

铅铋共晶合金冷却剂应用面临挑战及解决方案

何明宇¹, 康红军^{1,2}, 卢松涛², 姚忠平², 秦伟¹, 吴晓宏²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 铅铋共晶 (lead-bismuth eutectic, LBE) 合金具有化学活性低、热特性杰出、耐辐照等优异特性, 在核领域具有广泛的应用前景, 是第 4 代核能系统铅冷快堆 (lead-cooled fast reactor, LFR) 冷却剂的首选材料。然而, 高温、高流速、高密度的液态 LBE 会对核电材料造成严重腐蚀, 威胁其服役安全。因此, 全面认识与分析应用 LBE 所面临的挑战, 对于解决 LBE 与结构材料相容性的关键科学和实际工程问题, 以及核能的可持续发展具有重要意义。简介了 LBE 冷却剂的特点, 系统地论述了近年来关于 LBE 腐蚀机理、影响因素的研究现状, 针对目前的控制溶解氧浓度、结构材料设计和腐蚀防护涂层这 3 种主要解决方案的基本原理、防护机制及国内外最新研究进展进行了较为全面地分析。最后, 总结了目前研究中存在的主要问题与不足, 并展望了未来发展前景。

关键词: 铅冷快堆; 铅铋共晶合金; 腐蚀; 表面防护涂层; 高熵合金

中图分类号: TG174; TL34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3661-12

能源在人类社会的生存发展进程中占有重要的基础地位。随着现代科技文明的发展和进步, 能源的可再生性、安全性和环境友好性变得愈发重要。回顾能源革新历史, 能源结构由传统化石能源向太阳能、风能和核能等一批新型能源发展^[1-2]。其中, 核能是一种清洁、安全、高效的能源, 在加强能源供应安全和解决环境污染问题中扮演举足轻重的角色, 具有大规模替代化石能源的潜力^[3-4]。然而目前广泛商用的第 2 代和第 3 代核电反应堆型存在资源利用率低、放射性废物积累和潜在安全问题^[5]。为最大限度减少核废料和提高核燃料利用率, 可持续性更好的第 4 代先进核能系统在 21 世纪初被创造性提出, 其中主要以液态铅铋共晶 (lead-bismuth eutectic, LBE) 合金为冷却剂的铅冷快堆 (lead-cooled fast reactor, LFR) 最有望率先实现工业示范应用^[6]。LBE 具有中子经济性优良、热特性杰出、化学稳定性高等优势, 是一种具有广泛应用潜力的冷却剂材料。但是, 核电材料与 LBE 直接接触时会通过一系列化学和物理过程发生脆化、失效现象, 严重危及到反应堆服役寿命和使役安全, 这是制约 LBE 在核能领域工业化应用的主要因素^[7-8]。因此, 研究高温、高流速 LBE 对结构材料的腐蚀机制, 解决 LBE 与结构材料相容性的关键科学和实际工程问题, 以对

核能的可持续发展提供理论基础和技术支持。

当前, 应对 LBE 腐蚀及防护的解决方案主要有以下 3 种方式: 控制 LBE 中溶解氧浓度、结构材料设计和应用表面防护涂层技术, 其关键在于减小 LBE 对材料的浸润性, 降低扩散活化能, 阻止其与溶解氧进一步向材料内部扩散; 另一方面, 形成致密且附着良好的氧化层或涂层可以提高材料的耐蚀性。本文着眼于 LBE 对结构材料的腐蚀与防护这一重点研究领域, 系统地论述了 LBE 腐蚀机制、影响因素, 以及各种解决方案的研究进展。最后, 总结了目前研究中存在的主要问题与不足, 并展望了未来发展前景。

1 LBE 腐蚀机理及影响因素

根据俄罗斯 Obninsk 物理与动力工程研究所的研究结果^[9], Pb 元素质量分数在 44.5% 左右时, LBE 的物理性质保持稳定, 因此 LBE 通常被设计为 Pb(44.5%) -Bi(55.5%)。LBE 作为 LFR 冷却剂材料的优点有: 液相范围广, 具有极低的饱和蒸气压; 化学活性低; 热力学性能好; 中子经济性优良; 粘度低, 具有良好的热传递效果^[10]。

LFR 中主要部件的选材与所面临的实际工况条件如表 1 所示^[11], 结构材料在实际服役过程中所面临的

收稿日期: 2022-09-23

基金项目: 国家自然科学基金 (U2067216, 51902070); 中国博士后科学基金 (2020M670904)

作者简介: 何明宇, 男, 1995 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: hemingyu@stu.hit.edu.cn

表 1 LFR 主要部件的选材与服役条件

Table 1 Material selection and service conditions of components used in LFR^[11]

Component	Material	Operating temperature range/°C	Maximum temperature under accident condition/°C	Maximum flow rate of coolant/m s ⁻¹	Maximum radiation damage/dpa a ⁻¹	Maximum irradiation dose/dpa	Maximum mechanical load/MPa
Reactor vessel	316L	380-430	440	0.1	<10 ⁻⁵	0.0002	109
Internal container	316L	380-480	470	0.2	0.1	2.1	-
Diagrid	316L	380-400	400	0.4	0.006	0.13	-
Steam generator	T91	380-480	470	0.6	<10 ⁻⁵	0.0001	-
Pump	Maxthal	380-480	470	10	<10 ⁻⁵	0.0001	-
Fuel cladding	T91	380-550	480	1	-	-100	13
Dummy component	T91	380-480	470	0.01	-	-100	-
Fuel adding equipment	316L	380-480	440	0.2	0.02	0.3	-
DHR interchanger	T91	380-430	440	0.2	<10 ⁻⁵	0.0001	-
Purification system	316L	380-480	440	0.3	<10 ⁻⁵	0.0001	-
Target structure material	T91	380-550	-	1	90	-100	-
Target pump	Maxthal	380-520	-	7	30	-100	-

工况条件极为复杂、苛刻，对其长期运行的稳定性和安全性提出严峻挑战。故 LBE 对材料的腐蚀是亟需解决的问题，这直接关系到 LFR 未来的进一步发展^[12]。液态 LBE 对结构材料的腐蚀形式主要是溶解腐蚀、氧化腐蚀与冲刷腐蚀，包含了材料组分元素的溶解、固液两相元素的互相迁移、腐蚀产物和杂质之间的化学反应等，材料表面形貌、组织和元素成分发生改变，进而影响力学和物理性能，最终导致失效。此外，腐蚀行为不仅与材料组分元素有关，还受 LBE 中溶解氧气浓度、流速与攻角以及腐蚀温度和时间等因素影响。

1.1 溶解腐蚀

溶解腐蚀主要与材料的元素种类有关，不同元素在 LBE 中发生溶解腐蚀的剧烈程度取决于其在液态 LBE 中的溶解度，元素的溶解化学势是腐蚀的主要驱动力。在溶解腐蚀进程中，LBE 易沿晶界等高能缺陷区渗入，破坏材料结构完整性，进而改变其成分和微观结构。溶解腐蚀主要有局部晶间腐蚀和表面均匀腐蚀 2 种类型。为初步认识结构材料在 LBE 中的腐蚀行为，已有研究报道了结构材料中主要元素 Fe 在液态 LBE 中的局部晶间腐蚀。Xu 等^[13]通过第一性原理计算模拟了纯 Pb 原子在纯 Fe(001)、(110)和(111)晶面的吸附和逃逸行为，揭示了 Fe 在(001)、(110)、(111)晶面的溶解腐蚀倾向是依次递增的。然而，在纯 Fe 晶界的溶解腐蚀程度远比上述特定晶面严重得多。Tsisar 等^[14]在 450 °C、流速为 2 m/s 的液态 LBE 中开展了纯 Fe 的动态腐蚀实验，结果发现在腐蚀 8039 h 后，纯 Fe 表面局部氧化层开始失去保护作用，

随着 LBE 沿着纯 Fe 晶界向内渗透，基体次表层开始发生晶间溶解腐蚀。

当元素在结构材料中溶解度和在 LBE 的溶解度一样，溶解腐蚀可以在表面均匀进行。Balbaud 等^[11]指出，T91 钢在 470 °C 下流动 LBE 中腐蚀 500 h 后，在次表层发生均匀溶解腐蚀。在此温度下，Cr 在液态 LBE 中的溶解度 (41 μg/g) 约为 Fe 溶解度 (4.5 μg/g) 的 9 倍，这与 T91 钢的化学计量比 (Fe-9Cr) 非常相近。

此外，Fe-Cr-Ni 三元系合金在 LBE 中的溶解腐蚀程度大于 Fe-Cr 二元系合金。Gosse 等^[15]报道了 Ni 在液态 LBE 中的溶解度大于 Cr 的溶解度，远大于 Fe 的溶解度，且 3 种元素在液态 LBE 中的溶解度均随温度上升而增加。典型的 Fe-Cr-Ni 三元系合金，如奥氏体钢，在液态 LBE 中溶解腐蚀行为既存在单一 Ni 元素或 Ni、Cr 2 种元素的选择性溶解，也包括 Fe、Cr、Ni 3 种元素的非选择性溶解。部分区域 Ni 的选择性溶解将导致奥氏体钢表面铁素体化，形成铁素体层^[16-17]。

1.2 氧化腐蚀

一般认为，液态 LBE 中高氧分压是指高于 1×10^{-6} (原子分数，%)，低氧分压是指低于 1×10^{-6} ^[18]。氧化腐蚀主要发生于高氧分压条件下，高温 LBE 中溶解氧与结构材料发生氧化反应，表面生成脆弱且粘附不良的氧化层。随着腐蚀的进行，过厚生长的氧化层一方面会引起结构材料热导率下降，另一方面也会由于与结构材料热膨胀系数不匹配造成应力集中或产生裂纹，导致氧化层剥落，基体再次暴露于液态 LBE 中受到更严重的破坏^[19]。

以往研究表明, 纯 Fe 在 450 °C 液态流动 LBE 中腐蚀 8000 h 后, 表面生长出粘附性良好的双层铁磁矿型氧化物, 其主要成分为 Fe_3O_4 。然而, 在纯 Fe 表面形成的氧化层易于分层和弯曲, 导致局部应力集中和缺陷, 这些脆弱区域的氧化层可能被流动 LBE 冲刷脱落, 使基体再次暴露造成氧化腐蚀^[20]。

以铁素体/马氏体钢为代表的 Fe-Cr 二元合金氧化腐蚀机制相对简单, 众多研究结果也比较充分和统一^[21-24]。Martinelli 等^[21]提出 Fe-Cr 二元合金的氧化层为铁磁矿层 (Fe_3O_4) 和 Fe-Cr 尖晶石型氧化层组成的双层氧化层结构。然而, 该种氧化层通常呈现出疏松多孔结构, 不能减缓 LBE 的侵蚀和阻挡氧原子向内扩散。因此, 氧原子不断被输送到氧化反应的前沿。除此之外, 很多研究发现铁素体/马氏体钢在某些特定的实验条件下, 内氧化层和金属基体界面处还可能存在着内氧化区 (oxygen diffusion zone, ODZ) (图 1)。内氧化区主要由纳米尺度的富 Cr 氧化物颗粒组成, 其非均匀分布在未被氧化的贫 Cr 区域, 对于抑制氧原子的内扩散和金属元素的外扩散呈现出积极效果^[25]。

然而, Fe-Cr-Ni 三元系合金的氧化机制要更为复杂。即便是 Fe、Cr、Ni 含量相同的同一牌号合金材料, 在不同的腐蚀条件下的腐蚀行为也不尽相同^[26-31]。例如, AISI 316L 奥氏体钢在经历较低温度 (400 °C) 和较短腐蚀时长 (1500 h) 后, 表面仅生长出亚微米级别的 Cr_2O_3 层, 而当其经历较高温 (550 °C) 和较长腐蚀时间 (7200 h) 后, 表面生长出厚度 5 μm 的疏松铁磁矿层和尖晶石氧化层^[31]。截至目前, Fe-Cr-Ni 三元系合金在液态 LBE 中的氧化腐蚀还没有较为统一的机制, 亟待进一步研究与探索。

1.3 冲刷腐蚀

对结构材料在流动 LBE 中的冲刷腐蚀现象应格外关注。冲刷腐蚀是液态 LBE 对材料表面直接冲刷作用而

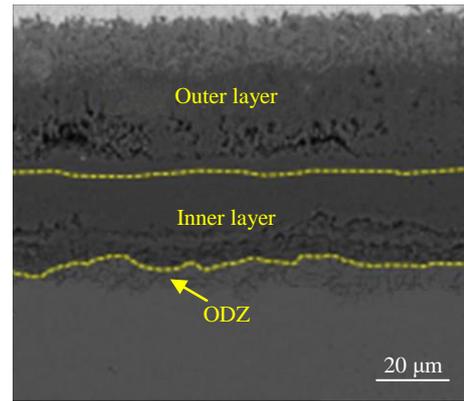


图 1 铁素体/马氏体钢在 550 °C 的氧饱和 LBE 中暴露 2000 h 后形成的氧化皮的截面背散射电子像

Fig.1 Cross-section back-scattered electron image of the oxide scale formed on ferrite/martensite steel after being exposed in oxygen saturated LBE at 550 °C for 2000 h^[25]

引起的局部腐蚀现象, 主要发生在流体改变流向处^[32]。

前期研究表明, 流动 LBE 的高剪切应力会减薄或剥离结构材料的氧化膜, 进而加速氧化腐蚀, 导致严重的大面积冲刷腐蚀^[33-34]。不仅如此, 周期性冲刷腐蚀对结构材料造成的另一个有害现象是液态金属脆化 (图 2), 结构材料在经历延展性的急剧下降后发生脆性断裂、失效^[35-37]。这是由于氧化膜周期性脱落后无法保护裸露基体而被 LBE 润湿, 且流动 LBE 产生高的压应力持续破坏基体表面, 造成材料局部疲劳^[38]。

此外, 溶解的金属杂质可能与溶解氧反应形成不溶性氧化物, 与受冲刷脱落的氧化物、空泡等一起流动, 在固液界面处充当第三体, 对材料产生周期性点压应力, 进而加速点蚀进程^[39]。为更好了解在液态 LBE 中不溶性杂质的行为, Wu 等^[40]通过有限元方法提供了其在冲刷腐蚀中迁徙的初步信息。结果表明, 粒径大于 100 μm 的

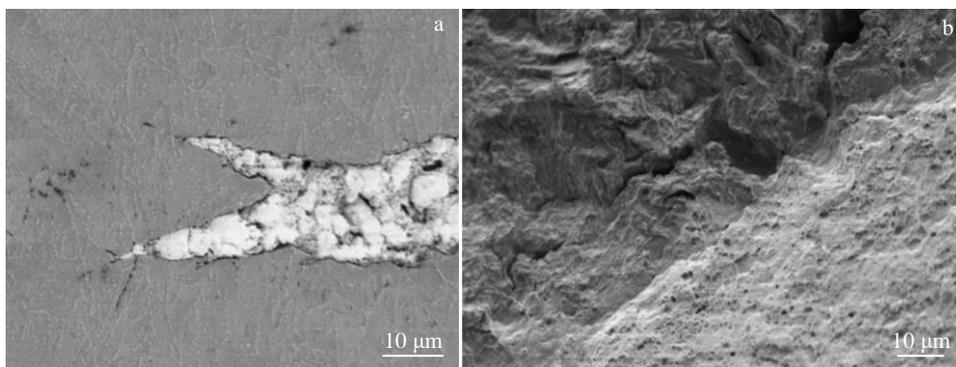


图 2 液态金属脆化的微观形貌

Fig.2 Micro-topography of liquid metal embrittlement^[38]: (a) transverse cut view of a crack arrest area; (b) fracture morphology of brittle failure of materials

颗粒运动的驱动力是浮力，它使颗粒漂浮在液体表面上，而粒径小于 10 μm 的颗粒倾向于悬浮在液体中。然而，受限于在流动 LBE 中对氧化物杂质粒径测量的低准确度 and 观测的较高难度，目前尚未有相关研究揭示其在冲刷腐蚀中对结构材料的影响。

综上所述，尽管目前对结构材料在液态 LBE 中的溶解、氧化腐蚀行为已经开展了较为深入的研究，但对冲刷腐蚀的研究仍十分稀少，这主要是因为动态 LBE 腐蚀实验对设备与零件的性能和稳定性要求极为苛刻。此外，各种腐蚀失效机制通常被作为单独的研究内容，溶解、氧化、冲刷各种腐蚀失效模式的交互作用机制研究还处于起步阶段。

1.4 影响腐蚀的因素

1.4.1 组分元素

组分元素种类是腐蚀进程中具有重要影响的因素之一，尤其是在以溶解腐蚀为主要腐蚀机理的腐蚀过程^[41]。不同元素在液态 LBE 中发生溶解腐蚀的难易程度取决于该元素在液态 LBE 中的溶解度^[8,42-43]。结构材料主要元素在 LBE 中的溶解度如表 2^[44]所示，其中 Ni 元素溶解度最大，由于 Ni、Co 是奥氏体形成元素，Fe、Cr 是铁素体形成元素，Ni 元素的溶解使与 LBE 直接接触的结构材料表面 Fe、Cr 相对含量上升而转变为铁素体，进而发生相变。Yamaki 等^[45]发现 500 °C 下 316L 钢的表层在腐蚀过程中 Ni 元素发生了大量溶解而转变为 α 铁素体，且在腐蚀过程中 LBE 会沿着铁素体中的裂纹和疏松孔洞渗入基体。

不仅如此，在材料中添加溶解度较小的 Al、Si、Ti、Mn 等活性元素可提高体系的耐溶解腐蚀性。Zhang 等^[46]发现 316L、D-9、HT-9 以及 T-410 钢等结构材料在液态 LBE 中溶解腐蚀程度随材料组分中元素 Ti、Nb、Al 和 Si 含量提高而下降，且 Al 和 Si 元素影响较大，这是由于 Al 和 Si 元素易于在材料表面形成致密且结合力强的氧化膜，防止液态 LBE 渗入破坏材料的结构完整性。但是，对于 Al 等活泼元素的添加也应有一定的限制范围，以防止高活性元素与 LBE 的过度溶解^[47]。

此外，结构材料中某一元素的含量也会显著影响材

表 2 结构材料的主要元素在 LBE 中的溶解度

Table 2 Solubility of main elements of structural materials in LBE^[44]

Element	Temperature/°C	Solubility/μg g ⁻¹	Equation
Fe	500	2.3	-
Ni	500	25 000	5.70-1000/T
Cr	500	11.0	3.98-2280/T
Co	500	50.3	5.30-2834/T

料的溶解腐蚀进程。Barbier 等^[48]发现合金钢中的 Cr 含量越高溶解腐蚀程度越大，而不含 Cr 元素的碳钢在同等条件下更耐腐蚀，当 Cr 含量高于 1.25%（原子分数，下同）时，腐蚀情况开始加剧。van den Bosch 等^[34]利用纳米压痕技术也得到了相似的研究结果：EP823 铁素体/马氏体钢（Cr：13%~15%）在截面尖晶石层-基体压痕附近观察到明显裂纹，而在 T91 钢（Cr：8%~9.5%）上未观察到裂纹。这主要是由于 EP823 铁素体/马氏体钢表面无法形成致密且结合强度高的氧化层以防止 LBE 润湿，发生脆性断裂。

1.4.2 溶解氧气浓度

LBE 中溶解氧气浓度是影响腐蚀特性的重要因素之一，结构材料会随着溶解氧气浓度的差异展现不同的腐蚀行为。

通常来讲，在低氧分压条件下，材料中活泼元素不足以被氧化，材料主要发生溶解腐蚀和冲刷腐蚀。结构材料此时受腐蚀的具体过程为：材料元素首先在 LBE 内部溶解，LBE 浸入材料，导致材料中元素的进一步溶解，随后液态 LBE 沿晶界等缺陷区深入渗透，最后溶解在 LBE 中的不溶性杂质随流体运动在材料表面引发点蚀，点蚀不断生长合并并最终形成厚度随时间线性增长的多孔腐蚀层，造成材料的失效与断裂^[49-50]。

而在高氧分压条件下，材料主要发生氧化腐蚀。结构材料首先形成脆弱且结合不良的 Fe-Cr 尖晶石多层氧化物，该种疏松的分层结构在 LBE 的冲刷下产生不均匀应力分布，造成裂缝甚至氧化膜的周期性脱落，导致基体次表面受到更严重的氧化腐蚀。不仅如此，即使氧化层结合良好且致密，它仍然可能改变基体表面化学成分和微观结构，进而影响材料的机械和摩擦学性能^[51]。

1.4.3 流速与攻角

腐蚀初期，材料表面尚未生成氧化膜，提高流速将加速材料组分元素的溶解速率，并增大对材料表面的冲刷作用，材料腐蚀程度加剧。随着腐蚀的进行，材料表面生成氧化膜，基体组分扩散受到屏蔽，而过高流速产生的较大流体剪切应力会使氧化膜减薄、剥落，材料的腐蚀速率迅速增加。在实际工况中，材料元素溶解速率以及氧化膜剥离速率取决于受流速影响的质量迁移速率^[44,52-55]。Chen 等^[56]结合湍流核心区 and 层流子层特性，改进了非等温 LBE 管道/回路系统的腐蚀和沉淀的动力学模型，获得了核心区和边界区传质方程的精确解，可计算局部腐蚀/沉淀速率和整体浓度。Wan 等^[57]通过计算流体动力学揭示了局部湍流水平对材料表面的质量浓度分布的影响，进而改变整个固/液界面的传质系数。

除此之外，流速的影响不仅与化学损伤和剪切应力相关，还与材料的表面状态有关。Chen 等^[58]结合各种结

构材料壁粗糙度条件, 研究了粗糙度尺寸和雷诺系数对近壁传质速率的影响, 并提出了光滑壁和粗糙壁的传质系数。结果表明, 较高的流速和较短的波峰长度会产生较高的传质系数, 导致腐蚀加剧。

近期研究表明, 液态 LBE 攻角的改变可能会对结构材料造成更严重的破坏^[59-60]。Li 等^[59]发现, 在同一流速下, 攻角 90°比攻角 0°对应的固液界面氧传质阻力小得多, 氧化层厚度也更高, 完整的外氧化层阻挡了 LBE 侵蚀材料基体。然而, 由于攻角 90°冲刷腐蚀导致材料表面高曲率, 强化了氧化层的生长内应力。在凹凸界面拐点处, 内外氧化层之间复杂的应力和应变不匹配更易生成贯穿型裂纹, 进而打开了 LBE 侵蚀的通道。随着腐蚀的进行, 材料表面同时存在氧化、溶解、冲刷等多种腐蚀失效模式^[55]。

1.4.4 温度与时间

结构材料的腐蚀速率主要受固液界面的溶解过程控制, 液态 LBE 对材料的浸润性、组分元素溶解度、溶解速率和扩散系数等随温度升高而提高, 导致腐蚀加剧^[61]。而腐蚀时间直接影响材料表面生长氧化物的稳定性, 稳定的氧化层可为基体提供长效防护。但氧化膜在长时腐蚀后会产生缺陷或剥落, 加速材料腐蚀。

Rivai 等^[62]研究了 Nb 元素在高氧分压条件下液态 LBE 中的溶解行为。结果表明, Nb 元素在 450 °C LBE 中腐蚀 1000 h 并未发生明显溶解, 展现了较好的耐腐蚀性。然而, 在 700 °C LBE 中腐蚀相同时间后, Nb 元素被 LBE 深入渗透。Sapundjiev 等^[63]研究了 T91 钢在 400~600 °C 液态 LBE 中的腐蚀行为, 发现在腐蚀 175 h 后, 材料表面生成了外层富 Fe、内层富 Cr 的双层氧化层, 可有效保护基体。当腐蚀 500 h 后, 氧化层开始剥落, 直至腐蚀 2300 h 后完全脱落。

2 防止 LBE 腐蚀的解决方案

暴露于液态 LBE 的结构材料会遭受不同类型的化学和机械侵蚀(氧化、溶解、点蚀、冲蚀等), 具体取决于组分元素与腐蚀条件等。因此, 提出应对所有这些挑战的解决方案至关重要, 以提升材料的使用寿命, 使核反应系统运行更加可行和高效。目前已经提出了各种防护方法来确保组件在 LBE 环境中的耐腐蚀性。

2.1 控制溶解氧浓度

根据核反应器内部的温差, 将溶解氧浓度控制在一定的合理范围, 一方面可避免生成氧化铅等不溶性杂质导致回路堵塞以及安全事故^[64], 另一方面可保证结构材料表面形成一层自修复的保护性氧化层, 以限制其成分溶解以及 LBE 向基体扩散^[65-66]。

Aiello 等^[26]研究了 316L 奥氏体钢和 T91 马氏体钢

在 400 °C 流动 LBE 环境中的腐蚀行为。研究显示在低氧分压条件下 (10^{-8} ~ 10^{-10}) 主要发生基体元素的溶解, 而在高氧分压条件下 (10^{-5} ~ 10^{-6}), 材料表面形成氧化层, 可有效保护其在该条件下不溶解于 LBE。

从以往的研究中可以注意到, 在受控溶解氧浓度条件下, 形成稳定的致密氧化层可以保护结构材料免受溶解侵蚀。然而, 由于氧化物的快速生长动力学, 该方法在较高温度下的可行性仍有待商榷。且支持该种策略的相关技术也存在一定局限, 例如难以长时间保持氧浓度的均匀性。除此之外, 一些研究质疑所形成氧化层的长期耐久性, 认为即使在富氧浓度条件下, 氧化层也会随时间而降解^[67]。

尽管控制 LBE 内部的氧浓度在一定程度上限制了化学侵蚀, 但并不能保证良好的机械性能。形成的氧化层通常显示出较差的机械性能, 在冲刷下开裂和分层, 使其更容易受到应力和载荷的影响, 促进进一步氧化, 形成恶性循环。因此, 该解决方案被认为不适合在复杂的实际工况下应用。

2.2 结构材料设计

针对 LFR 实际工况条件, 从材料设计方向入手, 开发具备良好耐蚀性的结构材料。高活性的添加元素有益于生成连续、致密和稳定的氧化层, 可提供有效的扩散屏障。目前推荐的第 4 代核反应系统结构材料的选材范围包括铁素体/马氏体钢、奥氏体耐热钢、金属玻璃等。

2.2.1 铁素体/马氏体钢

从核能领域的应用基础及建堆成本等角度考虑, 商用 9-12Cr 铁素体/马氏体钢兼具较好的耐腐蚀性、高温力学性能及较为成熟的制备工艺等, 是目前现实可行的 LFR 系统的首选结构材料^[68-69]。然而, 影响其在 LFR 中服役的主要难点在于腐蚀与脆化现象。研究表明, 通过合金化方法向材料中加入可形成稳定氧化膜的元素可提升材料的综合耐蚀性能, 同时也会带来材料相变以及自身力学性能的变化^[70]。

在结构材料中添加适当浓度的 Al 元素可以显著增强铁素体/马氏体钢的耐腐蚀性, 改善脆化现象^[71]。这是由于 Al 元素易于形成致密且附着力良好的氧化膜, 阻碍 LBE 渗透的同时缓解表面应力集中, 且适当浓度的 Cr 元素可以作为 Al 氧化物的成核位点, 降低形成保护膜所需 Al 含量^[72-74]。该设计的重点是 Cr 和 Al 含量的优化, 保证形成连续、缓慢生长氧化层所需的最低 Al 含量, 从而确保在液态 LBE 中具有优异的耐蚀性能^[75-79]。

除 Al 元素外, Si 元素也被认为是提高合金耐蚀性的有效组分。Kurata^[80]在 T91 铁素体/马氏体钢中分别添加 1.5% 和 2.5% Si, 均可以提高材料的耐 LBE 腐蚀性。然而, 由于 Si 氧化物在早期阶段形成速度较慢, 其

保护效果远不如 Al 掺杂改性有效^[81]。

Shi 等^[82]还报道了 Nb、Y 等微量元素对铁素体/马氏体钢的影响。结果表明，Y 可以促进 Cr 和 Al 的选择性氧化，阻止尖晶石型氧化物的形成；Nb 则改善了腐蚀初期面向基体氧化前沿 Cr 的供应量，有利于 Cr 氧化层颗粒的形核。

作为 LFR 中结构材料的主要候选材料，目前针对改性铁素体/马氏体钢耐 LBE 腐蚀研究已较为全面，但添加元素对铁素体/马氏体钢的内在因素的影响，如表面状态/质量、织构等变化引起的腐蚀行为变化的研究还较少，仍待进一步探索。

2.2.2 奥氏体耐热钢

奥氏体耐热钢具有较好的高温蠕变性能，作为结构材料被广泛应用于核裂变反应堆中，但其抗辐照肿胀性能差，并且 Ni 元素的选择性腐蚀成为影响奥氏体钢在 LBE 环境中稳定服役的一个难题^[83-85]。

目前已对奥氏体耐热钢及其改进型号进行了深入探索。Tsitar 等^[86]报道了 Al 对高 Ni (Fe-14Cr-2Mn-20Ni-0.5Cu-3Al) 和低 Ni (Fe-14Cr-5Mn-12Ni-3Cu-2.5Al) 奥氏体钢 LBE 腐蚀行为的影响。结果表明，在 500 °C 低氧分压条件下的静态 LBE 中腐蚀 10 000 h 后，高 Ni 钢形成厚度约为 200 nm 的 Fe-Cr 尖晶石氧化物和 Al₂O₃ 的双层氧化层，低 Ni 钢形成非常薄 (50 nm) 的保护性单层 (Al, Mn, Fe, Cr)O_x (图 3)。除了高 Ni 钢表面的凹坑导致局部 LBE 溶解外，这 2 种氧化层都显示出良好的耐

久性。

作为传统奥氏体耐热钢的重要设计延伸，高锰奥氏体钢由于近年来新能源核聚变反应堆的发展被广泛研究。该材料不仅大幅降低成本，同时可以显著减少长期残留的放射线污染，便于核反应堆维修和废物处理^[87]。高锰奥氏体钢兼具强度和塑性，主要归结于两方面因素：一方面，高 Al 和高 C 含量有助于稳定基体中的碳化物相^[88]，阻碍位错在动态应变老化中移动，而高锰含量有助于稳定奥氏体结构；另一方面，Al 元素可提高堆叠断层能抑制晶体孪生变形，进而导致位错结构变化^[89-95]。然而，高锰奥氏体钢虽展现良好的耐磨性，具备在 Pb-Bi 基环境中耐冲蚀的潜力，但其与 LBE 的界面演变规律研究还不够深入，其耐蚀行为仍不明确，有待进一步考察。

2.2.3 金属玻璃

金属玻璃 (metal glass, MG) 是一种具有三元或更多元素的非晶态金属合金，其中一种元素是主元元素，例如 Fe, Cu 或 Zr。该种材料具备出色的机械和摩擦学性能，以及优异的抗氧化性和耐辐射性，被视为具备潜力的核技术候选材料，有望替代传统 MAX 相陶瓷等结构材料^[96-99]。Wei 等^[100]研究了不同 W 含量 Fe_{47-x}Cr₂₀Mo₁₀W_xC₁₅B₆Y₂ 在 500 °C 下静态 LBE 中腐蚀 1000 h 的行为。结果表明，W 含量为 4% 时腐蚀速率最低，腐蚀过程中材料表面形成 2 层氧化层，其中上层为非晶态过渡层，下层为无定形扩散阻挡层，以防止 LBE 进一步腐蚀。Liang 等^[97]讨论了摩擦环境对铁基 MG 磨

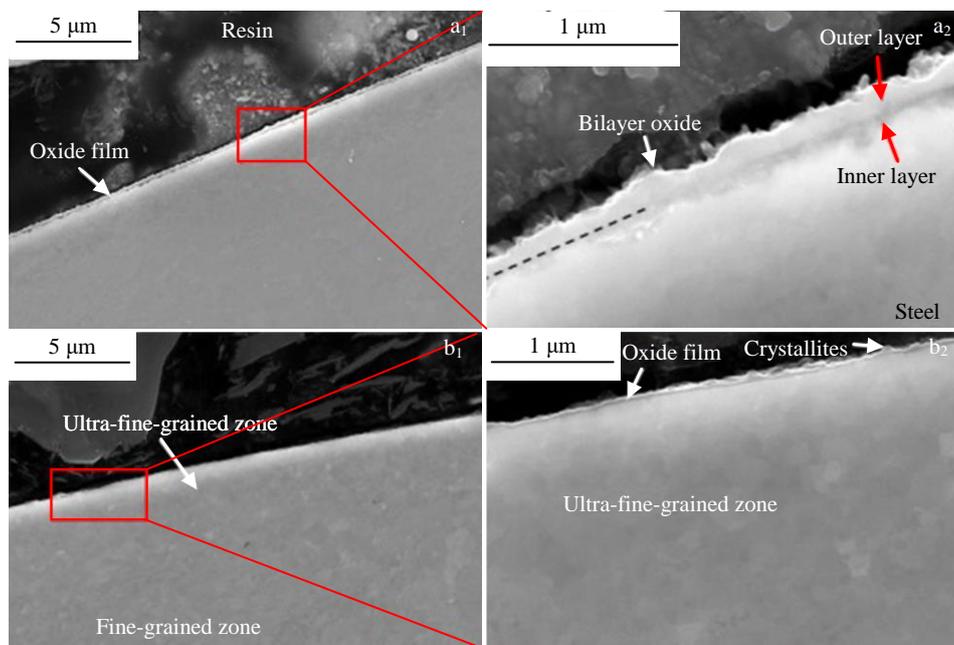


图 3 Fe-14Cr-2Mn-20Ni-0.5Cu-3Al 和 Fe-14Cr-5Mn-12Ni-3Cu-2.5Al 合金在 500 °C 静态 LBE 中测试 10 000 h 后横截面 SEM 照片
Fig.3 SEM images of the cross section of Fe-14Cr-2Mn-20Ni-0.5Cu-3Al (a₁, a₂) and Fe-14Cr-5Mn-12Ni-3Cu-2.5Al (b₁, b₂) alloys after test at 500 °C in static LBE for 10 000 h^[86]: (a₁, b₁) overall cross-sectional view; (a₂, b₂) detailed view of oxide layer and suboxide layer

损和腐蚀协同效应的影响, 认为 MG 的磨损行为与运行环境密切相关。在实际工况中, 不应仅考虑与材料本身磨损行为相关的问题, 还应始终考虑运行环境的影响。

然而, 针对 Pb-Bi 基环境, 仍需更深入地探索以了解 MG 化学成分对腐蚀和磨损行为的影响。此外, 还缺少广泛实践来促进其工业化进程, 并提高其成本效益。这些是未来对该种潜在结构材料应用过程中要考虑的主要因素。

总而言之, 从结构材料设计角度出发, 以生成氧化膜或提升耐磨性为目标, 可在一定程度上提升其耐 LBE 腐蚀性。然而, 氧化层的生长和完整性对材料的化学成分、氧气浓度、温度、暴露时间等几个因素较为敏感。这意味着设计的材料工作范围有限, 在该范围外, 氧化层生长不稳定, 甚至完全受阻。此外, 添加微量组分也可能会对结构材料的力学性能产生负面影响。因此, 在针对 Pb-Bi 基环境下, 需要进一步评估元素浓度, 这为上述要求增加了额外的复杂性。

2.3 表面防护涂层

表面涂层技术将基体和表面涂层特点充分结合, 是解决结构材料表面腐蚀问题最具潜力的技术方案^[101]。涂层用于保护基体免受磨损, 增强耐蚀性, 是金属材料防护最简单有效、应用最广的方法^[102]。目前已报道了多种表面防护涂层在 LBE 环境下的耐腐蚀行为。

2.3.1 合金涂层

合金类涂层是目前应用最为广泛的防护涂层。在结

构材料表面上沉积 Al、Fe-Al 或 Fe-Cr-Al 等金属涂层可提高耐 LBE 腐蚀性, 这归因于表面形成 Al、Cr 氧化层^[103-105]。需要注意的是, 应限制纯 Al 涂层的使用, 这是由于纯 Al 表面活性较高, 增加了在 LBE 中的溶解度, 可通过 Fe-Al 涂层降低溶解度以有利于氧化物的生成。虽然 Al、Fe-Al 等金属涂层可形成致密、稳定和附着良好的氧化层, 但该类涂层无法提升基体的力学性能, 预计无法承受较高等度的冲击磨损腐蚀^[106]。

MG 涂层由于其原子尺度上的无序结构, 缺少晶界等高能缺陷区, 具备较高的扩散活化能, 在 Pb-Bi 基环境中展现了良好的耐腐蚀性。除了有望成为结构材料单独使用外, MG 在核防护涂层领域也具有广阔的应用前景^[107-108]。然而, 该类涂层在制备时易形成微观缺陷等, 且材料本身韧性较差, 这对涉及到机械磨损的应用十分不利。因此, 在制备该类无定形涂层时选择适当的工艺消除微观缺陷以及提升其耐磨性至关重要, 这仍需要进一步的探索与研究^[109]。

另一类有望在 LBE 中应用的合金类涂层材料是高熵合金 (high entropy alloys, HEAs)。HEAs 具有良好的综合性能, 展现了作为防护涂层材料的巨大潜力, 近年来被广泛研究^[110-114]。与其他合金涂层相比, 在高熵效应与制备时快冷工艺的协同作用下, HEAs 涂层更易形成单相固溶体甚至纳米晶、非晶等结构, 具有更加均匀的成分与微观组织 (图 4)^[115], 从而展现更加优异的耐腐

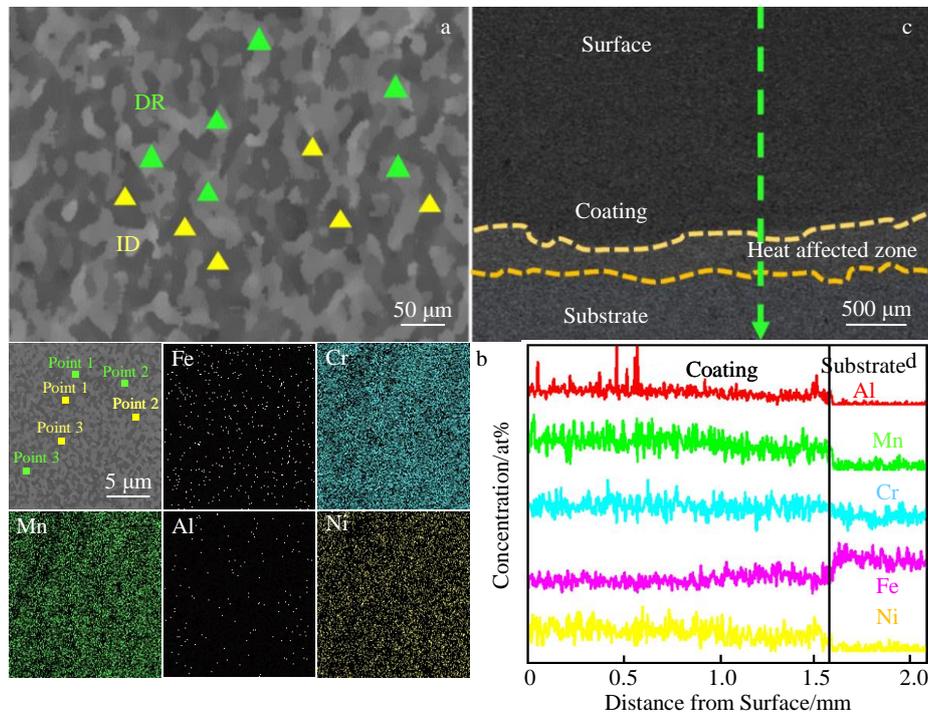


图 4 FeCrNiMnAl HEA 涂层表面、截面微观组织和 EDS 成分分析结果

Fig.4 Surface microstructure (a) and EDS element mappings (b); cross-section microstructure (c) and element line-scanning along the arrow (d) of FeCrNiMnAl HEA coating^[115]

蚀性能^[115-121]。HEAs 涂层元素的合金化对涂层体系的耐蚀性有很大的影响,例如 Si、Al、Mo 等可以促进涂层表面生成钝化膜以防止 LBE 侵蚀,因此通过合金化方法加入致钝元素能够显著改善涂层耐蚀性。然而,过多的致钝元素可能会导致成分偏析,形成其他物相,加速腐蚀^[122-124]。综合前期研究来看,虽然 HEAs 涂层在耐 LBE 腐蚀应用中仍具有一定的缺点,例如无法避免体系中溶解度高的元素选择性溶解等,但其仍被认为是 LFR 中最有希望的候选涂层材料。然而,仍需要进一步的研究,以深入了解和认识 HEAs 涂层成分、配比以及制备工艺与后处理对其性能和微观结构的影响。

2.3.2 陶瓷涂层

除合金类涂层以外,陶瓷涂层例如氧化物、碳化物和 MAX 相涂层等已被应用于 Pb-Bi 基环境研究^[125-129]。陶瓷涂层同时具备陶瓷材料的耐高温、耐蚀和金属的可加工性、强度等特性。相关研究表明,由于陶瓷涂层表面能较低,其能够在很宽的温度和氧含量范围内与 LBE 相容,在静态 LBE 中表现出了优异的耐腐蚀性和机械稳定性^[130-133]。然而该类涂层韧性与耐磨性较差,与基体结合力不强,无法适用于高速流动 LBE 的实际工况环境,且对于暴露于高氧分压条件下 LBE 中的含 Ti 陶瓷涂层,其较易快速形成疏松多孔的 TiO₂,在短时间后失去保护功能^[134]。

虽然陶瓷涂层具有许多优点,但是否能在 Pb-Bi 基环境下使用仍值得探讨。氮化物涂层的应用可以解决上述部分缺点,因为氮化物具有更好的韧性,同时还具有与金属基体更好的结合力。此外,与二元氮化物相比,三元氮化物陶瓷涂层通常表现出更高的硬度和耐磨性^[135],且其热稳定性和耐蚀性也得到了显著提高^[136]。Glasbrenner 等^[137]报道了一种在 LBE 中稳定存在的(TiN)₉₇Cr₃涂层,该涂层不与溶解氧气反应且不受流动 LBE 与静态应力的影响。然而,关于在 Pb-Bi 基环境下应用的三元氮化物涂层的报道仍然有限,其能否真正有效防护 LBE 侵蚀还有待进一步考量。

2.3.3 类金刚石碳涂层

类金刚石碳(diamond-like carbon, DLC)具有与金刚石相似的结构,表现出高硬度、高耐蚀性、高自润滑性能等,被认作是一种杰出的涂层材料,在众多工业领域得到广泛应用。但目前有关 DLC 涂层对 LBE 腐蚀防护的研究非常有限,仅有 Glasbrenner 等^[137]报道了在 350 °C LBE 中 DLC 涂层的腐蚀行为。结果表明, DLC 涂层在 70 MPa 压应力作用 6000 h 后成分依然稳定,且保持与基体良好的附着力,展现了优异的化学稳定性。因此, DLC 涂层具备在 Pb-Bi 基环境下应用的较大潜力,应当在更为充分的实验条件下得到进一步研究与讨论。

3 总结与展望

近年来, LBE 已被作为 LFR 系统优选的冷却剂材料,结构材料与 LBE 的兼容性成为关键挑战之一。LBE 对材料的腐蚀机制主要有溶解、氧化、冲刷腐蚀等,影响腐蚀程度的因素包括材料组分元素、溶解氧气浓度、流速与攻角、腐蚀温度与时间等。材料成分在 LBE 中优先溶解或生成屏蔽氧化层可加速或减缓腐蚀;溶解氧气浓度升高会促进溶解腐蚀向氧化腐蚀转变,材料表面形成的疏松多孔氧化物易周期性剥落,使基体受到更为严重的破坏;提高流速与攻角均会恶化冲刷腐蚀现象;升高腐蚀温度和延长腐蚀时间也会加剧材料的腐蚀。尽管对 LBE 腐蚀机理和影响因素已有普遍的研究共识,但仍存在一些不足。

目前对冲刷腐蚀的研究较为稀少,且各种腐蚀的交互作用机制研究还处于起步阶段;受限于动态腐蚀设备的搭建难度和稳定性,极端冲刷条件下 LBE 的腐蚀研究仍十分罕见。未来应进一步优化动态腐蚀设备设计和性能,延长其使用寿命,主要着眼于建立多种腐蚀行为的交互作用评价机制。此外,为了更接近 LFR 内材料的实际服役条件,可以考虑将中子源引入腐蚀装置,研究中子辐照效应与腐蚀同步耦合行为下材料的失效机制。

为克服应用 LBE 冷却剂的诸多挑战,保证核电系统可靠运行和延长服役寿命,目前已提出了多种防护方案。例如,控制 LBE 中溶解氧气浓度形成氧化层以限制溶解腐蚀;直接设计耐蚀的结构材料。尽管以上 2 种传统方法在一定程度上可限制化学侵蚀,但并不能保证材料的力学性能,且仅可在一定环境范围内有效工作。因此,未来应在以下方面进行进一步尝试:一方面,在传统或新型结构材料的选材与开发上,如何在保证良好综合性能的前提下减少高 LBE 溶解倾向元素的使用,特别是奥氏体耐热钢等材料中 Ni 元素的含量,是值得重点考虑的;另一方面,可通过评估氧化膜的稳定性指导材料的稳定服役。氧化层生长与致密程度对材料化学组成、温度和时间等几个因素较为敏感。目前相关报道仍然十分稀少,需要更为广泛的研究以深入解释多种因素的协同作用。

为避免传统方式的局限性,表面防护涂层技术应运而生。目前已报道了多种表面防护涂层在 Pb-Bi 基环境下的腐蚀行为,均展现了优异的耐蚀性,具备工业应用的潜力。然而,各类表面涂层受限于可控制备等问题,其结构和构效关系仍不够明确,耐蚀评价机制欠缺,实际工况下应用案例较少。未来可继续开发高通量技术提升涂层成分筛选与性能优化的效率,为涂层的可控制备提供理论指导。利用材料基因工程,结合高通量计算与设

计, 可控制备具有良好综合性能的涂层, 重点研究其在 Pb-Bi 基环境下的组织演化规律, 建立涂层体系-工艺-性能数据库系统, 以便更好地指导实际应用。未来, 表面涂层技术特别是新型涂层如 HEAs 涂层的开发, 会在 Pb-Bi 基环境等腐蚀防护领域中展现更为广阔的应用前景, 有望解决结构材料失效等难题。

参考文献 References

- [1] Pan Chuanhong(潘传红). *Physics(物理)*[J], 2010, 39(6): 375
- [2] Azevedo C R F. *Engineering Failure Analysis*[J], 2011, 18(8): 1943
- [3] Mohanto G, De S, Parihari A *et al. Physical Review C*[J], 2020, 102: 044 610
- [4] Ouyang Yu(欧阳予). *Chinese Journal of Nature(自然杂志)*[J], 2006(3): 137
- [5] Hai Zhengyin(海正银), Xin Changsheng(辛长胜), Wang Hui(王辉). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(2): 683
- [6] Yuan H, Wang G, Yu R *et al. Frontiers in Energy Research*[J], 2021, 9: 705 944
- [7] Zhang J S. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(6): 1207
- [8] Zhang J S, Li N. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 373(1-3): 351
- [9] Titarenko Y E, Batyaev V F, Pavlov K V *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*[J], 2022, 1026: 166 151
- [10] Abdalla A A A, Yu J Y, Yang Y W. *Pramana-Journal of Physics*[J], 2013, 80: 89
- [11] Balbaud F, Martinelli L. *Nuclear Corrosion Science and Engineering*[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012: 807
- [12] Kurata Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 239
- [13] Xu Y C, Zhang Y G, Li X Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 524: 200
- [14] Tsisar V, Schroer C, Wedemeyer O *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 468: 305
- [15] Gosse S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 449(1-3): 122
- [16] Tsisar V, Schroer C, Wedemeyer O *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 454(1-3): 332
- [17] Schroer C, Wedemeyer O, Novotny J *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 84: 113
- [18] Rivai A K, Takahashi M. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2008, 50(2-6): 560
- [19] Muller G, Schumacher G, Zimmermann F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 278(1): 85
- [20] Gong Xing(龚星), Xiao Jun(肖军), Wang Hao(王浩) *et al. Nuclear Science and Engineering(核科学与工程)*[J], 2020, 40(5): 864
- [21] Martinelli L, Balbaud-Celerier F. *Materials Corrosion*[J], 2011, 62(6): 531
- [22] Martinelli L, Balbaud-Celerier F, Terlain A *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(9): 2523
- [23] Martinelli L, Balbaud-Celerier F, Terlain A *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(9): 2537
- [24] Martinelli L, Balbaud-Celerier F, Picard G *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(9): 2549
- [25] Ye Z F, Wang P, Dong H *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 35 268
- [26] Aiello A, Azzati M, Benamati G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335(2): 169
- [27] Müller G, Heinzl A, Konys J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335(2): 163
- [28] Schroer C, Konys J. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 2010, 132(8): 082 901
- [29] Koury D, Johnson A L, Ho T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1-3): 28
- [30] Popovic M P, Bolind A M, Aussat Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 523: 172
- [31] Charalampopoulou E, Delville R, Verwerft M *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 147: 22
- [32] Kondo M, Takahashi M, Suzuki T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 343(1-3): 349
- [33] Van den Bosch J, Coen G, Hosemann P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 429(1-3): 105
- [34] van den Bosch J, Hosemann P, Almazouzi A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 398(1-3): 116
- [35] Gong X, Chen J J, Xiang C Y *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 183: 109 346
- [36] Gong X, Chen J J, Hu F Y *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108 364
- [37] Xue He(薛河), Cui Yinghao(崔英浩), Li Gangbo(李岗博) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(8): 2365
- [38] Auger T, Lorang G. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(12): 1323
- [39] Aerts A, Gavrilov S, Manfredi G *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(29): 19 526
- [40] Wu J W, Wu R J, Wang Y Q *et al. Coatings*[J], 2021, 11(10): 1263
- [41] Xu Yongli(许咏丽), Long Bin(龙斌). *Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术)*[J], 2003(4): 325
- [42] Lee S G, Shin Y H, Park J *et al. Applied Sciences*[J], 2021,

- 11(5): 2349
- [43] Fazio C, Benamati G, Martini C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 296(1-3): 243
- [44] Nong Yi(农毅). *Study on the Preparation of Al₂O₃-TiO₂ Multiphase Coating and Its Corrosion Resistance in Flowing LBE(Al₂O₃-TiO₂ 复相涂层制备及其 LBE 动态腐蚀性能研究)*[D]. Hengyang: Nanhua University, 2017
- [45] Yamaki E, Ginestar K, Martinelli L. *Corrosion Science*[J], 2011, 53(10): 3075
- [46] Zhang J S, Li N, Chen Y T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 336(1): 1
- [47] Vogt J B, Serre I P. *Coatings*[J], 2021, 11(1): 53
- [48] Barbier F, Rusanov A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 296(1-3): 231
- [49] Serre I P, Vogt J B. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 531: 152 021
- [50] Klok O, Lambrinou K, Gavrilov S *et al.* *Corrosion*[J], 2017, 73(9): 1078
- [51] Gorynin I V, Karzov G P, Markov V G *et al.* *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1999, 41: 384
- [52] Liu J, Jiang Z Z. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 468: 299
- [53] Zhang X F, Wang J, Fan H Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 440: 755
- [54] Selvam K, Saini J, Perumal G *et al.* *Tribology International*[J], 2019, 134: 77
- [55] Li Cong(李聪). *A Synergy of Different Corrosion Failure Modes Pertaining to Structural Steels in Liquid Lead-Bismuth Eutectic Flow(结构钢在流动铅铋合金中多种腐蚀失效模式的交互作用机制)*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021
- [56] Chen Y T, Chen H J, Zhang J S *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2005, 42(11): 970
- [57] Wan T, Saito S. *Metals*[J], 2018, 8(8): 627
- [58] Chen X L, Wan T. *Frontiers in Energy Research*[J], 2022, 10: 05 171
- [59] Li C, Fang X D, Wang Q S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 180: 109 214
- [60] Li C, Liu Y J, Zhang F F *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 175: 111 055 4
- [61] Cionea C, Abad M D, Aussat Y *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2016, 144: 235
- [62] Rivai A K, Takahashi M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 398(1-3): 146
- [63] Sapundjiev D, Van Dyck S, Bogaerts W. *Corrosion Science*[J], 2006, 48(3): 577
- [64] Kurata Y, Futakawa M, Kikuchi K *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 301(1): 28
- [65] Tian Shujian(田书建). *Corrosion Behavior and Mechanism of T91 and 15-15Ti Steels in Liquid Lead-Bismuth Eutectic Under Oxygen Control at 500 °C(T91 和 15-15Ti 钢在 500 °C 液态铅铋合金氧控条件下腐蚀行为与机理研究)*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016
- [66] Zhu Z G, Zhang Q, Tan J B *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 204: 110 405
- [67] Tsisar V, Gavrilov S, Schroer C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 174: 108 852
- [68] Baluc N, Gelles D S, Jitsukawa S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370(A): 33
- [69] Kurtz R J, Alamo A, Lucon E *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 411
- [70] Ejenstam J, Szak os P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 461: 164
- [71] Lim J, Hwang S, Kim J H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 441(1-3): 650
- [72] Wang H R, Yu H, Kondo S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108 864
- [73] Chen L Z, Tsisar V, Wang M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 189: 109 591
- [74] Short M P, Ballinger R G, Hanninen H E. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 434(1-3): 259
- [75] Wang J, Lu S P, Rong L J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 111: 13
- [76] Shi H, Wang H, Fetzer R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 193: 109 871
- [77] Weisenburger A, Jianu A, Doyle S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 437(1-3): 282
- [78] Chen X, Haasch R, Stubbins J F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 431(1-3): 125
- [79] Zhang Z G, Gesmundo F, Hou P Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2006, 48(3): 741
- [80] Kurata Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 415(3): 254
- [81] Stott F H, Gabriel G J, Wei F I *et al.* *Materials and Corrosion*[J], 1987, 38(9): 521
- [82] Shi H, Fetzer R, Tang C C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109 152
- [83] Allen T R, Cole J I, Kenik E A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 376(2): 169
- [84] Ghosh S, Kain V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 403(1-3): 62
- [85] Li Ang(李昂), Wu Fu(吴福), Gao Wei(高蔚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J],

- 2021, 50(2): 531
- [86] Tsisar V, Stergar E, Gavrilov S *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 195: 109 963
- [87] Li M C, Chang H, Kao P W *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 1999, 59(1): 96
- [88] Cheng W C, Lee K H, Lin S M *et al. Materials Science Forum*[J], 2016, 879: 335
- [89] Frommeyer G, Brück U, Neumann P. *ISIJ International*[J], 2003, 43(3): 438
- [90] Jiménez J A, Frommeyer G. *Materials Characterization*[J], 2010, 61(2): 221
- [91] Jiménez J A, Frommeyer G. *Materials Science Forum*[J], 2010, 638-642: 3272
- [92] Kamali H, Xie H B, Jia F H *et al. International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2019, 104: 4409
- [93] Idrissi H, Renard K, Schryvers D *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63(10): 961
- [94] Astafurova E G, Tukeev M S, Chumlyakov Y I. *Russian Physics Journal*[J], 2007, 50: 959
- [95] Astafurova E G, Kireeva I V, Chumlyakov Y I *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2007, 98(2): 144
- [96] Li Y C, Zhang C, Xing W *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(49): 43 144
- [97] Liang D D, Wei X S, Ma T C *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2019, 510: 62
- [98] Kai W, Cheng F P, Chen Y T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 763(30): 209
- [99] Pilarczyk W. *Applied Surface Science*[J], 2016, 374: 359
- [100] Wei X S, Jin J L, Jiang Z Z *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 190: 109 688
- [101] Cui Y, Shen J Q, Geng K P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 412: 127 077
- [102] Errico V, Fusco A, Campanelli S L. *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 429: 127 965
- [103] Heinzel A, Kondo M, Takahashi M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 350(3): 264
- [104] Fetzer R, Weisenburger A, Jianu A *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 55: 213
- [105] Weisenburger A, Heinzel A, Müller G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 376(3): 274
- [106] Yamaki E, Takahashi M. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2011, 48(5): 797
- [107] Yang X D, Gao M, Liu Y H *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 200: 110 227
- [108] Huang K, Zhou X J, Guo H B *et al. Thin Solid Films*[J], 2021, 730: 138 707
- [109] Lu Z C, Tang Y H, Han S Y *et al. Science China Technological Sciences*[J], 2022, 65: 440
- [110] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [111] Li W, Liu P, Liaw P K. *Materials Research Letters*[J], 2018, 6(4): 199
- [112] Zhang H, He Y Z, Pan Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 600: 210
- [113] Zhang W, Wang M, Wang L *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 485: 108
- [114] Qi Yanfei(齐艳飞), Ren Xiqiang(任喜强), Zhou Jingyi(周景一) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(2): 735
- [115] He M Y, Kang H J, Lin S Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 928: 167 109
- [116] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Materials & Design*[J], 2011, 32(4): 1910
- [117] Zhang H, Wu W F, He Y Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 363: 543
- [118] Zhang M N, Zhou X L, Yu X N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 311: 321
- [119] Zou Y, Ma H, Spolenak R. *Nature Communications*[J], 2015, 6: 7748
- [120] Liu Y Y, Yao Z P, Zhang P *et al. Applied Surface Science*[J], 2022, 606: 154 862
- [121] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), Hou Shuo(侯硕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(1): 333
- [122] Shu F Y, Zhang B L, Liu T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 667
- [123] Fang Q H, Chen Y, Li J *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2018, 550: 112
- [124] Huang X, Gong X, Song M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 528: 151 859
- [125] Rivai A K, Takahashi M. *Proceedings of ASME 14th International Conference on Nuclear Engineering*[C]. Miami, Florida, USA: ASME, 2007: 134
- [126] Takahashi M, Kondo M. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2011, 53(7): 1061
- [127] García Ferré F, Ormellese M, Di Fonzo F *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 77: 375
- [128] García Ferré F, Mairov A, Iadicicco D *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 124: 80
- [129] Heinzel A, Müller G, Weisenburger A. *Journal of Nuclear*

- Materials*[J], 2009, 392(2): 255
- [130] Rui H, Zhu H P, Niu F L *et al. Materials Science Forum*[J], 2019, 944: 458
- [131] Iadicicco D, Bassini S, Vanazzi M *et al. Nuclear Fusion*[J], 2018, 58: 126 007
- [132] Iadicicco D, Vanazzi M, García Ferré F *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2019, 146(B): 1628
- [133] Chen Y, Hu L B, Qiu C J *et al. Coatings*[J], 2019, 9(9): 543
- [134] Shi Q Q, Yan W, Sha W *et al. Materials and Corrosion*[J], 2016, 67(11): 1204
- [135] Gilewicz A, Dobruchowska E, Murzynski D *et al. Journal of Friction and Wear*[J], 2020, 41: 383
- [136] Lin J, Mishra B, Moore J J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(14): 3272
- [137] Glasbrenner H, Gröschel F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 356(1-3): 213

Challenges and Solutions to the Application of Lead-Bismuth Eutectic Alloy Coolant

He Mingyu¹, Kang Hongjun^{1,2}, Lu Songtao², Yao Zhongping², Qin Wei¹, Wu Xiaohong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Lead-bismuth eutectic (LBE) alloy has a wide application prospect in the nuclear fields because of its excellent characteristics such as low chemical activity, excellent thermal properties and radiation resistance. It is the first preferred material for the coolant of the fourth generation nuclear energy system lead-cooled fast reactor (LFR). However, the densified liquid LBE with high temperature and turbulent flow rate will cause serious corrosion to the structural materials of the reactor, threatening its service safety. Thereby, a comprehensive understanding and analysis of the challenges faced by the application of LBE is of great significance not only for solving the key scientific and practical engineering problems of the compatibility between LBE and structural materials, but also for the sustainable development of nuclear energy. This work briefly introduces the characteristics of LBE coolant, systematically reviews the research status of the LBE corrosion mechanisms and influencing factors in recent years. The basic principles, protection mechanisms and the latest research progress of three main solutions, including controlling dissolved oxygen concentration, modification of structural materials and surface protective coating technology, are comprehensively analyzed. Finally, the main problems and shortcomings in the current research are summarized, and the future development prospect is discussed.

Key words: lead-cooled fast reactor; lead-bismuth eutectic alloy; corrosion; surface protective coating; high entropy alloys

Corresponding author: Qin Wei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86402522, E-mail: qinwei@hit.edu.cn