0001% ~ 0.0003%。

腐蚀后的试样采用 JSZ6D 型连续变倍体视显微镜、TESCAN MIR3 LMU 型场发射扫描电镜 (SEM) 对其表面和截面腐蚀形貌特征进行分析表征, 使用 SEM 自带的 Oxford X-Max20 能谱仪 (EDS) 对其截面元素成分进行分析, 用热甘油对其表面进行清洗并采用型号为 XD-3 的 X 射线衍射仪进行测试分析。

2 结果与分析

2.1 腐蚀表面微观形貌及 X 射线衍射分析

图 1 为涂层试样和 CLAM 钢基材试样在 500 $^{\circ}\text{C}$ 流速为 0.3 m/s 的流动铅铋合金中经过 1000 h 的动态腐蚀前后表面微观形貌对比图。如图 1a、b 所示, 涂层试样在腐蚀后涂层表面较腐蚀前仍保持完好, 基本没有凹坑、孔隙和裂纹等缺陷, 高倍下观察图像显示组织仍然较为致密, 整体完整性在动态铅铋合金腐蚀过程中未遭到破坏, 显示出涂层在高温流动铅铋环境中较好的适用性。这主要是因为涂层制备过程中利用火焰热喷涂技术得到热喷涂涂层后再利用了激光原位反应工艺处理, 涂层在激光作用下的高温熔化凝

结过程中, 激光束能量分布呈现高斯分布, 热喷涂涂层和 CLAM 钢基材表面熔化的同时会产生温度梯度和表面张力, 从而在熔池内产生对流效应, 相关的研究发现^[11], 这一过程使得涂层和基材形成了较好的冶金结合, 涂层致密性有所改善, 结合强度相应提高, 减少了涂层间的微孔及裂纹, 进而增强了涂层在高温动态 LBE 情况下的耐腐蚀能力。

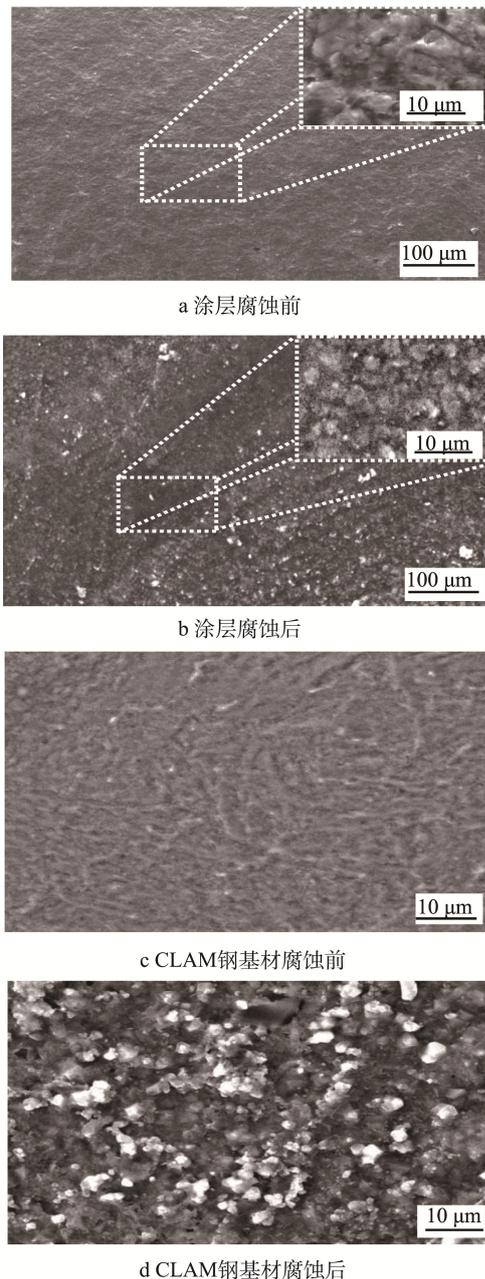


图 1 腐蚀前后涂层与 CLAM 钢基材试样表面 SEM 形貌
Fig.1 Surface SEM morphologies of coating sample and CLAM steel sample
a coating before corrosion; b coating after corrosion; c CLAM steel before corrosion; d CLAM steel after corrosion

进一步对腐蚀前后涂层进行 X 射线衍射分析, 图 2a 所示为腐蚀前后涂层的 XRD 图谱, 从图 2a 中可以看出, 涂层试样中涂层的主要物相包含 Al₂O₃、

TiO₂, 这主要是因为高能量密度激光束的辐照形成了高温熔池, 熔池内部密度较小且活性较大的液态金属元素 Al 和 Ti 在浮力以及毛细力的作用下, 不断地上浮到熔池上层, 使得重熔态的涂层表面的 Al 和 Ti 含量较高, 在高温氧化过程中形成较多的 Al₂O₃ 和 TiO₂。经过 1000 h 的 LBE 动态腐蚀后, X 射线衍射结果显示衍射峰对应的物相无明显变化, 只是衍射峰的强弱略有不同, 涂层在高温 LBE 腐蚀环境下物相成分整体稳定, 这与 Al₂O₃ 等氧化物硬质陶瓷相弥散分布在涂层中, 提高涂层硬度和耐磨性防止基材氧化, 对基材起到弥散强化作用有关^[12,13], 而出现的 Pb、Bi 及其氧化物的衍射峰这一现象可能与试样表面未能完全清洗掉的微量铅铋有关。

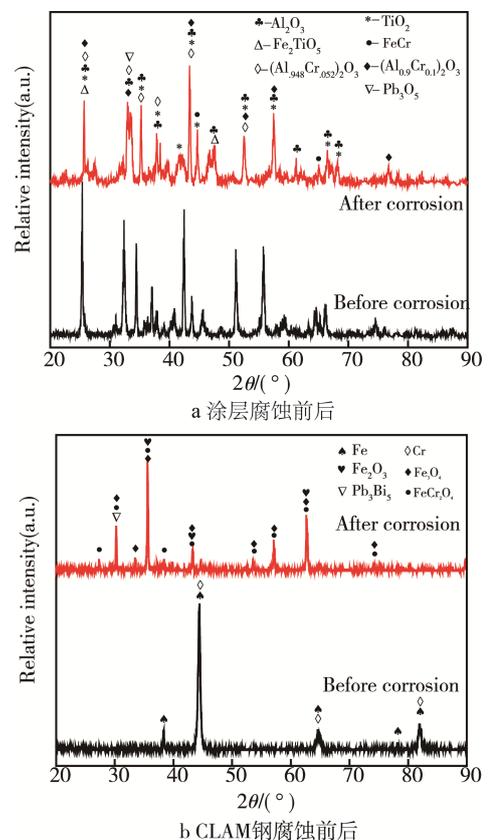


图 2 涂层试样与 CLAM 钢基材试样腐蚀前后表面 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of coating sample and CLAM steel sample
a coating before and after corrosion; b CLAM steel before and after corrosion

没有涂层保护下的 CLAM 钢基材试样经过 1000 h 高温 LBE 动态腐蚀后, 表面颜色加深呈深灰色, SEM 观察图像显示在 CLAM 钢基材表面出现较多结构形貌疏松多孔的颗粒状氧化物。对基材试样表面进行 X 射线衍射分析, 结果显示经过铅铋合金动态腐蚀后的 CLAM 钢基材物相发生明显变化, 如图 2b XRD 图谱所示, CLAM 钢基材在腐蚀过程后, 基材表面发生了明显的氧化反应, 形成了由 Fe₂O₃、

Fe₃O₄ 和 Fe、Cr 的氧化物 FeCr₂O₄ 组成的氧化层。

2.2 腐蚀后截面显微组织形貌分析

为了更直观地展现 LBE 腐蚀后涂层试样的原始形貌, 直接对未经清洗试样的腐蚀截面进行扫描电子显微镜分析。图 3 是涂层试样腐蚀截面 SEM 图。从图 3a 中可以看出, 涂层试样经过 1000 h 腐蚀后, 涂层组织仍较致密, 无空隙和裂纹等缺陷, 没有看到可能由 LBE 腐蚀引起的腐蚀孔洞、腐蚀裂纹以及剥落等腐蚀迹象, 涂层完整, 未遭到破坏, 涂层与基材结合界面均匀一致, 涂层保护下的 CLAM 钢基材部分完整, 未见明显 LBE 腐蚀影响。进一步分析铅铋元素在试样中的扩散情况, 通过 SEM/EDS 从试样表面向深度方向取点对试样截面元素进行分析, 结果表明, Pb、Bi 元素仅在涂层表面有微量附着, 涂层致密的组织结构以及稳定的物相组成有效地阻止了 Pb、Bi 元素的渗透。产生上述现象的原因可能是, 通过高速火焰喷涂-激光原位反应工艺制备的复相陶瓷涂层与 LBE 界面之间发生的是非反应性润湿^[14,15], 在流动铅铋合金的作用下, 润湿过程进行相对较快, 短时间达到平衡, 且非反应性润湿过程中润湿界面不发生化学反应, 液态金属的表面张力对润湿过程起到主要作用, 涂层试样在制备过程中形成的弥散分布的氧化物硬质陶瓷相对液态铅铋合金具有较好的抗润湿

性, 能降低界面的铅铋合金表面张力, 使得涂层在高温动态 LBE 条件下具有较好的抗液态重金属润湿性能^[16]。而没有涂层保护的 CLAM 钢基体材料试样经过腐蚀后, 如图 3b 所示, 在基材表面形成了明显的氧化腐蚀层且为双层结构, 图中出现的亮白点主要是因为少量的 Pb、Bi 渗入其中, 在内腐蚀层与基体界面处有明显的裂纹出现, 且有剥落的可能性。基材试样截面 EDS 能谱分析结果如表 1 所示, 沿 CLAM 钢基材试样表面深度垂直方向, 在双腐蚀层和基体部分中都发现有 Pb、Bi 元素的渗透, 通过比例计算可知铅铋扩散最深处达到 40 μm。这一现象产生的原因可能是 CLAM 钢中的 Fe 与液态铅铋合金中存在的氧结合形成的 Fe₂O₃、Fe₃O₄, 由于新形成的 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 氧化层疏松多孔使得 Pb、Bi 元素渗入其中, 其为铅铋合金中的氧向 CLAM 钢基体扩散提供了通道, 通过这些途径, 氧化腐蚀在整个高温流动铅铋腐蚀过程中不断地进行, 对基材造成腐蚀。

表 1 图 3 中各点铅铋元素含量
Tab.1 Contents of the Pb and Bi marked in Fig.3 wt.%

Sample Element	Area					
	1	2	3	4	5	
Coatings	Pb	2.90	1.83	0		
	Bi	0.83	0.49	0		
CLAM	Pb	2.31	1.8	0.44	0.31	0
	Bi	0.84	0.05	0	0	0

3 结论

1) 通过热喷涂-激光原位反应复合工艺在 CLAM 钢基体材料表面上制备的 Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层经过 1000 h 的 500 °C 铅铋合金动态腐蚀后, 涂层表面组织结构保持较好的完整性, 能够有效地保护 CLAM 钢基材。Al₂O₃-TiO₂ 复相陶瓷涂层在高温 LBE 动态腐蚀过程中, 涂层的物相组成仍保持稳定, 无新物相产生, 涂层中弥散分布的氧化物硬质陶瓷相以及界面的非反应性润湿过程增强了涂层的耐腐蚀能力。

2) 直接暴露在高温流动铅铋合金中的 CLAM 钢基体材料表面有明显氧化腐蚀反应发生, 腐蚀界面 CLAM 钢物相组成发生变化, 形成了结构疏松多孔且易于被铅铋合金腐蚀渗透的 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 氧化层。经过 500 °C LBE 1000 h 动态腐蚀后, 铅铋在双氧化层及基材中均有渗透分布, 最深达到 40 μm。而涂层试样保护下的 CLAM 钢基材没有明显的腐蚀形貌特征, 涂层对基材具有较好的保护作用。

参考文献:

[1] KURATA Y, YOKOTA H, SUZUKI T. Development of

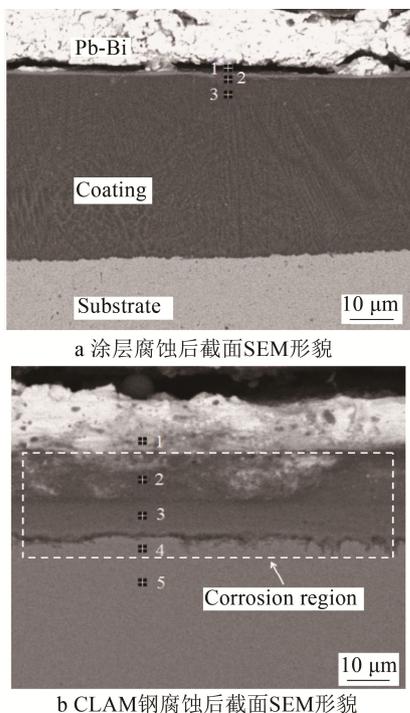


图 3 500 °C LBE 动态腐蚀 1000 h 后的试样 SEM 截面形貌
Fig.3 SEM cross section morphologies of the specimens in flowing LBE after holding 1000 h after 500 °C: a) SEM cross section morphologies of coating after corrosion; b) SEM cross section morphologies of CLAM steel after corrosion

- Aluminum-alloy Coating on Type 316S for Nuclear Systems Using Liquid Lead-Bismuth[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 424: 237—246.
- [2] FIORI F, ZHOU Z. Sustainability of the Chinese Nuclear Expansion: The Role of ADS to Close the Nuclear Fuel Cycle[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2015, 83: 123—134.
- [3] 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, 2(3): 202—211.
ZHAO Zhi-xiang, XIA Hai-hong. Study on ADS and the Sustainable Development of Nuclear Energy[J]. *China Nuclear Power*, 2009, 2(3): 202—211.
- [4] CHEN Zhong, WU Yi-can, YUAN Bao-xin, et al. Nuclear Waste Transmutation Performance Assessment of an Accelerator Driven Subcritical Reactor for Waste Transmutation (ADS-NWT)[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2015, 75: 723—727.
- [5] 李崇桂, 封小松, 卢庆华, 等. 激光重熔 Al₂O₃-TiO₂ 涂层的强韧性能[J]. *焊接学报*, 2013, 34(9): 63—66.
LI Chong-gui, FENG Xiao-song, LU Qing-hua, et al. Strength and Toughness of Laser-remelted Al₂O₃-TiO₂ Coatings[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(9): 63—66.
- [6] KUMAR N P. Application of Accelerators for Nuclear Systems: Accelerator Driven System (ADS)[J]. *Energy Procedia*, 2011, 7: 597—608.
- [7] 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.
- [8] GIOVANNI B, LUCA L, TOMMI V, et al. Residual Stresses in HVOF-sprayed Ceramic Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 4810—4819.
- [9] SRIVASTAVA M, BALARAJU J N, RAVISHANKAR B, et al. Improvement in the Properties of Nickel by Nano-Cr₂O₃ Incorporation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205: 66—70.
- [10] SERRE I P, DIOP I, DAVID N, et al. Mechanical Behavior of Coated T91 Steel in Contact with Lead-bismuth Liquid Alloy at 300 °C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205: 452—4527.
- [11] SUZUKI T, CHEN X-N, RINEISKI A, et al. Transient Analyses for Accelerator Driven System PDS-XADS Using the Extended SIMMER-III Code[J]. *Nucl Eng Des*, 2005, 235(24): 2594—2611.
- [12] 张伟, 石淑琴, 陈云祥, 等. 激光熔覆 Ni-Cr-B-Si 耐热疲劳合金的组织与性能[J]. *金属热处理*, 2012, 37(5): 103—105.
ZHANG Wei, SHI Shu-qin, CHEN Yun-xiang, et al. Microstructure and Properties of Ni-Cr-B-Si Anti-thermal Fatigue Alloy Prepared by Laser Cladding[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2012, 37(5): 103—105.
- [13] LI J, YU Z S, WANG H P, et al. Microstructural Evolution of Titanium Matrix Composite Coatings Reinforced by in Situ Synthesized Ti Band Ti C by Laser Cladding[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2010, 17(4): 481—488.
- [14] 陈平虎, 邱长军, 陈勇, 等. 激光微纳烧结处理对玻璃陶瓷涂层组织及腐蚀性能的影响[J]. *焊接学报*, 2013, 34(1): 81—84.
CHEN Ping-hu, QIU Chang-jun, CHEN Yong, et al. Effects of Laser Micro-joining on Micro-structure and Corrosion Resistance of Glass-Ceramic Coatings[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(1): 81—84.
- [15] 蒋艳林, 邱长军, 刘赞. CrFeAlTi 复合涂层抗高温氧化及耐铅铋合金腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(2): 84—89.
JIANG Yan-lin, QIU Chang-jun, LIU Zan. High-temperature Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of CrFeAlTi Composite Coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(2): 84—89.
- [16] 李菊, 宫本奎, 孙全胜. 金属/陶瓷的润湿性[J]. *山东冶金*, 2007, 29(6): 6—9.
LI Ju, GONG Ben-kui, SUN Quan-sheng. Wettability of Metal-Ceramic[J]. *Shandong Metallurgy*, 2007, 29(6): 6—9.