

He⁺离子辐照后 Hastelloy N 合金的耐腐蚀性研究

林建波^{1,2} 李爱国¹ 何上明¹ 余笑寒¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

摘要 高温、辐照以及强腐蚀所引起的 Hastelloy N 合金的失效问题是影响熔盐堆(Molten Salt Reactor, MSR)结构材料使用寿命中的关键问题。在常温下用 4.5 MeV 的 He⁺离子辐照 Hastelloy N 合金, 吸收剂量分别为: $1 \times 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $5 \times 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1 \times 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, 采用浸入法在 700 °C 熔融氟化盐(FLiNaK)中进行 300 h 腐蚀试验, 研究辐照剂量对合金耐腐蚀性的影响。利用扫描电子显微(Scanning Electron microscope, SEM)、同步辐射微束 X 射线荧光分析(Microbeam X-ray fluorescence, μ -XRF)对腐蚀后的样品进行分析测试。结果表明, 随着辐照剂量的增大, 合金的耐腐蚀性逐渐减弱。 μ -XRF 结果表明: Hastelloy N 合金在熔融氟化盐中的腐蚀主要表现为合金中 Cr 元素的流失。

关键词 Hastelloy N 合金, 离子辐照, 微束 X 射线荧光分析(μ -XRF), 钍基熔盐堆(Thorium Molten Salt Reactor, TMSR), SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), 熔盐, 腐蚀

中图分类号 TL341

钍基熔盐堆(Thorium Molten Salt Reactor, TMSR)是第四代核反应堆国际研讨会选中的六个“候选”开发的核能系统之一^[1], 也是中国科学院战略性先导科技专项《未来先进核裂变能》的重要部分。熔盐堆的主冷却剂是一种熔融态的氟化盐。众所周知, 高温熔融氟盐具有极强的腐蚀性。反应堆所用的结构材料除了需具有一定的强度、可加工性、耐中子辐照和一定的高温强度外, 还特别要求该材料具有优越的耐熔盐腐蚀性能, 而能够耐受高温氟化盐腐蚀的金属材料非常少。美国橡树岭国家实验室的熔盐堆实验 (Molten Salt Reactor Experiment, MSRE)是世界上第一座建造运行过的熔盐堆, Hastelloy N 合金被选为熔盐反应堆中堆芯容器、熔盐回路管道及换热器等结构材料^[2-3], 该合金在熔盐堆内极端环境中, 具有优良的耐高温、耐腐蚀以及抗中子辐照性能^[4-6]。

同其他类型反应堆一样, 在高温、腐蚀、受力和中子辐照的熔盐堆环境中合金材料微结构将发生改变, 性能逐渐退化直至失效。熔盐堆运行过程中, 辐照会强烈地影响合金微结构, 极大地影响合金的机械性能和耐腐蚀性能^[2-3,7-8], (n, α)和(n,p)核嬗变反应产生的 He、H 等元素会严重影响材料的结构和性能, He 的生成与聚集会影响合金的微观结构, 进

而影响合金的耐腐蚀性能, 所以 Hastelloy N 合金的抗辐照性能将会影响反应堆部件的使用寿命, 甚至威胁到熔盐堆的安全。目前关于 Hastelloy N 合金辐照与腐蚀性能的报道尚少, 而且反应堆内中子辐照实验研究具有周期长、耗费大和实验条件苛刻等不利因素。自 1960 年起, 研究者^[9]采用其它粒子, 如电子、质子或离子辐照, 模拟中子辐照, 研究合金的相关性能或机理, 这种方法周期短、效率高、低耗费并且实验方案容易实施, 近来越来越受到人们的关注^[10-11], 但是辐照模拟也有局限性, 其基本只能模拟材料单一方向和能量的辐照损伤, 无法模拟堆内的中子能谱。

在镍基合金的腐蚀研究方面, 威斯康辛大学的 Olson 等^[12]用失重法对镍基合金的失重、用扫描电镜(Scanning Electron microscope, SEM)和能谱分析(Energy Dispersive Spectrum, EDS)对合金腐蚀后的形貌以及元素分布进行了深入的研究, 美国橡树岭国家实验室也对 Hastelloy N 合金进行过系统的研究^[5]。近年来, 具有样品低损伤分析、高空间分辨本领和高探测灵敏度的第三代同步辐射光源的 X 射线分析对金属材料的腐蚀研究逐渐兴起^[13-15], 利用 X 射线分析可以同时获得物质的元素含量分布、化学和晶体结构信息。本工作使用 4.5 MeV 的 He⁺离

中国科学院战略先导科技专项 TMSR(No.XD02004001)、国家自然科学基金项目(No.51371189)、教育部留学回国人员科研启动基金项目资助
第一作者: 林建波, 男, 1985 年出生, 2009 年毕业于山东大学, 现为中国科学院上海应用物理研究所博士研究生, 从事堆结构材料的研究
通讯作者: 何上明, E-mail: heshangming@sinap.ac.cn
收稿日期: 2014-02-20, 修回日期: 2014-03-31

子辐照 Hastelloy N 合金, 采用浸入法在 700 °C 熔融氟化盐中进行 300 h 的腐蚀试验, 从而模拟熔盐堆内中子辐照所造成的辐照损伤和(n,α)反应所产生的 He 所造成的微观结构变化下的合金高温熔盐腐蚀, 进而推测 Hastelloy N 合金在中子辐照环境下的耐腐蚀性能。

1 材料和方法

1.1 Hastelloy N 合金样品的处理

实验所用样品为美国 Haynes International Company 提供的厚度为 1.5 mm 的 Hastelloy N 合金板材, 化学成分如表 1 所示。首先将试样在 1177 °C 下固溶处理 30 min, 随后将样品切割成 12 mm×12 mm×1.5 mm 的薄片。试样经 SiC 砂纸打磨至 2000 目后抛光至镜面光亮尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm 薄片, 然后依次经丙酮、酒精和去离子水清洗。

表 1 Hastelloy N 合金的化学成分(wt.%)

Table 1 Normal composition of Hastelloy N alloy (wt.%).

元素 Elements	质量分数 Mass fractions
Ni	71.1
Mo	17.1
Cr	6.81
Fe	3.94
Mn	0.51
Si	0.27
Al	0.19
Ti	0.01
Cu	0.01
Co	0.01
C	0.05

抛光后的薄片样品在北京大学核物理与核技术国家重点实验室的 2×1.7 MV 串列静电加速器(型号: 5SDH-2) 进行 He⁺离子辐照, 样品采用正反面辐照, 相同剂量的样品准备三块。室温下, 辐照能量为 4.5 MeV, 辐照剂量分别为 1×10¹⁵ He⁺·cm⁻²、5×10¹⁵ He⁺·cm⁻² 和 1×10¹⁶ He⁺·cm⁻², 利用蒙特卡罗程序(SRIM2008)^[16]的 Quick calculation 模式进行模拟, 取原子的离位阈能 E_d 为 25 eV, 计算对应的峰值损伤分别约为 0.124 dpa、0.620 dpa 和 1.24 dpa。如图 1 所示, He⁺离子辐照在 Hastelloy N 合金的内部产生的均匀损伤区约为 7 μm (射程约 8.7 μm), 在射程末端处的能量损失最大, 出现所谓的 Bragg 峰, 产生了大量的缺陷, 8.2 μm 处为峰值。

实验采用三相混合氟化盐, 其成分比例为 6.5% LiF-11.5% NaF-42% KF (mol%)。熔盐用差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)测得三相混合氟化盐的熔点为 458.4 °C。腐蚀实验所用氟

化盐用电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)测得的杂质含量为: 25.2×10⁻⁶ Fe, 3.9×10⁻⁶ Ni, 3.6×10⁻⁶ Cr, 2.7×10⁻⁶ Cu, 9.7×10⁻⁶ Al, 10.6×10⁻⁶ Ca, 5.7×10⁻⁶ Mg, 7.3×10⁻⁶ Zn 和 9.2×10⁻⁶ P。置于石墨坩埚中^[12]加热至熔融状态, 实验装置如图 2 所示, 石墨坩埚外层有 304 不锈钢罩, 以减少高温熔盐腐蚀过程中可能会混入的氧气以及水分等杂质。不锈钢罐在手套箱的氩气保护气氛下用氩弧焊完成封罐焊接, 以避免空气中的氧气和水分等杂质混入熔盐中。Hastelloy N 合金样品放入罐内后, 将熔融氟化盐加热至 700 °C, 加热 300 h 后取出。先后用 1 mol·L⁻¹ 的 Al(NO₃)₃ 溶液和去离子水超声清洗。用 2000 目 SiC 砂纸打磨腐蚀后的样品截面后进行微束 X 射线荧光分析(Microbeam X-ray fluorescence, μ-XRF) Mapping 实验。

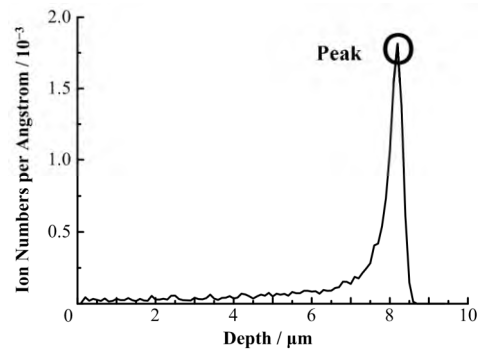


图 1 He⁺离子辐照损伤随深度的分布
Fig.1 Helium ion irradiation damage with depth distribution.

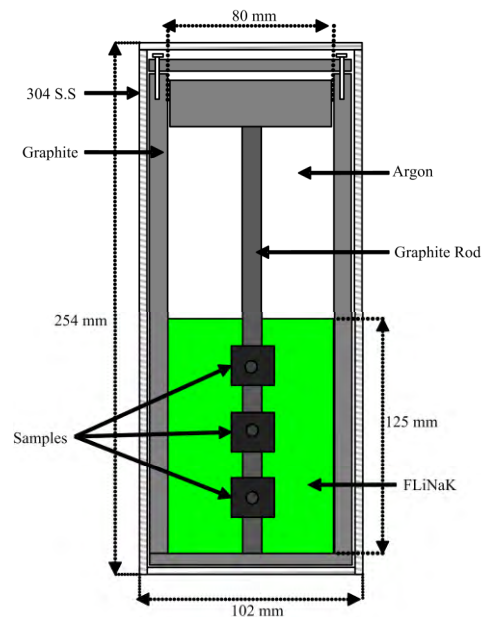


图 2 Hastelloy N 在 700 °C 的 FLiNaK 盐中腐蚀 300 h 的装置示意图
Fig.2 Hastelloy N alloys corroded in FLiNaK salts at 700 °C for 300 h.

1.2 样品分析

高温熔盐腐蚀后合金样品的形貌表征用德国 LEO 公司的 1530VP 场发射扫描电子显微镜。

腐蚀后熔盐中的 Cr 元素含量用德国 SPECTRO 公司的 ARCOS SOP 型 ICP-OES 测试。

样品的同步辐射硬 X 射线微束分析在上海光源 BL15U1 线站进行。 μ -XRF Mapping 可作元素分布测定。BL15U1 用高亮度波荡器产生 X 射线,用 K-B 聚焦镜聚焦获得 X 射线微束。实验中的入射 X 射线光斑尺寸为 $2.5\ \mu\text{m}\times 2.5\ \mu\text{m}$, 能量为 20.10 keV, 可激发 Cr、Mn、Fe、Ni 和 Mo 等元素的特征 X 射线, 探测器为一元 Si 漂移探测器。

2 实验结果和讨论

2.1 失重

Hastelloy N 合金在 700 °C 熔融 FLiNaK 混合盐中腐蚀 300 h 后的失重随着 He⁺离子辐照剂量增大, 对应辐照剂量 $0\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1\times 10^{15}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5\times 10^{15}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1\times 10^{16}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$, 四个样品的腐蚀失重平均值分别为 $3.356\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5.657\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $6.733\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $7.572\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 说明合金的腐蚀速率随着辐照剂量逐渐增大, 如图 3 所示。在扩散理论中晶界和位错是元素扩散的快速通道。Hastelloy N 合金随着 He⁺离子注入剂量的增大, 位错逐渐增多^[17], 高温下 Cr 元素从合金基体扩散到表面和熔盐中的速度加快, 从而导致合金的耐腐蚀性变差。

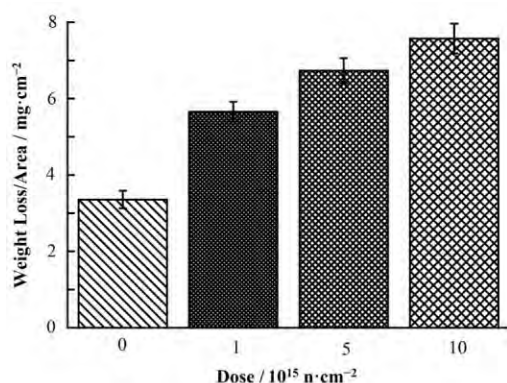


图 3 Hastelloy N 合金在 700 °C 的 FLiNaK 盐中腐蚀 300 h 后的腐蚀失重

Fig.3 Corrosion weight loss of Hastelloy N alloys after corrosion testing in FliNaK salts at 700 °C for 300 h.

图 4 为用 ICP-OES 测试高温熔盐中腐蚀后的熔盐中的 Cr 含量, 辐照剂量为 $0\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1\times 10^{15}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5\times 10^{15}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1\times 10^{16}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$, 对应 Cr 含量分别为 6.156 mg、10.657 mg、12.733 mg

和 15.572 mg, 说明合金中 Cr 元素流失到熔盐中的量随着辐照剂量逐渐变大。

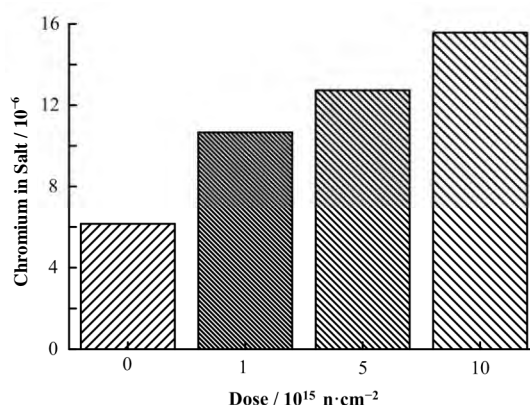


图 4 Hastelloy N 合金在 700 °C 的 FLiNaK 盐中腐蚀 300 h 后熔盐中的 Cr 含量

Fig.4 Cr contents of Hastelloy N alloy in the salts after corrosion testing in FLiNaK salts at 700 °C for 300 h.

2.2 SEM 形貌表征

700 °C 高温下熔融 FLiNaK 混合盐中 Hastelloy N 合金腐蚀 300 h 后样品表面的 SEM 形貌如图 5 所示。从形貌图中可以看出: 样品表面无明显的结构膨胀、表面开裂现象, 说明 He⁺离子辐照后的 Hastelloy N 合金的耐腐蚀性良好; 随着辐照剂量的依次增加, 样品表面的单位面积的点蚀孔洞明显呈增多趋势, 说明样品的腐蚀有加剧的趋势。

2.3 微束 X 射线荧光分析

用 μ -XRF Mapping 测得 Hastelloy N 合金截面样品的元素微区分布图如图 6 所示, Air 区域表示空气中的元素含量, Surface 区域表示合金样品中 Cr 元素大量流失区域, Matrix 区域部分表示样品中的 Cr 元素基本没有流失, 可观察合金腐蚀的深度。合金样品表面的腐蚀层 Cr 元素流失比较严重, 而样品的内部基体部分 Cr 元素基本没有流失现象, 有明显的交界分层现象。从 μ -XRF Mapping 结果测得对应的辐照剂量分别为 $0\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1\times 10^{15}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5\times 10^{15}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1\times 10^{16}\ \text{He}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ 的腐蚀深度分别约为 $40\ \mu\text{m}$ ($\pm 2.5\ \mu\text{m}$)、 $47.5\ \mu\text{m}$ ($\pm 1\ \mu\text{m}$)、 $52.5\ \mu\text{m}$ ($\pm 2\ \mu\text{m}$) 和 $65\ \mu\text{m}$ ($\pm 3\ \mu\text{m}$)。熔融氟化盐中的金属离子 M^+ (M: Fe、Ni、Mo、Mn、……) 与 Cr 反应加快反应速率, 反应公式为 $\text{M}^{2+}\text{F}_2 + \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+}\text{F}_2 + \text{M}$ 。金属元素氟化物的吉布斯自由能的高低与反应密切相关^[12]。利用 HSC5.1 热力学软件计算得到的 700 °C 下, 每摩尔氟气体与合金元素的吉布斯形成能如图 7 所示, 合金中元素流失到熔盐氟化盐中的严重程

度按如下顺序下降: Al>Ti>Si>Mn>Cr>Fe>Co>Ni>Mo>Cu。μ-XRF Mapping 实验的结果也反映了合金

的腐蚀主要是 Cr 元素的流失。

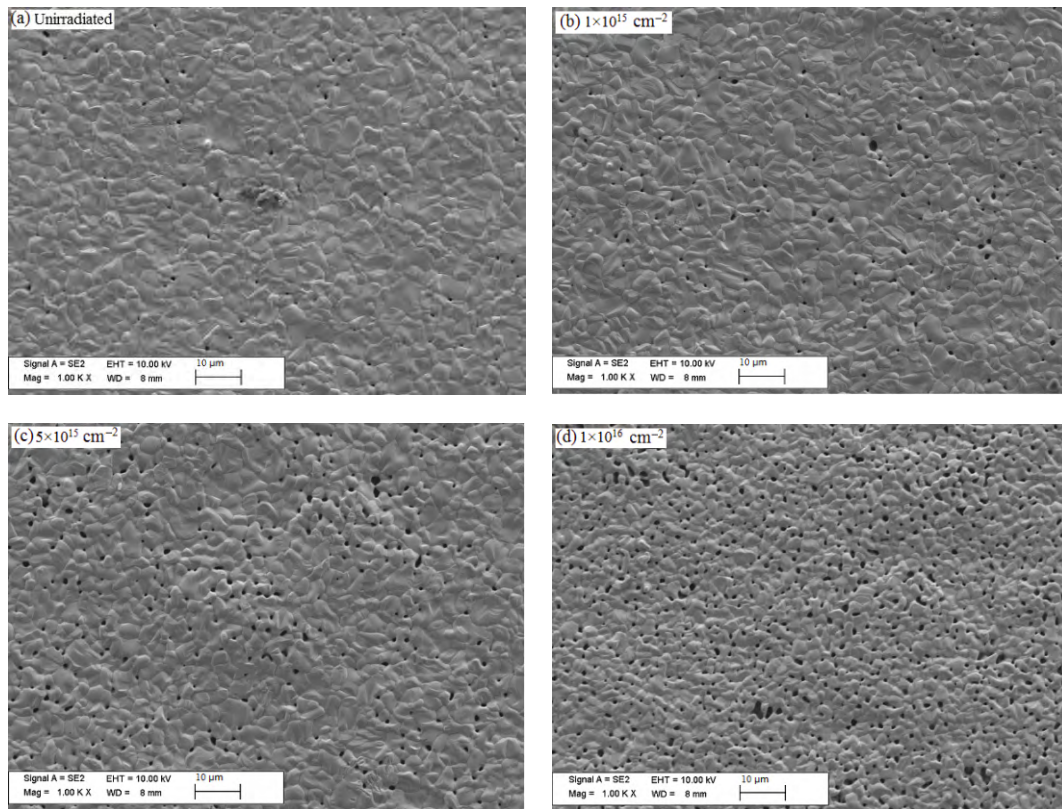


图 5 Hastelloy N 合金在 700 °C 的 FLiNaK 盐中腐蚀 300 h 后的 SEM 表面形貌图

(a) 未辐照样品, (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Fig.5 SEM images of surface blisters of Hastelloy N alloys after corrosion testing in FLiNaK salts at 700 °C for 300 h.

(a) Unirradiated, (b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (d) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

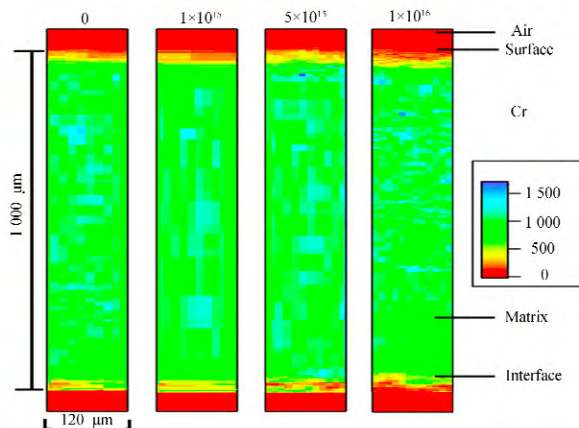


图 6 Hastelloy N 合金样品在 700 °C 的 FLiNaK 盐中腐蚀 300 h 后的 Cr 元素分布

Fig.6 μ-XRF elemental mapping of Cr in Hastelloy N alloys corroded in FLiNaK molten salt at 700 °C for 300 h.

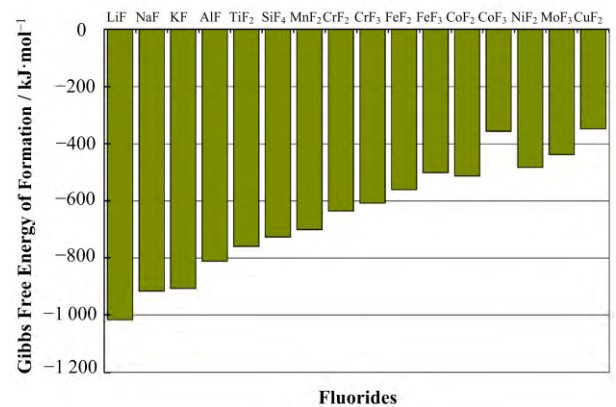


图 7 利用 HSC5.1 软件计算得到的 700 °C 下, 每摩尔 F_2 与合金元素的吉布斯形成能

Fig.7 Gibbs free energy of formation per molecule of F_2 for the salt constituents and the metal fluorides formed from the tested alloys at 700 °C.

3 结语

本文介绍了 He⁺离子辐照后 Hastelloy N 合金在 700 °C 高温 FLiNaK 盐中腐蚀 300 h 后的腐蚀特性。腐蚀实验结果表明: Hastelloy N 合金在 700 °C 下, 经过 300 h 腐蚀后, 随着辐照剂量从 0 He⁺·cm⁻²、1×10¹⁵ He⁺·cm⁻²、5×10¹⁵ He⁺·cm⁻² 和 1×10¹⁶ He⁺·cm⁻² 依次增加, 腐蚀深度从未辐照的 40 μm 增加到 65 μm, 耐腐蚀性明显下降。SEM 结果表明, 合金样品表面无明显的结构膨胀和表面开裂现象, 说明了 Hastelloy N 合金具有良好的耐腐蚀性能, 但是点蚀孔洞随辐照剂量增多。μ-XRF Mapping 结果表明, 合金的腐蚀深度也随着辐照剂量的增加而变深。这主要是由于 He⁺离子辐照引起的合金的位错浓度随着辐照剂量不断增加, 位错成为了高温熔盐中 Cr 元素扩散快速通道, 大量的 Cr 元素到达合金表面, 加剧了 M²⁺F₂+Cr→Cr²⁺F₂+M^[11]高温熔盐反应, 元素流失加剧, 合金的耐腐蚀性变差。

参考文献

- 1 A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems[C]. Issued by the US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, December, 2002
- 2 Rosenthal M W, Haubenreich P N, Briggs R B. The development status of molten-salt breeder reactors[R]. ORNL-4812, 1972: 195-218
- 3 McCoy H E. Status of materials development for molten salt reactors[R]. ORNL-TM-5920, 1978: 1-30
- 4 Vacik J, Naramoto H, Cervena J, *et al.* Absorption of molten fluoride salts in glassy carbon, pyrographite and Hastelloy B[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, **289**(3): 308-314
- 5 Keiser J R. Compatibility studies of potential molten-salt breeder reactor materials in molten fluoride salts[M]. Oak Ridge National Laboratory, May, 1977
- 6 Volkov S, Omel'chuk A, Azhazha V, *et al.* Corrosion stability of irradiated Hastelloy-type alloys in molten NaF-ZrF₄ mixture[J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2006, **9**: 305-311
- 7 Lucas G E. The evolution of mechanical property change in irradiated austenitic stainless steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 1993, **206**(2-3): 287-305
- 8 Angeliu T M, Ward J T, Witter J K. Assessing the effects of radiation damage on Ni-base alloys for the prometheus space reactor system[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, **366**(1-2): 223-237
- 9 李红梅, 杨武. 核电用奥氏体不锈钢的辐照模拟研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, **22**(5): 196-201
LI Hongmei, YANG Wu. Irradiation simulating research austenitic stainless steels in nuclear power plant[J]. Corrosion and Protection, 2001, **22**(5): 196-201
- 10 Kai J J, Huang W I, Chou H Y. The microstructural evolution of zircaloy-4 subjected to proton radiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, **170**: 193-209
- 11 Cann C D, So C B, Styles R C, *et al.* Precipitation in Zr-2.5Nb enhanced by proton radiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 1990, **205**: 267-272
- 12 Olson L C, Ambrosek J W, Sridharan K, *et al.* Materials corrosion in molten LiF-NaF-KF salt[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, **130**: 67-73
- 13 Degueldre C, Kuri G, Borca C N, *et al.* X-ray micro-fluorescence, diffraction and absorption spectroscopy for local structure investigation of a radioactive zinc ferrite deposit[J]. Corrosion Science, 2009, **51**: 1690-1695
- 14 Orlov A V, Restani R, Kuri G, *et al.* Investigation on a corrosion product deposit layer on a boiling water reactor fuel cladding[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section B, 2010, **238**: 297-305
- 15 Liu M, Lu Y L, Zhou X T, *et al.* Investigation on corrosion behavior of Ni-based alloys in molten fluoride salt using synchrotron radiation techniques[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **440**: 124-128
- 16 Ziegler J F, Biersack J P. Stopping power and range of ions in matter[OL]. SRIM-2008, 2008
- 17 刘敏, 陆燕玲, 周兴泰. 高温 He 离子辐照引起的 Hastelloy N 合金微结构变化研究[J]. 核技术, 2013, **36**(5): 46-52
LIU Min, LU Yanling, ZHOU Xingtai. Investigation on microstructure of Hastelloy N after irradiation by 30 keV He ions[J]. Nuclear Techniques, 2013, **36**(5): 46-52

Investigation on corrosion resistance of Hastelloy N alloy after He⁺ ion irradiation

LIN Jianbo^{1,2} LI Aiguo¹ HE Shangming¹ YU Xiaohan¹

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Background: The invalidation problems of irradiated Hastelloy N alloy caused by high temperature, intense irradiation and severe corrosion are the key factors to the service life of structural materials of molten salt reactor (MSR). **Purpose:** The aim is to investigate the effect of absorbed dose on the corrosion resistance of Hastelloy N alloy. **Methods:** Hastelloy N alloy was irradiated by 4.5-MeV He⁺ ions, and the absorbed doses were 0 He⁺·cm⁻², 1×10¹⁵ He⁺·cm⁻², 5×10¹⁵ He⁺·cm⁻² and 1×10¹⁶ He⁺·cm⁻² respectively. The virgin and irradiated specimens were immersed into molten fluoride salts at 700 °C for 300 h. Then the corroded specimens were imaged by scanning electron microscopy and analyzed by synchrotron radiation microbeam X-ray fluorescence (μ-XRF). **Results:** The weight-loss results showed that the corrosion generally correlated with the absorbed dose of the alloy. The μ-XRF results indicated that the corrosion was mainly due to the dealloying of alloying element Cr in the matrix. **Conclusion:** The density of dislocations of Hastelloy N alloy increased with the absorbed dose, which acted as quick paths for Cr element diffusion, and the diffusion of element Cr out of matrix became easier. Finally became weak of the corrosion resistance of Hatelloy N alloy.

Key words Hastelloy N alloy, Ion irradiation, Microbeam X-ray fluorescence alalysis (μ-XRF), Thorium Molten Salt Reactor (TMSR), Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM), Molten fluoride salts, Corrosion

CLC TL341