

## 核用耐铅铋腐蚀涂层的研究进展

刘春帆<sup>1,3</sup>, 陈 科<sup>1,2</sup>, 葛芳芳<sup>1,2</sup>, 黄 庆<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江省数据驱动高安全性能能源材料与应用重点实验室, 宁波市特种能源材料与化学重点实验室, 宁波 315201; 2. 宁波杭州湾新材料研究院, 宁波 315336; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 铅铋共晶(LBE)凭借其高沸点、高导热性及优良安全性能, 已成为加速器驱动先进核能系统(ADANES)和铅冷快堆(LFR)的核心冷却剂, 但其在高温环境下引发的氧化腐蚀、溶解腐蚀及冲刷腐蚀耦合问题, 严重威胁结构材料的服役寿命, 制约了先进核能技术的工程化应用。表面涂层技术可在保留基体固有性能的基础上提升耐蚀性, 是缓解 LBE 腐蚀的关键技术途径之一。本文系统综述了核用耐 LBE 腐蚀涂层的研究进展, 首先从腐蚀机理入手, 阐明了溶解氧、温度、流速与辐照等多因素协同作用对材料腐蚀的影响规律; 进而按金属、陶瓷及复合三大体系, 分析了 FeCrAl(Y)、高熵合金、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MAX 相及梯度复合涂层的耐蚀机制、性能优势与失效行为。研究表明: FeCrAl(Y)涂层通过“基体-氧化膜”协同作用形成连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 隔离层, 其耐蚀性和力学性能与 Cr、Al 含量相关; 高熵合金涂层利用晶格畸变与多组元协同氧化抑制腐蚀介质的内扩散, 但面临高温相分解与辐照脆化等问题; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等陶瓷涂层热力学稳定, 可为基底提供有效防护, 但在高温环境中容易因非晶化、界面匹配及自修复缺失等失效。复合结构涂层通过“金属过渡层+陶瓷功能层”梯度设计, 有望实现高结合、高韧性、高阻隔等功能一体化。未来研究需聚焦环境-成分-工艺的耦合调控、多因素服役评价与寿命预测模型, 为先进核能系统提供长时可靠防护解决方案。

**关 键 词:** 铅冷快堆; 铅铋共晶; 涂层; 耐腐蚀性; 综述

中图分类号: TL34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)06-0775-12

## Research Progress on Lead-bismuth Eutectic Corrosion Resistant Coatings

LIU Chunfan<sup>1,3</sup>, CHEN Ke<sup>1,2</sup>, GE Fangfang<sup>1,2</sup>, HUANG Qing<sup>1,2</sup>

(1. Ningbo Key Laboratory of Special Energy Materials and Chemistry, Zhejiang Key Laboratory of Data-Driven High-Safety Energy Materials and Applications, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Qianwan Institute of CNITECH, Ningbo 315336, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Lead-bismuth eutectic (LBE), with its high boiling point, excellent thermal conductivity, and favorable safety properties, has become the core coolant for accelerator-driven advanced nuclear energy systems (ADANES) and lead-cooled fast reactors (LFRs). However, the coupled issues of oxidation corrosion, dissolution corrosion, and

收稿日期: 2025-09-24; 收到修改稿日期: 2025-12-04; 网络出版日期: 2026-01-21

基金项目: 中国科学院战略性先导专项(XDA041030301)

Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA041030301)

作者简介: 刘春帆(2001-), 男, 硕士研究生. E-mail: liuchunfan@nimte.ac.cn

LIU Chunfan (2001-), male, Master candidate. E-mail: liuchunfan@nimte.ac.cn

通信作者: 葛芳芳, 研究员. E-mail: gefangfang@nimte.ac.cn

GE Fangfang, professor. E-mail: gefangfang@nimte.ac.cn

erosion corrosion induced by its high-temperature environment severely threaten the service life of structural materials, and hinder the engineering implementation of advanced nuclear technology. Surface coating technology, which enhances corrosion resistance while preserving the inherent properties of the substrate, has emerged as a key strategy to mitigate LBE corrosion. This paper provides a systematic review of research progress on corrosion-resistant coatings for nuclear applications against LBE corrosion. Starting from corrosion mechanisms, the influences of synergistic factors, including dissolved oxygen, temperature, flow velocity, and irradiation, on corrosion behavior are elucidated. Coatings are classified into three major systems, *i.e.* metallic, ceramic, and composite, and the corrosion resistance mechanisms, performance advantages, and failure behaviors of FeCrAl(Y), high-entropy alloys,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MAX phases, and gradient composite coatings are analyzed. Research indicates that FeCrAl(Y) coatings form a continuous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barrier layer through “matrix-oxide film” synergistic effect, with corrosion resistance and mechanical properties correlated to Cr and Al content. High-entropy alloy coatings suppress inward diffusion of corrosion species through lattice distortion and multi-component synergistic oxidation, yet they are susceptible to like high-temperature phase decomposition and irradiation embrittlement. Thermodynamically stable ceramic coatings like  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provide effective substrate protection, yet tend to fail in high-temperature environments due to amorphous crystallization, interface mismatch, and lack of self-healing. Composite-structured coatings with a gradient architecture of “metal transition layers + ceramic functional layers” present a promising approach for integrating high adhesion, high toughness, and high barrier properties. Future efforts should focus on coupled regulation of environment-composition-process, multi-factor service evaluation, and lifetime prediction models to deliver long-term reliable protection solutions for advanced nuclear energy systems.

**Key words:** lead-cooled fast reactor; lead-bismuth eutectic; coating; corrosion resistance; review

核电因其清洁、安全、高效等优势,已成为“双碳”战略中至关重要的基荷能源。然而,乏燃料对环境安全的潜在威胁使得核废料最小化成为核电可持续发展的关键课题。ADANES 利用粒子加速器加速产生的高能质子轰击铅等重靶核,可实现超过 90% 的核燃料利用率,并将长寿命核废料减少至乏燃料的 4% 以下<sup>[1]</sup>。LFR 以液态铅或 LBE 为冷却剂,可将燃料效率提升至 30%~40% (显著高于传统反应堆),并使高放射性废物产量降低约 50%<sup>[2]</sup>。然而,这些先进核能系统对反应堆结构材料的耐高温、抗辐照和耐蚀性提出了更高要求。

液态金属铅(Pb)或 LBE 因其优异的物理化学性能(高沸点 $\geq 1670\text{ }^\circ\text{C}$ 、高密度、高导热性、低黏度等)以及良好的热工水力特性和安全性能,被选作 ADANES 的靶材料和冷却剂,同时也作为 LFR 的冷却剂<sup>[2-4]</sup>。然而,在高温液态 LBE 中,结构材料会发生严重的腐蚀现象(Liquid metal corrosion, LMC)。例如,奥氏体钢作为反应堆核心部件、反应堆容器、热交换器/蒸汽发生器等候选材料,极易遭受液态金属腐蚀<sup>[5]</sup>。其主要原因是镍(Ni)、锰(Mn)、铬(Cr)、硅(Si)等元素在 LBE 中的溶解度较高,其中 Ni 在

400  $^\circ\text{C}$  LBE 中的溶解度可达  $16000\text{ }\mu\text{g/g}$ <sup>[4]</sup>。此外,铁素体/马氏体(F/M)钢会面临液态金属脆化(Liquid metal embrittlement, LME)问题:在低氧环境中,若 F/M 钢表面缺乏完整氧化物层,液态金属会完全浸润材料,显著降低 F/M 钢的延展性,导致脆性断裂;外部应力则会进一步加速断裂的扩展<sup>[6]</sup>。因此,金属材料/部件的铅铋腐蚀问题亟待解决,这对推动 ADANES 和 LFR 系统的发展、应用至关重要。

## 1 液态铅铋合金的腐蚀机理

铅铋腐蚀包括氧化腐蚀、溶解腐蚀和冲刷腐蚀三种机制<sup>[7]</sup>。氧化腐蚀主要发生在溶解氧浓度较高(原子分数 $>10^{-6}\%$ )的 LBE 中;而溶解腐蚀在溶解氧浓度较低(原子分数 $<10^{-7}\%$ )的 LBE 中更为常见,这也是奥氏体钢的主要腐蚀形式。除溶解氧浓度外,温度是影响铅铋腐蚀的另一个关键环境因素,升高温度会数量级地加速材料的腐蚀速率。例如, AISI 316L 不锈钢在 420  $^\circ\text{C}$  的 LBE 中浸泡 2000 h 后表面仅形成一层薄氧化膜( $<1\text{ }\mu\text{m}$ );当温度升至 600  $^\circ\text{C}$  时腐蚀深度可达约 100  $\mu\text{m}$ (图 1)<sup>[8]</sup>。此外,在高温动态

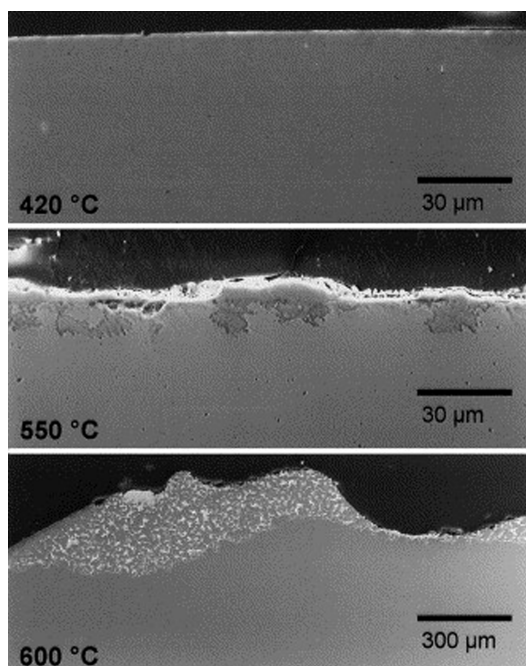


图1 AISI 316L 钢经动态 LBE 腐蚀后(420/550/600 °C, 2000 h, 2 m/s)的截面腐蚀形貌<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Cross-sectional morphologies of AISI 316L after dynamic LBE corrosion (420/550/600 °C, 2000 h, 2 m/s)<sup>[8]</sup>

LBE回路中(流速1~10 m/s), LBE的冲刷作用与摩擦磨损等机械效应相互耦合, 形成冲刷腐蚀。LBE 的高速、持续冲刷会剥离表面的磁铁矿层, 大幅削弱氧化物隔离层的保护作用<sup>[9]</sup>。核工况中的辐照作用则会导致元素扩散、氧化膜形成机制及溶解动力学等发生显著变化, 进而改变材料的腐蚀速率和腐蚀机理<sup>[10-12]</sup>。综上所述, 溶解氧浓度、温度、冲刷效应、辐照作用等因素都会影响材料的铅铋腐蚀行为。

## 2 缓解铅铋腐蚀的策略

为解决结构材料的高温铅铋腐蚀问题, 研究人员提出了三种主要策略: 降低反应堆运行温度(<500 °C)、调控溶解氧浓度(即“氧控”, 控制质量分数为 $10^{-7}\%$ ~ $10^{-6}\%$ )、开发先进的表面防护材料与技术。降低反应堆运行温度可显著降低材料在 LBE 中的溶解度和腐蚀动力学, 但会导致快中子增殖反应堆(Fast neutron breeder reactor, FBR)的热效率大幅下降, 严重影响其经济可行性。氧控通过将溶解氧浓度维持在特定范围内使材料表面自钝化形成稳定的氧化物隔离层, 但该方法不适用作业温度大于 500 °C 和承受力学作用的部件(例如包壳管、热交换器)。为确保先进反应堆的安全性、效率和经济性, 迫切需要开创新、高效、稳定的防护材料和技术, 以

缓解结构材料的高温铅铋腐蚀。

在传统钢基体中加入 Si、钇(Y)、铈(Ce)等微量活性元素, 可以有效提高材料的耐铅铋腐蚀性。例如, 添加 Si 可显著减少氧化层中的裂纹, 并且氧化层的生长速率随 Si 含量的增加而降低<sup>[13]</sup>。10000 h 的静态 LBE 腐蚀试验表明, Si 含量较高的 SIMP 钢比 T91 钢具有更优异的耐腐蚀性, 这主要得益于前者内氧化层形成的硅富集区, 抑制了空位产生并减缓了 Fe、O 原子扩散<sup>[14]</sup>。类似地, 添加 Y 能增加氧化层致密度, 抑制金属元素的外扩散<sup>[15]</sup>。掺入 Ce 能抑制 F/M 钢在腐蚀过程中的 Fe 原子扩散, 从而提高 F/M 钢的耐腐蚀性<sup>[16]</sup>。然而, 添加微量元素也可能对其它性能产生不利影响, 例如过量 Si 掺杂会导致钢基体的力学性能和辐照抗性下降<sup>[17]</sup>。富含 Si 的贝氏体钢 S2439 在仅延伸约 7% 时即发生断裂, 与正常 Si 含量钢的总延伸率(>20%)形成鲜明对比<sup>[17]</sup>。由此可见, 材料改性往往需要在耐腐蚀性和力学性能之间进行权衡。

相比之下, 表面涂层技术在保留基体材料原有性能的基础上提升其耐蚀性和耐磨性等, 具有良好的实际应用前景。目前, 通过物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)、脉冲电子束表面合金化(Gas dynamic electron source of accelerator, GESA)、溶胶-凝胶法、喷涂法以及脉冲激光沉积(Pulsed laser deposition, PLD)等多种方法, 已开发出各种耐铅铋腐蚀涂层。涂层的致密性、膜/基结合强度、微观结构(非晶/晶态、复合/梯度)及成分均匀性等关键参数均受工艺调控, 并共同决定涂层在铅铋环境中的耐蚀性、力学响应(硬度与抗热冲击)、辐照稳定性以及工况适配能力。本文将主要介绍核用耐铅铋腐蚀涂层的研究进展。

## 3 开发耐铅铋腐蚀涂层

从材料体系来看, 耐铅铋腐蚀涂层可分为金属涂层和陶瓷涂层, 代表性实例分别汇总于表 1<sup>[9, 18-32]</sup>和表 2<sup>[33-45]</sup>中。金属涂层通常具有较好的自修复能力, 且与基体的结合力较强, 其耐蚀性主要源于 Al、Cr 等元素与 O 反应能原位形成致密连续的氧化物隔离层, 因此防护性能与溶解氧浓度、温度等环境因素以及涂层自身的特定成分紧密相关。陶瓷涂层具备优异的化学稳定性, 可有效阻隔腐蚀因子的内扩散和基体元素的外扩散, 其防护性能受溶解氧含量的影响较小。然而, 大多数陶瓷涂层缺乏自修复能力, 且与基体的结合力相对较弱, 易发生开裂。

表 1 各种合金涂层的耐铅铋腐蚀性能<sup>[9, 18-32]</sup>Table 1 Lead-bismuth corrosion resistance of various alloy coatings<sup>[9, 18-32]</sup>

| Coating                   | Base material | Deposition method  | Thickness/<br>$\mu\text{m}$ | LBE corrosion test                                            |                                 |               | Ref. |
|---------------------------|---------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------|------|
|                           |               |                    |                             | O <sub>2</sub> concentration<br>(mass fraction)               | Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Duration/h    |      |
| FeCrAl                    | T91           | GESA               | 30                          | $10^{-6}\%$                                                   | 480–600                         | 2000          | [9]  |
|                           | T91           | GESA               | 30                          | Saturated                                                     | 400                             | 900           | [18] |
|                           | T91           | LPPS/GESA          | 30                          | $10^{-6}\%/10^{-8}\%$                                         | 400–550                         | 900           | [19] |
|                           | F/M steel     | MS                 | 1.7–7.1                     | $6.6\times 10^{-3}\%$                                         | 500–650                         | 1000          | [20] |
| FeCrAlSi                  | F/M steel     | MS                 | 2.6–3.9                     | $8.1\times 10^{-4}\%/1.8\times 10^{-3}\%/4.0\times 10^{-3}\%$ | 500/550/600                     | 1000          | [21] |
| FeCrAlW <sub>x</sub>      | F/M steel     | SLM                | 5.1                         | $1.37\times 10^{-4}\%$                                        | 550                             | 500/1000/2000 | [22] |
| FeCrAlY                   | F/M steel     | MS                 | 6                           | $1.7\times 10^{-3}\%$                                         | 550                             | 40            | [23] |
| FeCrMoWCBY                | F/M steel     | Arc melting        | 40                          | $2.1\times 10^{-3}\%$                                         | 500                             | 1000          | [24] |
| AlCrFeMoTi                | F/M steel     | MS                 | 3.6                         | Saturated                                                     | 450–650                         | 1000          | [25] |
|                           | F/M steel     | MS                 | 4.1                         | $6.04\times 10^{-3}\%$                                        | 650                             | 1000          | [26] |
| AlCrFeMoTiSi <sub>x</sub> | F/M steel     | MS                 | 10                          | $6.04\times 10^{-3}\%$                                        | 650                             | 1000          | [27] |
| FeCrAlTiNb                | F/M steel     | MS                 | 3                           | $1.8\times 10^{-3}\%/6.8\times 10^{-3}\%$                     | 550/650                         | 500–1500      | [28] |
|                           | F/M steel     | MS                 | 5–15                        | $8\times 10^{-4}\%$                                           | 500                             | 500           | [29] |
|                           | F/M steel     | MS                 | 4.5                         | $10^{-4}\%/10^{-7}\%$                                         | 500                             | 1000          | [30] |
| TiNbZrMoV                 | F/M steel     | MS                 | 3.9                         | $6.8\times 10^{-3}\%$                                         | 650                             | 100–1000      | [31] |
| FeAl                      | 316L          | Slurry aluminizing | 48.8                        | $10^{-7}\%/1.8\times 10^{-3}\%$                               | 550                             | 1500          | [32] |

Abbreviation: magnetron sputtering (MS), selective laser melting (SLM), low pressure plasma spraying (LPPS)

表 2 各种陶瓷涂层的抗铅铋腐蚀性能<sup>[33-45]</sup>Table 2 Lead-bismuth corrosion resistance of various ceramic coatings<sup>[33-45]</sup>

| Coating                          | Base material                  | Deposition method | Thickness/<br>$\mu\text{m}$ | LBE corrosion test                                                                                 |                                 |            | Ref. |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------|------|
|                                  |                                |                   |                             | O <sub>2</sub> concentration (mass fraction)                                                       | Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Duration/h |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 316L                           | PLD               | 1                           | $10^{-8}\%$                                                                                        | 550                             | 1000/4000  | [33] |
|                                  | CrNiFe600                      | Sol–Gel           | 10                          | $7.88\times 10^{-4}\%$                                                                             | 500                             | 200        | [34] |
|                                  | Inconel 600                    | Sol–Gel           | 10                          | No mention                                                                                         | 650                             | 100        | [35] |
|                                  | T91                            | MS                | 1.5                         | $10^{-6}\%$                                                                                        | 550                             | 1200       | [36] |
|                                  | F/M steel                      | MS                | 3.3                         | $1.79\times 10^{-3}\%$                                                                             | 550                             | 1000       | [37] |
|                                  | 9Cr1Mo steel                   | PLD               | 2–8                         | No mention                                                                                         | 550                             | 500        | [38] |
| ZrO <sub>2</sub>                 | F/M steel                      | MS                | 0.5                         | $3.25\times 10^{-4}\%$                                                                             | 450–650                         | 1000       | [39] |
| AlTiN                            | 316L                           | CAIP              | 4.35                        | $1.61\times 10^{-3}\%$ (550 $^{\circ}\text{C}$ )/ $3.21\times 10^{-3}\%$ (600 $^{\circ}\text{C}$ ) | 550/600                         | 500        | [40] |
| TiAlN                            | T91                            | HIPIMS            | 2.2                         | $10^{-6}\%$                                                                                        | 550                             | 1200       | [36] |
|                                  | WNiFe alloy                    | CAIP              | 3.7                         | Saturated oxygen                                                                                   | 450                             | 3000       | [41] |
| TiSiN                            | 316L                           | CAIP              | 2–2.5                       | $2.15\times 10^{-2}\%$                                                                             | 550                             | 500        | [42] |
| TiC                              | SIMP steel                     | CAIP              | 5.1                         | $2.0\times 10^{-3}\%$                                                                              | 600                             | 2000       | [43] |
| Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> |                                |                   |                             |                                                                                                    |                                 |            |      |
| Ti <sub>2</sub> AlC              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MS                | 3                           | $1\times 10^{-6}\%$                                                                                | 600                             | 3200       | [44] |
| V <sub>2</sub> AlC               |                                |                   |                             |                                                                                                    |                                 |            |      |
| Cr <sub>2</sub> AlC              |                                |                   |                             |                                                                                                    |                                 |            |      |
| (CrAlTiNbV)N <sub>x</sub>        | F/M steel                      | MS                | 0.8/0.9                     | $7.0\times 10^{-3}\%$                                                                              | 550                             | 1200       | [45] |

Abbreviation: magnetron sputtering (MS), pulsed laser deposition (PLD), multi-arc ion plating (MAIP), cathodic arc ion plating (CAIP), high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS)



### 3.1 金属涂层

#### 3.1.1 FeCrAl 基涂层

FeCrAl 合金元素在高温液态铅铋中会与环境中的 Pb、Bi、O 等元素发生相互扩散。通过反应( $\text{Fe} + 2\text{Al} + 2\text{Cr} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ ), 原位形成氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 。该氧化物的生成能( $\Delta G_0$ )与溶解氧浓度  $C_0$  及温度  $T$  存在如下关系:

$$\Delta G_0 = RT \ln \left[ C_0^2 \exp \left( 13.558 - \frac{32005}{T} \right) \right] \quad (1)$$

在腐蚀初期, 氧沿晶内亚晶界快速向内扩散, 与 FeCrAl 合金基体发生反应形成铁铬尖晶石(内氧化层, Internal oxidation layer, IOL); 同时, Fe 原子向外扩散与氧反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (外氧化层, Outside oxidation layer, OOL)<sup>[18]</sup>。氧的内扩散速率大于 Fe 的外扩散速率, 使得形成的铁铬尖晶石能够填充因元素外扩散产生的空位, 从而形成致密的内氧化层。但在该阶段, 基体表面尚未形成连续的氧化膜, FeCrAl 基体与 LBE 直接接触, 导致基体中大量金属原子溶解到 LBE 中并产生大量空位, 为铅铋渗透提供通道。

随着内氧化层逐渐致密, 氧原子在涂层中的扩散速率显著降低, 腐蚀进入缓慢氧化阶段。穿过氧化膜的氧含量不足以使基体完全氧化, 从而形成内氧化区(IOZ)。Cr 和 Al 沿晶界进行短程扩散, 形成富 Cr 和富 Al 氧化物, 进一步有效阻碍氧的向内扩散。在缓慢氧化阶段, 铁外扩散速率超过氧内扩散速率, 导致后续形成的内氧化层中出现孔洞。随着晶体中富 Cr 和富 Al 氧化物的浓度升高, O/M(Oxide layer/Material)界面处的氧含量降至最低。热力学分析表明, 在如此低氧条件下仍能形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 这归因于其较低的吉布斯自由能( $\Delta G$ )(图 2)<sup>[46]</sup>。一旦界面形成连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层, FeCrAl 表面氧化膜厚度基本保持不变<sup>[46]</sup>。

FeCrAl 基涂层本质上是 FeCrAl 包壳合金的涂层化应用, 可沉积在燃料包壳管和蒸汽发生器传热管表面。德国卡尔斯鲁厄理工学院研究人员采用脉冲电子束表面合金化(GESA)技术, 在 T91 包壳管表面沉积了一层 30  $\mu\text{m}$  厚的 FeCrAlY 涂层<sup>[47]</sup>。经过 2000 h 铅铋腐蚀试验(温度 480~600  $^{\circ}\text{C}$ , 溶解氧质量分数  $10^{-6}\%$ , 流速 1~3 m/s)后, 无涂层的 T91 包壳管表面形成了数十微米厚的腐蚀层; 而有涂层的 T91 包壳管表面仍保持金属光泽, 无肉眼可见的腐蚀(图 3)。FeCrAlY 涂层的防护作用主要源于其表面大部分区域形成的极薄  $\text{Al}_2\text{O}_3$  隔离层(图 3), 有效抑制腐蚀性介质的内扩散。但当铅铋流速超过 2 m/s 时,

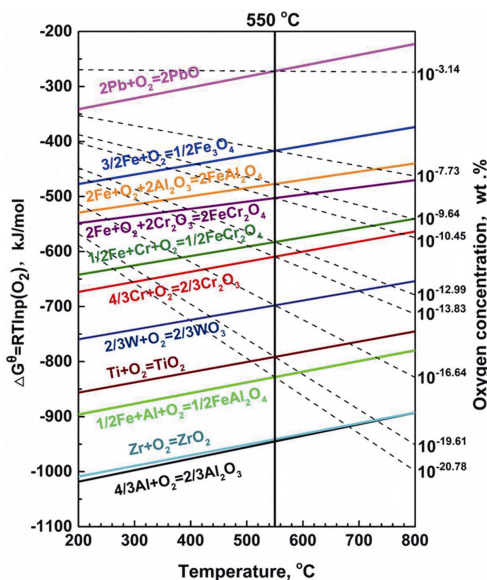


图2 550  $^{\circ}\text{C}$ 下暴露于液态LBE中的氧化物弥散强化型铁铬铝(ODS-FeCrAl)合金的金属氧化物吉布斯自由能-温度变化图<sup>[46]</sup>

Fig. 2 Gibbs free energy change-temperature diagram of metal oxides for ODS-FeCrAl exposed to liquid LBE at 550  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[46]</sup>



图3 试管在 550  $^{\circ}\text{C}$ 下经 1~1.2 m/s 流速 LBE 腐蚀 2000 h 对比(上: 未涂覆涂层; 下: 涂覆涂层)<sup>[47]</sup>

Fig. 3 Original (above) and surface coated (below) test tubes after 2000 h LBE corrosion at 550  $^{\circ}\text{C}$  with a flow rate of 1~1.2 m/s<sup>[47]</sup>

氧化膜中的磁铁矿层被快速冲刷侵蚀, 导致氧化膜防护性能下降。

FeCrAl 基涂层的耐铅铋腐蚀性与其元素组成密切相关。首先需要足够的 Al 含量以确保形成完整且致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  防护层。Zhang 等<sup>[19]</sup>采用磁控溅射技术在 F/M 钢基体上制备了 16 种不同 Al、Cr 含量的 FeCrAl 涂层。经静态铅铋腐蚀(溶解氧质量分数为  $6.6 \times 10^{-3}\%$ , 500~650  $^{\circ}\text{C}$ , 1000 h)后, 高 Al 涂层表面仍保持光亮, 而 Al 含量仅 5% 的涂层出现严重腐蚀, 腐蚀产物包括尖晶石和氧化物等。然而, 过高的 Al 含量会导致铁铝合金脆化, 因此实际应用中 Al 含量通常存在临界值<sup>[20]</sup>。基于第三元素效应, 多元合金化可显著降低基体对氧的溶解度, 使金属元素在较低浓度下即可形成连续致密的氧化物隔离层。掺杂 Cr、Y 等元素可以降低 FeCrAl 涂层形成保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  隔离层所需的临界 Al 含量, 实现有效防护<sup>[48-49]</sup>。例如, Cr 质量分数为 9% 涂层的临界 Al 质量分数约为 14%<sup>[19]</sup>; 当 Cr 质量分数增至 18% 时, 临

界 Al 质量分数降至 8%。热力学计算表明, Cr 的氧化顺序介于 Al 与 Fe 之间。在铅铋腐蚀初始阶段, Cr 先于 Fe 发生选择性氧化, 形成薄而致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡膜; 该膜一方面阻滞氧的内扩散, 另一方面为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提供高密度形核位点, 使保护性氧化铝层在 Al 含量低于 8%(质量分数)时即可快速形成。同时, FeCrAl 涂层中的 Cr 含量也存在临界值。经过 600 °C 静态 LBE 腐蚀 1000 h 后, Cr 质量分数为 15%且 Al 质量分数超过 8%的涂层仍保持光亮的表面形貌, 表现出优异的耐腐蚀性; 当 Cr 质量分数达到 18%时, 涂层则失去防护能力<sup>[19]</sup>。基于 FeCrAl 涂层一系列静态铅铋腐蚀试验(溶解氧质量分数为  $6.6 \times 10^{-3}\%$ , 500~650 °C, 1000 h)结果, 图 4 红色虚线圆圈内的黄色区域总结了 FeCrAl 涂层表现优异的成分范围: Fe 质量分数 72.5%~77.5%, Cr 质量分数 10%~15%, Al 质量分数 12.5%~15%<sup>[19]</sup>。

Y 掺杂可以进一步提升 FeCrAl 涂层的耐腐蚀性。Y 在 FeCrAl 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的溶解度极低(约为 60  $\mu\text{g/g}$  或质量分数 0.01%), 极易在晶界富集成纳米级包覆层<sup>[9, 21]</sup>, 该偏聚层通过占据晶界空位, 同步阻断阳离子外迁与氧内迁的晶界高速通道<sup>[19]</sup>, 抑制因 Al 过度流失而出现的“供给枯竭”, 从而在低 Al 条件下仍能维持  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的持续形核与横向愈合<sup>[50]</sup>。经静态腐蚀试验(480~600 °C, 溶解氧质量分数  $10^{-6}\%$ , 2000 h)后, FeCrAlY 涂层表面形成致密富 Al 氧化膜<sup>[47]</sup>。相比之下, FeCrAl 涂层表面大部分区域(50%~90%)被较厚的多层铁氧化物覆盖。

钨(W)作为一种强化元素, 可与 Fe、Cr 形成金属间化合物( $\text{Fe}_2\text{W}$ 、 $\text{Cr}_3\text{W}_2$ ), 这些产物以纳米级第二相颗粒形式均匀分布于涂层中, 填充涂层制备过程中产生的微孔隙, 减少力学性能薄弱点, 提高涂层

致密度, 避免受力时因孔隙扩展而局部断裂, 从而提高 FeCrAl 涂层的力学强度。与 Y 类似, W 的存在可降低 Al 沿晶界的扩速率散, 使 Al 更高效地富集于表面参与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜生长, 减少 Al 的无效消耗, 避免由 Al 不足导致的氧化膜破裂。Zhang 等<sup>[22]</sup>采用激光熔覆技术在 F/M 钢基体上制备了厚度为 5.1  $\mu\text{m}$  的  $\text{FeCrAlW}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1.00$ ) 涂层。经静态铅铋腐蚀试验(溶解氧质量分数约为  $1.37 \times 10^{-4}\%$ , 550 °C, 500/1000/2000 h)后,  $\text{FeCrAlW}_{0.75}$  涂层的表面致密度和光滑度最高, 耐蚀性也最佳。

辐照是核工况中不可避免的环境因素。强辐照会引入缺陷, 导致元素扩散系数、氧化物隔离层形成机制以及腐蚀速率等发生显著变化。T91 包壳管表面附着力良好的 FeCrAlY 涂层(厚度约 30  $\mu\text{m}$ ), 在 16%应变下仍表现出良好的稳定性和延展性<sup>[18]</sup>, 但经 72 MeV 质子辐照(900 h, 2.5 dpa, 300~400 °C)后, 该涂层延展性下降并出现诸多裂纹。Zhang 等<sup>[23]</sup>采用磁控溅射技术在 F/M 钢表面分别制备了 FeCrAl 和 FeCrAlY 涂层, 并研究了涂层在 5.5 MeV 质子辐照(0.004~0.007 dpa, 550 °C, 17 h)下的铅铋腐蚀行为。沉积态的 FeCrAl 和 FeCrAlY 涂层的初始表面腐蚀层厚度分别为 23.5 和 15.1 nm; 辐照后, 两者厚度分别增至 42.6 和 78.8 nm。结果表明, 辐照显著增加了两种 FeCrAl 基涂层的腐蚀速率。其主导机制是辐照诱导的空位及空位团在晶界处富集, 为元素沿晶界向外扩散提供了快速通道; 当该劣化效应超过 Y 对元素扩散的抑制作用时, 涂层的耐蚀性能即发生不可逆的衰退。

### 3.1.2 高熵合金涂层

高熵合金(HEAs)由四种或五种原子比例接近相等的元素组成, 具有晶格畸变效应和“鸡尾酒”性能等。与传统材料相比, 高熵合金在耐磨性、强度、硬度和抗氧化性等方面表现出更优异的综合性能。因此, 在 FeCrAl 中添加难熔金属元素(如钨、钼、铌), 可形成高熵合金涂层, 从而提高基体材料的耐铅铋腐蚀性能。

Wei 等<sup>[24]</sup>采用单辊熔体旋淬法制备了 FeCrMoWCBY 非晶合金涂层。经静态铅铋腐蚀(500 °C、饱和氧、1000 h)后, W 质量分数为 4%的涂层腐蚀速率最低(0.000590  $\mu\text{m/h}$ ), 其氧化层由  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  纳米晶层和非晶过渡层组成。采用磁控溅射技术在 F/M 钢基体上制备了厚度为 3.6  $\mu\text{m}$ 、接近等摩尔比的 AlCrFeMoTi 非晶高熵合金涂层<sup>[25]</sup>。经静态铅铋腐蚀试验(450~650 °C、饱和氧、1000 h)后, 涂层表面形成致密氧化层, 未出现任何裂纹或腐蚀

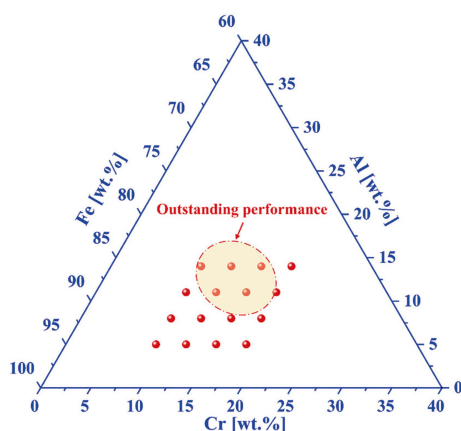


图 4 FeCrAl 涂层成分的三元相图<sup>[19]</sup>

Fig. 4 Ternary phase diagram with the composition of FeCrAl coatings<sup>[19]</sup>



产物。在 AlCrFeMoTi 涂层中添加 Si 则会进一步改变其显微组织、力学性能和耐蚀性能。随着 Si 含量增加, AlCrFeMoTiSi<sub>x</sub>( $x=0.03, 0.06, 0.09$ )涂层的硬度从 8.32 GPa 升至 12.52 GPa, 杨氏模量从 157.64 GPa 增至 181.12 GPa<sup>[27]</sup>。当 Si 质量分数达到 9%时, AlCrFeMoTiSi<sub>x</sub> 涂层则表现出最佳耐蚀性。这主要归因于 Si 能促进表面 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的高效形成, 从而减少内氧化层的厚度和涂层损耗。但对于包壳管材料, 考虑到辐照脆化和加工性能等问题, Si 的质量分数一般不应超过 2%<sup>[28]</sup>。

相同腐蚀条件下, AlCrFeTiNb 涂层和 AlCrFeMoTi 涂层形成的氧化层厚度分别为 275<sup>[29]</sup> 和 500 nm<sup>[25]</sup>。AlCrFeMoTi 涂层因腐蚀消耗的厚度约 0.5  $\mu\text{m}$ , 而 AlCrFeTiNb 涂层基本无明显消耗, 表明后者耐腐蚀性更优。在 FeCrAlTiNb 涂层的静态铅铋腐蚀(500  $^{\circ}\text{C}$ , 氧质量分数为  $8 \times 10^{-4}\%$ , 500 h)研究中发现, 厚涂层易开裂, 进而导致 LBE 渗透并引发内氧化<sup>[30]</sup>。当提高温度(550  $^{\circ}\text{C}$ /650  $^{\circ}\text{C}$ )和氧含量(质量分数为  $1.8 \times 10^{-3}\%$ / $6.8 \times 10^{-3}\%$ )时, FeCrAlTiNb 涂层表面形成具有 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双层结构的致密氧化物隔离层, 并未出现可见裂纹、剥落或孔洞<sup>[29]</sup>。在氧饱和条件下(质量分数  $1 \times 10^{-4}\%$ ), Fe<sub>31</sub>Cr<sub>20</sub>Al<sub>17</sub>Ti<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub> 涂层形成的氧化层疏松多孔; 而在贫氧条件下(氧质量分数为  $1 \times 10^{-7}\%$ ), FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层则更为致密均匀<sup>[51]</sup>。根据上述研究结果, 高熵合金在铅铋环境中的耐蚀性源于“双锁”机制: 多主元晶格畸变显著降低 Pb/Bi 扩散系数, 而 Al、Cr、Ti 等强氧化物形成元素同步选择

性氧化, 沉积为致密的混合氧化物隔离层。然而, 该隔离层的形成速度与完整性对铅铋氧含量、温度等环境因素极为敏感。在环境因子-成分结构耦合窗口内精准调控, 才能实现高质量氧化物隔离层的快速成核与成膜, 从而获得长期自愈合保护。

HEAs 涂层在高温环境或辐照条件会发生结构变化。例如, 在 650  $^{\circ}\text{C}$  下 AlCrFeMoTi 涂层会出现元素聚集和局部氧化, 导致膜-基界面处形成腐蚀产物和孔洞<sup>[26]</sup>。Yang 等<sup>[26]</sup>研究表明, 经 6 MeV 金离子(Au<sup>+</sup>)辐照(10~90 dpa)后, 涂层发生非晶-晶化转变, 形成体心立方(BCC)结构, 且随剂量升高结晶度增强, 同时硬度从 8.3 GPa 增至 15.0 GPa, 弹性模量从 157.6 GPa 升至 263.7 GPa, 断裂韧性与界面结合力也显著提升。经铅铋腐蚀后(650  $^{\circ}\text{C}$ , 氧质量分数为  $6.04 \times 10^{-3}\%$ , 1000 h, 图 5), 低辐照剂量(10 dpa)下, 晶界与缺陷促进 Cr 优先氧化形成连续致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内层, 有效降低金属阳离子扩散速率, 减缓 LBE 腐蚀; 而高剂量(45~90 dpa)下, 辐照诱导的高缺陷密度使 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层变得疏松多孔, 元素扩散加剧, 同时 TiO<sub>2</sub> 颗粒倾向于生长为连续层, 反而加速腐蚀进程<sup>[26]</sup>。与之不同, 0.5 MeV 氦离子(He<sup>+</sup>)低剂量辐照(0.01~0.1 dpa)不会引发 AlCrFeMoTi 涂层晶化, 仅诱导非晶结构弛豫, 表现为内部衍射晕环半径减小、晶体类有序区域占比增加, 且表面粗糙度从 0.734 nm 降至 0.661 nm, 光滑度提升。力学性能方面, 涂层硬度从 14.49 GPa 增至 18.60 GPa, 且无开裂、起泡等辐照损伤, 展现出优异的低剂量辐照稳定性<sup>[52]</sup>。这些研究表明, AlCrFeMoTi 高熵合金涂层

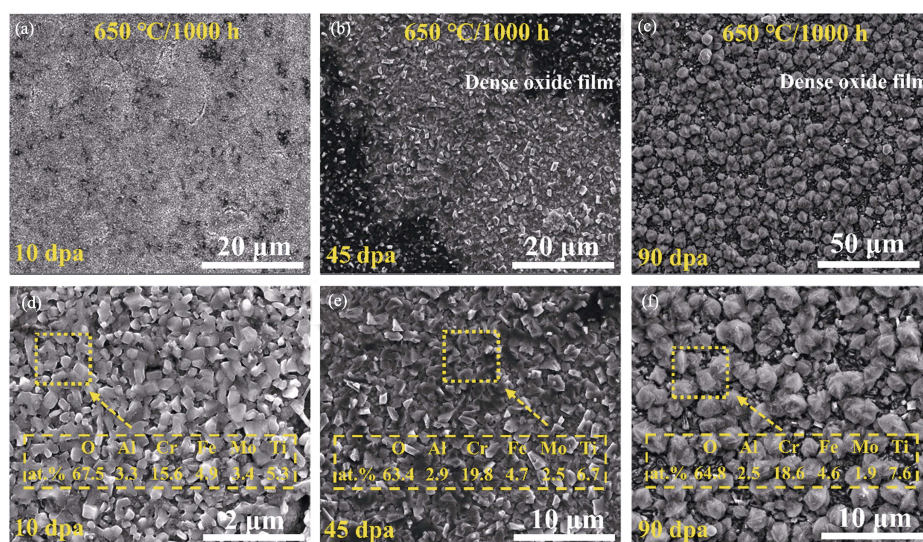


图 5 经 650  $^{\circ}\text{C}$  LBE 腐蚀试验 1000 h 后, 不同辐照损伤剂量的 AlCrFeMoTi 高合金化钢涂层表面的扫描电子显微镜(SEM)形貌<sup>[26]</sup>

Fig. 5 Surface scanning electron microscope (SEM) images of the irradiated AlCrFeMoTi HEA coatings with different irradiation damage doses after static LBE corrosion tests at 650  $^{\circ}\text{C}$  for 1000 h<sup>[26]</sup>

(a, d) 10 dpa; (b, e) 45 dpa; (c, f) 90 dpa

的辐照响应与辐照离子类型、剂量密切相关: 低剂量  $\text{He}^+$  辐照可通过结构弛豫提升涂层致密性与力学性能, 低剂量  $\text{Au}^+$  辐照能优化腐蚀防护层结构, 而高剂量重离子辐照则易引发涂层结构劣化与腐蚀加速。这为核工况下涂层的剂量适配性设计提供了关键依据。

### 3.2 陶瓷涂层

#### 3.2.1 氧化物涂层

$\text{Al}_2\text{O}_3$  在高温铅铋环境中表现出很高的热力学稳定性, 在  $350\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  范围内其  $\Delta G_0$  为  $-1000\sim -900\text{ kJ/mol}$ 。研究人员采用 PLD 技术在奥氏体不锈钢(1515Ti)表面沉积了一层  $1\text{ }\mu\text{m}$  厚的非晶/纳米晶复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层。该涂层使基体在高温( $550\text{ }^\circ\text{C}$ )、低溶解氧(氧质量分数为  $10^{-8}\%$ )的铅铋中暴露 4000 h 后仍未发生明显腐蚀(图 6)<sup>[33]</sup>。经过  $\text{Au}^{5+}$  和  $\text{W}^{8+}$  双束离子辐照( $\sim 150\text{ dpa}$ )、热循环以及循环纳米冲击试验后, 该涂层仍保持结构完整和良好的膜基结合强度。据报道, PLD 制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层已成功应用于欧洲先进铅冷堆演示器(ALFRED)的包壳管和燃料组件表面<sup>[2]</sup>。

经过 1000 h 铅铋腐蚀试验( $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、氧质量分数小于  $10^{-8}\%$ )后, 涂覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 1.4970-t-24 CW 包壳管外表面无腐蚀迹象, 而未涂覆涂层的包壳管外表面腐蚀深度约为  $27\text{ }\mu\text{m}$ <sup>[53]</sup>。Dou 等<sup>[34]</sup>采用溶胶-凝胶法在 CrNiFe600 基体上制备了  $10\text{ }\mu\text{m}$  厚的纳米/微米

复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层, 其表面形成的纳米和微米尺度复合簇结构, 能有效避免纳米颗粒的团聚并具有增韧强化的作用。添加 Y 形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  共晶体系可以细化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒, 从而提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的致密度和力学性能。通过溶胶-凝胶法在 Inconel 600 基体上制备的  $10\text{ }\mu\text{m}$  厚纳米/微米  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  复合涂层, 经过铅铋冲刷试验( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100\text{ h}$ , 饱和氧, 试样转速  $500\text{ r/min}$ )后, 未出现开裂或剥落现象<sup>[35]</sup>。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层在铅铋环境中的腐蚀防护机理可归纳为“热力学稳定屏障+动态结构调控+界面协同作用”, 其防护效能与失效行为紧密关联涂层初始微观结构、制备工艺及服役工况。从防护本质来看,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  凭借极低的热力学自由能( $350\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  下  $\Delta G_0=-1000\sim -900\text{ kJ/mol}$ )在铅铋中几乎不溶解, 形成致密的物理阻隔层, 可有效阻断 Pb、Bi 原子向基体渗透及 Fe、Cr 等基体元素向外扩散, 避免溶解腐蚀与氧化腐蚀发生耦合; 同时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层与 LBE 间  $137^\circ\sim 143^\circ$  的高接触角赋予其低润湿性, LBE 以球状液滴形式存在, 减少腐蚀接触有效面积, 进一步强化防护效果<sup>[36, 54]</sup>。不同制备工艺可通过调控初始结构优化防护能力, 如 PLD 制备的非晶/纳米晶复合涂层致密度高、抗辐照性能优异, 可在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  低氧 LBE 中长效防护 4000 h 以上; 溶胶-凝胶法制备的纳米/微米复合涂层(含  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒)或  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  共晶涂层, 借助颗粒填充孔隙与晶粒细化效应, 进一步降低 LBE 渗透风险。

对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层, 温度升高将加速晶化和 Al 扩散速率。 $550\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶化缓慢, 防护性能稳定。然而, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层长期服役于高温铅铋中, 会面临着结构不稳定和力学性能退化的挑战<sup>[36]</sup>。在高温铅铋中(溶解氧质量分数为  $1.79\times 10^{-3}\%$ ,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ h}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层发生热力学驱动的晶化转变, 从非晶相转变为多晶掺杂结构( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (亚稳相)与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (稳定相)复相结构)<sup>[37, 54]</sup>, 晶化过程中的原子重排导致体积收缩, 表层易产生纳米级孔隙, 成为 LBE 潜在的渗透通道。

Zhu 等<sup>[39]</sup>采用磁控溅射制备的含 Cr 黏结层的单斜相  $\text{ZrO}_2(\text{m-ZrO}_2)$  涂层, 经静态铅铋腐蚀( $450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ , 氧质量分数为  $3.25\times 10^{-4}\%$ ,  $1000\text{ h}$ )后, 表面仍保持致密光滑, 无裂纹、剥落及 Pb/Bi 渗透现象。Cr 黏结层会与渗透的氧反应形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过渡层, 进一步阻断氧与基体元素的扩散, 有效抑制基体的氧化与溶解腐蚀, 而无涂层的 F/M 钢在此条件下已形成数十微米厚的氧化层并出现 Pb/Bi 渗透。即使在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  高温下,  $\text{ZrO}_2$  涂层仍能阻挡 LBE 的直接侵

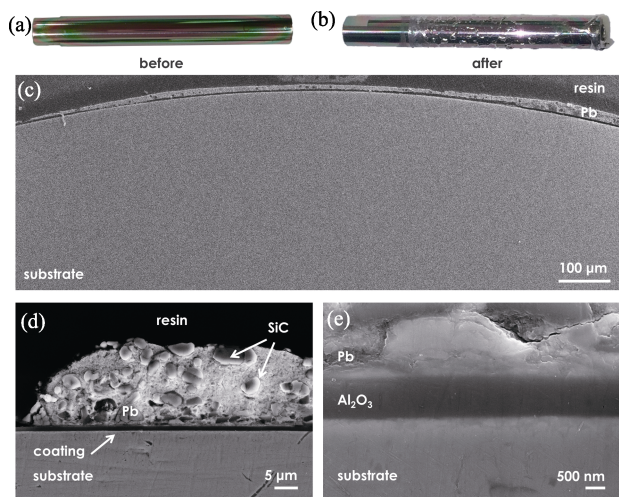


图 6 (a, b)涂覆涂层的 1515Ti 圆柱体在腐蚀试验( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4000\text{ h}$ , 溶解氧质量分数  $10^{-8}\%$ )前(a)、后(b)的状态; (c)宏观和(d, e)微观尺度的基体形貌<sup>[33]</sup>

Fig. 6 (a, b) Coated 1515Ti cylinders before (a) and after (b) the corrosion tests (stagnant lead,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4000\text{ h}$ ,  $10^{-8}\%$  (in mass) O); (c) Macroscopic and (d, e) microscopic scale of the matrix morphology<sup>[33]</sup>



蚀,但高温会加速 Fe、Cr 等基体元素向外扩散,与氧反应形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCr}_2\text{O}_4$  富铁氧化物层,同时 Cr 黏结层完全氧化,涂层出现轻微溶解、晶粒长大及孔洞聚集,界面稳定性有所下降,但整体仍能保护基体免受严重腐蚀。值得注意的是,  $\text{ZrO}_2$  涂层在整个腐蚀过程中保持相结构稳定,始终以  $m\text{-ZrO}_2$  为主相,仅结晶度随温度升高而提升,未发生因相变导致的结构劣化。然而,  $\text{ZrO}_2$  涂层的长期防护效果受厚度与界面扩散影响,较薄涂层( $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ )在高温下难以完全抑制元素扩散。未来需通过增加涂层厚度、优化黏结层或引入扩散屏障等方式,进一步提升其高温( $>600\text{ }^\circ\text{C}$ )条件下的长期服役稳定性。因此,提高氧化物涂层在高温 LBE 中的长期稳定性是其实际应用的关键。

### 3.2.2 氮化物和碳化物涂层

氮化物和碳化物涂层也表现出不同程度的耐腐蚀性,如  $\text{AlTiN}^{[40]}$ 、 $\text{TiAlN}^{[36, 41]}$ 、 $\text{TiSiN}^{[42]}$ 、 $\text{TiC}^{[43]}$  等,其中  $\text{AlTiN}$  和  $\text{TiSiN}$  涂层的耐腐蚀性尤为突出。Miorin 等<sup>[36]</sup>采用阴极电弧离子镀技术在 T91 钢表面沉积了  $2.2\text{ }\mu\text{m}$  厚的  $\text{AlTiN}$  涂层。经过静态铅铋腐蚀试验(氧质量分数为  $10^{-6}\%$ ,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1200\text{ h}$ )后,该涂层表面缓慢形成含 N 的 Ti/Al 氧化层,该氧化层是涂层耐腐蚀的主要机制<sup>[40]</sup>。在  $\text{Al}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{N}$  涂层与  $\text{W}\text{NiFe}$  合金基体之间引入 Cr 过渡层,有助于在表面形成纳米级致密氧化层。经  $\text{N}^{5+}$  离子辐照后,该涂层在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  铅铋中腐蚀  $3000\text{ h}$  后形成了双层结构的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  隔离层(图 7),能有效抑制腐蚀媒质的内扩散<sup>[41]</sup>。 $\text{TiSiN}$  涂层呈现纳米复合结构,其中  $\text{TiN}$  晶粒嵌入非晶态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体中。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体起到

扩散屏障的作用,且该作用随着 Si 含量增加而增强。经铅铋腐蚀试验( $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶解氧原子分数为  $2.15\times 10^{-2}\%$ ,  $500\text{ h}$ )后,  $\text{TiSiN}$  涂层表面的腐蚀深度仅约  $0.6\text{ }\mu\text{m}^{[42]}$ 。

$\text{SiMP}$  钢的脱碳效应可在表面自生长形成一层  $5.1\text{ }\mu\text{m}$  厚的  $\text{TiC}$  层<sup>[43]</sup>,  $\text{TiC}$  在低氧铅铋中优先与溶解氧反应生成  $\text{TiO}_2$ , 低氧下  $\text{TiO}_2$  沿  $\text{TiC}$  晶界均匀生长,高氧下  $\text{TiO}_2$  呈柱状生长且易产生孔隙。因此,在氧饱和条件下,  $\text{TiC}$  快速氧化为疏松  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  混合层,导致防护失效。 $\text{SiC}$  涂层均在低氧铅铋中优先与溶解氧反应生成  $\text{SiO}_2$ , 致密的  $\text{SiO}_2$  膜可阻断 Pb、Bi 扩散,有效保护基体。但是当氧含量过低时,  $\text{SiO}_2$  生成速率不足,无法形成连续膜。在氧饱和条件下,  $\text{SiC}$  涂层过度氧化为疏松  $\text{SiO}_2$ , 易被 LBE 冲刷剥落而失效。

### 3.2.3 MAX 相涂层

三元层状 MAX 相材料兼具陶瓷(如质量轻、强度高、耐腐蚀、抗氧化、抗蠕变、热稳定性等)与金属(如高导热性、高导电性、优异的损伤容限、高温塑性、材料连接性及易加工性)的优良特性<sup>[55-56]</sup>。MAX 相具有丰富的化学和结构多样性,迄今已发现超过 150 种稳定相,其化学通式可表示为  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ <sup>[57]</sup>。通过调控 MAX 相六方晶格中的 M 位(通常为早期过渡金属或某些稀土元素)、A 位(通常为主族元素或某些后过渡金属)、X 位(主要为碳、氮、硼或硫)以及  $n$  值(通常为 1~3),可优化材料性能以适应核应用领域中极端的服役环境<sup>[56-58]</sup>。

除  $\text{V}_2\text{AlC}$  和  $\text{Zr}_2\text{AlC}(\text{Zr}_3\text{AlC}_2)$  外,传统 MAX 相(如  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ <sup>[44, 59-61]</sup>、 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ <sup>[60-64]</sup>、 $\text{Ti}_2\text{AlC}^{[44, 60-61]}$ 、 $\text{Cr}_2\text{AlC}^{[44]}$ )均展现出良好的耐铅铋腐蚀性。MAX 相涂层源于块状 MAX 相材料,具有相似的耐腐蚀机制,主要归因于涂层表面能够形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  隔离层。Shi 等<sup>[44]</sup>采用磁控溅射技术制备了  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ 、 $\text{V}_2\text{AlC}$ 、 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  四种 MAX 相涂层,并在熔融铅( $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 氧质量分数为  $10^{-6}\%$ ,  $3200\text{ h}$ )中评估了其耐腐蚀性(图 8)。 $\text{Cr}_2\text{AlC}$  样品形成以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主的氧化层,而  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  则形成含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的混合氧化层。尽管  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  表面的氧化层发生脱落,但其下方的 MAX 相层未受到侵蚀。相比之下,  $\text{V}_2\text{AlC}$  涂层几乎完全被消耗,耐腐蚀性最差,主要原因是形成了保护性较差的多相富 V 氧化层。

### 3.3 复合结构涂层

由于金属涂层和陶瓷涂层均存在不足点,研究者提出复合结构涂层并进行系统研究。通过“过渡

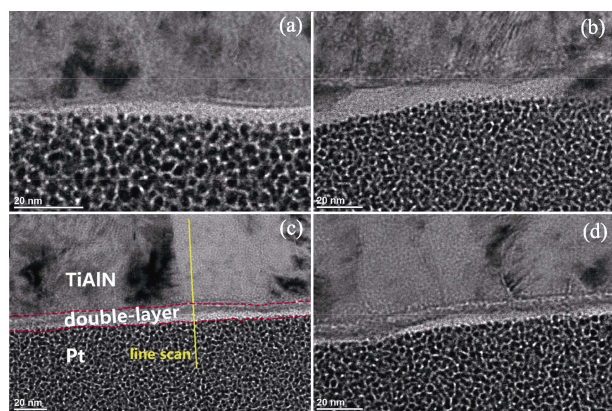


图7  $\text{TiAlN}$  横截面透射电子显微镜(TEM)形貌<sup>[41]</sup>

Fig. 7 Transmission electron microscope (TEM) images of  $\text{TiAlN}$  coating<sup>[41]</sup>

(a) Original sample; (b-d) After corrosion for  $3000\text{ h}$  of (b) samples unirradiated, (c) pre-irradiated with  $4\times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ , and (d) irradiated with  $2\times 10^{16}\text{ ions/cm}^2$

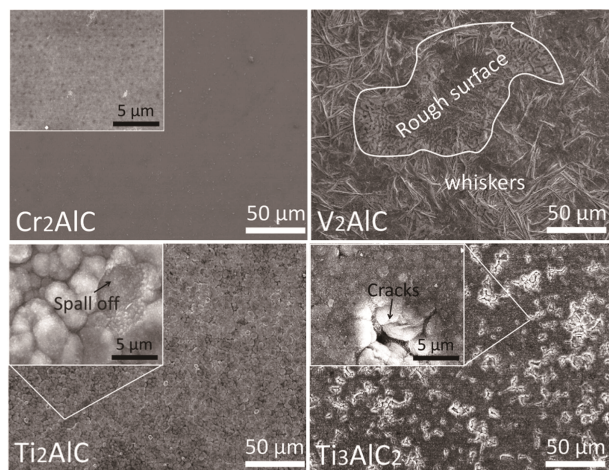


图 8 腐蚀试验后 MAX 相涂层( $\text{Cr}_2\text{AlC}$ 、 $\text{V}_2\text{AlC}$ 、 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ )的 SEM 照片<sup>[44]</sup>

Fig. 8 SEM images of MAX-phase coatings ( $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ,  $\text{V}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , and  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ) after the corrosion test<sup>[44]</sup>

层-功能层”的梯度设计或多相复合架构,协同金属涂层的强结合与陶瓷涂层的高稳定性,有效缓解单一涂层的性能短板,在铅铋腐蚀防护中展现出更优的综合性能。

Li 等<sup>[65]</sup>采用等离子喷涂结合激光重熔技术,在 F/M 钢表面制备了  $\text{FeCrAlY-Al}_2\text{O}_3$  纳米陶瓷复合涂层。通过添加质量分数 0~4% 的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒,诱导形成  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$  第二相,实现晶粒细化与第二相强化,使涂层硬度提升至基体的 2 倍以上。在 500、550、600 °C 静态 LBE 环境中腐蚀 1000 h 后,涂层没有出现 Pb/Bi 元素渗透,表现出良好的腐蚀阻隔能力。其中,高 Al 含量( $\text{Fe}_9\text{Cr}_{12}\text{Al}_{0.5}\text{Y}$ )涂层在 500 °C 下的防护效果最优,低 Al 含量( $\text{Fe}_{12}\text{Cr}_5\text{Al}_{0.5}\text{Y}$ )涂层则更适配 600 °C 高温工况,体现出成分与温度的适配性。张顺茵等<sup>[66]</sup>通过多弧离子镀技术在 FeCrAl 合金表面制备了“FeCrAl 过渡层- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  功能层”复合涂层,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  功能层厚度约 2.3 μm,经 2 h 沉积形成 FeCrAl 层。制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  层为非晶态,经 30 次 600 °C 热冲击后无开裂和剥落,抗热冲击性能优异。在 600 °C 静态 LBE 中腐蚀 1000 h 后,非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结晶转变为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  复相结构,引入  $\text{TiO}_2$  可降低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶化活化能,同时利用  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热膨胀梯度匹配( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $\text{TiO}_2$ :  $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )缓解晶化收缩应力,减少孔隙产生,保持涂层内部致密, Pb/Bi 无法渗透,从而有效阻断了基体的溶解腐蚀。Huang 等<sup>[67]</sup>提出离子液体电镀+热处理+选择性氧化的三步法,在 SIMP 钢表面制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Al}$  梯度涂层,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  功能层厚度 100~140 nm(含  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与少量

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), Fe-Al 过渡层厚度 6~7 μm(主要为 FeAl 相)。该涂层经铅铋腐蚀 600 h(600 °C, 氧质量分数为  $3.4 \times 10^{-3}\%$ )后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层仅出现轻微溶解(溶解速率约 400 nm/year), Fe-Al 过渡层中的 Al 元素可向外扩散实现氧化膜自修复。此外,该方法还成功在 1 m 长的不锈钢管内壁制备均匀涂层,解决了复杂形貌部件的防护难题。

## 4 总结与展望

高温液态铅铋被视为铅冷快堆和加速器驱动系统的理想冷却剂,开发先进表面涂层以解决材料/部件的铅铋腐蚀问题显得尤为迫切。本文综述了各类防护涂层(包括 FeCrAl 基涂层、高熵合金涂层、氧化物涂层、氮化物涂层、碳化物涂层、MAX 相涂层等)的铅铋腐蚀行为,并分析涂层耐蚀性与涂层结构成分、铅铋环境因素(温度、溶解氧浓度、流速、辐照等)之间的相关性。

金属涂层主要以 FeAl 体系为基础,已从早期的三元合金(FeCrAl)、四元合金(FeCrAlY)发展到多元高熵合金(如  $\text{AlCrFeMoTi}$ 、 $\text{AlCrFeNiX}$ (X: Cu、Ti 或 Nb)、 $(\text{CrAlTiNbV})\text{N}_x$ 、难熔合金等)。FeCrAl(Y)涂层在燃料包壳管和蒸汽发生器传热管上具有良好的应用前景,主要得益于其“基体-氧化膜”的协同防护机制:涂层中的 Al 元素可在 LBE 环境中原位选择性氧化,形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  防护层;同时, Cr 的优先氧化可诱导  $\text{Al}_2\text{O}_3$  异质形核(降低 Al 含量临界值), Y 的晶界偏聚能抑制 Al 的扩散损失,从而确保氧化膜的持续生长与局部破损后的自修复(如通过基体扩散 Al 以补充氧化膜损耗)。这种动态防护特性与涂层本身的金属韧性相匹配,可适应包壳管、传热管等部件在 LBE 冲刷、热循环下的力学需求,避免因氧化膜剥落导致的防护失效。同时, FeCrAl(Y)的耐蚀性与 Cr、Al 含量具有很强的相关性,二者需同时处于特定的浓度区间方可发挥最佳协同效应。高熵合金涂层的多元组分可提升耐腐蚀性,但成分复杂性可能导致其在高温或辐照条件下出现元素聚集、局部氧化和非晶化等问题。总体而言,金属涂层的耐腐蚀性依赖于环境因素,尤其是溶解氧含量(通常需要将其控制在一个特定范围内,以维持表面有效氧化层的形成)。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层凭借化学惰性、热稳定性和高硬度等优点,在低溶解氧的高温 LBE 中仍能为基体材料提供有效防护。PLD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层可使奥氏体不锈钢在高温 LBE 耐受 4000 h 以上腐蚀,已成功应用于



ALFRED 的包壳管和燃料组件表面。然而,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层在实际应用中仍面临三大挑战: 一是非晶相稳定性问题(如磁控溅射制备的非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以上 LBE 容易结晶, 导致结构收缩产生孔隙); 二是自修复能力缺失(无 Al 元素供给源, 氧化膜破损后无法再生); 三是界面结合强度较弱(陶瓷与金属基体热膨胀系数差异大, 热循环后易出现界面剥离, 需通过过渡层等设计改善匹配性), 需结合复合涂层设计进一步优化。此外, 氮化物(如  $\text{AlTiN}$  和  $\text{TiSiN}$ )涂层和 MAX 相涂层也表现出优异的耐铅铋腐蚀性。

表面涂层技术是缓解材料/部件铅铋腐蚀最具潜力的策略之一, 但单一涂层体系的固有局限使其难以适配核反应堆复杂严苛的服役工况(高温、辐照、冲刷多因素耦合), 距离工程化应用仍有差距。防护稳定性、长期服役寿命及多工况适配性是衡量涂层实用价值的核心指标, 而复合结构涂层正是破解上述难题的关键方向。通过“金属过渡层+陶瓷功能层”的梯度设计、“纳米颗粒强化+多相协同”的成分优化, 复合涂层可实现金属涂层(高结合力、自修复能力)与陶瓷涂层(高耐蚀性、化学稳定性)的优势互补。例如,  $\text{FeCrAlY-Al}_2\text{O}_3$  纳米复合涂层通过第二相强化兼顾韧性与耐蚀;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{FeCrAl}$  多层涂层凭借过渡层设计缓解热应力;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Al}$  梯度涂层则实现氧化膜动态自修复。这些已有的研究成果为复合涂层的发展奠定了坚实基础。未来应以“多功能一体化”为核心目标, 进一步推动复合涂层的创新: 一是优化界面设计, 通过成分梯度调控与过渡层精准匹配, 提升涂层与基体的结合强度及抗热循环性能; 二是强化功能集成, 在复合体系中引入抗辐照元素(如 Si、Y)、导热相或自修复组元, 实现“抗腐蚀-抗辐照-抗冲刷”协同; 三是聚焦复杂工况开展定制化设计, 针对燃料包壳管等动态受力部件开发“韧性基体+致密防护层”复合体系, 针对静态结构件优化“高稳定陶瓷+界面增强层”设计。同时, 需系统开展多因素耦合下的服役评估, 建立辐照-腐蚀-冲刷协同作用下的寿命预测模型, 明确复合涂层的失效机制与优化路径。随着复合涂层在成分设计、制备工艺与性能评估上的持续突破, 其有望成为铅冷快堆、ADS 系统等先进核能装置的核心防护方案, 为结构材料的长期安全服役提供坚实保障。

## 参考文献:

[1] YANG L, ZHAN W. A closed nuclear energy system by accelerator-driven ceramic reactor and extend AIROX reprocessing.

- Science China Technological Sciences*, 2017, **60(11)**: 1702.
- [2] LORUSSO P, BASSINI S, DEL NEVO A, *et al.* GEN-IV LFR development: status & perspectives. *Progress in Nuclear Energy*, 2018, **105**: 318.
- [3] FIORI F, ZHOU Z. A study on the Chinese nuclear energy options and the role of ADS reactor in the Chinese nuclear expansion. *Progress in Nuclear Energy*, 2016, **91**: 159.
- [4] ZHANG J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth. *Corrosion Science*, 2009, **51(6)**: 1207.
- [5] ZHANG J, LI N. Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **373(1)**: 351.
- [6] AUGER T, LORANG G, GUÉRIN S, *et al.* Effect of contact conditions on embrittlement of T91 steel by lead-bismuth. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **335(2)**: 227.
- [7] GONG X, SHORT M P, AUGER T, *et al.* Environmental degradation of structural materials in liquid lead- and lead-bismuth eutectic-cooled reactors. *Progress in Materials Science*, 2022, **126**: 100920.
- [8] MÜLLER G, HEINZEL A, KONYS J, *et al.* Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at  $420\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  after 2000 h. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, **301(1)**: 40.
- [9] FETZER R, WEISENBURGER A, JIANU A, *et al.* Oxide scale formation of modified FeCrAl coatings exposed to liquid lead. *Corrosion Science*, 2012, **55**: 213.
- [10] CHEN Q, BAI F, WANG P, *et al.* Microstructure response and lead-bismuth eutectic corrosion behavior of 11Cr1Si ferritic/martensitic steel after Au-ion irradiation. *Corrosion Science*, 2022, **198**: 110101.
- [11] FRAZER D, QVIST S, PARKER S, *et al.* Degradation of HT9 under simultaneous ion beam irradiation and liquid metal corrosion. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, **479**: 382.
- [12] YAO C, ZHANG H, CHANG H, *et al.* Structure of surface oxides on martensitic steel under simultaneous ion irradiation and molten LBE corrosion. *Corrosion Science*, 2022, **195**: 109953.
- [13] SHI H, WANG H, FETZER R, *et al.* Influence of Si addition on the corrosion behavior of 9 wt.% Cr ferritic/martensitic steels exposed to oxygen-controlled molten Pb-Bi eutectic at  $550$  and  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . *Corrosion Science*, 2021, **193**: 109871.
- [14] ZHANG H, LIU X, XU Y, *et al.* Comparison investigation on corrosion of SIMP and T91 steels exposed to liquid LBE at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ : the role of Si on reducing oxidation rate. *Corrosion Science*, 2023, **225**: 111553.
- [15] ZHUANG Y, ZHANG X, ZENG X, *et al.* The influence of Y addition on oxide layers of 15-15Ti-Y steel exposed to static Pb-Bi alloys with containing oxygen. *Journal of Nuclear Materials*, 2024, **588**: 154806.
- [16] LUO W, HUANG Q, LUO L, *et al.* Effect of minor addition of Ce on microstructure and LBE corrosion resistance for CLAM steel. *Corrosion Science*, 2022, **209**: 110796.
- [17] VAN DEN BOSCH J, HOSEMAN P, ALMAZOUZI A, *et al.* Liquid metal embrittlement of silicon enriched steel for nuclear applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, **398(1)**: 116.
- [18] DAI Y, BOUTELLIER V, GAVILLET D, *et al.* FeCrAlY and TiN coatings on T91 steel after irradiation with  $72\text{ MeV}$  protons in flowing LBE. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, **431(1)**: 66.
- [19] ZHANG W, ZHONG Y, QIU X, *et al.* Screening of the FeCrAl LBE corrosion-resistant coatings: the effect of Cr and Al contents. *Surface and Coatings Technology*, 2023, **462**: 129477.
- [20] PALM M. Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys. *Intermetallics*, 2005, **13(12)**: 1286.
- [21] ZHANG W, ZHOU M, DENG J, *et al.* Improved LBE corrosion resistance of the FeCrAl coating by the addition of trace Si element. *Intermetallics*, 2024, **166**: 108197.
- [22] ZHANG P, YAO Z, WANG X, *et al.* A novel FeCrAlW<sub>x</sub> high entropy alloy coating for enhancing lead-bismuth eutectic corrosion resistance. *Journal of Nuclear Materials*, 2024, **589**: 154844.
- [23] ZHANG W, DENG J, ZHOU M, *et al.* Synergistic effect of simultaneous proton irradiation and LBE corrosion on the microstructure of the FeCrAl(Y) coatings. *Corrosion Science*, 2024, **229**: 111874.
- [24] WEI X S, JIN J L, JIANG Z Z, *et al.* FeCrMoWCBY metallic glass with high corrosion resistance in molten lead-bismuth eutectic alloy. *Corrosion Science*, 2021, **190**: 109688.



- [25] YANG J, SHI K, ZHANG W, *et al.* A novel AlCrFeMoTi high-entropy alloy coating with a high corrosion-resistance in lead-bismuth eutectic alloy. *Corrosion Science*, 2021, **187**: 109524.
- [26] YANG J, ZHANG F, CHEN Q, *et al.* Effect of Au-ions irradiation on mechanical and LBE corrosion properties of amorphous AlCrFeMoTi HEA coating: enhanced or deteriorated? *Corrosion Science*, 2021, **192**: 109862.
- [27] YANG J, ZHOU M, LV L, *et al.* Influence of Si addition on the microstructure, mechanical and lead-bismuth eutectic corrosion properties of an amorphous AlCrFeMoTiSi<sub>4</sub> high-entropy alloy coating. *Intermetallics*, 2022, **148**: 107649.
- [28] SHORT M P, BALLINGER R G. A functionally graded composite for service in high-temperature lead- and lead-bismuth-cooled nuclear reactors—I: design. *Nuclear Technology*, 2012, **177**(3): 366.
- [29] YANG J, LIANG J, WANG G, *et al.* Microstructure, mechanical properties and lead-bismuth eutectic corrosion behavior of FeCrAlTiNb high-entropy alloy coatings. *Corrosion Science*, 2023, **222**: 111407.
- [30] YANG J, ZHAO K, WANG G, *et al.* Influence of coating thickness on microstructure, mechanical and LBE corrosion performance of amorphous AlCrFeTiNb high-entropy alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **441**: 128502.
- [31] DENG J, YANG J, LV L, *et al.* Corrosion behavior of refractory TiNbZrMoV high-entropy alloy coating in static lead-bismuth eutectic alloy: a novel design strategy of LBE corrosion-resistant coating? *Surface and Coatings Technology*, 2022, **448**: 128884.
- [32] WANG W, ZHU Z, YANG L, *et al.* Superior corrosion resistance of a slurry FeAl coating on 316LN stainless steel in 550 °C liquid lead-bismuth eutectic. *Corrosion Science*, 2024, **227**: 111757.
- [33] FERRÉ F G, MAIROV A, IADICICCO D, *et al.* Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors. *Corrosion Science*, 2017, **124**: 80.
- [34] DOU P, KASADA R. Preliminary study on nano- and micro-composite Sol-Gel based alumina coatings on structural components of lead-bismuth eutectic cooled fast breeder reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **409**(3): 177.
- [35] KASADA R, DOU P. Sol-Gel composite coatings as anti-corrosion barrier for structural materials of lead-bismuth eutectic cooled fast reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **440**(1): 647.
- [36] MIORIN E, MONTAGNER F, ZIN V, *et al.* Al rich PVD protective coatings: a promising approach to prevent T91 steel corrosion in stagnant liquid lead. *Surface and Coatings Technology*, 2019, **377**: 124890.
- [37] ZHONG Y, ZHANG W, CHEN Q, *et al.* Effect of LBE corrosion on microstructure of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **443**: 128598.
- [38] FERRÉ F G, ORMELESE M, FONZO F D, *et al.* Advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study. *Corrosion Science*, 2013, **77**: 375.
- [39] ZHU C, ZHOU M, LI Q, *et al.* Microstructural evolution and corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub> coated ferrite/martensite steel in liquid lead-bismuth eutectic. *Materials Today Communications*, 2023, **35**: 105603.
- [40] WU Z Y, ZHAO X, LIU Y, *et al.* Lead-bismuth eutectic (LBE) corrosion behavior of AlTiN coatings at 550 and 600 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **539**: 152280.
- [41] HUANG S, PANG L, TAI P, *et al.* Lead-bismuth eutectic corrosion resistance of TiAlN coating after N<sup>5+</sup> ion irradiation. *Thin Solid Films*, 2024, **791**: 140224.
- [42] WAN Q, WU Z Y, LIU Y, *et al.* Lead-bismuth eutectic (LBE) corrosion mechanism of nano-amorphous composite TiSiN coatings synthesized by cathodic arc ion plating. *Corrosion Science*, 2021, **183**: 109264.
- [43] SHI Q Q, YAN W, SHA W, *et al.* Corrosion resistance of self-growing TiC coating on SIMP steel in LBE at 600 °C. *Materials and Corrosion*, 2016, **67**(11): 1204.
- [44] SHI H, AZMI R, HAN L, *et al.* Corrosion behavior of Al-containing MAX-phase coatings exposed to oxygen containing molten Pb at 600 °C. *Corrosion Science*, 2022, **201**: 110275.
- [45] YIN X, WANG H, XIAO J, *et al.* A high-entropy alloy nitride protective coating for fuel cladding in high temperature lead-bismuth eutectic alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, **568**: 153888.
- [46] ZHU Z, TAN J, ZHANG Z, *et al.* Corrosion behaviors of ODS-FeCrAl in oxygen-saturated lead-bismuth eutectic at 550 °C: effects of grain boundaries and minor elements. *Journal of Nuclear Materials*, 2023, **587**: 154710.
- [47] WEISENBURGER A, HEINZEL A, MÜLLER G, *et al.* T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **376**(3): 274.
- [48] POPOVIC M P, CHEN K, SHEN H, *et al.* A study of deformation and strain induced in bulk by the oxide layers formation on a Fe-Cr-Al alloy in high-temperature liquid Pb-Bi eutectic. *Acta Materialia*, 2018, **151**: 301.
- [49] WEISENBURGER A, JIANU A, DOYLE S, *et al.* Oxide scales formed on Fe-Cr-Al-based model alloys exposed to oxygen containing molten lead. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **437**(1): 282.
- [50] KIM S, LEE C H, KIM T, *et al.* Effects of yttrium on the oxidation behavior of Fe<sub>13</sub>Cr<sub>6</sub>AlY alloys under 1200 °C steam. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **960**: 170642.
- [51] LIANG J, YANG J, ZHANG W, *et al.* Corrosion behavior of magnetron sputtering Fe<sub>31</sub>Cr<sub>20</sub>Al<sub>17</sub>Ti<sub>16</sub>Nb<sub>16</sub> high entropy coating in liquid lead-bismuth eutectic with different oxygen concentration at 500 °C. *Surface and Coatings Technology*, 2024, **480**: 130579.
- [52] ALI S, AHMED M, LIU B, *et al.* Microstructural stability and mechanical property of AlCrFeMoTi high-entropy amorphous alloy thin films under He<sup>+</sup> ions irradiation. *Surface and Coatings Technology*, 2024, **487**: 130952.
- [53] CHARALAMPOPOULOU E, LAMBRINOU K, VAN DER DONCK T, *et al.* Early stages of dissolution corrosion in 316L and DIN 1.4970 austenitic stainless steels with and without anticorrosion coatings in static liquid lead-bismuth eutectic (LBE) at 500 °C. *Materials Characterization*, 2021, **178**: 111234.
- [54] ZHANG T, MA J, LIU W, *et al.* Corrosion behavior of Al-O coating in oxygen-saturated lead-bismuth eutectic at 550 °C. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, **30**: 4123.
- [55] ZHANG Z, DUAN X, JIA D, *et al.* On the formation mechanisms and properties of MAX phases: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(7): 3851.
- [56] BARSOUM M W. The M<sub>N+1</sub>AX<sub>N</sub> phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**(1): 201.
- [57] SOKOL M, NATU V, KOTA S, *et al.* On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends in Chemistry*, 2019, **1**(2): 210.
- [58] GONZALEZ-JULIAN J. Processing of MAX phases: from synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **104**(2): 659.
- [59] BARNES L A, RAGO N L D, LEIBOWITZ L. Corrosion of ternary carbides by molten lead. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **373**(1): 424.
- [60] HEINZEL A, WEISENBURGER A, MÜLLER G. Long-term corrosion tests of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC in oxygen containing LBE at temperatures up to 700 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, **482**: 114.
- [61] LAPAUW T, TUNCA B, JORIS J, *et al.* Interaction of M<sub>N+1</sub>AX<sub>N</sub> phases with oxygen-poor, static and fast-flowing liquid lead-bismuth eutectic. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **520**: 258.
- [62] LYU L, QIU X, YUE H, *et al.* Corrosion behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in flowing liquid lead-bismuth eutectic at 500 °C. *Materials*, 2022, **15**(21): 7406.
- [63] HEINZEL A, MÜLLER G, WEISENBURGER A. Compatibility of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with liquid Pb and PbBi containing oxygen. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **392**(2): 255.
- [64] UTILI M, AGOSTINI M, COCCOLUTO G, *et al.* Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as a candidate material for lead cooled fast reactor. *Nuclear Engineering and Design*, 2011, **241**(5): 1295.
- [65] LI Q, ZHONG Y, ZHANG W, *et al.* Microstructure, mechanical properties, and lead-bismuth eutectic corrosion behaviors of FeCrAlY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoceramic composite coatings. *Coatings*, 2024, **14**(4): 393.
- [66] 张顺楠, 潘东, 尹星, 等. 多弧离子镀 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/FeCrAl 涂层的热冲击性能及在静态铅铋中的耐腐蚀行为研究. *核动力工程*, 2024, **45**(1): 90.
- [67] HUANG S, PANG L, TAI P, *et al.* Study on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-Al gradient coating assisted prepared by ionic liquid for lead-bismuth eutectic corrosion resistance. *Nuclear Materials and Energy*, 2024, **38**: 101623.