DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.08.008

快堆蒸汽发生器用 Cr–Mo 钢在高温钠中的腐蚀行为

韩丽青[1],龙　斌[1],张金权[1],秦　博[1],付晓刚[1],王起江[2],徐海涛[1]
(1. 中国原子能科学研究院 反应堆工程技术研究部,北京 102413;2. 宝钢研究院 钢管研究院,上海 201900)

摘　要:以实验快堆蒸汽发生器用结构材料为研究对象,采用在静态高压釜及热对流动态回路中挂样的方法,对比研究了 3 种结构材料(进口 T91、国产 T91 和 T22)在 500 ℃液态钠介质中的腐蚀特性以及钠介质对材料力学性能和成分的影响。结果表明,3 种材料在动态钠中的腐蚀速率大于在静态钠中的腐蚀速度,且在动态或静态钠中的耐腐蚀性次序由高到低是进口 T91、国产 T91 和 T22。静态试验后,3 种材料表面均出现少量氧化物腐蚀产物,国产 T91 是 Cr_2O_3、Fe_2O_3,进口 T91 是 Fe_2O_3、Cr_2O_3、$Na_{0.52}CrO_2$,而 T22 表面仅有 Fe_3O_4。进口 T91 的腐蚀产物最致密,颗粒最小,而 T22 的腐蚀产物颗粒最大。相反,在动态试验后,3 种材料表面均未见腐蚀产物沉积。

关键词:蒸汽发生器;Cr-Mo 钢;腐蚀;液态高温钠
中图分类号:TG142　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)08-0787-05

Corrosion Behavior of Cr–Mo Steel of Fast Reactor Steam Generator in Elevated Temperature Sodium

HAN Liqing[1], LONG Bin[1], ZHANG Jinquan[1], QIN Bo, FU Xiaogang[1], WANG Qijiang[2], XU Haitao[1]
(1. Department of Reactor Engineering Research and Design, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China; 2. Steel Tube Division, Baosteel Research Institute, Shanghai 201900, China)

Abstract: The corrosion characteristics of three structural materials (imported T91, domestic T91 and T22) in liquid sodium medium at 500 ℃ and the influence of sodium medium on the mechanical properties and composition of the materials were compared and studied by means of hanging samples in static autoclave and dynamic loop of thermal convection. The results show that the corrosion rate of the three materials in dynamic sodium is higher than that in static sodium, and the corrosion resistance order in dynamic or static sodium is from high to low: imported T91, domestic T91 and T22. After the static test, a small amount of oxide corrosion products appeare on the surface of the three materials. Domestic T91 is Cr_2O_3 and Fe_2O_3, imported T91 is Fe_2O_3, Cr_2O_3 and $Na_{0.52}CrO_2$, while the surface of T22 is Fe_3O_4. The corrosion products of imported T91 are the densest with the smallest particles, while the corrosion products of T22 had the largest particles. On the contrary, no corrosion products are deposited on the surfaces of the three materials after dynamic test.

Key words: steam generator; Cr-Mo steel; corrosion; liquid elevated temperature sodium

由于 Cr-Mo 钢优异的抗氧化性、高温力学性能以及在国际电站丰富的运行经验,正在被广泛地应用到火电站过热器及再热器上,快中子增殖堆(简称快堆)的蒸汽发生器(SG)也采用 Cr-Mo 钢制造。其中中国实验快堆(CEFR)蒸汽发生器的主体结构材料采用了俄产 10X2M 钢(对应于国内的 T22 钢)该材料也是世界快堆蒸汽发生器使用最多的结构材料。纵观世界钠冷快堆蒸汽发生器的选材历史,从添加 Nb 稳定化的 T22 到 304、316、321 不锈钢,从非稳定化 T22 到改进型 T91,总的原则就是想方设法避免结构材料在钠中的脱碳,虽然 T22(添加 Nb 和不添加 Nb)曾被美国的 CRBR、俄罗斯的 BN-800 以及德国的 SNR-300 蒸发器及过热器使用,法国的 PHENIX、日本的 MONJU、英国的 PFR 以及俄罗斯的 BN-600 的蒸发器使用,但是从实际运行来看 T22 仍存在许多缺陷,比如运行寿命短以及脱碳带来的强度降低等。目前改进型 T91 钢以它高的许用应力、高的持久强度和疲劳强度、很小的应力腐蚀开裂危险、较小的脱碳趋势、良好的热稳定性和抗高温

收稿日期:2019-04-29
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51501227)
作者简介:韩丽青(1978-),女,内蒙古集宁人,副研究员,博士.研究方向:反应堆结构材料.
通讯作者:徐海涛(1977-),河北迁安人,高级工程师.研究方向:反应堆结构材料.电话:01069359791,E-mail:13522656996@163.com

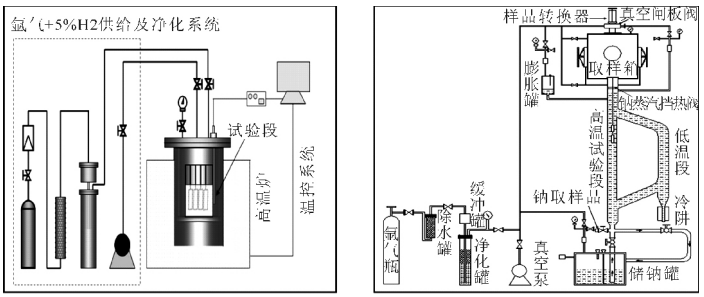
氧化腐蚀性，以及高的热传导率和低的热膨胀系数等优良性能得到了国际能源界的认可，在国际上已经或正在被选作快堆电站 SG 的结构材料。印度的 PFDR 堆蒸汽发生器采用 T91 钢制造。法、日、美、俄、欧盟已经将今后快堆 SG 的主要结构材料锁定为 T91 钢。基于这一工程应用背景和结构材料的特性，我们进行了 SG 主体结构材料的钠中相容性试验研究，旨在为我国快堆蒸汽发生器的设计提供 T22 和 T91 的钠中腐蚀数据。

1 试验方法

试验材料分别是宝钢提供的国产 T91、瑞典提供的进口 T91 以及 CEFR 现役蒸汽发生器用 10X2M(以下均称为 T22)，其中国产 T91 和 T22 是正火态，进口 T91 为淬火态，均为管材，其化学成分见表 1。液态金属钠腐蚀试验装置示意图见图 1，钠中暴露试验分别在静态试验釜和热对流试验回路中进行，温度、暴露周期均相同，热对流钠回路配备了冷阱来控制钠中杂质含量，具体试验参数见表 2。静态试验时面容比为 20 mL/cm^2，试验前将所有试样打磨到 400# 砂纸，清洗、称重，并测量暴露表面积，金相样品尺寸为 10 mm×20 mm×2 mm，每个样品 3 个平行试样。试验结束后，首先用去离子清洗表面钠，之后用乌洛托品溶液清洗，最后再用去离子水和乙醇对试样进行清洗、烘干，称重。用线切割机切取部分样品，采用日本理学 X- 光衍射仪对腐蚀试样进行物相分析，并对切割后的横截面进行打磨、抛光，采用氯化铁盐酸溶液侵蚀，采用 JEM-6301F 型场发射扫描电镜对腐蚀后样品横截面氧化膜形貌、厚度及成分进行分析。

表 1 材料化学成分 *w*(%)
Tab.1 Chemical composition

合金	C	Mn	P≤	S≤	Si	Cr	Mo	V	Nb	N	Ni	Ti
T22	0.10	0.10	0.015	0.015	0.27	2.25	0.07	-	-	-	0.25	≤0.1
进口 T91	0.098	0.392	0.009	0.001 5	0.303	8.258	0.956	0.197	0.076	0.035 8	0.066	0.002
国产 T91	0.09	0.61	0.018	0.002	0.30	8.75	0.86	0.20	0.068	-	0.10	-



(a)静态试验釜　　(b)动态钠回路

图 1 试验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of device

表2 试验参数
Tab.2 Test parameters

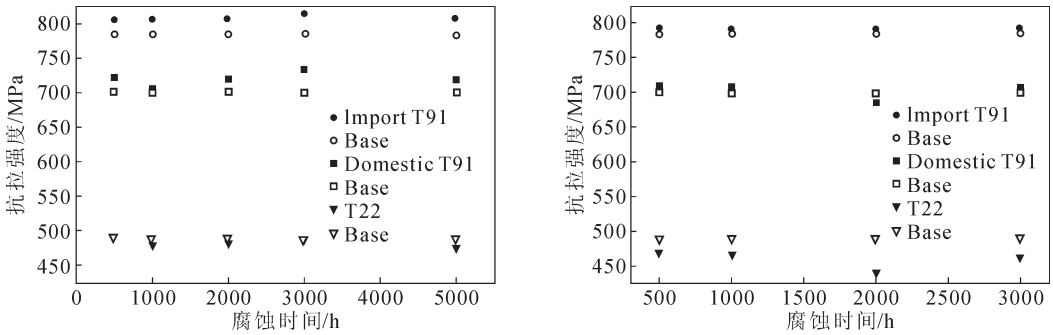
试验参数	静态回路	动态回路
高温 /K	773	773
低温 /K		623
流量 /cm·s^{-1}		12
冷阱温度 /K		423
曝光时间 /h	500，1000，2000，3000，5000	500，1000，2000，3000，5000
氧含量 /×10^{-5}	＜30	＜25
碳含量 /×10^{-5}	＜14	＜14

为了进一步研究 500 ℃钠中腐蚀试验后材料的各项性能变化，采用 CMT5504/5105 系列电子万能试验机对试验样品进行了力学性能测试。力学性能试样按照《GB/T 228-2002 金属材料 室温拉伸试验方法》制备。

2 试验结果与讨论

2.1 力学性能测试

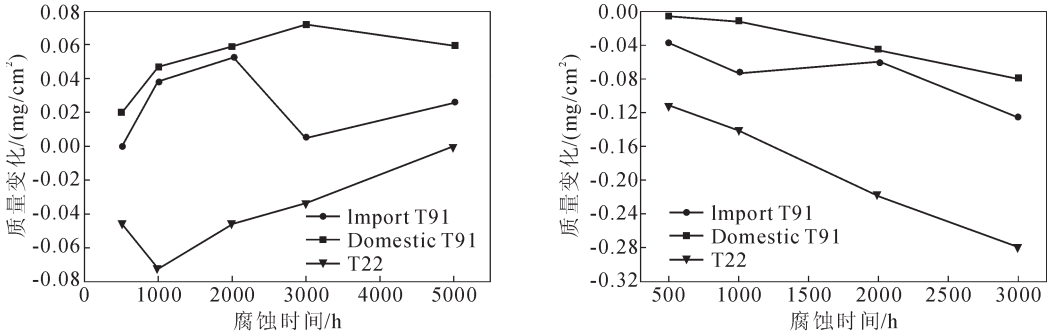
图 2 是 500 ℃钠中暴露不同周期 T91、T22 的抗拉强度变化趋势，不管是静态试验(图 2a)还是动态试验 (图 2b)，T91 经钠中腐蚀后抗拉强度有升高的趋势，而 T22 抗拉强度略有降低，这与材料中间隙元素的迁移有关。以前的研究一致认为 T91 暴露在低于 650 ℃的钠中发生渗碳，暴露在高于 650 ℃的钠中显示为脱碳，而 T22 暴露在钠中始终表现为脱碳[1]，且脱碳速度比 T91 高一个数量级甚至更高，这也是 T22 钠中腐蚀后抗拉强度下降的原因。静态和动态试验后，进口 T91 比国产 T91 抗拉强度高，这主要是由于进口 T91 淬火后没有进行回火所致。



(a)静态试验结果　　(b)动态试验结果

图 2　钠中腐蚀试验前后抗拉强度的变化

Fig.2　Tensile strength changers before and after corrosion in the sodium



(a)静态试验结果　　(b)动态试验结果

图 3　钠中腐蚀试验前后试样质量的变化

Fig.3　Tensile strength changers before and after corrosion in the sodium

2.2　质量变化

钠中恒温 500 ℃静态、动态腐蚀试验结束后试样的质量变化情况见图 3。静态试验结果显示 T22 在暴露过程中发生失重，而国产 T91 和进口 T91 增重，且国产 T91 比进口 T91 增重严重，初步认为这是由于国产 T91 中含 Ni 量低导致的腐蚀容器 304 不锈钢中的 Ni 元素扩散至国产 T91 所致[2]。而相同的试样在热对流回路中的腐蚀结果显示，3 种材料均发生失重，且 T22 的单位面积质量损失率比 T91 高一个数量级，进口 T91 比国产 T91 单位面积质量损失率略高。两种 T91 试样在静态回路中的增重的主要原因是 Fe、Cr 等元素致密的腐蚀产物沉积在试样表面，而动态回路中试样表面的腐蚀产物由于温度梯度的驱动力而离开表面迁移到低温段，所以发生了失重现象。有研究结果显示[3]钠中暴露导致的质量损失与钠中氧含量有重要关系，高氧（通常在 20~30×10^{-5}）状态主要是铁元素的大量溶出，低氧（通常小于 10×10^{-5}）状态主要是铬元素的溶出。间隙元素迁移对质量变化影响不大，主要影响材料的力学性能。

2.3　腐蚀形貌及结构

通常材料在液态金属中的腐蚀表现为金属组分的选择性溶出，其对材料造成的负面影响为：①元素溶出随之带来的壁厚减薄；②元素的溶出导致性能下降层的出现[4]。在低氧环境下，材料中各元素通过金属 / 钠界面的溶出非常有限，在高氧状态下材料中各化学成分向钠中溶出速度较快，且速度各不相同。所以材料在钠中腐蚀过程中固液接触界面元素的分布情况一直是研究焦点，本文采用 SEM/EDS 对不同条件钠中腐蚀后的试样进行了横截面形貌和元素分布分析。图 4 为 3 种材料在 500 ℃静态钠中暴露 5 000 h 的横截面形貌及其 Fe、Cr、Mo、O 等主要元素的分布情况，重点分析最长暴露时间 5 000 h 试样中合金元素的分布，发现 3 种材料在静态腐蚀 5 000 h 后横截面 Fe、Cr、O 等主要成分都不同程度的发生了突变，这意味着晶体结构和性能的突变。其中国产 T91 腐蚀产物层发现有 Fe、Cr、O 元素的突变，说明该层含有 Fe-O，Cr-O 型氧化物，对照图 4(b)的 XRD 结果，可以进一步确认国产 T91 钠中腐蚀后表面氧化物就是 Cr_2O_3+Fe_2O_3。对于进口 T91 的腐蚀产物，从图 4(c)中观察到有分层现象，即紧邻基体的第Ⅰ层和第Ⅱ层，如图中所示。第Ⅰ层有 Cr 元素的富集，说明当进口 T91 暴露在钠中，由于 Cr 元素与 O 元素的亲和力最强，所以率先发生上坡扩散，在试样表面形成 Cr-O 型氧化物，随着腐蚀时间的延长，Cr-O 型氧化膜越来越厚，阻碍了 Cr 元素的扩散，所以第Ⅱ层中的 Cr 明显下降，氧化物变为 Fe-O 型化合物，与图 4(d)中进口 T91 的 XRD 分析

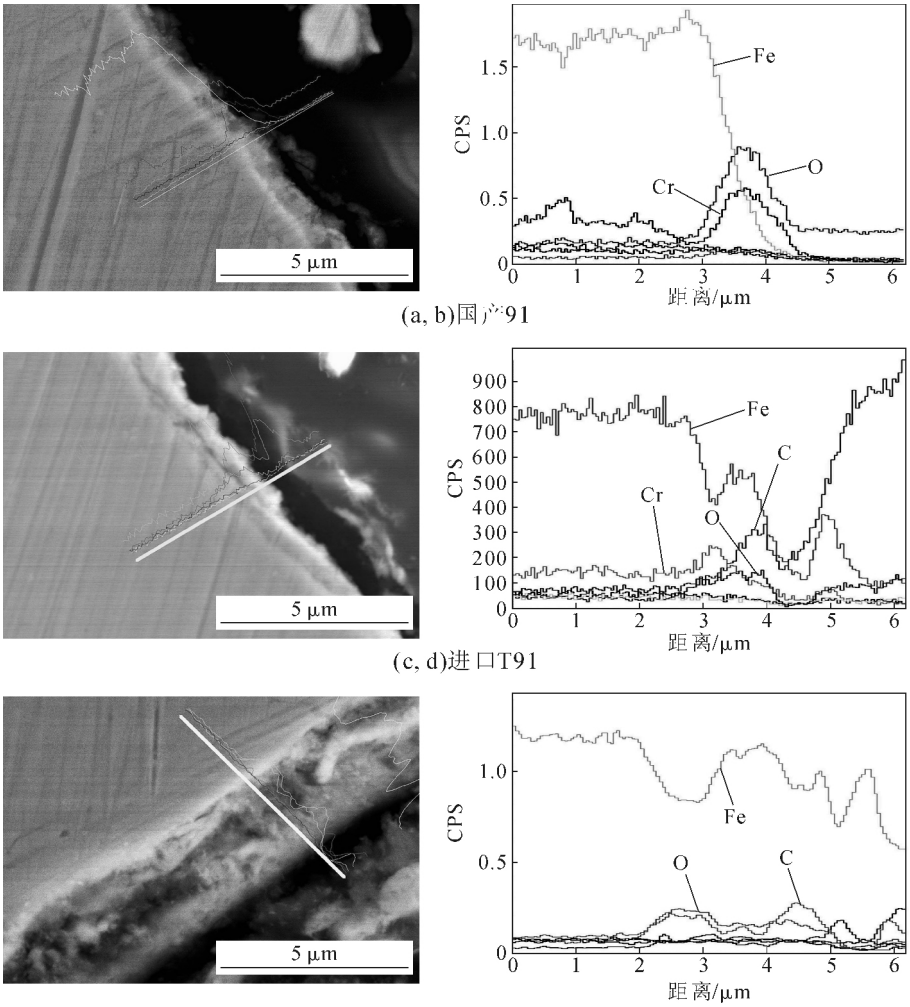


图 4 3 种材料在 500 ℃静态钠试验釜中暴露 5 000 h 后的横截面形貌及元素分布

Fig.4 Cross section morphology and element distribution of three kinds of materials exposed at 500 ℃ sodium for 5 000 h

结果一致。图 4(e)是 T22 腐蚀后的横截面形貌，发现它的腐蚀产物层厚度(2.62 μm)是 T91 的 5 倍，从其成分分布来看没发现 Cr 元素的富集，说明无 Cr-O 型氧化物形成，只有少量的 Fe_3O_4 生成。

2.4 表面腐蚀产物分析

材料在高温液态钠中的腐蚀机制大致如下：首先材料经过液态钠一定时间的连续浸润后才能发生腐蚀，在此孕育期内，表面氧化层能够抑制液态钠对样品表层金属元素的直接溶解；随腐蚀时间的延长，保护层开始溶解并逐渐丧失保护性，材料表层金属成分的溶解以及被溶解元素在液态金属边界层中的扩散开始发生。图 5 是 3 种材料在 500 ℃静态钠中暴露 5 000 h 后腐蚀产物形貌及其表面物相分析结果。从图中可以看出 3 种材料钠中暴露后表面腐蚀产物都很完整，没有剥落，但是进口 T91 的腐蚀产物最致密，颗粒最小，国产 T91 腐蚀产物颗粒稍大但很均匀，而 T22 腐蚀产物颗粒有长大的趋势。为了进一步确定 3 种材料表面腐蚀产物的具体物相组成，分别对其暴露面进行了 XRD 衍射分析。3 种材料在 500 ℃静态钠中暴露不同时间后所有试样的 XRD 衍射峰中的主峰均是基体 Fe 相，只有少量的腐蚀产物峰出现，这说明 3 种材料在钠中主要发生的是元素溶解带来的表面降级，同时存在少量的未被钠还原干净的表面氧化膜，没有完全覆盖金属表面，且 T22 表面的腐蚀产物更少，这可能与其含 Cr 量低有关。另外，由于进口 T91 表面的腐蚀产物致密，一定程度上也阻止了 Ni 元素从 304 容器中扩散至 T91 表面。综合以上各种因素，进口 T91 比国产 T91 的钠中相容性略好。事实上材料中元素的选择性溶出是各种元素协同作用的结果，还与腐蚀环境中的 C、O 元素的含量有关。对于 T91 比 T22 的钠中相容性好的具体原因，目前尚不明确。

3 结论

通过研究国产 T91、进口 T91 和 T22 样品腐蚀前后质量变化、表面腐蚀形貌及表面物相分析、样品横截面化学成分变化、常规力学性能变化等，综合评估了 3 种 Cr-Mo 钢在低碳、低氧 500 ℃钠介质中的

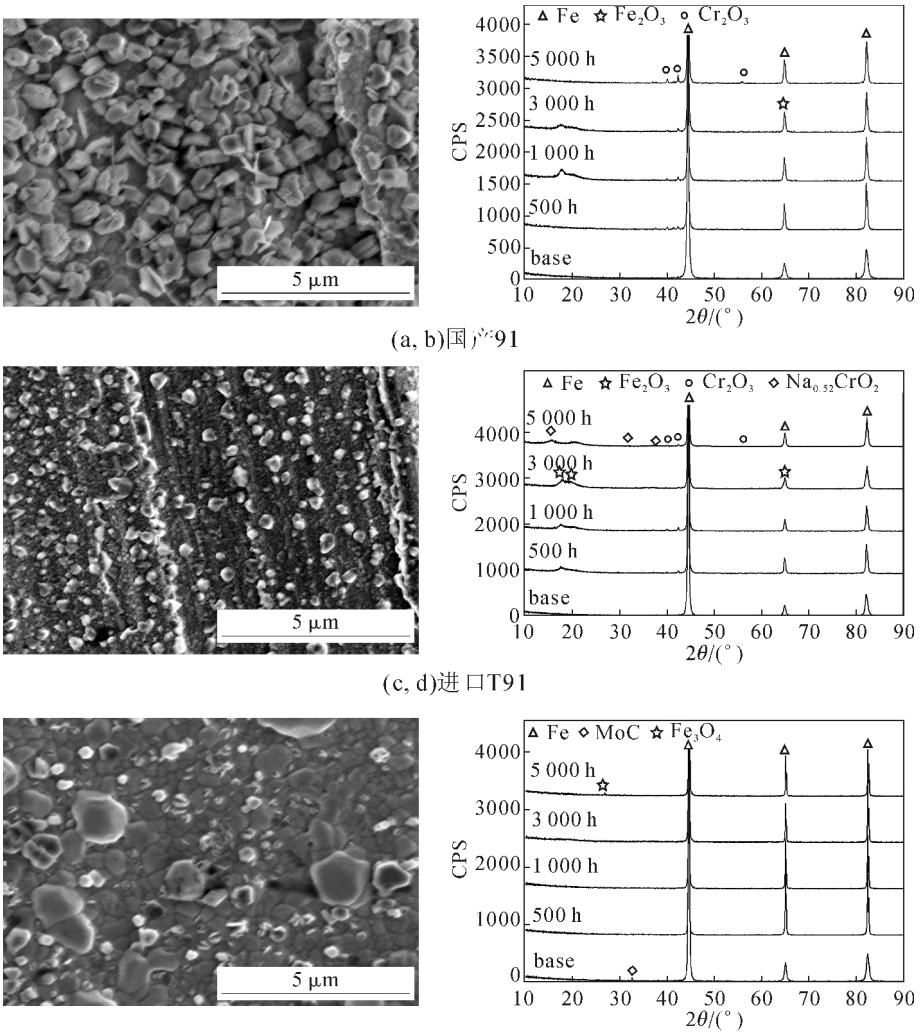


图 5　3 种材料在 500 ℃静态钠试验釜中暴露 5 000 h 后表面腐蚀产物及其物相分析

Fig.5　SEM images and XRD results of three kinds of materials exposed at 500 ℃ sodium for 5 000 h

腐蚀行为，得出以下结论：

（1）T91 暴露在钠中时，会经历渗碳过程，或脱碳较慢，所以抗拉强度略有升高，而 T22 脱碳速度远高于 T91，因此抗拉强度略有降低。

（2）3 种材料在动态钠中的腐蚀速率大于在静态钠中的腐蚀速度，且它们在动态或静态钠中的耐腐蚀性依次为：进口 T91＞国产 T91＞T22。

（3）在静态腐蚀试验后，3 种材料表面都出现少量氧化物腐蚀产物。国产 T91 表面是 Cr_2O_3、Fe_2O_3，进口 T91 表面是 Fe_2O_3、Cr_2O_3、$Na_{0.52}CrO_2$，而 T22 表面仅有 Fe_3O_4。进口 T91 的腐蚀产物最致密，颗粒最小，而 T22 的腐蚀产物颗粒最大。在动态试验后，3 种材料表面均未见腐蚀产物沉积。

参考文献：

[1]　Maruyama T, Ito Y, Wada S, et al. In-air mechanical properties and sodium compatibility of MOD.9Cr-1Mo steel for large scale fast breeder reactor [A]. Proceedings of the fourth international conference on liquid metal engineering and technology [C]. Avignon, France: Palais Des Papes,1988:1678-1688.

[2]　Yoshida E , Kato S. Sodium compatibility of ODS steel at elevated temperature [J]. Journal of nuclear materials, 2004, 329-333(B): 1393-1397.

[3]　Yoshida E, Hirakawa Y, Sano S, et al. In-sodium tribological study on cobalt-free hard facing materials for contact and sliding parts of FBR components [A]. Proceedings of the fourth international conference on liquid metal engineering and technology [C]. Avignon, France: Palais Des Papes,1988:1443-1437.

[4]　Raj B, Choudhary B K, Ramah Singh R K. Mechanical properties and non-destructive evaluation of chromium-molybdenum ferritic steels for steam generator application [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2004, 81(6): 521-534.