

CLAM 钢表面铝化物涂层的制备与 铅液相容性研究

赵小军¹, 梁晓¹, 刘少军², 肖来荣¹, 蔡圳阳¹, 涂晓萱¹, 吕沛泽¹

(1.中南大学, 长沙 410083; 2.中科院核能安全技术研究所, 合肥 230031)

摘要: **目的** 探索铝化物涂层的制备工艺, 研究其是否能有效抑制铅液对 CLAM 钢的腐蚀。**方法** 用配制的渗剂对 CLAM 钢进行包埋渗铝, 并通过随后的热扩散和原位氧化处理, 在 CLAM 钢表面制备铝化物涂层, 研究不同渗铝时间和热扩散时间对涂层厚度的影响。通过静态氧化试验和铅液腐蚀试验, 分别评价铝化物涂层的抗氧化性能及其与铅液的相容性, 采用 XRD、SEM 和 EPMA 分析涂层的相组成以及铅液腐蚀前后的微观形貌和元素分布。**结果** 包埋渗铝+热扩散+原位氧化处理制备的铝化物涂层主要由约 30 μm 的 FeAl 相和约 70 μm 的 $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 固溶体层组成。在热处理过程中, 由于 Al 和 Fe 的互扩散现象, 涂层中的 Fe-Al 相依次经过了 Fe_2Al_5 、 FeAl_2 、FeAl、 Fe_3Al 和 $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 的转变。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 空气中静态氧化 120 h 后, 铝化物涂层试样氧化质量增量为 0.028 mg/cm^2 , 比 CLAM 钢的氧化质量增量降低了 1 个数量级, 铝化物涂层使 CLAM 钢的氧化动力学曲线由直线规律转变为抛物线规律。经 550 $^{\circ}\text{C}$ 铅液腐蚀 600、1800 h 后, 铝化物涂层的腐蚀质量增量分别为 0.058、0.077 mg/cm^2 , 仅约为 CLAM 钢的 1/120。CLAM 钢表面产生了疏松多孔的铁氧化物层, 而铝化物涂层没有发生明显的腐蚀, 但是腐蚀 1800 h 后, 随着表面铝含量的不断消耗, Al_2O_3 层厚度逐渐减小。**结论** 铝化物涂层具有良好的抗氧化性能及与铅液的相容性, 能够有效抑制铅液对 CLAM 钢的腐蚀。

关键词: CLAM 钢; 铝化物涂层; 包埋渗铝; 静态氧化; 铅液相容性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)02-0276-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.027

Preparation of Aluminide Coating on CLAM Steel Surface and Compatibility with Liquid Lead

ZHAO Xiao-jun¹, LIANG Xiao¹, LIU Shao-jun², XIAO Lai-rong¹,
CAI Zhen-yang¹, TU Xiao-xuan¹, LYU Pei-ze¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Institute of Nuclear Energy Safety Technology,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

ABSTRACT: This paper is to explore the preparation process of aluminide coating and study whether it can effectively inhibit the corrosion of liquid lead to CLAM steel. The aluminide coating was prepared on the surface of CLAM steel by pack cementation with the formulated penetrant and subsequent thermal diffusion and in-situ oxidation treatments. The effects of

收稿日期: 2021-02-04; 修订日期: 2021-06-28

Received: 2021-02-04; Revised: 2021-06-28

作者简介: 赵小军 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为高温涂层。

Biography: ZHAO Xiao-jun (1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: high temperature coating.

通讯作者: 肖来荣 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高温涂层。

Corresponding author: XIAO Lai-rong (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high temperature coating.

引文格式: 赵小军, 梁晓, 刘少军, 等. CLAM 钢表面铝化物涂层的制备与铅液相容性研究[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 276-283.

ZHAO Xiao-jun, LIANG Xiao, LIU Shao-jun, et al. Preparation of Aluminide Coating on CLAM Steel Surface and Compatibility with Liquid Lead[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 276-283.

different aluminizing time and thermal diffusion time on the coating thickness were studied. The oxidation resistance and compatibility of the aluminide coating with liquid lead were evaluated by static oxidation test and liquid lead corrosion test, respectively. The phase composition of the coating as well as the microstructure and element distribution of the coating before and after liquid lead corrosion were analyzed by XRD, SEM and EPMA. The aluminide coating prepared by pack cementation+thermal diffusion+in-situ oxidation is mainly composed of about 30 μm FeAl phase layer and about 70 μm $\alpha\text{-Fe(Al)}$ solid solution layer. In the process of heat treatment, the Fe-Al phase in the coating underwent the transformation of Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl, Fe_3Al and $\alpha\text{-Fe(Al)}$ in turn due to the phenomenon of mutual diffusion between Al and Fe. After static oxidation at 600 $^{\circ}\text{C}$ for 120 h, the oxidation weight gain of the aluminide coating is 0.028 mg/cm^2 , which is one order of magnitude lower than that of the CLAM steel. The aluminide coating changed the oxidation kinetic curve of CLAM steel from a linear law to a parabolic law. After corrosion of liquid lead at 550 $^{\circ}\text{C}$ for 600 h and 1800 h, the corrosion weight gain of aluminide coating were 0.058 mg/cm^2 and 0.077 mg/cm^2 respectively, which was only about 1/120 of the CLAM steel. A loose and porous iron oxide layer was formed on the surface of CLAM steel, and the aluminide coating did not corrode significantly, but after 1800 hours of corrosion, the thickness of the Al_2O_3 layer gradually decreased with the continuous consumption of the surface aluminum content. The aluminide coating has good oxidation resistance and compatibility with liquid lead, which can effectively inhibit the corrosion of liquid lead to CLAM steel.

KEY WORDS: CLAM steel; aluminide coating; pack cementation; static oxidation; liquid lead compatibility

铅基反应堆是未来第四代反应堆的主要堆型之一,其结构材料的服役环境非常苛刻,不仅会受到快中子辐照,还需承受液态金属的高温腐蚀等作用^[1]。中科院等离子体物理研究所研发的中国低活化马氏体钢——CLAM 钢,由于具有抗辐照肿胀良好、热膨胀系数较低、热导率较高等热物理性能,已成为一种潜在的未来核反应堆结构材料^[2-3]。

第四代临界堆中理想的冷却剂是由钠、锂、铅等元素及这些元素组成的共晶合金,这些液态金属会对反应堆结构材料产生腐蚀作用,腐蚀类型主要包括氧化腐蚀^[4-5]和溶解腐蚀^[6-7]。Majumdar 等^[8]发现,在液态金属腐蚀环境中,自愈合铝化物涂层具有优异的耐腐蚀性,通过表面改性技术,在结构材料表面制备铝化物涂层,能够有效抑制基体材料的腐蚀。目前,制备铝化物涂层的方法主要有物理气相沉积^[9]、化学气相沉积^[10]、电沉积^[11]、喷涂^[12-14]、包埋渗铝^[15-17]、热浸镀铝^[18-19]等。张建通等^[20]研究 CLAM 钢表面铝化物涂层与液态金属的相容性,发现经 1000、2000 h 腐蚀前后,样品的质量均无明显变化,但 2000 h 腐蚀后,表面氧化膜部分消失。吴宜灿等^[21]指出,铅液的腐蚀机理主要为氧化腐蚀,但是目前关于 CLAM 钢的静态氧化机理以及铅液相容性研究的报道相对较少。因此,本文先通过包埋渗铝和后续热扩散、原位氧化方法在 CLAM 钢表面制备铝化物涂层,再研究铝化物涂层的静态氧化行为及其与铅液的相容性,分析 CLAM 钢和铝化物涂层氧化机理及铅液腐蚀失效机理。

1 试验

1.1 涂层制备

所用 CLAM 钢由中科院 FDS 团队提供,其化学

成分(以质量分数计)为:W 1.5%,Cr 9.0%,Ta 0.15%,V 0.2%,Mn 0.4%,Fe 余量。先利用线切割将基体材料加工为 40 mm×15 mm×2 mm 的片状试样,再用砂纸去除表面氧化层,无水乙醇超声清洗后,烘干。然后,将试样埋入按一定比例配制并混合均匀的渗剂中(渗剂组成为 15%Al 粉+1% NH_4Cl +84% Al_2O_3),压实、装盖后,于 900 $^{\circ}\text{C}$ 氩气氛中分别保温 4、6、8 h。最后,随炉冷至室温,取出后超声清洗去除表面粘结渗剂(渗铝后样品简称 PC)。

由于 Fe_2Al_5 相脆性较高,在使用过程中易发生开裂现象,为了使包渗后形成的 Fe_2Al_5 相尽可能地向低铝含量的相转变^[22-23],需将渗铝后的样品置于 750 $^{\circ}\text{C}$ 空气中进行热扩散处理。为了研究扩散时间对渗铝层厚度的影响(热扩散后样品简称 PC-H),保温时间分别选为 1、3、5 h。为了在渗层表面形成均匀致密的 Al_2O_3 膜,同时减少热处理对基体强度的影响,热扩散处理后的试样经表面抛光后,选择 CLAM 钢的标准热处理工艺对试样进行原位氧化处理,低氧分压可以保证铝的选择性氧化而非生成铁氧化物。具体工艺为:将样品放入管式炉于 980 $^{\circ}\text{C}$ 氩气流(99.99%, 3 L/min)中保温 30 min,取出空冷,接着放入管式炉于 750 $^{\circ}\text{C}$ 氩气流(99.99%, 3 L/min)中保温 90 min 后,取出空冷(原位氧化后样品简称 PC-H-O)。

1.2 性能测试及组织观察

为了评估铝化物涂层的静态氧化性能,将制备的 PC-H-O 试样在 600 $^{\circ}\text{C}$ 空气中静态氧化 120 h,每隔 10 h 用精度为 0.1 mg 的分析天平称量其氧化质量增量。将制备的 PC-H-O 试样用钢丝悬挂固定在 550 $^{\circ}\text{C}$ 的铅液中分别腐蚀 600、1800 h,通氩气流(99.99%, 2 L/min),防止铅液氧化。样品取出后,用 CH_3COOH :

$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 质量比为 1 : 1 : 1 的有机混合溶液进行清洗。

使用 D/max 2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析表面铝化物涂层的相组成 (Cu 靶, 40 kV, 250 mA)。采用 MIRA3 TESCAN 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察涂层表面及截面的微观组织形貌, 并使用能谱仪 (EDS) 分析涂层截面的元素分布。采用 JXA-8230R 型电子探针显微分析仪 (EPMA) 对涂层截面微区进行面扫描, 获得元素分布。

2 结果及分析

2.1 相组成及组织结构表征

CLAM 钢在 900 °C 经过不同时间渗铝处理后的截面形貌如图 1 所示。从图 1 中可以看到, 经过不同时间渗铝处理后, 在 CLAM 钢表面形成了不同厚度

的 3 层结构渗层。由于 Al 原子的内扩大会与基体中的 Fe 原子形成 Fe-Al 相, 所以随着渗铝时间的延长, 渗铝层的厚度逐渐增加。由表及里, 由于 Al 含量的逐渐降低, 会形成不同类型的 Fe-Al 相 (如图 1 中虚线所示)。Al 浓度的逐渐降低, 使内扩散的激活能不断升高。表 1 是对图 1c 中各点的 EDS 分析, 最外层为 Al 含量较高的 Fe_2Al_5 相, 中间层由 FeAl 相和 FeAl_2 相共同组成。由于 FeAl_2 相属于亚稳相, 在温度升高时会分解为 Fe_2Al_5 相和 FeAl 相, 所以 FeAl_2 相未形成明显的分层界面, 这与 Dong 等^[24]报道的结果相似。由于内层 Al 含量的进一步降低, 富 Al 相向富 Fe 相发生转变, 于是在内层形成 Fe_3Al 相。不同渗铝时间只会影响各层的厚度, 而相组成基本不变。另外, 由图 1 还可以看到, 制备的涂层厚度相对均匀, 但在中间层存在少许横向裂纹, 这是由于不同 Fe-Al 相之间的热膨胀系数不同所致。

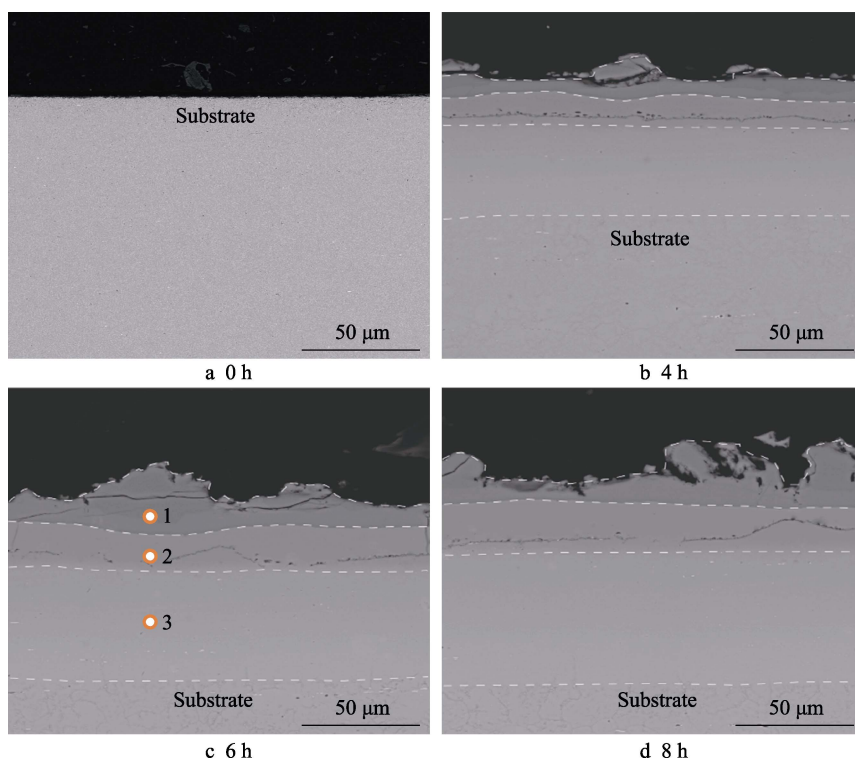


图 1 CLAM 钢在 900 °C 经过不同时间渗铝处理后的截面形貌
Fig.1 Section morphology of CLAM steel after aluminizing at 900 °C for different times

表 1 图 1c 中各点的 EDS 分析结果
Tab.1 EDS analysis results for each point in Fig.1c

No.	Composition/at. %		Phase
	Al	Fe	
1	70.55	29.45	Fe_2Al_5 , FeAl ₂
2	54.81	45.19	FeAl, FeAl ₂
3	24.72	75.28	Fe_3Al

考虑到涂层需要具有一定厚度的同时, 也要减少长时间渗铝处理对基体强度的影响, 选择 900 °C 渗铝

6 h 的样品进行热扩散处理。PC 试样在 750 °C 经过不同时间热扩散处理的截面形貌如图 2 所示。由图 2 可见, 经热扩散处理后, 扩散层仍为 3 层结构。结合表 2 中对图 2c 中各点的 EDS 分析, 随着热扩散时间的延长, 最外层的 Al 原子持续向内部扩散, 由于没有外部 Al 源的补充, 所以最外层不断被消耗, 厚度逐渐减小, 于是大部分 Fe_2Al_5 相转变为 FeAl₂ 相。Al 原子的内扩散与 Fe 原子的外扩散, 使中间层厚度逐渐增大, 而相组成基本不变。低于渗铝温度的热扩散温度提供的扩散激活能, 可以使中间层的 Al 继续向

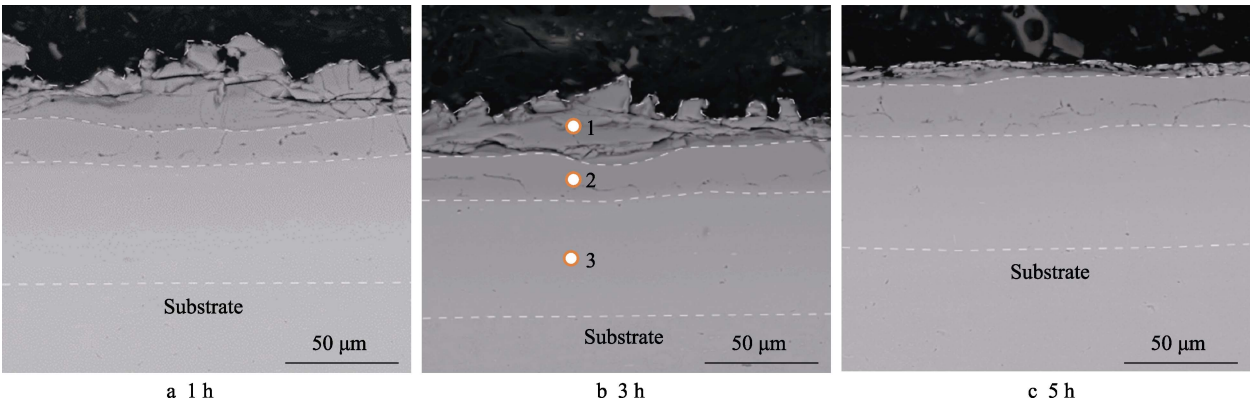


图 2 PC 试样在 750 °C 经过不同时间热扩散处理的截面形貌
Fig.2 Section morphology of PC sample after thermal diffusion at 750 °C for different times

表 2 图 2b 中各点的 EDS 分析结果
Tab.2 EDS analysis results for each point in Fig.2b

No.	Composition/at.%		Phase
	Al	Fe	
1	68.18	31.82	FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅
2	54.03	45.97	FeAl, FeAl ₂
3	31.96	68.04	Fe ₃ Al, FeAl

内层扩散，但不足以使内层的 Al 继续向基体扩散，所以靠近中间层的少量 Fe₃Al 相转变为 FeAl 相，但内层总厚度基本不变。EDS 的分析结果与文献中通过逐层磨抛对涂层不同分层后的 XRD 分析结果一致^[25]。此外，从图 2 中还可以看到，经过热扩散处理后，裂纹的数量明显减少。这是由于 Fe 与 Al 原子的进一步互扩散，使部分横向裂纹发生了愈合。从以上分析可知，当热扩散处理超过 3 h 后，涂层的厚度基本没有变化。因此，下面仅选择经 3 h 热扩散处理后的涂层试样进行原位氧化处理。

PC-H 试样原位氧化后的组织结构及元素分布如图 3 所示。经过原位氧化后，涂层结构由原来的 3 层变为 2 层。这主要是由于 950 °C 的氧化温度提供了较高的扩散激活能，外层的 FeAl₂ 和 Fe₂Al₅ 富铝相中的

Al 继续向内扩散，使得最外层的 Al 被完全消耗，FeAl₂ 和 Fe₂Al₅ 相全部转变为 FeAl 相，厚度约 30.8 μm。Sun 等^[26]研究发现，经 700 °C 热处理 30 h 后，Fe₂Al₅ 富铝相消失，铝化物涂层完全转变为 Fe₃Al 和 FeAl 相，这说明延长热处理时间和提高热处理温度都可以促进富 Al 相向富 Fe 相转变。内层 Fe、Al 的相对含量渐进变化，较低的 Al 含量使 Fe、Al 无法形成 Fe-Al 相，只能形成 α-Fe(Al) 固溶体，厚度约 70.7 μm，涂层致密，无明显孔洞，在热扩散处理后形成的断续横向裂纹已经完全愈合。从 Al 和 Fe 元素分布可以发现，随着距表层深度的增加，Al 元素的含量逐渐降低，Fe 元素的含量逐渐增加，其分析结果与 EDS 分析结果一致。

CLAM 钢分别经渗铝、热扩散处理和原位氧化处理后的表面物相分析结果如图 4 所示。从图 4 中可以看到，经渗铝和热扩散处理后，样品表面渗层主要由 Fe₂Al₅ 相和 FeAl₂ 相构成。经过原位热氧化处理后，由于 Fe 与 Al 原子的充分互扩散，大量 Fe₂Al₅ 相和 FeAl₂ 相转变为 FeAl 相，同时在表面形成了 Al₂O₃ 膜。通过比对 PDF 卡片，确定形成的为 α-Al₂O₃。X 射线衍射得到的结果与涂层最外层的 EDS 分析结果一致。

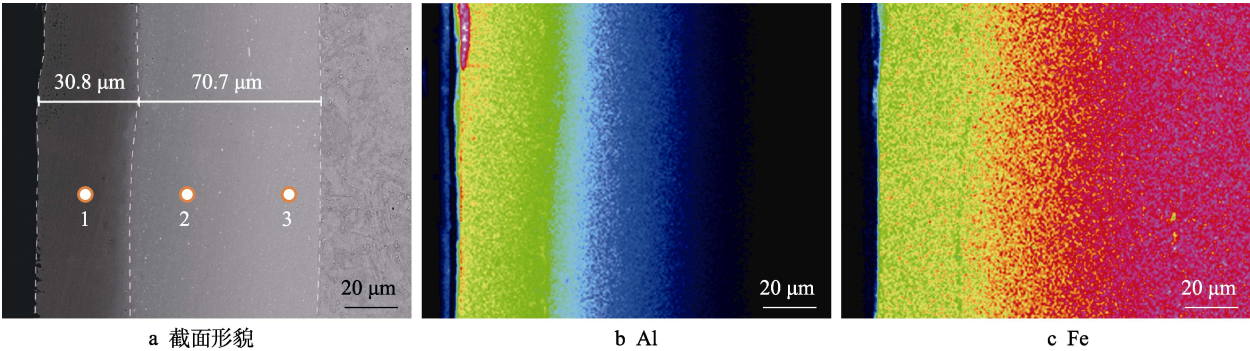


图 3 PC-H 试样原位氧化后的组织结构及元素分布
Fig.3 Microstructure and elemental distribution of PC-H sample after in-situ oxidation: a) cross section morphology; b) Al elemental distribution; c) Fe elemental distribution

表 3 图 3a 中各点的 EDS 分析结果
Tab.3 EDS analysis results for each point in Fig.3a

No.	Composition/at. %		Phase
	Al	Fe	
1	50.05	49.95	FeAl
2	18.20	81.80	α -Fe(Al)
3	5.80	94.20	α -Fe(Al)

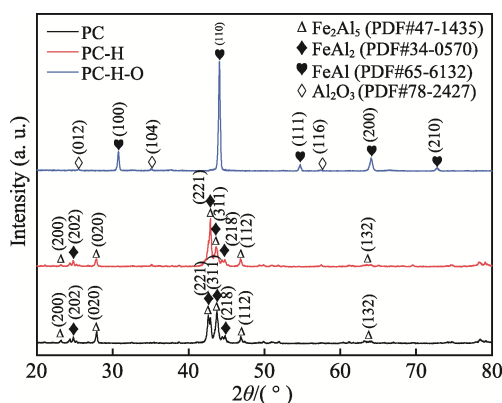


图 4 CLAM 钢在渗铝 (PC)、热扩散处理 (PC-H) 和原位氧化处理 (PC-H-O) 后的表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of CLAM steel after aluminizing (PC), thermal diffusion (PC-H) and in-situ oxidation (PC-H-O)

2.2 静态抗氧化行为

CLAM 钢和 PC-H-O 试样在 600 °C 空气中氧化 120 h 后的氧化动力学曲线如图 5 所示。在 120 h 循环氧化试验后, CLAM 钢的氧化质量增量为 0.183 mg/cm², 质量增加速率为 1.52×10^{-5} kg/(m²·h); PC-H-O 试样的氧化质量增量为 0.028 mg/cm², 质量增加速率为 2.33×10^{-6} kg/(m²·h)。PC-H-O 试样的质量增加速率比 CLAM 钢降低了 1 个数量级。CLAM 钢的氧化动力学曲线在氧化 10 h 后符合直线规律, 而 PC-H-O 试样的氧化动力学曲线遵循抛物线规律。这与文献中获

得的氧化动力学曲线一致^[27], 这也表明本文制备的铝化物涂层具有良好的抗氧化性能。

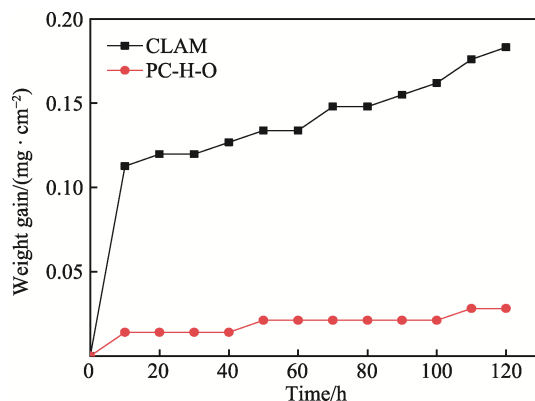


图 5 CLAM 钢和 PC-H-O 试样在 600 °C 空气中氧化 120 h 后的氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidation kinetics curves of CLAM steel and PC-H-O sample oxidized in 600 °C air for 120 h

CLAM 钢和 PC-H-O 试样在 600 °C 空气中氧化 120 h 后的表面 XRD 图谱见图 6。CLAM 钢在氧化初期即在表面形成了 Fe₂O₃ 层, 表现为初期质量明显增加, 约为 0.113 mg/cm²。因为 Fe₂O₃ 层疏松多孔, 不具有抗氧化性, 所以 CLAM 钢会不断向内部氧化, 氧化质量增量随着时间的延长不断上升。PC-H-O 试样表面的 FeAl 相会选择性氧化生成 Al₂O₃ 膜, 于是在氧化初期质量增量较小, 约为 0.015 mg/cm², 均匀致密的 Al₂O₃ 膜可以有效阻止氧气向试样内部扩散, 其氧化质量增量速率出现了显著降低。

结合氧化动力学曲线和 XRD 图谱, CLAM 钢在氧化初期即在表面形成了较厚的 Fe₂O₃ 层, 因为 Fe₂O₃ 较疏松, 无法阻止氧向内部的扩散, 所以氧化层在氧化过程中不断生长, 氧化质量增量也随之增大。PC-H-O 试样表面涂层中的 Al, 发生选择性氧化, 形成致密的 Al₂O₃ 层, 有效阻止了氧与基体的接触, 氧化质量增量非常小, 氧化程度远小于 CLAM 钢。

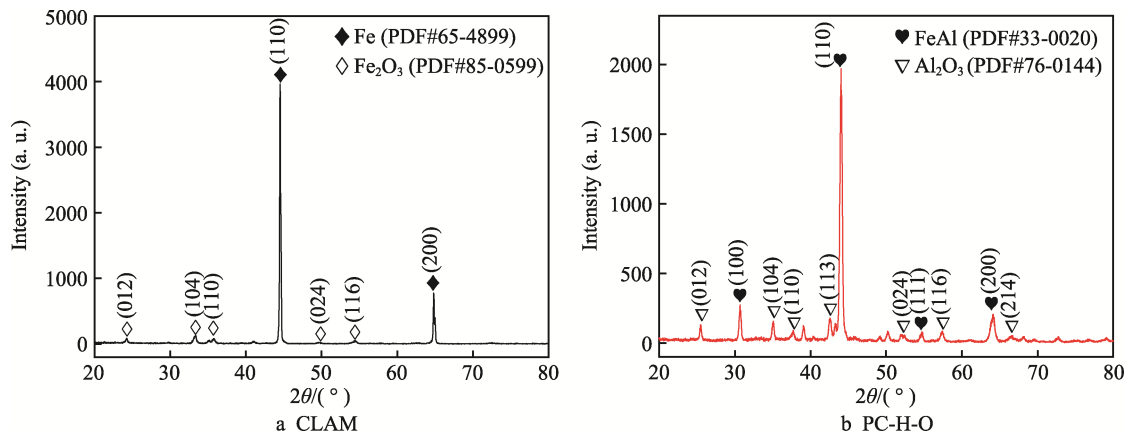


图 6 CLAM 钢和 PC-H-O 试样在 600 °C 空气中氧化 120 h 后的表面 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of CLAM steel and PC-F-O sample oxidized in 600 °C air for 120 h

2.3 铅液相容性

CLAM 钢在 550 °C 铅液中腐蚀不同时间后的表面形貌如图 7 所示。未经铅液腐蚀的试样, 表面有预处理留下的清晰划痕; 腐蚀 600 h 后, 表面出现疏松的腐蚀产物; 腐蚀 1800 h 后, 表面疏松程度进一步

加深, 且出现大量孔洞。相关文献^[21]中提到, 铅液腐蚀的主要机理为铅液中的氧导致的氧化腐蚀。CLAM 钢腐蚀 600 h 后, 质量增量为 6.919 mg/cm²; 腐蚀 1800 h 后, 增大至 9.163 mg/cm²。结合图 5 的氧化动力学曲线, CLAM 钢在铅液的氧化腐蚀下, 形成铁氧化物, 且随腐蚀时间的延长, 氧化程度不断加深。

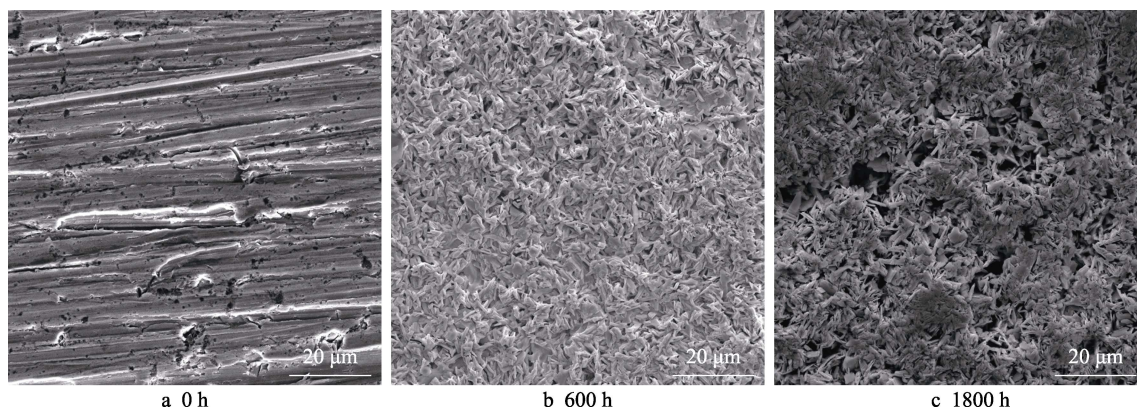


图 7 CLAM 钢在 550 °C 铅液中腐蚀不同时间后的表面形貌

Fig.7 Surface morphology of CLAM steel after corrosion for different times in liquid lead at 550 °C

PC-H-O 试样在 550 °C 铅液中腐蚀不同时间后的表面形貌如图 8 所示。未腐蚀的试样, 表面平整, 无明显裂纹。腐蚀 600 h 后, 表面无明显变化, 仅出现了一些细碎的颗粒物。这是因为试样表面形成了致密的 Al₂O₃ 膜, 阻止了试样的进一步氧化。腐蚀 1800 h 后, 试样表面出现少量孔洞, 涂层中形成保护性 Al₂O₃ 氧化膜的 Al 的供给, 既依赖于表层 Al 浓度, 也依赖于涂层厚度。当涂层表面附近的铝含量低于临界铝含量时, 涂层就会失效。铝的消耗与表面氧化以及与基体的相互扩散有关, 试样表面的 FeAl 相在 Al₂O₃ 膜

被铅液破坏后, 会不断生成新的 Al₂O₃ 膜, 但是随着表面的 Al 被不断消耗, 没有足够的 Al 供给形成连续的 Al₂O₃ 膜, 于是试样表面未被 Al₂O₃ 膜覆盖的地方开始被腐蚀, 并出现孔洞。PC-H-O 试样腐蚀 600 h 后, 质量增量为 0.058 mg/cm², 腐蚀 1800 h 后, 增大至 0.077 mg/cm²。CLAM 钢在铅液中的腐蚀现象比较明显, 而 PC-H-O 试样的腐蚀现象比较轻微, 腐蚀不同时间的 CLAM 钢的质量增量均约为 PC-H-O 试样的 120 倍, 这说明铝化物涂层与铅液具有良好的相容性。

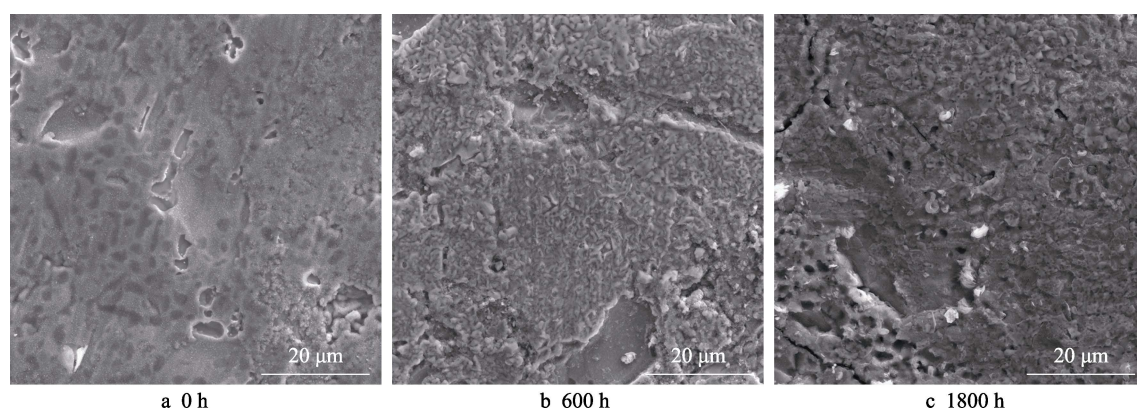


图 8 PC-H-O 试样在 550 °C 铅液中腐蚀不同时间后的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of PC-H-O sample after corrosion for different times in liquid lead at 550 °C

CLAM 钢在 550 °C 铅液中腐蚀不同时间后的截面形貌如图 9 所示。腐蚀 600 h 后, 试样截面靠近表面处的组织较疏松。因为基体不断被铅液中的溶解氧腐蚀, 所以从表面深入基体形成了铁氧化物层, 这与图 6 的分析结果一致, 表面的疏松氧化层为氧提供了

向内部扩散的通道。腐蚀 1800 h 后, 试样截面靠近表面处的组织更加疏松, 铁的氧化物层增厚, 同时更加细碎, 氧化程度不断加深。

PC-H-O 试样在 550 °C 铅液中腐蚀 600、1800 h 后的截面形貌及元素分布分别如图 10 和图 11 所示。

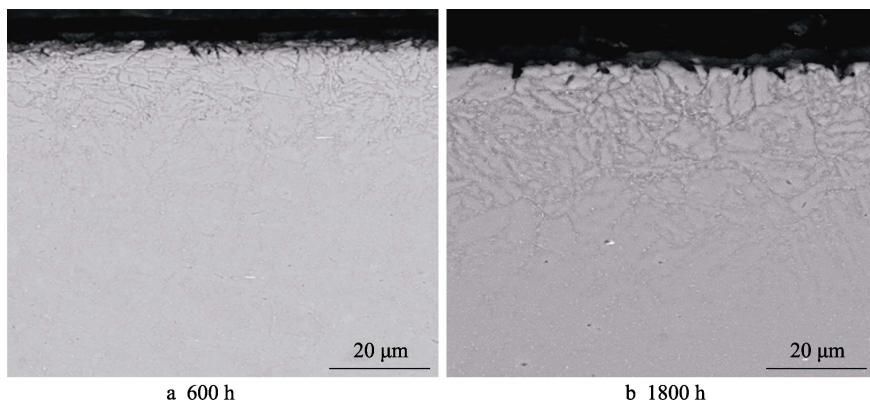


图 9 在 550 °C 铅液中腐蚀不同时间后 CLAM 钢的截面形貌

Fig.9 Section morphology of CLAM steel after corrosion for different times in liquid lead at 550 °C

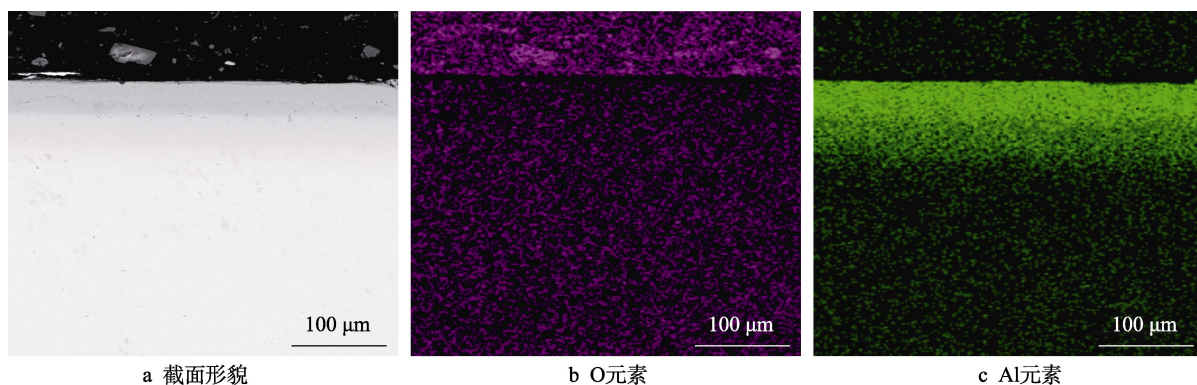


图 10 PC-H-O 试样在 550 °C 铅液中腐蚀 600 h 后的组织结构及元素分布

Fig.10 Microstructure and elemental distribution of PC-H-O sample after corrosion for 600 h in liquid lead at 550 °C: a) section morphology, b) O element, c) Al element

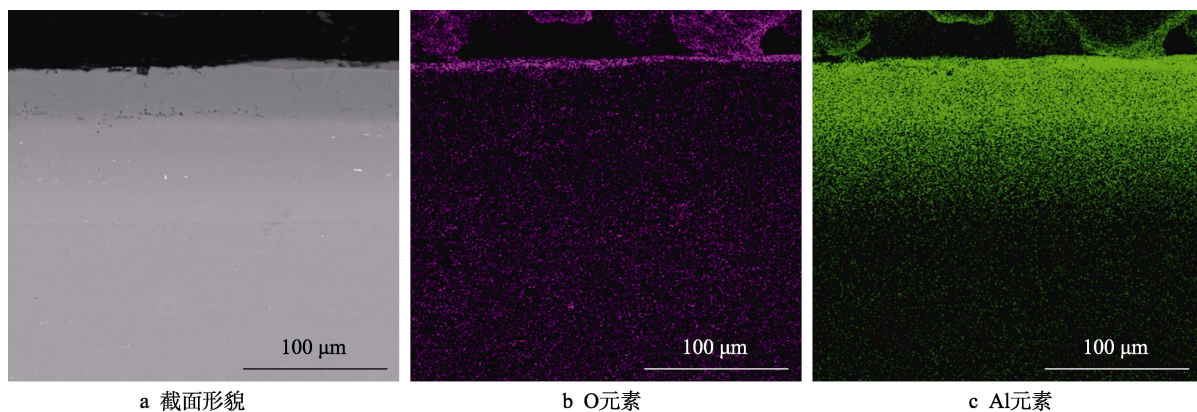


图 11 PC-H-O 试样在 550 °C 铅液中腐蚀 1800 h 后的组织结构及元素分布

Fig.11 Microstructure and elemental distribution of PC-H-O sample after corrosion for 1800 h in liquid lead at 550 °C: a) section morphology, b) O element, c) Al element

腐蚀 600 h 的试样, 表面只出现 Al 元素的明显富集, 未发现 O 元素的富集, 渗铝层仍保持完整, 且没有发现铅液的渗入。说明原位氧化处理后, 表面形成很薄的 Al_2O_3 膜就可以阻止铅液腐蚀。腐蚀 1800 h 的试样, 表面出现了 Al 元素和 O 元素的富集, 随着腐蚀时间的延长, 试样表面 FeAl 相中的 Al 不断被选择氧化, Al_2O_3 膜逐渐增厚, 形成了具有一定厚度的 Al_2O_3 层。根据元素分布发现, 腐蚀不同时间后, 表面涂层仍为双层结构。这与原位氧化处理后获得的铝化物涂

层结构一致, 涂层主体未受到破坏。

结合不同试样在铅液中腐蚀后的表面和截面形貌可知, CLAM 钢中的 Fe 向外扩散, 与铅液中的 Pb、O 形成疏松的铅铁氧化物, 表面疏松的腐蚀产物无法阻止 O 的向内迁移, 腐蚀程度随腐蚀时间不断加深, 腐蚀机理为氧化腐蚀。PC-H-O 试样表面涂层中的 Al 与铅液中的 O 结合, 形成致密的 Al_2O_3 层, 对试样起到了较好的保护作用, 腐蚀机理也为氧化腐蚀, 但腐蚀程度远小于 CLAM 钢。

3 结论

1) 通过 900 °C 渗铝 6 h+750 °C 热扩散 3 h+按照 CLAM 钢标准热处理工艺进行的原位氧化处理,可以在 CLAM 钢表面制备由约 30 μm 的 FeAl 相层和约 70 μm 的 α-Fe(Al)固溶体层组成的铝化物涂层。

2) 铝化物涂层可以使 CLAM 钢的氧化动力学曲线由直线规律转变为抛物线规律,铝化物涂层的抗氧化性能明显优于 CLAM 钢。

3) CLAM 钢在铅液腐蚀后,表面形成疏松多孔的铁氧化物层,而铝化物涂层表面形成了致密的 Al₂O₃ 层,抑制了铅液的进一步腐蚀,铝化物涂层与铅液具有良好的相容性。

4) 随着表面铝含量的不断消耗,Al₂O₃ 层厚度逐渐减小,涂层也会逐渐失效,需要继续对铝化物涂层进行优化。

参考文献:

- [1] 李明扬. T91 和 316L 钢在铅铋合金中的腐蚀行为研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
LI Ming-yang. Study on the Corrosion Behavior of T91 and 316L Steels in Liquid LBE[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014.
- [2] 黄群英, 李春京, 李艳芬, 等. 中国低活化马氏体钢 CLAM 研究进展[J]. 核科学与工程, 2007, 27(1): 41-50.
HUANG Qun-ying, LI Chun-jing, LI Yan-fen, et al. R & D Status of China Low Activation Martensitic Steel[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2007, 27(1): 41-50.
- [3] 赵飞, 万奎贝, 乔建生, 等. 低活化马氏体钢的微观结构与力学性能[J]. 核科学与工程, 2007, 27(1): 59-63.
ZHAO Fei, WAN Kui-bei, QIAO Jian-sheng, et al. The Microstructure and Mechanical Properties of China Low Activation Martensitic Steel[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2007, 27(1): 59-63.
- [4] 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 Jing, LEI Yu-cheng, YUE Jia-jia, et al. Corrosion Behavior of CLAM Steel in Liquid Lead Bismuth Alloy[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(8): 103-106.
- [5] 蒋艳林. CrFeAlTi 涂层抗高温氧化性及耐铅铋合金腐蚀性研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2015.
JIANG Yan-lin. Study on High Temperature Oxidation Resistance and Corrosion Resistance in Liquid LBE of CrFeAlTi Coatings[D]. Hengyang: University of South China, 2015.
- [6] GAO Sheng, HUANG Qun-ying, ZHU Zhi-qiang, et al. Corrosion Behavior of CLAM Steel in Static and Flowing LiPb at 480 °C and 550 °C[J]. Fusion Engineering and Design, 2011, 86(9-11): 2627-2631.
- [7] LAMBRINOU K, CHARALAMPOPOULOU E, VANDER DONCK T, et al. Dissolution Corrosion of 316L Austenitic Stainless Steels in Contact with Static Liquid Lead-Bismuth Eutectic (LBE) at 500 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 490: 9-27.
- [8] MAJUMDAR S, PAUL B, CHAKRABORTY P, et al. Formation of Al₂O₃/FeAl Coatings on a 9Cr-1Mo Steel, and Corrosion Evaluation in Flowing Pb-17Li Loop[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 486: 60-65.
- [9] KIM D, SAH I, LEE H J, et al. Development of an Aluminide Coating Layer on Alloy 617 by Al Sputtering and Inter-Diffusion Heat Treatments[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 244: 15-22.
- [10] ZHANG Y, PINT B A, COOLEY K M, et al. Formation of Aluminide Coatings on Fe-Based Alloys by Chemical Vapor Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(16): 3839-3849.
- [11] LI Yan, XU Ba-jin, LING Guo-ping, et al. Formation of Aluminide Coatings by Low-Temperature Heat Treatment of Al Coating Electrodeposited from Ionic Liquid[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 412(2): 274-277.
- [12] THIEM P G, CHORNYI A, SMIRNOV I V, et al. Comparison of Microstructure and Adhesion Strength of Plasma, Flame and High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings from an Iron Aluminide Powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 324: 498-508.
- [13] 靳子昂, 朱丽娜, 刘明, 等. 热喷涂技术制备铝涂层及其在 3.5%NaCl 溶液中耐腐蚀性的研究现状[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 220-229.
JIN Zi-ang, ZHU Li-na, LIU Ming, et al. Research Status of Aluminum Coating Prepared by Thermal Spraying Technology and Its Corrosion Resistance in 3.5% NaCl Solution[J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 220-229.
- [14] 付树仁, 杨理京, 李争显, 等. 冷喷涂技术制备 Al 基复合材料涂层研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 75-84.
FU Shu-ren, YANG Li-jing, LI Zheng-xian, et al. Research Progress of Al-Matrix Composite Coatings Prepared by Cold Spraying Technique[J]. Surface Technology, 2020, 49(11): 75-84.
- [15] WANG Y Q, ZHANG Y, WILSON D A. Formation of Aluminide Coatings on Ferritic-Martensitic Steels by a Low-Temperature Pack Cementation Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(16-17): 2737-2744.
- [16] BATES B L, WANG Y Q, ZHANG Y, et al. Formation and Oxidation Performance of Low-Temperature Pack Aluminide Coatings on Ferritic-Martensitic Steels[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6-7): 766-770.
- [17] 董健, 窦炳胜, 贺飞羽, 等. 不锈钢表面渗铝层/ZrO₂ 复合涂层残余应力模拟[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 221-228.
DONG Jian, DOU Bing-sheng, HE Fei-yu, et al. Residual Stress Simulation of Aluminized Layer/ZrO₂ Composite Coating on Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 221-228.

(下转第 294 页)