



核科学与工程·综述·

静态腐蚀条件下铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢与液态铅铋合金相容性研究进展*

王军健^{1,2}, 李华鑫^{1,2}, 李红菊³, 郑文健^{1,2}, 闫川阳^{1,2}, 马英鹤^{1,2},
任森栋^{1,2}, 包士毅^{1,2}, 贺艳明^{1,2}, 杨建国^{1,2}

(1. 浙江工业大学 化工机械设计研究所, 杭州 310023; 2. 过程装备及其再制造教育部工程研究中心, 杭州 310023; 3. 广船国际有限公司, 广州 510000)

摘 要: 液态铅铋合金(LBE)是铅冷快中子反应堆(LFR)和加速器驱动次临界系统(ADS)的主要冷却剂材料。反应堆用结构材料(如铁素体/马氏体钢、奥氏体不锈钢等)在液态 LBE 环境下存在液态金属腐蚀(LMC)和应力腐蚀的问题,这些问题给钢结构材料的安全服役带来隐患。阐述了钢材铅铋腐蚀类型及机理,归纳了材料设计与处理(元素成分、热处理、加工制造和表面处理)和腐蚀条件(氧质量分数、腐蚀温度和腐蚀时间)对钢材铅铋腐蚀行为的影响机制;澄清了 LBE 环境下的应力腐蚀与金属脆化机制,总结了内外因素(材料种类、表面缺陷、热处理、氧质量分数、腐蚀温度和拉伸速率)对钢材拉伸性能的影响,并展望了未来铅铋反应堆结构材料的研究方向。建议面向未来的铅铋堆用钢应优化材料设计和处理方式(提高 Si、Al 等元素的含量、表面镀膜和热处理)同时控制 LBE 中环境参数(温度、氧质量分数和腐蚀时间)以提高钢材的耐铅铋腐蚀性能。

关键词: 钢; 液态铅铋合金; 相容性; 腐蚀机理; 应力腐蚀

中图分类号: TL341

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202335.220398

Research progress on compatibility of ferritic/martensitic steel and austenitic stainless steel in static lead-bismuth eutectic environments

Wang Junjian^{1,2}, Li Huaxin^{1,2}, Li Hongju³, Zheng Wenjian^{1,2}, Lu Chuanyang^{1,2}, Ma Yinghe^{1,2},
Ren Sendong^{1,2}, Bao Shiyi^{1,2}, He Yanming^{1,2}, Yang Jianguo^{1,2}

(1. Institute of Process Equipment and Control Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China;

2. Engineering Research Center of Process Equipment and Remanufacturing of Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China;

3. Guangzhou Shipyard International Company Limited, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The lead-bismuth eutectic (LBE) is one of the most promising coolants for the lead-cooled fast reactor (LFR) and the accelerator driven sub-critical system (ADS). The liquid metal corrosion (LMC) and stress corrosion in liquid LBE environments are inevitable critical issues for structural materials such as ferritic/martensitic steel, austenitic stainless steel, which are potential safety hazards for the service of structural materials. In this work, the corrosion types and liquid metal embrittlement (LME) mechanism of steel are illustrated, the influences of material design and processing (chemical composition, heat treatment, processing and manufacturing and surface treatment) and corrosion conditions (temperature, mass fraction of oxygen and time) on the corrosion behavior and of steels are summarized. In addition, stress corrosion and LME in liquid LBE is clarified, and the effects of internal and external factors (types, surface defect, heat treatment, mass fraction of oxygen, corrosion temperature and tensile rates) on the mechanical properties of steels are analyzed. In the end, the future research interests of steels in LBE are prospected. The future steel used in liquid LBE is proposed to optimize the material design and treatment (appropriately increasing the content of Si and Al, surface coating and heat treatment) and control the environmental parameters (temperature,

* 收稿日期: 2022-11-27; 修订日期: 2023-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(52005445, 52105162, 51975530, 52175368); 浙江省自然科学基金项目(LQ21E050018, LQ21E050015); 国家磁约束核聚变能发展研究专项(2019YFE03100400)

联系方式: 王军健, 15990132976@163.com。

通信作者: 李华鑫, hxi2019@zjut.edu.cn。

mass fraction of oxygen and corrosion time) in LBE to improve its corrosion resistance.

Key words: steel, liquid lead-bismuth eutectic alloy, compatibility, corrosion mechanism, stress corrosion

铅冷快中子反应堆(LFR)和加速器驱动次临界系统(ADS)由于核燃料增殖能力强、系统安全性高和中子经济性好,是未来先进核能发展的重要方向^[1-2]。液态铅铋合金(LBE)由于具有优良的中子学性能、抗辐照性能、传热性能和化学惰性等特点,是LFR和ADS主要冷却剂材料^[3-4]。铁素体/马氏体钢(T91、F82H和CLAM等)^[5-6]和奥氏体不锈钢(316L、304L、JPCA和15-15Ti等^[7-8])是目前LBE环境中的主要结构材料,钢在液态LBE服役过程中,存在其与液态铅铋相容性问题引发的液态金属腐蚀(LMC)和应力腐蚀现象^[9],这对反应堆中钢材的安全服役带来挑战。

LMC是在高温液态LBE的腐蚀、冲刷等作用下造成结构材料氧化或溶解,从而导致结构件表面完整性丧失,影响结构件的实际服役寿命;材料在LBE中的应力腐蚀问题,包括液态金属脆化(LME)和应力对钢材表面氧化膜结构影响两个方面。LME是液态LBE作为腐蚀介质时存在的一种特殊的应力腐蚀现象,导致材料脆化,过早断裂,从而对反应堆系统的安全运行带来挑战;同时,应力也对材料表面氧化膜生长行为和完整性产生影响^[9]。铅铋反应堆结构材料在LBE腐蚀被认为是结构材料失效的主要原因之一^[10],因此为确保钢材的安全使用,必须深入了解液态LBE环境下各种钢材潜在的腐蚀行为机制。

文章综述了LBE环境中常用铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢与液态LBE的相容性问题,总结了液态LBE环境下铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢的腐蚀机理及应力腐蚀现象,归纳出各种因素对LBE中钢材的腐蚀失效行为的影响,为今后LFR和ADS结构材料的选择与应用提供借鉴。

1 静态LBE腐蚀行为及机理

为探究钢材在液态LBE中腐蚀行为,一般通过以下三种腐蚀实验方式展开:大型回路实验、动态腐蚀实验和静态腐蚀实验。其中静态腐蚀实验是在等温环境下进行,具有操作方便,造价低廉的特点,常被用来研究腐蚀机理和筛选材料^[11-12]。

1.1 腐蚀类型及机理

静态LBE环境下钢材的腐蚀类型主要包含两种:(1)溶解腐蚀;(2)氧化腐蚀^[5]。

1.1.1 溶解腐蚀

(一)元素在LBE中的溶解度

溶解腐蚀发生的根本原因是钢组成元素在液态LBE中有一定溶解度,其中以Ni、Mn、Fe和Cr等元素的溶解最为显著^[5,13]。金属或者非金属在液态LBE中的饱和溶解度(C_s)用下式表示

$$\lg C_s = A_c - B_c/T \quad (1)$$

式中: A_c 与 B_c 为可根据文献获取的常数^[13-14]; T 为温度(K)

根据式(1)可以看出各元素饱和溶解度随温度升高呈指数形式增加,因此溶解腐蚀具有极强的温度依赖性,同时也能得到各元素溶解度在LBE中的大小差异(Ni>Fe>Cr>O)^[14]。

(二)钢在LBE中的溶解腐蚀

钢材在LBE中的溶解腐蚀有以下两种方式:1)直接溶解,材料表面的金属原子与LBE或其中的杂质原子发生反应,使基体组分元素直接溶入液态铅铋中;2)晶间腐蚀,某些元素发生选择性溶解,如Ni元素优先溶解到液态LBE中,元素扩散形成空洞缺陷^[5],液态LBE不仅会沿着钢的晶界向基体内部渗透,还会透过晶界向晶粒内部空洞缺陷处渗透^[15]。LBE沿晶界渗透比向晶粒内部渗透更容易,会优先向材料表面的高密度晶体结构缺陷区域扩散渗透,从而表现出优先局部腐蚀前沿晶界、特定的晶体方向、优先向空穴、气孔和缺陷处扩散渗透的现象^[16]。材料溶解腐蚀速率受温度、氧质量分数、腐蚀时间、流速、材料的表面状态、化学成分以及杂质含量等因素的综合影响^[5]。

目前,钢在LBE中的溶解腐蚀主要集中研究上述各因素对钢材溶解腐蚀行为的影响。一方面元素成分影响LBE中钢材表面的腐蚀产物和腐蚀层状态等,如奥氏体不锈钢含Ni,其溶解腐蚀程度较铁素体/马氏体钢重,且其在溶解腐蚀时由于Ni的优先溶解,可能会发生奥氏体向铁素体的转变,还会在材料表面留下空位,形成“空洞”^[7];另外腐蚀环境也影响钢材在LBE中腐蚀行为,在静态的等温系统,钢材的溶解速率随温度增加而提高。但温度一

定时,随着腐蚀时间延长,元素在LBE中的浓度会逐渐提升进而抑制钢材溶解速率,当时间足够长时元素达到饱和,溶解腐蚀结束。但对于非等温液体金属回路,情况则截然不同,腐蚀行为通过溶解扩散以及传质进行输送,即材料组分在高温区溶解,然后迁移到低温区沉积。因此,在非等温回路中,组分元素浓度很难达到饱和,溶解过程会一直持续下去^[11]。

溶解腐蚀在铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢均较为常见,由于钢材组成元素成分不同,发生溶解腐蚀的环境条件存在一定的差异^[17-18]。为抑制或者去除溶解腐蚀的危害,国内外常用以下两种方式:1)提高钢材本身的耐腐蚀性能;2)减小LBE的腐蚀效应,如利用主动氧控技术在LBE中加入O。目前相关研究主要集中在第二种方法^[19]。

1.1.2 氧化腐蚀

(一)钢材氧化的热力学行为

氧气是作为一种有效的非金属抑制剂利用在LBE环境中,且其与钢中元素(Fe、Cr和Ni等)发生反应生成保护性氧化膜结构有利于抑制LBE腐蚀^[5-6]。LBE中各成分氧化反应进行的顺序、氧化物的种类及生成氧化物的稳定性可以用其标准吉布斯自由能来判断,如下式(2)或(3)显示LBE中氧化物形成(分解)所需阈值氧分压^[13-14]。

$$\Delta_r G^0_{Q/Q_2O} = RT \ln p_{O_2} \quad (2)$$

$$p_{O_2}/\text{bar} = \exp \frac{\Delta_r G^0_{Q/Q_2O}}{RT} \quad (3)$$

式中: Q 、 Q_xO_y 、 $\Delta_r G^0_{Q/Q_2O}$ 、 R 、 T 和 p_{O_2} 分别为金属元素、金属氧化物、 Q_xO_y 的标准生成吉布斯自由能、气体常数、开尔文温度和生成 Q_xO_y 的阈值氧分压。通过式(2)获取元素氧化难易程度(Bi>Pb>Ni>Fe>Cr)^[13]。

(二)LBE中钢的氧化行为

目前,相关研究铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢在LBE环境中的氧化行为,主要集中在二者表面氧化膜种类差异及氧化膜厚度不同。一方面,在较高氧质量分数下(>10%),铁素体/马氏体钢表面可生成三层氧化膜结构,一般外侧为可被LBE渗透的多孔 Fe_3O_4 层; Fe_3O_4 下面为致密的Fe-Cr尖晶石层,该层可以起到保护基体的作用;当改变腐蚀条件(如增加腐蚀时间)时,可在钢材表面形成具有保护作用的内氧化层(IOZ),该层与Fe-Cr尖晶石层类似,含有较多的Cr;而奥氏体不锈钢表面则趋向生成双层(Fe_3O_4 和Fe-Cr尖晶石)氧化膜结构^[5-6,13];另一方面,铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢均可形成 Fe_3O_4 和Fe-Cr尖晶石双层氧化膜结构,但铁素体/马氏体钢氧化膜厚度一般高于奥氏体不锈钢^[5-6]。需指出,钢材在LBE中的耐蚀性能不与氧化膜厚度成正比,较厚的氧化膜反而削弱钢材的耐蚀性能。

钢材在LBE环境中的多层氧化膜生长机制可通过Martinelli和Muller提出的元素扩散机制模型解释,图1显示了铁素体/马氏体钢在LBE环境中多层氧化膜形成演变模型^[20-21]。Fe离子首先从材料基体向外扩散,从而在基体表面留下大量空位,这些空位在基体表面逐渐聚集成“微孔道”(图1(a))。随后LBE中的溶解氧借助形成的“微孔道”与基体表面附近的Fe、Cr离子发生反应,生成一层薄薄的尖晶石层,并持续向内生长(图1(b))。待该层形成后,Fe离子穿过该层薄膜向外扩散,并与LBE中的溶解氧相遇结合形成 Fe_3O_4 层(图1(c))。在尖晶石层逐渐向基体内部生长过程中,尖晶石层/基体界面就会出现Fe的消耗区,扩散到基体内部的O离子在此区域与Fe、Cr离子反应生成富Cr的氧化物,IOZ层由此形成(图1(d))。该模型中的 Fe_3O_4 和Fe-Cr尖晶石双层氧化膜结构形成机制同样适用于奥氏体不锈钢。

因此,LBE环境中的主动氧控可以对钢材进行有效的腐蚀防护,目前国内外主动氧控技术(氧泵、气相氧控和固相氧控)已经得到广泛的发展,如气相氧控已经在工业上得到普及但其稳定性较差;固相氧控技术具有响应快和设计简单突出优点,但在国内研究较少,国际上俄罗斯相关研究较为丰富但能获取的公开资料却十分缺乏,需对固相氧控进行相应的补充研究工作^[19]。

1.2 不同因素对钢材腐蚀行为的影响

如图2所示,钢材设计和处理方式(成分组元设计、热处理、表面处理和加工制造等),会直接影响材料特征因素(化学元素成分、微观组织结构和表面微观结构等)。这些材料特征在不同的LBE腐蚀条件下(温度、氧质量分数和时间等),会显示出不同的溶解与氧化腐蚀类型、氧化膜厚度与成分等腐蚀行为特征。这些腐蚀行为特征直接反映出材料的耐LBE腐蚀性能。根据这些因素的内在关联,可通过优化材料设计、处理方式及腐蚀条件来调控材料在LBE中的腐蚀性能。因此,本文将重点梳理以上影响因素对钢材在LBE中腐蚀行为的影响。

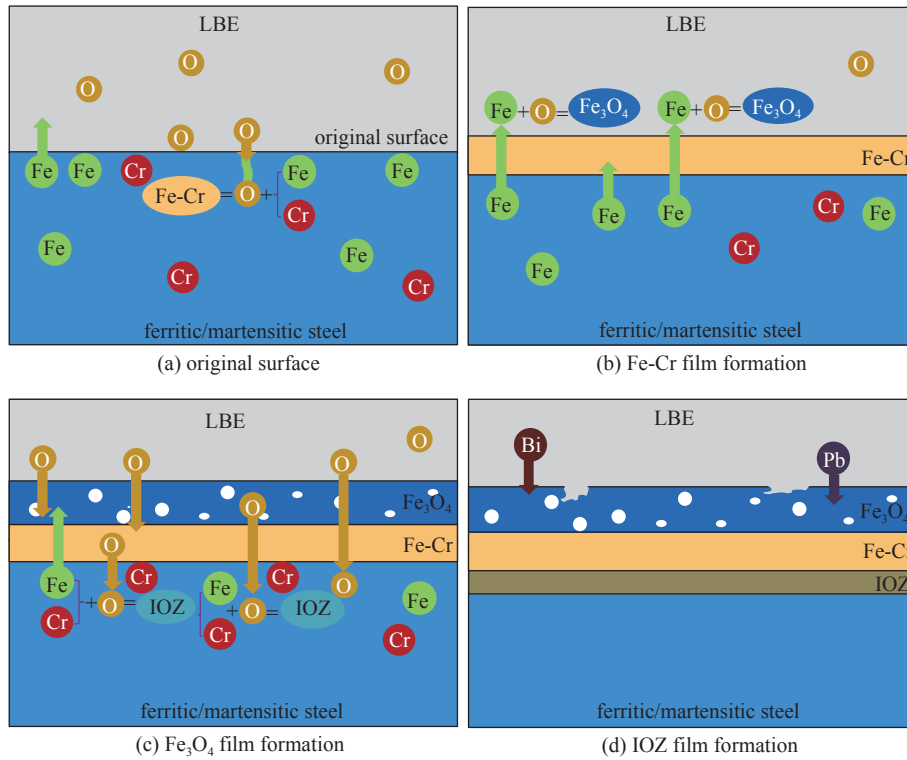


Fig. 1 Schematic diagram of formation of multilayer oxide film on ferritic/martensitic steel

图 1 铁素体/马氏体钢的多层氧化膜生成示意图

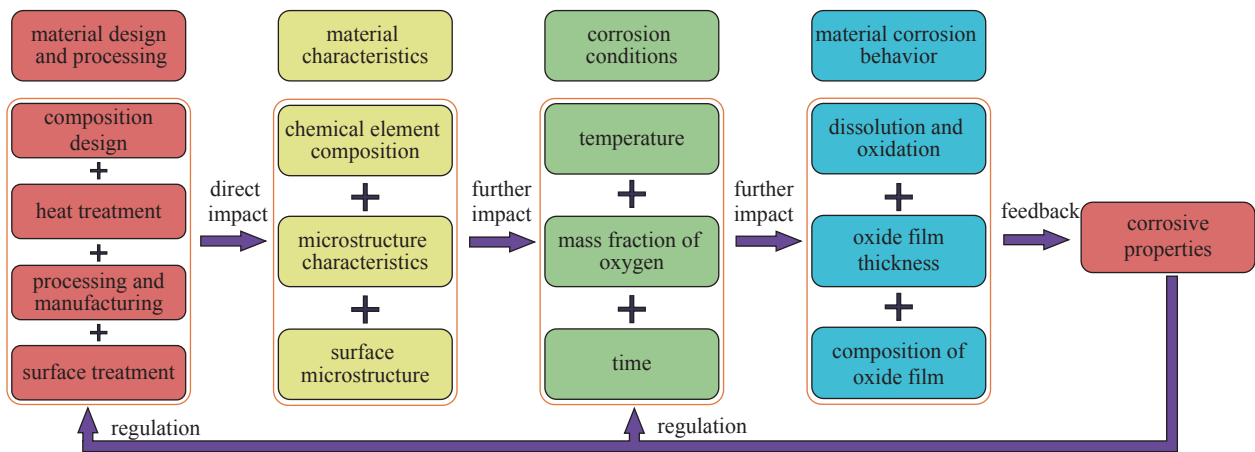


Fig. 2 Summary of factors affecting the corrosion resistance of steels to LBE

图 2 影响钢材耐 LBE 腐蚀性能因素汇总

1.2.1 材料特性

钢材成分设计和处理方式所引起的化学元素、微观组织特征和表面微观结构等材料特征差异, 直接导致其腐蚀行为的不同, 进而体现钢材耐液态铅铋腐蚀性能差异, 相关的文献报道也相对丰富。

Si、Al、Cr 和 Ni 等元素对钢材在 LBE 中的腐蚀行为有较大影响, 钢材中 Si、Al 和 Cr 含量的提高有利于增强其在 LBE 中的耐腐蚀性; 与铁素体/马氏体钢相比, 奥氏体不锈钢由于含有较多的 Ni, 表现出不同的腐蚀行为^[16, 22-25]。例如: Tsisar 等人^[23]发现含 Al 的 Fe-14Cr-3Al 奥氏体不锈钢在 500 °C 和 10⁻⁶%~10⁻⁹% 的 LBE 环境下, 表面生成铝的氧化物使其浸泡 1000 h 仍然不受 LBE 侵蚀; Kurata^[24]研究表明在 450 °C 和 10⁻⁸% 的 LBE 中, 富 Si 的 T91 铁素体/马氏体钢可以通过表面生成 Si 的氧化膜进行基材的腐蚀防护; Kurata^[16]研究显示 316SS 在腐蚀温度 450 °C 和氧质量分数 5×10⁻⁸% 的 LBE 中, 由于存在 Ni 的优先溶解引起的铁素体相变和铅铋共渗现象。为提高钢材耐 LBE 腐蚀性, 可以适当增加其元素成分中的 Al 和 Si 含量。

热处理和加工制造(焊接、轧制和锻造等)引发钢材微观组织结构变化, 也会对其在 LBE 中的腐蚀性能有一定

影响^[26-27, 17, 28-29]。例如：董红^[26]研究发现正火 1050 °C×1 h 的 T91 铁素体/马氏体钢由于含有较少的析出相，而具有较强的耐 LBE 腐蚀能力；Charalampopoulou 等人^[27]发现 316L 加工过程中钢材形成退火/变形孪晶降低钢材的耐 LBE 腐蚀性，孪晶界提供 LBE 渗透到基材的途径，显示出溶解“点蚀”现象；Wang^[28]研究发现 9Cr 耐热奥氏体不锈钢由于焊接过程中，热循环差异所致接头各个区域的碳含量不同，LBE 腐蚀后生成氧化膜厚度粗晶 HAZ>细晶 HAZ>亚晶界 HAZ>BM；董^[26]和 Johnson^[29]建议选择轧制态的 T91 和 316L 服役于 LBE 中。为防止材料在 LBE 中的腐蚀失效，合理的热处理和加工制造必不可少。

钢材表面处理中的表面抛光^[30-31]、表面镀膜 (Al/SiC 膜^[32-33]、Ti/TiN/SiC^[33] 等) 和表面改性^[20, 34] (喷丸和强脉冲电子束重熔等) 所导致材料表面微观结构改变，是提高其耐 LBE 腐蚀性能的有利手段。例如：Engelko 等人^[32]在钢材 (T91、316 和 1.4970) 表面镀上一层含 Al 的涂层，在腐蚀温度不低于 600 °C、氧质量分数 10⁻⁶%，钢材能 15000 h 保持不被 LBE 侵蚀；Ma^[34]通过表面喷丸强化处理增加 10Cr 铁素体/马氏体钢的晶界和位错数量，使其更容易形成保护性质的富 Cr 氧化膜，同时也加剧了 Fe₃O₄ 层的致密性，增强材料耐 LBE 腐蚀性能。

1.2.2 温度

温度会直接影响钢材成分在液态 LBE 中的溶解速率、溶解度、扩散系数等，且这些与耐蚀性能密切相关的材料性能参数与温度成正相关，高温会加速钢材在液态 LBE 中的腐蚀速率^[35-36]。奥氏体不锈钢与铁素体/马氏体钢相比，其腐蚀行为表现出较强的温度依赖性^[37-38]，且温度变化会导致腐蚀机制转变。低于 500 °C 时，奥氏体不锈钢在基体表面形成具有保护性的氧化膜；500~550 °C 时，奥氏体不锈钢表现出均匀腐蚀行为；高于 550 °C 时，奥氏体不锈钢的腐蚀行为由均匀腐蚀转变为 Ni、Cr 元素优先溶解^[9]，导致奥氏体钢铁素体化，致使奥氏体不锈钢表面非保护性氧化膜溶解^[39-40]。例如：Benamati 等人^[38]发现 316L 奥氏体不锈钢在 550 °C 时存在 LBE 腐蚀机制转变，基体大部分表面呈现海绵状，仅有少量区域还留有薄氧化层。温度对铁素体/马氏体钢的影响体现在氧化膜种类上。低于 500 °C 时，铁素体/马氏体钢表面形成具有保护性的 Fe-Cr 尖晶石和 IOZ 双层结构；高于 500 °C，铁素体/马氏体钢表现出均匀腐蚀行为，在表面形成 Fe₃O₄、Fe-Cr 尖晶石和 IOZ 三层结构^[41]。例如：Yeliseyeva^[41]和 Martinelli^[42]均发现在 T91 铁素体/马氏体钢在高于 500 °C 时形成 Fe₃O₄、Fe-Cr 尖晶石和 IOZ 三层结构；在低于 500 °C 时表现为的 Fe-Cr 尖晶石和 IOZ 双层结构。综上，为保证钢材在 LBE 服役过程的安全稳定性，铅铋堆用温度建议控制在 400~450 °C。

1.2.3 氧质量分数

氧作为一种非金属抑制剂利用在 LBE 中，核心目的是在钢材表面生成具有保护性氧化膜抑制液态合金腐蚀。LBE 环境中合理的氧浓度应当保证保护性氧化膜的生成，同时防止 Pb 和 Bi 的氧化物产生导致管道堵塞，可利用公式 (2) 或 (3) 进行 LBE 中氧分压计算。在钢材表面生成 Fe₃O₄，同时不产生 PbO，则 LBE 中氧分压范围^[5]

$$1/2\Delta_r G_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 < RT \ln p_{\text{O}_2} < 2\Delta_r G_{\text{Pb}/\text{PbO}}^0 - 2RT \ln a_{\text{Pb}} \quad (4)$$

式中： $\Delta_r G_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4}^0$ 为 Fe₃O₄ 标准吉布斯自由能； R 和 T 分别为气体常数和开尔文温度； p_{O_2} 为 LBE 中氧分压； $\Delta_r G_{\text{Pb}/\text{PbO}}^0$ 为 PbO 标准吉布斯自由能； a_{Pb} 为 Pb 的活度。

氧浓度通过控制钢成分元素与 LBE 中溶解氧的氧化反应的进行，来影响钢材在 LBE 中腐蚀类型及氧化膜厚度与种类变化。在 400~550 °C 腐蚀温度范围内，钢材表面氧化膜的厚度一般与氧质量分数正相关^[9, 11, 39-40]，腐蚀类型在高氧质量分数 (大于 10⁻⁶%) 下，钢材发生氧化腐蚀表面生成多层的氧化膜结构，氧质量分数降低外侧的 Fe₃O₄ 层会发生溶解；当氧质量分数极低 (小于 10⁻⁸%)，钢材发生腐蚀类型的转变^[11, 35-36, 43-44]。例如：李明扬^[11]和田书健^[38]研究发现 T91 铁素体/马氏体钢表面氧化膜厚度随 10⁻⁶%~10⁻⁸% 氧质量分数的下降而逐渐降低，氧质量分数 10⁻⁷%，外侧 Fe₃O₄ 层会发生溶解，氧质量分数 10⁻⁸% 发生腐蚀类型转变。Gnecco 等人^[39]发现 316L 奥氏体不锈钢在氧饱和 (3×10⁻³%) 的 LBE 环境中生成 6 μm 双层氧化膜，氧质量分数下降钢材表面氧化膜逐渐溶解，且在 3.9×10⁻⁹% 产生严重的 LBE 侵蚀 (深度 60 μm)。由于钢材组分元素差异，铁素体/马氏体钢生成氧化膜厚度和种类一般多于奥氏体不锈钢。需指出，钢材表面氧化膜厚度以及种类的差别并不能说明其耐 LBE 腐蚀性能的优劣。其实，钢在 LBE 中腐蚀行为受控因素较多，钢材表面只有形成保护性氧化膜才能起到腐蚀防护作用^[40, 45]，例如：温度大于 550 °C，AISI 316L 即使在饱和氧环境下仍然存在溶解现象^[45]。为避免钢材发生严重的 LMC，LBE 中的溶解氧建议控制在 10⁻⁶%~10⁻⁴% 之间。但随着目前铅铋反应堆堆芯温度增加，以及反应堆内流体流动的复杂性，新材料和新技术 (氧控技术和材料强化技术等) 的开发也迫在眉睫。

1.2.4 腐蚀时间

腐蚀时间会影响钢材表面在 LBE 中氧化膜的生长速率及种类,时间延长奥氏体不锈钢还可能存在腐蚀相变过程^[7, 38, 42, 46]。铁素体/马氏体钢表面氧化膜厚度随腐蚀时间增长公式为

$$T = At^B \quad (5)$$

式中: T 和 t 分别为氧化膜厚度(μm)和腐蚀时间(h); $A(A>0)$ 和 $B(0<B<1)$ 均为常数。

在腐蚀开始时,铁素体/马氏体钢的氧化膜厚度会急剧增加,随着腐蚀进行,其氧化膜生长逐渐减缓并可能出现 LBE 渗透铁矿层现象^[26, 42-43, 46]。例如:田书健等人^[46]研究腐蚀时间对 T91 铁素体/马氏体钢 LBE 腐蚀行为影响,发现腐蚀时间 1000 h, T91 表面氧化膜迅速生长到 14 μm , 腐蚀时间 2000 h, 氧化膜厚度只有 16 μm 且发现 Pb 和 Bi 原子侵蚀疏松磁铁矿层现象;奥氏体不锈钢与铁素体/马氏体钢相比,其氧化膜厚度一般线性缓慢增长,同时其存在元素优先溶解导致相变的现象^[7, 35, 38],例如:奥氏体不锈钢随腐蚀时间增加,腐蚀行为大致可分为四个阶段^[38],如图 3 所示,表面生成薄且质地均匀致密的保护性氧化层(一般为 Fe-Cr 尖晶石)阶段(图 3(a));表面疏松多孔的氧化物层(一般为 Fe_3O_4)生成和溶解的过渡阶段(图 3(b));特有的元素选择性优先溶解发生的奥氏体-铁素体相变阶段(图 3(c))及液态 LBE 渗透阶段(图 3(d))。

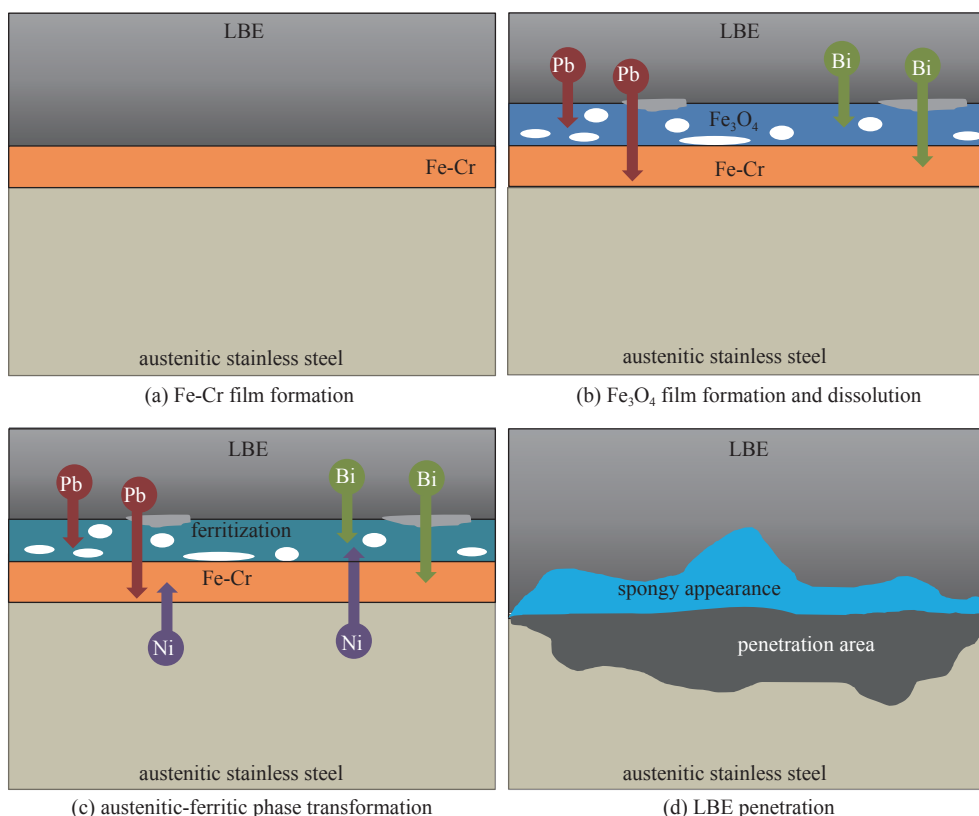


Fig. 3 Schematic diagram of the corrosion behavior of austenitic stainless steel with increasing corrosion time

图 3 奥氏体不锈钢随腐蚀时间增长的腐蚀行为变化图示

综上所述,有关钢材在 LBE 中的 LMC 现象,目前相关研究主要方向为材料种类及特性和腐蚀环境对钢材在 LBE 中腐蚀行为的影响,发现通过钢材成分优化和腐蚀环境条件保证(如腐蚀温度 400~450 $^{\circ}\text{C}$ 和和氧质量分数 $10^{-6}\% \sim 10^{-4}\%$)可以保证钢材良好的耐蚀性。但随着核工业发展,材料在 LBE 中的服役环境也愈发恶劣。如堆芯设计温度的提高(600~650 $^{\circ}\text{C}$),大流速的腐蚀环境,为满足钢材的安全使用,各国主要从提高材料本身性能和降低 LBE 腐蚀两个方面入手,因此,未来应注重新材料的设计(材料中 Al 和 Si 元素的适当添加)和合理氧控技术(如固相氧控)开发等。

2 LBE 环境下钢材的应力腐蚀研究

2.1 应力腐蚀概述

如图 4 所示,应力腐蚀是指材料在拉应力和腐蚀介质的共同作用下材料产生的塑性降低乃至低应力脆断现

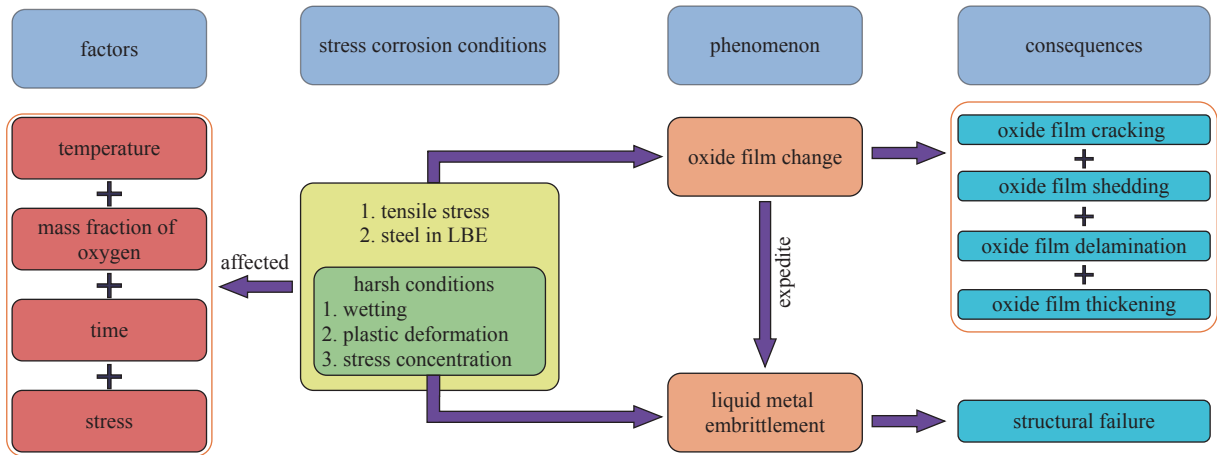


Fig. 4 Summary of factors affecting the stress corrosion of steels in LBE

图 4 影响钢材应力腐蚀因素汇总

象。LBE 环境中钢材的应力腐蚀,受腐蚀环境(温度、时间和氧质量分数)和应力的影响,包括 LME 现象和钢材表面氧化膜改变影响两个方面^[47]。应力腐蚀会导致钢材表面氧化膜的改变,从而引发氧化膜的开裂、分层、脱落和增厚。当应力腐蚀条件变得苛刻,还会存在液态金属脆化导致结构失效的问题。

2.1.1 LME 效应

LME 是液态金属(Pb-Bi 和 Ni-Sn 合金, Li、Na 和 Zn 单质等)作为腐蚀介质时的一种特殊应力腐蚀现象,具有突发性强,危害性大的特点,对反应堆中钢材安全服役带来威胁^[9]。LME 断裂失效先从固-液润湿表面上形成裂纹晶核,随后裂纹扩展形成直至断裂。目前对 LME 断裂失效最普遍的解释是基于 Griffith 准则和 Rebinder 效应,认为固体表面吸附液态金属原子会降低固液表面能,进而导致裂纹扩展断裂强度减小^[10]。目前国内外针对钢材在 LBE 中的 LME 效应进行了相关研究,发现材料发生 LME 现象需要特定的条件,总结出三条必要条件:1) 固体金属与液体金属之间达到原子级别直接接触,即固体金属要被润湿;2) 要有足够大的应力产生塑性变形;3) 存在应力集中^[47-48]。

需指出, LME 效应形成机理并没有得到彻底澄清,对以上的三种必要条件也没有达到共识。为了预测钢材在 LBE 中的 LME 敏感性,普遍采用两种方式,一是利用固/液两相界面的“吸附理论”来解释,通过液态 Pb 和 Bi 在钢材表面形成的润湿角来衡量界面原子间相互作用强弱,但对于 LBE 中的钢材,利用多元组分平衡相图预测其润湿性是十分困难的^[43, 47]。因此为直观快速分析钢材在 LBE 中的 LME 敏感性行为,并考虑环境介质和应力的协同作用,国内外一般采用慢应变速率拉伸实验来评价钢材在 LBE 中的力学性能与脆化敏感性^[49]。

2.1.2 应力腐蚀对钢材表面氧化膜结构影响

应力存在主要影响钢材表面氧化膜生长和氧化膜完整性两个方面。

(一) 应力对氧化膜生长动力学的影响

应力会提高氧化腐蚀速率,在氧化膜形核和氧化膜生长阶段的影响各不相同。在形核阶段,应力促进材料表面位错、裂纹和孔洞等缺陷数量增加,提高氧化膜形核速率。在氧化膜生长阶段,氧化速率一般受制于元素扩散过程。应力对元素扩散影响体现在两个方面,其一氧化膜生长速率方面,应力通过增加元素扩散所需的“微孔道”来提高氧化膜生长速率;其二,同一元素在不同的氧化膜中的扩散能力不同,应力通过影响特定元素扩散,来影响材料表面氧化膜组成,从而在材料表面显示出特定氧化膜迅速生长的现象^[9]。例如, Liu 等人^[50]研究 T91 铁素体/马氏体钢在应力作用下, Fe_3O_4 层生长最为剧烈,且存在 Fe-Cr 尖晶石层向 Fe_3O_4 转化的现象,认为是应力促使尖晶石层中结构缺陷的增加,提高 Fe 向外的扩散加速。

(二) 应力对氧化膜完整性的影响

氧化膜对材料的保护作用主要体现在氧化膜的完整性和致密性上。氧化膜在高应力作用下出现开裂和剥落后,若不能在该位置进一步氧化愈合, LBE 将会直接与钢材进行接触加速材料腐蚀。一般钢材在 LBE 中氧化膜脱落(图 5)^[51],在氧化层形核阶段,材料表面局部区域在外应力作用下位错和缺陷数量增加,因此氧化膜形核速率增加(图 5(a))。受拉应力影响,氧化层内部缺陷处会萌生裂纹并伴随着 LBE 渗透(图 5(b)),应力持续作用下裂纹贯穿整个氧化层(图 5(c))。如果氧化层具有一定的塑性,则在钢结构材料/氧化层界面发生滑移,此时氧化层出现塑

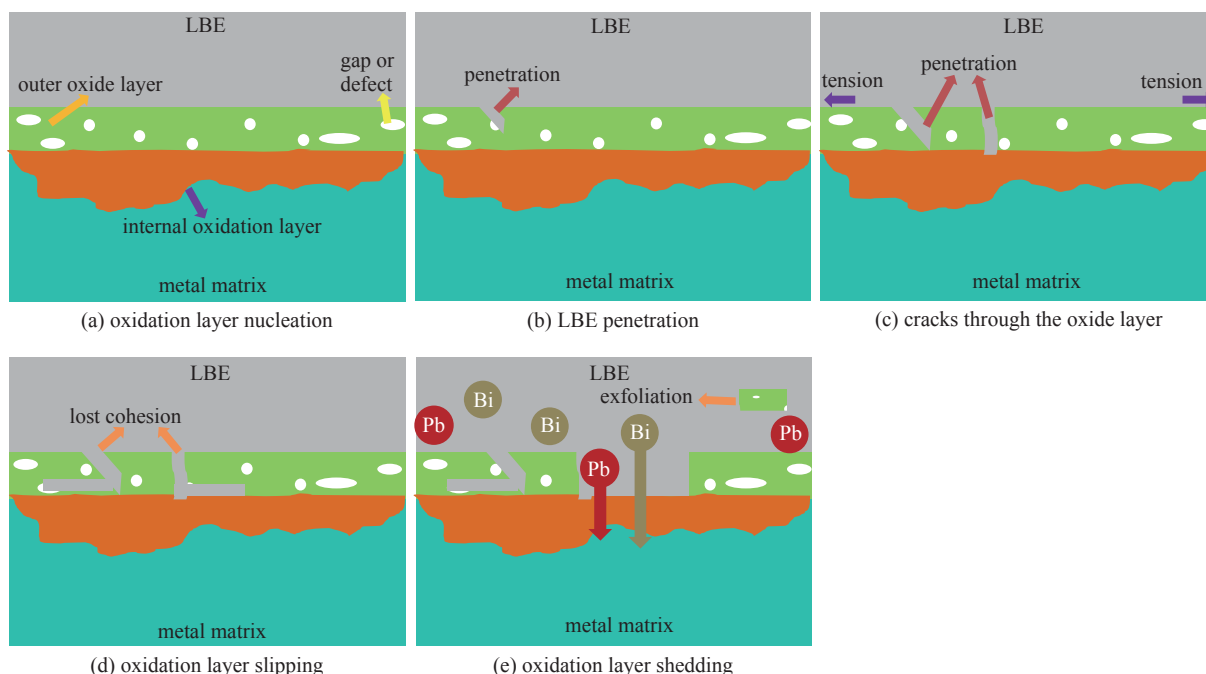


Fig. 5 Cracking, delamination and shedding of oxide film under tensile stress^[51]

图 5 拉应力下氧化膜开裂、分层和脱落^[51]

性应力松弛,进而氧化层分层甚至脱落(图 5(d)、图 5(e))。

氧气作为非金属抑制剂利用在 LBE 环境中,其本质是在钢材表面形成保护性的氧化膜,从而延缓或者消除 LME 效应发生的先决条件(钢材与 Pb 和 Bi“直接接触”)。例如,刘静和 J. Van den 等人^[47,52]均发现在高氧质量分数下(大于 $10^{-6}\%$) T91 不存在 LME,氧质量分数下降(小于 $10^{-8}\%$)材料存在局部腐蚀时 T91 与液态金属接触,导致其延伸率下降。

2.2 不同因素对钢材 LME 敏感性影响

钢材在 LBE 中由 LME 引发的拉伸力学性能变化,受多种内部因素(材料种类、表面状态和强度等)和外部因素(温度、氧质量分数、时间和拉伸速率等)影响,如图 4 所示,下面将重点梳理以上因素对材料 LME 敏感性的影响。

钢材种类、表面状态和强度等方面对其在 LBE 中拉伸性能影响各不相同。材料种类方面,奥氏体不锈钢在 LBE 中拉伸性能几乎不受 LME 的影响,而铁素体/马氏体钢则对 LME 很敏感^[47,49,53-54]。例如: Hamouche-Hadjem^[49]和 Gorse 等人^[53]研究 316L 和 T91 在空气和 LBE 环境下的拉伸实验,发现 316L 强度不随实验环境变化而改变,且拉伸断口呈现典型韧性(或韧/脆混合^[49])断裂形貌;而 T91 则显示出在 LBE 中强度和塑性的下降,断裂显示出典型脆性模式,这种差异主要与这两种不锈钢的晶格类型和塑性有关。表面状态和材料强度对其在 LBE 环境下的断后延伸率和脆性敏感温区有所影响^[47,55]。例如:刘静^[47]使用表面有无划痕的 T91 钢,探究表面缺陷对 T91 的 LME 敏感性影响。发现材料有无缺陷对强度基本没有影响,但无划痕的延伸率是有划痕的 1.6 倍,对其断口分析,有划痕的样品拉伸断口存在明显的脆性特征。认为发生 LME 现象的先决条件是样品得到充分的浸润,而样品表面缺陷造成的应力集中将会加剧应力脆断的发生。Long^[55]研究热处理状态不同的 T91 铁素体马氏体钢的 LME 敏感性温区,发现 760 °C 回火钢的脆性温度敏感区在 300~450 °C、600 °C 和 500 °C 回火样品的脆敏感区在 125~400 °C,认为钢材热处理后的强度越强,在 LBE 中脆性敏感温区越大。

温度、氧质量分数和拉伸速率等因素一般不影响铁素体/马氏体钢在 LBE 中的强度,但其延伸率及断裂模式受这些条件节制。其中温度对铁素体/马氏体钢的 LME 敏感性影响并不是线性的,而是存在一个温度区间,国际上称为“韧性低谷”^[56-57]。如图 6 所示,可以看出铁素体/马氏体钢的抗拉和屈服强度受腐蚀环境和温度影响较小,但温度升高会导致其强度下降;在 LBE 环境下,铁素体马氏体钢在 200~400 °C 温度区间延伸率较低。氧浓度差异一般导致铁素体/马氏体钢断后延伸率不同和断裂模式转变^[9,43,47]。例如:胡亚东^[9]研究 T91 钢在腐蚀温度 500 °C、氧质量分数 $10^{-5}\%$ ~ $10^{-7}\%$ 的慢速率拉伸实验,发现氧质量分数由 $10^{-5}\%$ 降至 $10^{-7}\%$, T91 断后延伸率也由 21.9% 降为 19.2%,

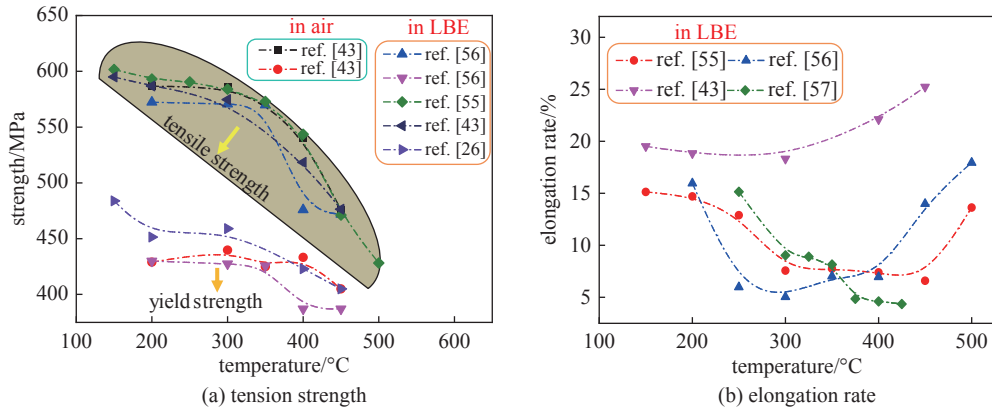


Fig. 6 Mechanical performance of ferrite/martensite stainless steel changes with temperature

图6 铁素体/马氏体钢力学性能随温度变化

断口分析断裂也从韧性断裂转变为脆性断裂模式,认为是由于氧含量过低,T91表面无法生成具有保护作用的氧化膜导致了LME现象的加剧所致。应变速率通常不影响铁素体/马氏体钢的延伸率,但会导致断裂机制的转变^[37]。例如:Hamouche-Hadjem^[49]观察不同拉伸速率下T91拉伸断口形貌,在低应变速率下(6.67×10^{-7} m/s),断口呈现脆性断裂特征,而在高应变速率下(6.67×10^{-3} m/s),断口呈现韧性断裂特征。

综上,在慢应变速率拉伸实验下,各因素一般对材料拉伸强度没有影响,但会导致材料塑性降低。为延缓LME效应,可以考虑材料(表面状态、热处理工艺和元素成分)和腐蚀环境改善(腐蚀温度和氧质量分数等)两大方向。同时,由于钢材服役过程外部载荷的复杂性,一些交变和蠕变等载荷条件下钢材的LME敏感性数据也需要补充。因此,未来面临更加苛刻的LBE服役条件,应注重新型替换材料开发和氧控技术投入。

3 结论

为了避免在铅铋反应堆服役条件下钢材(如铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢等)的腐蚀失效问题,本文总结了铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢与液态铅铋金属的相容性问题,包括液态金属腐蚀和应力腐蚀现象两个方面。

钢材在LBE中因LMC引发的腐蚀失效问题受多种材料特征因素(材料成分、材料微观组织和表面微观结构等)和腐蚀条件因素(温度、氧质量分数和腐蚀时间等)的综合影响,目前多用腐蚀实验的方式,通过观测钢材表面的腐蚀形貌和腐蚀产物等来评估钢材腐蚀性能优劣,得出的一般结论为:1)材料方面,合理添加Al和Si、钢材表面改性及强化和轧制态加工制造的钢材都可以提高其耐LBE的腐蚀性能;2)腐蚀环境方面,LBE中温度越高,腐蚀速率越快,钢材越容易失效。氧质量分数越小,溶解腐蚀越严重,氧质量分数越大,氧化层越厚,氧化腐蚀越严重。因此,铅铋堆用温度和氧质量分数一般控制在 $400 \sim 450$ °C与 $10^{-6}\% \sim 10^{-4}\%$ 之间。但随着核工业发展,钢材在LBE中面临着高温(大于 550 °C)和高流速等苛刻服役环境,这对钢材在LBE中安全服役带来挑战,如奥氏体不锈钢在腐蚀温度大于 550 °C,即使在氧饱和环境下也发生严重腐蚀。为保证钢材可靠的核应用,未来相关研究应注重:1)通过调节材料设计和处理方式来制造出适应于LBE服役环境的钢材;2)通过使用主动氧控技术和添加缓蚀剂来降低钢材在LBE中的腐蚀,尤其是固相氧控的研究是十分有必要的。

另外钢材在LBE中的LME敏感性也受内部因素(种类、表面结构和热处理等)和外部因素(温度、氧质量分数和拉伸速率)的调控。常采用慢拉伸实验方式来评估其在LBE中的拉伸力学性能,进而预测钢材的LME敏感性,得到以下结论:1)奥氏体不锈钢一般不存在LME现象,而铁素体/马氏体钢的LME敏感性行为较为显著;2)氧质量分数、温度和拉伸速率等外部因素均不影响铁素体/马氏体钢的强度,只显示出材料塑性降低的断后延伸率下降和脆性断裂模式的现象。为防止LME的发生,建议适当选择合适的材料热处理方式,减少材料表面缺陷和避免材料在 $200 \sim 400$ °C温区内受到较大外力作用等。但利用实验的方式来解释LME现象,存在LME机理难以阐明和一些复杂蠕变和交变载荷条件下对钢材LME敏感性的影响有待探究等问题。未来研究应注意:1)揭示LME产生的机理,为抑制或消除LME现象提供理论依据;2)开展复杂载荷条件下的应力腐蚀实验;3)开展LMC和LME的关联性研究,例如LMC过程中氧化膜形成对LME作用机制的研究和外加载荷作用下对LMC的影响。

基于以上分析,为最大限度避免钢材结构材料腐蚀失效,面向未来LBE与钢材相容性的重点研究方向建议:

1)进一步优化钢的成分设计(选择Si和Al含量高的钢);2)选择合适的材料加工处理方式和适当进行材料强化;
3)注重合理氧控技术和缓蚀剂的开发。最后,评价其与LBE的相容性,获取最佳的服役条件。

参考文献:

- [1] 李琼,刘紫静,肖豪,等.基于Kriging代理模型的铅铋反应堆智能优化方法[J].*强激光与粒子束*,2022,34:056007.(Li Qiong, Liu Zijing, Xiao Hao, et al. Intelligent optimization method for lead-bismuth reactor based on Kriging surrogate model[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2022, 34: 056007)
- [2] 方海涛,赵永松,张喜林,等.铅冷快堆M²LFR-1000堆芯燃料管理方案设计[J].*强激光与粒子束*,2018,30:096003.(Fang Haitao, Zhao Yongsong, Zhang Xilin, et al. In-core fuel management strategy design of lead-cooled fast reactor M²LFR-1000[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2018, 30: 096003)
- [3] 吴宜灿,FDS团队.第四代核能系统铅基反应堆前景展望[J].*科技导报*,2015,33(14):12.(Wu Yichan, FDS Team. Prospects of lead-based reactors for fourth-generation nuclear energy systems[J]. *Science & Technology Review*, 2015, 33(14): 12)
- [4] 张亮,孙胜,孙寿华,等.Dragon程序在金属燃料铅铋快堆堆芯计算中的应用与偏差分析[J].*强激光与粒子束*,2022,34:056005.(Zhang Liang, Sun Sheng, Sun Shouhua, et al. Preliminary application of neutronics calculation in LFR reactor with metallic fuel using Dragon code[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2022, 34: 056005)
- [5] Zhang Jinsuo, Li Ning. Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 373(1/3): 351-377.
- [6] Zhang Jinsuo. A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(6): 1207-1227.
- [7] Yamaki E, Ginestar K, Martinelli L. Dissolution mechanism of 316L in lead-bismuth eutectic at 500 °C[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3075-3085.
- [8] 阮章顺,秦博,付晓刚,等.燃料元件包壳材料CN-1515不锈钢在可控氧铅铋环境下的腐蚀行为[J].*原子能科学技术*,2021,55(5):901-908.(Ruan Zhangshun, Qin Bo, Fu Xiaogang, et al. Corrosion behavior of fuel cladding material CN-1515 stainless steel in lead-bismuth eutectic alloy with oxygen control[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2021, 55(5): 901-908)
- [9] 胡亚东.T91钢在静态铅铋氧控环境中应力腐蚀行为研究[D].合肥:中国科学技术大学,2018.(Hu Yadong. Stress corrosion behavior of T91 steel in static lead-bismuth eutectic with oxygen control[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018)
- [10] Serena B, Sebastiano C, Carlo C, et al. Material performance in lead and lead-bismuth alloy[J]. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2012, 4: 218-241.
- [11] 李明扬.T91和316L钢在铅铋合金中的腐蚀行为研究[D].合肥:合肥工业大学,2014.(Li Mingyang. Study on the corrosion behavior of T91 and 316L steels in liquid LBE[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014)
- [12] Lambrinou K, Charalampopoulou E, Van Der Donck T, et al. Dissolution corrosion of 316L austenitic stainless steels in contact with static liquid lead-bismuth eutectic (LBE) at 500 °C[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 490: 9-27.
- [13] Schroer, C, Konys J. Physical chemistry of corrosion and oxygen control in liquid lead and lead-bismuth eutectic[R]. FZKA 7364, 2007.
- [14] 龚星,肖军,王浩,等.铁素体/马氏体钢和奥氏体不锈钢的液态铅铋腐蚀行为与机理[J].*核科学与工程*,2020,40(5):864-871.(Gong Xing, Xiao Jun, Wang Hao, et al. Corrosion behavior and mechanisms of ferritic/martensitic steels and austenitic stainless steels in liquid lead-bismuth eutectic[J]. *Nuclear Science and Engineering*, 2020, 40(5): 864-871)
- [15] 田书建,张建武.316L和T91不锈钢在550 °C静态铅铋合金中的腐蚀行为[J].*中国科学技术大学学报*,2015,45(9):751-756.(Tian Shujian, Zhang Jianwu. Corrosion behavior of 316L and T91 steels in stagnant lead-bismuth eutectic at 550 °C[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2015, 45(9): 751-756)
- [16] Kurata Y, Futakawa M, Saito S. Corrosion behavior of steels in liquid lead-bismuth with low oxygen concentrations[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 373(1/3): 164-178.
- [17] Hosemann P, Frazer D, Stergar E, et al. Twin boundary-accelerated ferritization of austenitic stainless steels in liquid lead-bismuth eutectic[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 118: 37-40.
- [18] Tsisar V, Schroer C, Wedemeyer O, et al. Characterization of corrosion phenomena and kinetics on T91 ferritic/martensitic steel exposed at 450 and 550 °C to flowing Pb-Bi eutectic with 10⁻⁷ mass% dissolved oxygen[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 494: 422-438.
- [19] 李君瑜,周立军.国内外铅铋氧控研究现状[J].*化工管理*,2022(5):52-54.(Li Junyu, Zhou Lijun. Status of oxygen control research on lead-bismuth alloy at home and abroad[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2022(5): 52-54)
- [20] Müller G, Schumacher G, Zimmermann F. Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 278(1): 85-95.
- [21] Martinelli L, Balbaud-Célérier F, Terlain A, et al. Oxidation mechanism of an Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy at 470 °C (Part II)[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(9): 2537-2548.
- [22] Roy M, Martinelli L, Ginestar K, et al. Dissolution and oxidation behaviour of various austenitic steels and Ni rich alloys in lead-bismuth eutectic at 520 °C[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 468: 153-163.
- [23] Tsisar V, Stergar E, Gavrilov S, et al. Effect of variation in oxygen concentration in static Pb-Bi eutectic on long-term corrosion performance of Al-alloyed austenitic steels at 500 °C[J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 109963.
- [24] Kurata Y. Corrosion behavior of Si-enriched steels for nuclear applications in liquid lead-bismuth[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 437(1/3): 401-408.
- [25] Kurata Y, Futakawa M, Saito S. Comparison of the corrosion behavior of austenitic and ferritic/martensitic steels exposed to static liquid Pb-Bi at 450 and 550 °C[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 343(1): 333-340.

- [26] 董红. 铅铋共晶合金与T91钢的相容性[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013. (Dong Hong. The compatibility of LBE alloy and T91 steel[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013)
- [27] 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[J]. *Materials Characterization*, 2021, 178: 111234.
- [28] Wang J, Rong L J, Li D Z, et al. Effect of welding thermal cycles on the oxidation resistance of 9 wt. % Cr heat resistant steels in 550 °C lead-bismuth eutectic[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 930-941.
- [29] Johnson A L, Parsons D, Manzerova J, et al. Spectroscopic and microscopic investigation of the corrosion of 316/316L stainless steel by lead-bismuth eutectic (LBE) at elevated temperatures: importance of surface preparation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 328(2/3): 88-96.
- [30] Martín-Muñoz F J, Soler-Crespo L, Gómez-Briceño D. Assessment of the influence of surface finishing and weld joints on the corrosion/oxidation behaviour of stainless steels in lead bismuth eutectic[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 416(1/2): 80-86.
- [31] 丁祥彬, 罗梦, 路广遥, 等. 不同表面处理对316L钢焊缝耐液态铅铋腐蚀的影响[J]. 焊接, 2019(2): 21-25. (Ding Xiangbin, Luo Meng, Lu Guangyao, et al. Effect of different surface treatment on 316L steel welds in the liquid lead-bismuth alloy[J]. *Welding & Joining*, 2019(2): 21-25)
- [32] Engelko V, Mueller G, Rusanov A, et al. Surface modification/alloying using intense pulsed electron beam as a tool for improving the corrosion resistance of steels exposed to heavy liquid metals[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 415(3): 270-275.
- [33] 柏佩文. 15-15Ti钢上SiC薄膜的制备及其耐铅铋合金腐蚀性能的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017. (Bai Peiwen. The preparation and corrosion resistance in Pb-Bi alloy of SiC films on 15-15Ti steel[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017)
- [34] Ma Zhiwei, Shen Tielong, Wang Zhiguang, et al. Improving the oxidation resistance of SIMP steel to liquid Pb-Bi eutectic by shot peening treatments[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 578: 151910.
- [35] Balbaud-Celerier F, Deloffre P, Terlain A, et al. Corrosion of metallic materials in flowing liquid lead-bismuth[J]. *Journal de Physique IV*, 2002, 12(8): 177-190.
- [36] 田书建. 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]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016. (Tian Shujian. Corrosion behavior and mechanism of T91 and 15-15Ti steels in liquid lead-bismuth eutectic under oxygen control at 500 °C [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016)
- [37] Sapundjiev D, Van Dyck S, Bogaerts W. Liquid metal corrosion of T91 and A316L materials in Pb-Bi eutectic at temperatures 400-600 °C[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(3): 577-594.
- [38] Benamati G, Fazio C, Piankova H, et al. Temperature effect on the corrosion mechanism of austenitic and martensitic steels in lead-bismuth[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 301(1): 23-27.
- [39] Gnecco F, Ricci E, Bottino C, et al. Corrosion behaviour of steels in lead-bismuth at 823 K[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 335(2): 185-188.
- [40] Cionea C, Abad M D, Aussat Y, et al. Oxide scale formation on 316L and FeCrAl steels exposed to oxygen controlled static LBE at temperatures up to 800 °C [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144(11): 235-246.
- [41] Yeliseyeva O, Tsisar V, Benamati G. Influence of temperature on the interaction mode of T91 and AISI 316L steels with Pb-Bi melt saturated by oxygen[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1672-1683.
- [42] Martinelli L, Balbaud-Célérif F, Picard G, et al. Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part III)[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(9): 2549-2559.
- [43] Van den Bosch J, Sapundjiev D, Almazouzi A. Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of T91 material tested in liquid lead bismuth eutectic[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 356(1/3): 237-246.
- [44] Fazio C, Benamati G, Martini C, et al. Compatibility tests on steels in molten lead and lead-bismuth[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 296(1/3): 243-248.
- [45] Müller G, Heinzel A, Konys J, et al. Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420-600 °C after 2000 h[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 301(1): 40-46.
- [46] 田书建, 姜志忠, 张敏, 等. T91钢在氧浓度为0.01 ppm静态铅铋合金中的界面腐蚀特征[J]. *原子能科学技术*, 2017, 51(1): 158-164. (Tian Shujian, Jiang Zhizhong, Zhang Min, et al. Interface corrosion characteristics of T91 steel in static lead-bismuth eutectic with 0.01 ppm oxygen[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2017, 51(1): 158-164)
- [47] 刘静. T91和316L钢在液态Pb-Bi共晶合金中应力腐蚀行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015. (Liu Jing. Stress corrosion behavior of T91 and 316L steels in liquid lead-bismuth eutectic[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015)
- [48] OECD, Nuclear Energy Agency. Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies[M]. Nuclear Energy Agency, 2015.
- [49] Hamouche-Hadjem Z, Auger T, Guillot I, et al. Susceptibility to LME of 316L and T91 steels by LBE effect of strain rate[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 376(3): 317-321.
- [50] Liu J, Jiang Z Z, Tian S J, et al. Stress corrosion behavior of T91 steel in static lead-bismuth eutectic at 480 °C[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 468: 299-304.
- [51] Luo L, Jiang Z Z, Xiao Z Q, et al. Cracking and exfoliation behavior of oxide scale on T91 steel under different tensile stresses in oxygen-controlled lead-bismuth eutectic at 550 °C[J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109324.
- [52] Van Den Bosch J, Coen G, Hosemann P, et al. On the LME susceptibility of Si enriched steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 429(1/3): 105-112.

- [53] Gorse D, Auger T, Vogt J B, et al. Influence of liquid lead and lead–bismuth eutectic on tensile, fatigue and creep properties of ferritic/martensitic and austenitic steels for transmutation systems[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 415(3): 284-292.
- [54] Stergar E, Eremin S G, Gavrilov S, et al. Influence of LBE long term exposure and simultaneous fast neutron irradiation on the mechanical properties of T91 and 316L[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 473: 28-34.
- [55] Long B, Tong Zhenwei, Gröschel F, et al. Liquid Pb–Bi embrittlement effects on the T91 steel after different heat treatments[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 377(1): 219-224.
- [56] Liu Jian, Yan Wei, Sha Wei, et al. Effects of temperature and strain rate on the tensile behaviors of SIMP steel in static lead bismuth eutectic[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 473: 189-196.
- [57] Dai Yong, Long B, Groeschel F. Slow strain rate tensile tests on T91 in static lead–bismuth eutectic[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 356(1/3): 222-228.