



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111020552 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

(21) 申请号 202010032712.7

(22) 申请日 2020.01.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111020552 A

(43) 申请公布日 2020.04.17

(73) 专利权人 西安交通大学
地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 马胜强 万德才让 薛德祯
丁向东 孙院军 曾毅

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 姚咏华

(51) Int. Cl.

G23C 22/70 (2006.01)

G23C 22/73 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104032232 A, 2014.09.10

CN 110359006 A, 2019.10.22

CN 108358413 A, 2018.08.03

WO 2018/175233 A1, 2018.09.27

审查员 王蔚

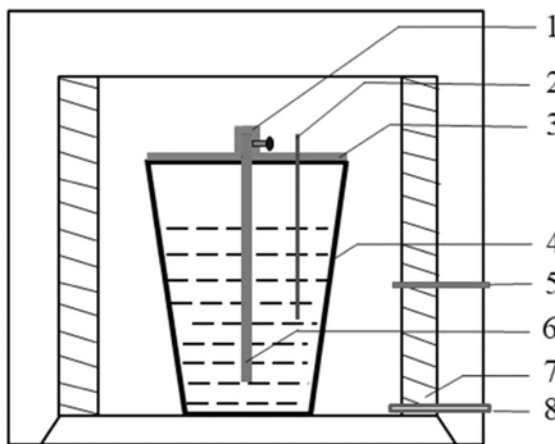
权利要求书1页 说明书9页 附图9页

(54) 发明名称

一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,包括通过粉末冶金方法制备钼,并经锻造、挤压加工成棒材,切割成实验样品,并退火;将铅铋合金放置于马弗炉中融化为液态铅铋合金;将钼棒材实验样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,保持炉内温度和氧浓度为饱和状态,进行腐蚀;将液态铅铋合金降温,迅速取出钼棒材实验样品,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到致密的 $PbMoO_4/Pb_2MoO_5$ 双层结构金属保护膜。通过检测和表征,得到保护膜的具体成分、形貌、厚度、致密度等综合信息。该方法制得的 $PbMoO_4/Pb_2MoO_5$ 双层保护膜大大提高了难熔金属钼在液态铅铋中的寿命,加快了难熔金属钼在液态铅铋中的应用。



1. 一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1,通过粉末冶金方法制备钼棒材,并切割成实验样品,在850-1000℃下退火40-60min;

S2,将铅铋合金放入坩埚中,并置于马弗炉中使得铅铋合金融化为液态铅铋合金;

S3,将钼棒材实验样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,保持炉内温度为580-600℃,氧浓度为饱和状态即280-310mg/L,腐蚀20-40h;

S4,将液态铅铋合金降温至500-200℃,迅速取出钼棒材实验样品,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为15-35μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属钼保护膜。

2. 根据权利要求1所述的一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,其特征在于,所述PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属钼保护膜为尖晶石结构,外层为隔离液态铅铋合金的Pb₂MoO₅层,内层为阻挡氧渗透的PbMoO₄层。

3. 根据权利要求1所述的一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,其特征在于,钼棒材中杂质重量百分比浓度为:La≤0.0009, Mg≤0.0002, Fe≤0.0023, Cr≤0.0008, Al≤0.0006。

4. 根据权利要求1所述的一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,其特征在于,铅铋合金中杂质ppm浓度为:Ag≤12, Cu≤2, Sb≤9, Sn≤3, Fe≤7, Zn≤1, As≤1, Mg≤4, Al≤2, Cr≤2, Ni≤2。

5. 根据权利要求1所述的一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中,液态铅铋合金的密度为:

$$\rho_{LBE} = 11096 - 1.3236T$$

式中, ρ_{LBE} 为液态铅铋密度,单位为kg/m³; T为温度,单位为K。

6. 根据权利要求1所述的一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,其特征在于,当腐蚀时间为20h时,其保护膜生成柱状晶结构,其厚度为15-20μm,且靠近Mo基体的保护膜随着腐蚀时间的延长与基体紧密结合;

当腐蚀时间为40h时,保护膜厚度为30-35μm,并与钼基体的界面没有明显的空隙。

7. 根据权利要求1所述的一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,其特征在于,所述步骤S4中,液态铅铋合金降温后,取出钼棒材实验样品的速度控制在0.2-0.4m/s。

一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于腐蚀科学与防护领域,涉及一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法。

背景技术

[0002] 以铅铋共晶合金 (Lead-Bismuth Eutectic, LBE) 为冷却剂的快中子反应堆,为铅冷快堆 (Lead-cooled Fast Reactor, LFR), 是未来第四代反应堆的六种主要堆型之一。20世纪50年代已启动铅冷快堆的基础研究工作。1963年,前苏联利用铅铋反应堆为动力,成功建造了第一艘核潜艇。苏联解体后,俄罗斯继续开展铅冷快堆的民用研发。目前,俄罗斯在铅冷快堆研究方面处于世界领先。美国和欧盟相继开展铅冷快堆的研发。2000年,国际政府间组织发表声明,称铅冷快堆有望成为首个工业示范堆和商业应用堆。欧盟计划于2023年建成以LBE为冷却剂的加速器驱动实验装置MYRRHA。中国科学院核能安全技术研究所自从2011年起开展中国铅基反应堆 (China LEAD-based Reactor, CLEAD) 的整体规划和研发工作。计划通过三个实质性阶段实现从中国铅基研究实验堆CLEAR-I到中国铅基工程演示堆CLEAR-II的突破,并最终建成中国铅基商用原型堆-III。

[0003] 因为铅铋共晶合金的良好的热工水力学,中子学和安全特性,尤其是很低的熔点(约125°C),同时又保持了液态铅铋在高压下高沸点等诸多的优势特点,铅铋共晶合金已经成为铅冷快堆的主要冷却剂。要实现铅冷快堆的成功开发和建造以及安全运行,首先必须考虑堆外结构材料的服役性能问题。对于铅冷快堆,其结构材料不仅会受到快中子辐照和高温热流影响,还会受到高温液态金属腐蚀等作用,所以结构材料的服役环境非常苛刻。

[0004] 经过大量的研究和筛选,目前主要的候选材料有,奥氏体不锈钢(如316L, 304L等)、铁素体/马氏体钢(如T91等)、氧化物弥散强化合金 (ODS alloys) 和Mo基合金为首的高温难熔金属。

[0005] 近年来,液态铅铋的腐蚀问题成了很多人的研究焦点,通过大量的实验,归纳和总结出了金属材料在液态铅铋中的四种腐蚀形式:溶解、氧化、冲蚀以及磨蚀,其中最主流的腐蚀方式是氧化和溶解。对于钢类材料,氧浓度决定了在液态铅铋中的腐蚀方式,当氧浓度低于 10^{-7} ppm,材料主要发生溶解,由于钢中的Fe, Cr, Ni在液态铅铋中的溶解度很高,会造成严重腐蚀。当氧浓度高于 10^{-5} ppm时,材料主要发生氧化,钢中Fe等元素与氧气发生剧烈的氧化反应,从而造成材料的失效。当氧浓度处在 10^{-7} - 10^{-5} ppm时,材料在液态铅铋中生成具有一定保护作用的氧化膜,但是当运行温度很高时,钢类材料的力学性能等急剧下降,从而限制应用。

[0006] 钼作为一种稀有的难熔金属,在高温下拥有很好的力学性能,具有高的熔点、弹性模量,良好的导电导热性能与低的热膨胀系数,以及良好的耐酸碱及耐液态金属腐蚀性能,在铅冷快堆结构材料上有着广泛的应用前景。钼在液态铅铋中的腐蚀机理和防护等成了待解决的问题。目前防护方式主要有合金化和涂层,而合金化很大程度下严重影响材料原来的性能。对于涂层,常规的涂层方法会造成与基体的结合力不佳等问题,所以让结构材料在

腐蚀介质中原位反应生成具有防止进一步腐蚀的保护膜是目前较为理想的解决腐蚀问题的方法。

[0007] 鉴于难熔金属钼在液态铅铋中的腐蚀防护报道很少,为了解决钼基结构材料在铅冷快堆中的腐蚀问题,本发明提出一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制作方法。

发明内容

[0008] 本发明的目的之一是提供一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,通过难熔金属钼在580-600℃静态液态铅铋中腐蚀20—40小时,其表面原位生成具有阻碍液态铅铋进一步侵蚀Mo基体的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构保护膜。该保护膜结构致密,为钼基高温难熔金属在液态铅铋中的腐蚀提供了有效的防护措施。

[0009] 本发明的目的之二是提供Pb, O, Mo三元素在高温580-600℃下通过化学反应原位生成有效保护膜方法,通过检测膜成分,表征结构,厚度和致密度等,为难熔金属钼在液态铅铋的腐蚀机理提供数据。

[0010] 本发明目的是通过以下技术方案来实现的:

[0011] 本发明提供的一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,包括如下步骤:

[0012] S1,通过粉末冶金方法制备钼棒材,并切割成实验样品,在850-1000℃下退火40-60min;

[0013] S2,将铅铋合金放入坩埚中,并置于马弗炉中使得铅铋合金融化为液态铅铋合金;

[0014] S3,将钼棒材实验样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,保持炉内温度为580-600℃,氧浓度为饱和状态即280-310mg/L,腐蚀20-40h;

[0015] S4,将液态铅铋合金降温至500-200℃,迅速取出钼棒材实验样品,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为15-35μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属保护膜。

[0016] 上述方法中,所述PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属钼保护膜为尖晶石结构,外层为隔离液态铅铋合金的Pb₂MoO₅层,内层为阻挡氧渗透的PbMoO₄层。外层Pb₂MoO₅层主要起隔离液态铅铋对钼基体的进一步腐蚀,内层PbMoO₄阻挡氧的渗透,从而缓解进一步氧化。

[0017] 上述方法中,所制备的钼棒材中杂质浓度为:La≤0.0009, Mg≤0.0002, Fe≤0.0023, Cr≤0.0008, Al≤0.0006。

[0018] 上述方法中,铅铋合金中杂质浓度为:Ag≤12, Cu≤2, Sb≤9, Sn≤3, Fe≤7, Zn≤1, As≤1, Mg≤4, Al≤2, Cr 1≤2, Ni≤2。

[0019] 上述方法中,所述步骤S3中,液态铅铋合金的密度为:

[0020] $\rho_{LBE} = 11096 - 1.3236T$

[0021] 式中, ρ_{LBE} 为液态铅铋密度,单位为kg/m³; T为温度,单位为K。

[0022] 上述方法中,当腐蚀时间为20h时,其保护膜生成柱状晶结构,其厚度为15-20μm,且靠近Mo基体的保护膜随着腐蚀时间的延长与基体紧密结合;

[0023] 当腐蚀时间为40h时,保护膜厚度为30-35μm,并与钼基体的界面没有明显的空隙。

[0024] 上述方法中,所述步骤S4中,液态铅铋合金降温后,取出钼棒材实验样品的速度控制在0.2-0.4m/s。

[0025] 由上述方法制得的难熔金属钼保护膜,在液态铅铋腐蚀中具有了防护效果,对保

护基体的完整性有了很大的贡献,提高了钼在液态铅铋腐蚀中的寿命。

[0026] 本发明考虑了合金化和涂层等造成的各种弊端,结合了化学反应的优点,首次在Mo表面与腐蚀介质原位生成具有阻碍进一步腐蚀的保护膜,并通过实验结果证明,该膜既隔离了液态铅铋和Mo基体的接触,又阻挡了氧对基体的氧化。

[0027] 本发明制得的保护膜具有 $PbMoO_4/Pb_2MoO_5$ 双层结构的保护膜,该膜熔点大于1000℃,即便是在很高的温度,也能保持很好的稳定性。并且与基体有很好的结合作用,很大程度上保证了膜与基体的脱落等问题。

[0028] 本发明具有以下特点:

[0029] 1) 首次通过化学反应,借助液态铅铋的腐蚀介质,在Mo基体表面原位生成 $PbMoO_4/Pb_2MoO_5$ 双层结构的保护膜;

[0030] 2) 首次通过实验评价了此保护膜对抗液态铅铋腐蚀能力;

[0031] 3) 该方法避免了传统合金化和涂层带来的众多弊端,为保护难熔金属钼在液态铅铋中腐蚀提供了创新性的解决思路。

附图说明

[0032] 图1为本发明实验装置示意图;

[0033] 图2为本发明腐蚀后的Mo样品宏观形貌图;

[0034] 图3a-3c为腐蚀后Mo表面保护膜的形貌图和能谱;

[0035] 图4a-4c分别Mo表面保护膜为Pb4f, Mo3d, O1s的XPS光谱;

[0036] 图5为Mo表面保护膜的Raman光谱图;

[0037] 图6为Mo表面保护膜的XRD谱图;

[0038] 图7a-图7c为腐蚀20h后Mo界面保护膜的形貌图,图7d为腐蚀40h后Mo面保护膜的形貌图;

[0039] 图8a-图8b为Mo保护膜未生成区的典型失效形貌图;

[0040] 图9a为聚焦离子束Ga离子轰击制得的Mo保护膜界面形貌图,图9b为Mo保护膜界面形貌图的电子线扫描能谱图。

[0041] 图1中:1、试样架;2、热电偶;3、上盖;4、氧化铝坩埚;5、氧传感器;6、样品;7、高温马弗炉;8、氩气通入口。

具体实施方式

[0042] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明,应理解,附图及下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0043] 本发明提供的提供一种抗液态铅铋腐蚀的难熔金属钼保护膜的制备方法,采用如图1所示的实验装置,装置包括高温马弗炉7和氧化铝坩埚4,氧化铝坩埚4放置于高温马弗炉7内,氧化铝坩埚4上方设有上盖3,沿盖子伸入至氧化铝坩埚4内有样品6和热电偶2;在高温马弗炉7壁上设有氧传感器5和氩气通入口8。

[0044] 本发明方法包括如下步骤:

[0045] 步骤1,难熔金属钼在液态铅铋中原位生成保护膜的实验制备流程:

[0046] S1,通过粉末冶金方法制备通过粉末冶金方法制备 $\phi 7\text{mm}$ 的钼棒材,并切割成

3x6x50mm的实验样品,在850-1000℃下退火40-60min;。

[0047] S2,将把400g铅铋合金放入50ml高纯氧化铝坩埚中,并一同在炉内温度为580-600℃的气氛马弗炉中放置20min使铅铋合金彻底融化为液态铅铋合金。

[0048] S3,将实验样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,深入液态铅铋合金的样品长度大约为30mm,并用坩埚盖子上的钉子固定住样品,使样品在反应过程避免中受到液态铅铋浮力造成晃动和倾斜等影响;难熔金属Mo四周都能够均匀接触液态铅铋合金,使Mo表面生成的保护膜均匀、完整;经伸入液态铅铋合金中的温度计可以实时测量反应温度。保持炉内温度为580-600℃,腐蚀时间分别为20-40h,氧浓度为280-310mg/L,使氧溶解在液态铅铋合金中,进而与Mo原位反应生成保护膜;

[0049] 当腐蚀时间为20h时,保护膜生成柱状晶结构,其厚度为15-20μm,且靠近Mo基体的保护膜随着腐蚀时间的延长与基体结合;

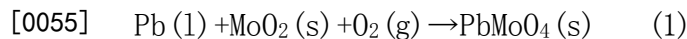
[0050] 当腐蚀时间为40h时,保护膜厚度为30-35μm,并与钼基体的界面没有明显的空隙,这很大程度上避免了氧在此处的富集,从而减缓了氧对基体的氧化速率。

[0051] S4,将液态铅铋合金降温至500-200℃,迅速取出钼棒材实验样品,取出钼棒材实验样品的速度在0.2-0.4m/s,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为15-35μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属保护膜。

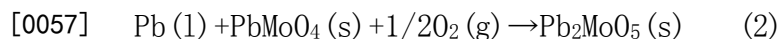
[0052] 其中,PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属钼保护膜为尖晶石结构,外层Pb₂MoO₅层主要起隔离液态铅铋对钼基体的进一步腐蚀,内层PbMoO₄阻挡氧的渗透,从而缓解进一步氧化。

[0053] 其保护膜由双层结构构成,分别为:

[0054] 难熔金属Mo在580-600℃液态铅铋静态腐蚀中,首先生成MoO₂,MoO₂进一步与液态Pb,以及溶解在液态铅铋中氧气,生成致密的定保护膜,其熔点高于1000℃以上。反应方程式如下:



[0056] 随着腐蚀时间的延长,底层的PbMoO₄与Mo基体紧密结合,而靠近液态铅铋一层,继续与液态Pb、少部分来自于液态铅铋中氧发生反应,生成Pb₂MoO₅,此物质也熔点1000℃的稳定化合物。反应方程式如下:



[0058] PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层保护膜对Mo基体起了两方面的保护作用:一,保护膜的生成隔离了液态铅铋和Mo基体的直接接触,从而避免了液态铅铋合金对Mo基体的侵蚀;二,保护膜很大程度上阻挡了氧气对Mo基体在高温下的氧化。相反,在保护膜未生成处,既有氧化又有液态铅铋侵蚀造成的Mo基体的剥落等失效方式。

[0059] 步骤2,膜的性能,物质类型,厚度,致密度等的测试和表征:

[0060] 通过观察保护膜生成处和保护膜未生成处的Mo基体的腐蚀形态,评价保护膜对难熔金属钼在液态铅铋合金中的抗腐蚀效果。由于液态铅铋合金的原子半径远大于Mo,因此在保护膜未生成处液态铅铋合金对Mo有很大的侵蚀作用,从而使Mo基体出现裂纹和剥落;而保护膜生成处,因为既阻挡了液态铅铋合金的侵蚀,又阻碍了溶解在液态铅铋合金中的氧对Mo基体的氧化,从而Mo和保护膜具有平整无损的界面;通过XPS,Raman,XRD检测腐蚀样品表面的保护膜的具体物质,用SEM观察表面保护膜的形貌;通过环氧树脂进行制备界面样品,用高分辨扫描电镜和聚焦离子束进行表征保护膜的形貌,厚度和致密度,得到保护膜的

综合信息。

[0061] 为了样品表面不受到污染和破坏,XPS检测需要刻蚀60s,而XRD的 2θ 范围从10到70,电流为200mA,电压为40KV,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,拉曼位移从100到1000。

[0062] 利用高分辨扫描电镜进行能谱分析保护膜具体形貌和成分,通过Pb,Mo,O三者的原子比例验证保护膜界面的物质与表面检测一致性。

[0063] 下面给出不同的实施例来进一步说明本发明。

[0064] 表1-2分别给出了实施例难熔金属钼的原始成分和原始铅钼合金中的杂质浓度。

[0065] 表1.Mo中的杂质浓度

Content(wt.%)	La	Mg	Fe	Cr	Al	Mo
Mo	0.0009	0.0002	0.0023	0.0008	0.0006	Bal.

[0067] 表2.原始LBE中的杂质浓度(ppm)

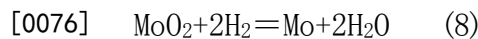
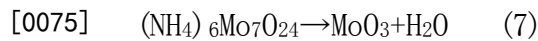
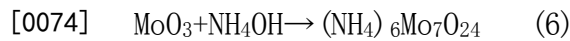
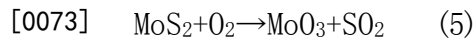
Ag	Cu	Sb	Sn	Fe	Zn	As	Mg	Al	Cr	Ni	LBE
<12	2	<9	3	7	1	1	4	<2	2	2	Bal.

[0069] 实施例1

[0070] 难熔金属钼在液态铅钼合金中原位生成保护膜的实验制备流程:

[0071] 本实施例中所用的难熔金属钼以粉末冶金制备,其基础原料一般为辉钼矿(MoS_2)。焙烧辉钼矿可以得到混有杂质的三氧化钼,随后将三氧化钼溶于氨水中得到仲钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)溶液并过滤矿渣。从溶液中提取仲钼酸铵盐在 500°C 左右焙烧,分解生成高纯度的三氧化钼。三氧化钼利用氢气还原三氧化钼得到纯钼粉末,经过冷压和烧结得到直径为90cm的棒子,最后挤压成直径 ϕ 为7mm的棒子。

[0072] 制备的钼粉的具体化学反应方程式如下:



[0077] 最终制得的Mo通过ICP-AES侧得其杂质浓度,具体成分见表1。实验所用的铅钼合金由中国河南华普合金材料有限公司提供,通过SEM-EDS进行检测杂质浓度见表2。

[0078] 1) 通过粉末冶金方法制备 $\phi 7\text{mm}$ 的钼棒材,并切割成 $3 \times 6 \times 50\text{mm}$ 的两个实验样品,去除表面的氧化皮后在 1000°C 下进行去应力退火40min;经过240#,400#,800#,1200#,2000#水砂纸研磨样品;通过呢绒材料的抛光布和 $2.5\mu\text{m}$ 颗粒金刚石抛光剂进行把样品表面的划痕去除干净,最后用酒精超声清洗5min并进行吹干,此目的是去除粘在样品表面的污染物,以免造成影响保护膜的生成和结构致密度等问题。

[0079] 铅钼合金的所称质量过程为:因为高纯氧化铝坩埚体积为50ml,预定所盛40ml的液态铅钼。根据公式(3)算出 $580-1000^\circ\text{C}$ 下液态铅钼合金的密度:

$$[\text{0080}] \quad \rho_{\text{LBE}} = 11096 - 1.3236T \quad (3)$$

[0081] 式中T为温度,单位为K; ρ_{LBE} 的单位是 kg/m^3 。又根据公式(4),算出所需铅钼合金的质量大约为400g。

$$[\text{0082}] \quad M_{\text{LBE}} = \rho_{\text{LBE}} \cdot V_{\text{LBE}} \quad (4)$$

[0083] 插在液态铅铋合金中的温度计准确测量液态铅铋合金的实时温度,以免因为反应温度的差别造成保护膜失效。

[0084] 将把大块体铅铋合金通过切割机切成小块,称取400g用来做腐蚀介质,通过酒精超声清洗半小时并吹干,其目的是去除停留在铅铋合金表面的污染物,通过高分辨扫描电镜电子能谱检测铅铋合金中的杂质浓度见表2。

[0085] 2) 将称好的铅铋合金放入50ml高纯氧化铝坩埚中,并一同在炉内温度为580℃的气氛马弗炉中放置20min使铅铋合金彻底融化;

[0086] 3) 将样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,并用坩埚盖子上的钉子固定住样品,以免受到液态铅铋合金的浮力使样品倾斜。装置示意图如图1所示,深入液态铅铋合金的样品长度大约为30mm。为了保证有氧溶解在液态铅铋合金中,保持炉内温度为580℃,氧浓度为饱和状态310mol/L,并且分别腐蚀40h;

[0087] 4) 液态铅铋合金降温至500℃,用坩埚钳夹住样品,从液态铅铋合金中迅速抽出钼棒材实验样品,取出钼棒材实验样品的速度在0.4m/s,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为30μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属保护膜。

[0088] 所得样品的宏观形貌如图2所示。样品腐蚀表面分为涂覆凝固后的铅铋合金的区域与脱落铅铋合金区域。

[0089] 实施例2

[0090] 1) 通过粉末冶金方法制备φ7mm的钼棒材,并切割成3x6x50mm的两个实验样品,去除表面的氧化皮后在900℃下进行去应力退火50min;经过240#,400#,800#,1200#,2000#水砂纸研磨样品,通过呢绒材料的抛光布和2.5μm金刚石抛光剂进行把样品表面的划痕去除干净,最后用酒精超声清洗5min并进行吹干;

[0091] 将把大块体铅铋合金通过切割机切成小块,称取400g用来做腐蚀介质,通过酒精超声清洗半小时并吹干;

[0092] 2) 将称好的铅铋合金放入50ml高纯氧化铝坩埚中,并一同在炉内温度为590℃的气氛马弗炉中放置20min使铅铋合金彻底融化;

[0093] 3) 将样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,深入液态铅铋合金的样品长度大约为30mm。保持炉内温度为590℃,氧浓度为饱和状态即280mol/L,并且分别腐蚀30h;

[0094] 4) 液态铅铋合金降温至400℃,从液态铅铋合金中迅速抽出钼棒材实验样品,取出钼棒材实验样品的速度在0.3m/s,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为35μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属保护膜。

[0095] 实施例3

[0096] 1) 通过粉末冶金方法制备φ7mm的钼棒材,并切割成3x6x50mm的两个实验样品,去除表面的氧化皮后在850℃下进行去应力退火60min;经过240#,400#,800#,1200#,2000#水砂纸研磨样品,通过呢绒材料的抛光布和2.5μm金刚石抛光剂进行把样品表面的划痕去除干净,最后用酒精超声清洗5min并进行吹干;

[0097] 将把大块体铅铋合金通过切割机切成小块,称取400g用来做腐蚀介质,通过酒精超声清洗半小时并吹干;

[0098] 2) 将称好的铅铋合金放入50ml高纯氧化铝坩埚中,并一同在炉内温度为600℃的气氛马弗炉中放置20min使铅铋合金彻底融化;

[0099] 3) 将样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,深入液态铅铋合金的样品长度大约为30mm。保持炉内炉内温度为600℃,氧浓度为饱和状态即290mol/L,并且分别腐蚀20h;

[0100] 4) 液态铅铋合金降温至500℃,从液态铅铋合金中迅速抽出钼棒材实验样品,取出钼棒材实验样品的速度在0.2m/s,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为15μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属保护膜。

[0101] 实施例4

[0102] 1) 通过粉末冶金方法制备φ7mm的钼棒材,并切割成3x6x50mm的两个实验样品,去除表面的氧化皮后在1000℃下进行去应力退火40min;经过240#,400#,800#,1200#,2000#水砂纸研磨样品,通过呢绒材料的抛光布和2.5μm金刚石抛光剂进行把样品表面的划痕去除干净,最后用酒精超声清洗5min并进行吹干;

[0103] 将把大块体铅铋合金通过切割机切成小块,称取400g用来做腐蚀介质,通过酒精超声清洗半小时并吹干;

[0104] 2) 将称好的铅铋合金放入50ml高纯氧化铝坩埚中,并一同在炉内温度为590℃的气氛马弗炉中放置20min使铅铋合金彻底融化;

[0105] 3) 将样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,深入液态铅铋合金的样品长度大约为30mm。保持炉内保持炉内炉内温度为590℃,氧浓度为饱和状态即300mol/L,并且分别腐蚀25h;

[0106] 4) 液态铅铋合金降温至400℃,从液态铅铋合金中迅速抽出钼棒材实验样品,取出钼棒材实验样品的速度在0.2m/s,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为25μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属保护膜。

[0107] 实施例5

[0108] 1) 通过粉末冶金方法制备φ7mm的钼棒材,并切割成3x6x50mm的两个实验样品,去除表面的氧化皮后在950℃下进行去应力退火45min;经过240#,400#,800#,1200#,2000#水砂纸研磨样品,通过呢绒材料的抛光布和2.5μm金刚石抛光剂进行把样品表面的划痕去除干净,最后用酒精超声清洗5min并进行吹干;

[0109] 将把大块体铅铋合金通过切割机切成小块,称取400g用来做腐蚀介质,通过酒精超声清洗半小时并吹干;

[0110] 2) 将称好的铅铋合金放入50ml高纯氧化铝坩埚中,并一同在炉内温度为590℃的气氛马弗炉中放置20min使铅铋合金彻底融化;

[0111] 3) 将样品插入盛有液态铅铋合金的坩埚中,深入液态铅铋合金的样品长度大约为30mm。保持炉内炉内温度为580℃,氧浓度为饱和状态即290mol/L,并且分别腐蚀35h;

[0112] 4) 液态铅铋合金降温至300-200℃,从液态铅铋合金中迅速抽出钼棒材实验样品,取出钼棒材实验样品的速度在0.4m/s,并放置在不锈钢片上快速冷却;得到厚度为30μm、致密的PbMoO₄/Pb₂MoO₅双层结构金属保护膜。

[0113] 进行表面保护膜的物质类型,结构等测试和表征:

[0114] 如图2所示,把形貌观察区和测试区都取在离样品底部相同高度的10mm区域内。在此区域内,把剥落铅铋合金的区域记为A区,而涂覆铅铋合金区域记为B区。因为A区是最能直接接触和观察到保护膜表面的地方,所以把A区作为主要的观察和检测对象。

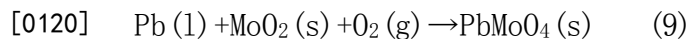
[0115] 图3a为低倍数下Mo在580-600℃液态铅铋合金中腐蚀20h后的表面形貌,放大A区得到图3b,可以看到很致密的尖晶石结构的保护膜。在此区域做SEM-EDS点扫,如图3c,主要元素有Pb,Mo,O。通过表3中计算这三个元素之间的原子比,得到Pb:Mo:O=67.96:16.04:15.01≈4:1:1,因此初步判断此物质为PbMoO₄。

[0116] 表3保护膜各元素原子百分比

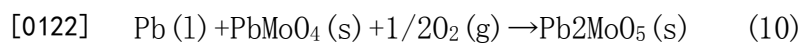
	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
	O K	18.29	67.96	181.90	10.24
[0117]	MoL	25.89	16.04	512.00	2.52
	PbM	52.33	15.01	769.50	3.08
	BiM	3.48	0.99	49.30	8.83

[0118] 图4a-图4c分别是检测A区的Pb4f, Mo3d, O1s的XPS光谱,通过键能和价态判断,Pb以正二价形式存在,Mo以正六价形式存在,而O以负二价,主要以Mo-O形式存在。为了进一步确认具体物质,通过在A区检测Raman和XRD,其结果分别为图5和图6,两者结果相一致,进一步证实了上述结果。该保护膜具体是PbMoO₄和Pb₂MoO₅。

[0119] 难熔金属Mo在580-600℃液态铅铋合金静态腐蚀中,首先生成MoO₂,MoO₂进一步与液态Pb,以及溶解在液态铅铋合金中氧气,生成致密的PbMoO₄稳定保护膜,其熔点高于1000℃以上。反应方程式如下:



[0121] 随着腐蚀时间的延长,继续与液态Pb、少部分来自于液态铅铋合金中氧发生反应,生成Pb₂MoO₅,此物质也熔点1000℃的稳定化合物。反应方程式如下:



[0123] 界面保护膜的结构,厚度和致密度等测试和表征:

[0124] 用环氧树脂冷镶腐蚀样品,用1000#-2000#细水砂纸轻轻研磨制备出用来观察界面的样品,通过呢绒抛光布进行去除划痕,以免影响界面的观察。用酒精超声清洗样品5min并吹干,最终用高分辨扫描电镜和聚焦离子束表征和检测,其结果实施例如下:

[0125] 图7a-图7d为保护膜界面扫描电镜图,通过局部放大,可以发现,此保护膜以柱状晶进行生长,并且靠近Mo基体尤其致密。保护膜对Mo基体有双重积极作用:一,致密的保护膜隔离了液态铅铋和Mo的直接接触,从而避免了也液态铅铋合金对Mo的侵蚀、脆化等很多不利影响;二,致密的保护膜很大程度上阻断了氧的渗透和富集以及通道,进而使Mo基体避免了氧化等失效。

[0126] 如图7b可知,难熔金属钼在580-600℃液态铅铋合金中腐蚀20h后生成厚度为15μm左右的致密保护膜,随着腐蚀时间的延长,等腐蚀时间到了40h,如图7d所示,形成大约为30μm以上保护膜,并且相对于腐蚀20h,腐蚀40h后保护膜与基体结合紧密,这很大程度上避免了由于液态铅铋合金浮力等问题造成了保护膜的脱落和丢失等问题。

[0127] 图8a-图8b为难熔金属钼在580-600℃液态铅铋合金中的典型失效形式。由于此区

域内没有生成 $PbMoO_4/Pb_2MoO_5$ 双层结构膜,液态铅铋直接与Mo基体接触,由于液态铅铋合金具有很强的侵蚀作用,并且其原子半径远大于Mo,所以在晶界等缺陷处优先造成裂纹,使Mo基体大面积脱落。通过对比保护膜生成域和未生成域,可以明显能看出保护膜对抗液态铅铋合金腐蚀的功效。

[0128] 图9a为通过聚焦离子束在30KV电压下轰击Ga离子切出 $40 \times 40 \times 20 \mu m$ 的槽观察的界面形貌图,可以发现未受到人为破坏和影响下的保护膜相当致密,并且与Mo基体的结合非常好,没有明显的界面空隙等污染物和氧等不利元素的富集区域。为了进一步确认保护膜与Mo基体界面处的氧浓度含量,做SEM-EDS线扫描,如图9b所示,随着保护膜离Mo基体越来越近,氧浓度并没有出现突增的情况,说明界面处没有出现空隙等缺陷给氧提供富集的机会和位置。进而保证了Mo基体不被氧进一步氧化,提高了Mo在液态铅铋合金共晶合金中的寿命,为难熔金属钼在铅冷快堆的应用提供了实验数据和有效措施。

[0129] 本发明并不局限于上述实施例,在本发明公开的技术方案的基础上,本领域的技术人员根据所公开的技术内容,不需要创造性的劳动就可以对其中的一些技术特征作出一些替换和变形,这些替换和变形均在本发明的保护范围内。

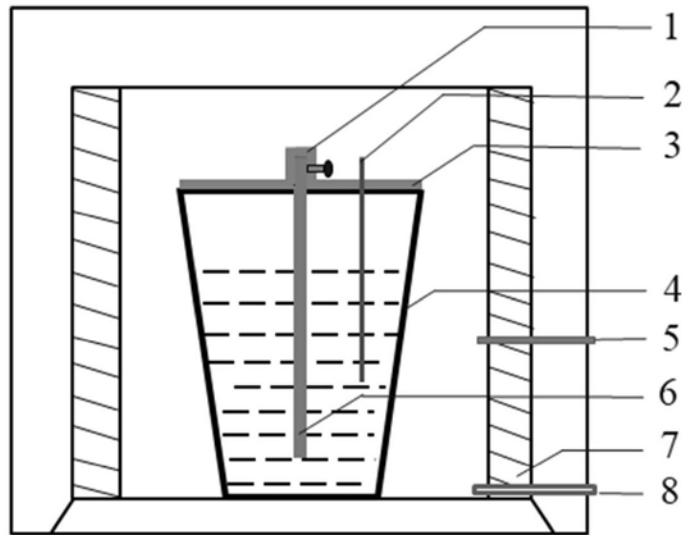


图1

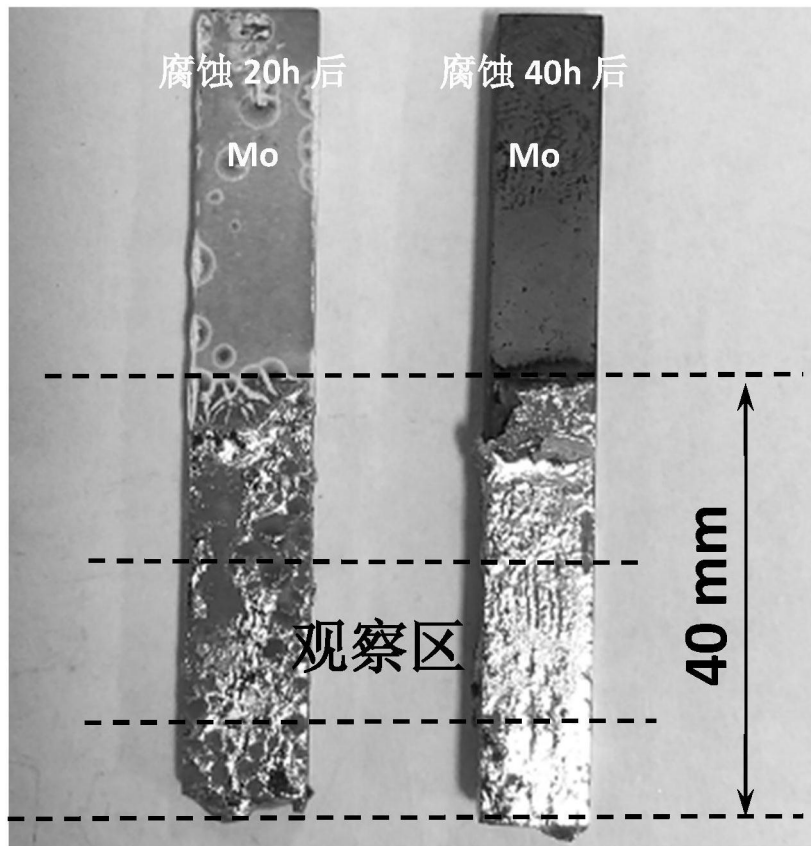


图2

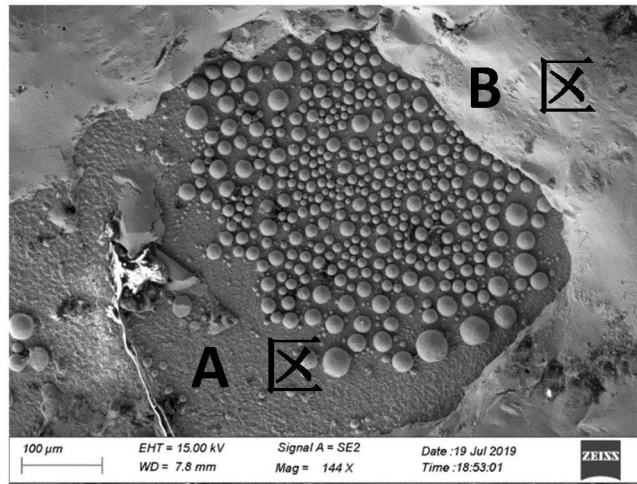


图3a

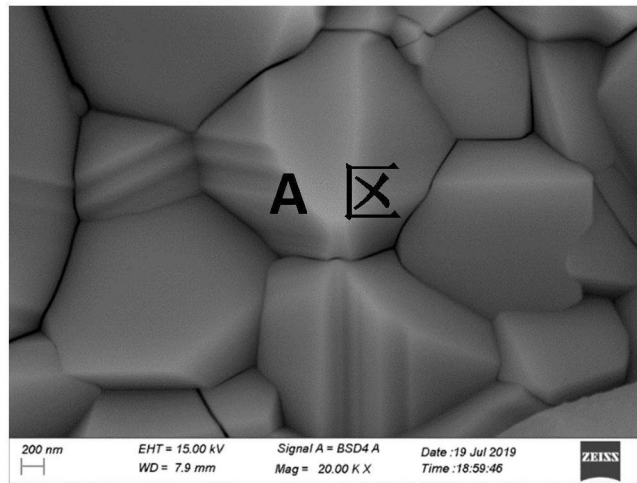


图3b

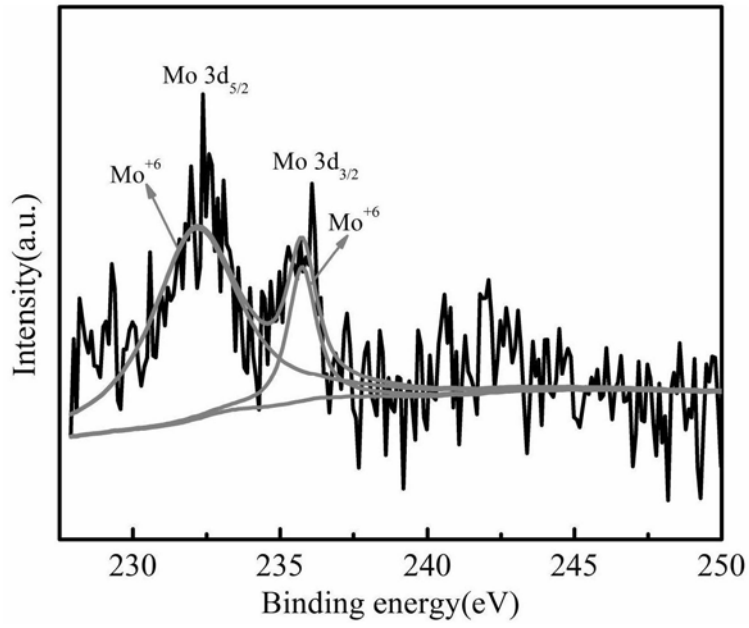


图4b

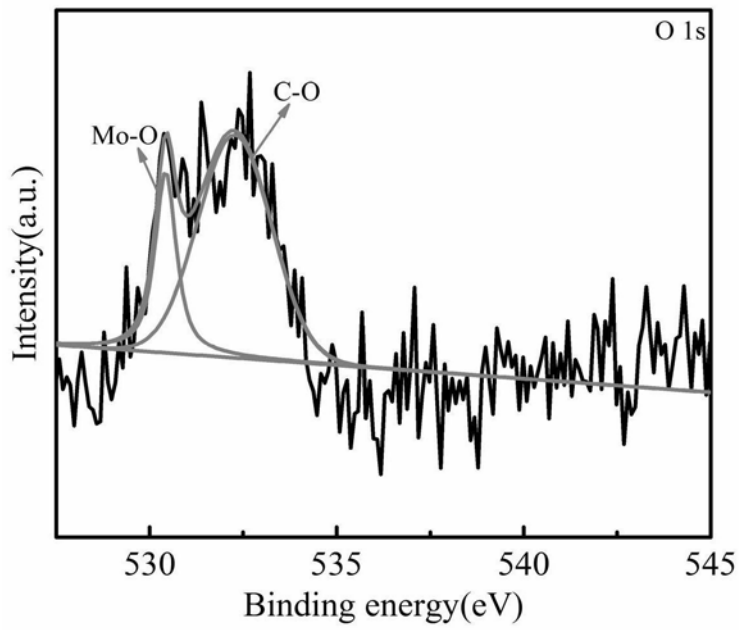


图4c

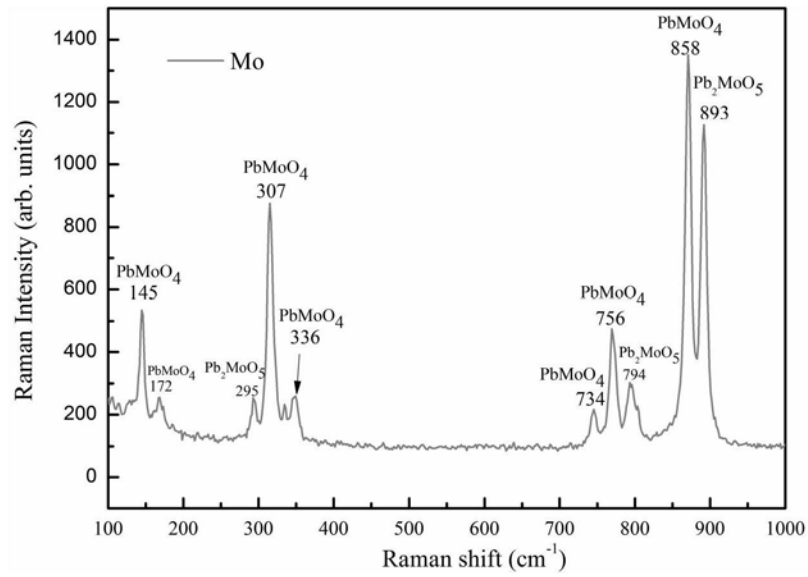


图5

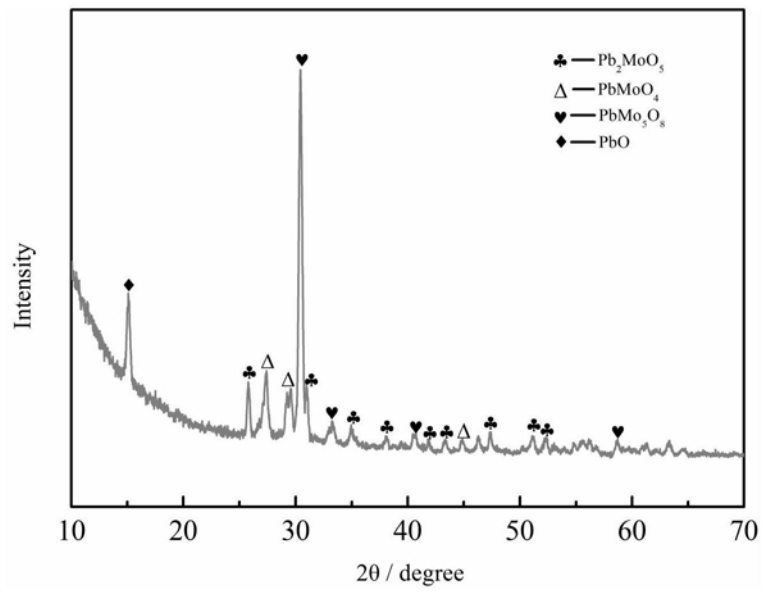


图6

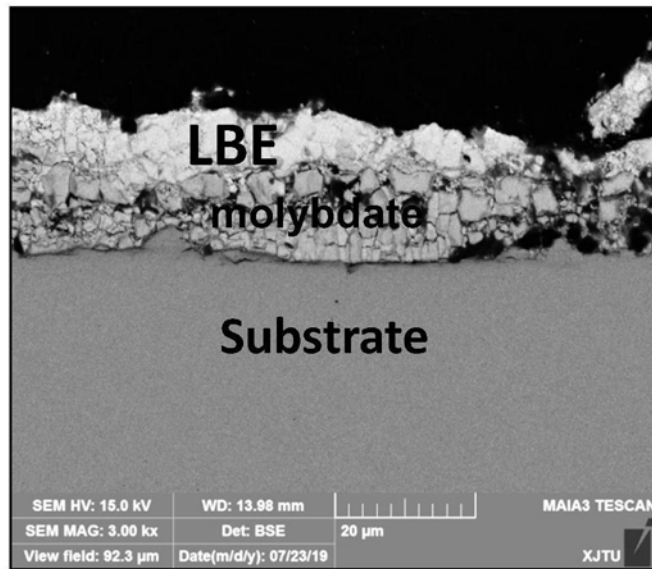


图7a

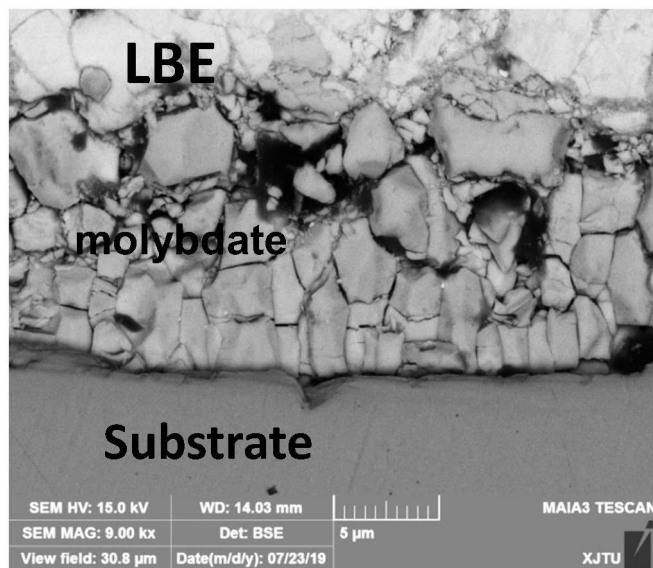


图7b

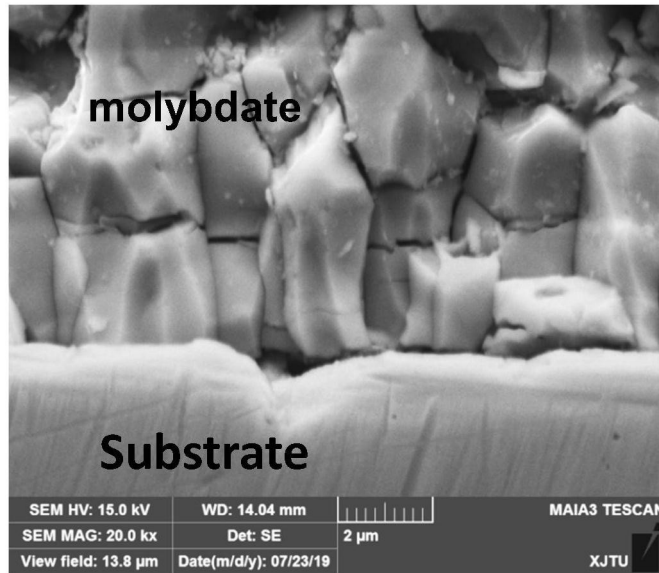


图7c

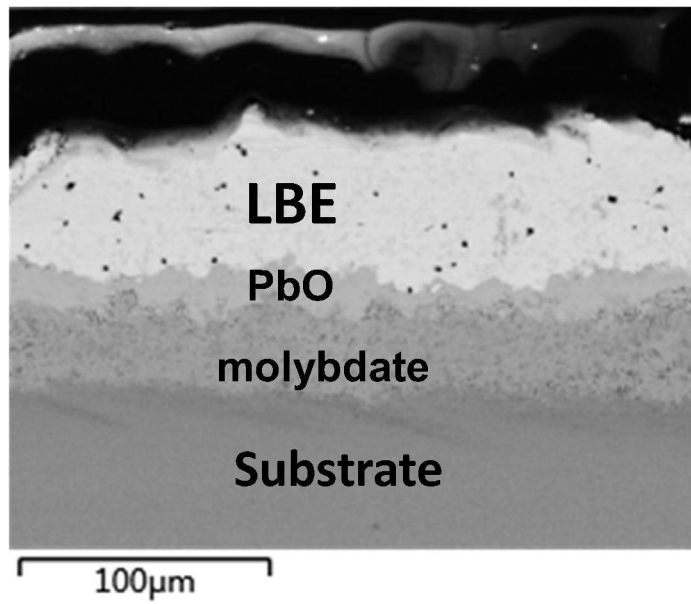


图7d

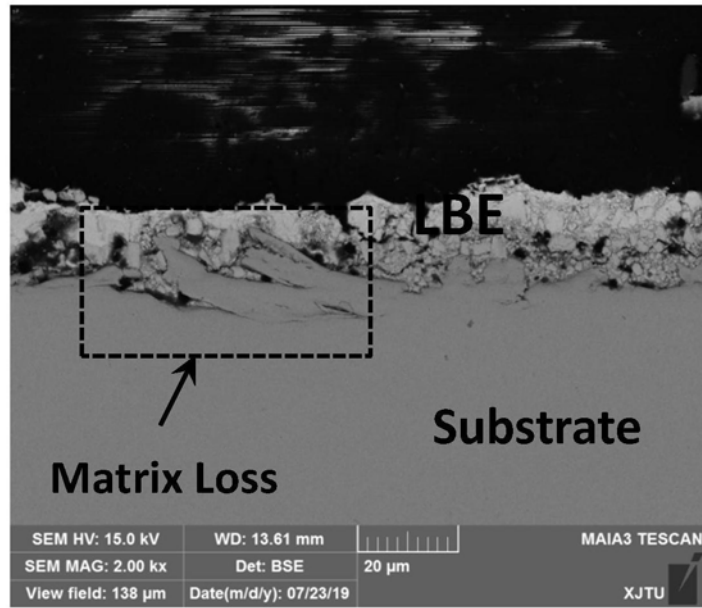


图8a

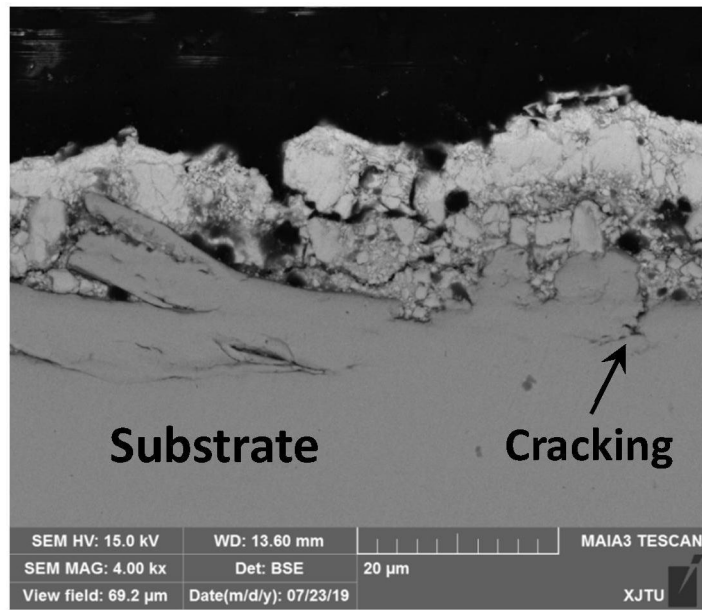


图8b

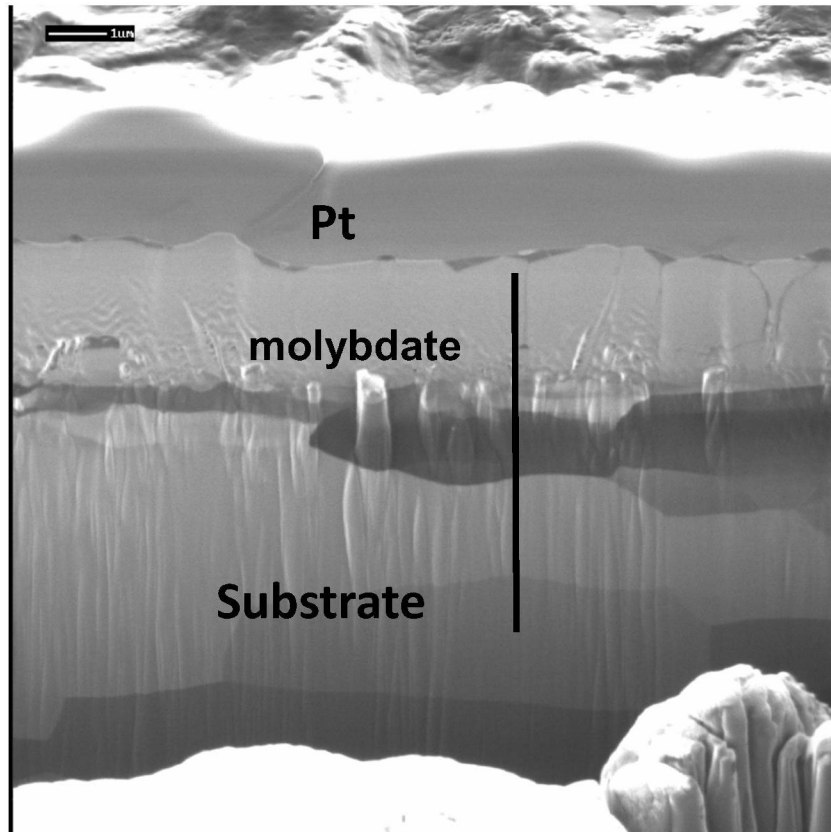


图9a

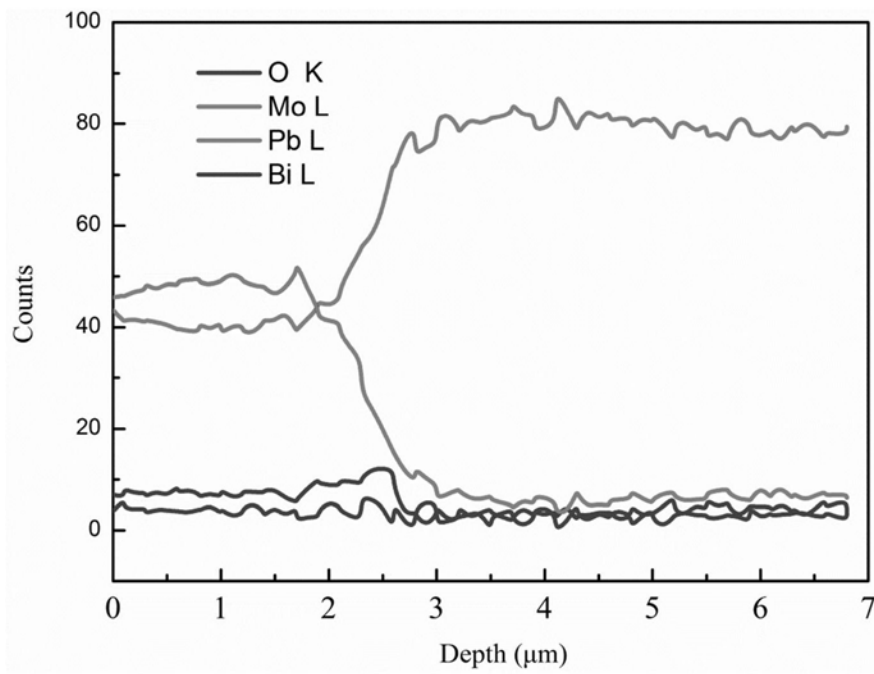


图9b