



T91钢和SIMP钢表面 AlO_x 涂层在600 °C静态液态铅铋共晶中的稳定性和腐蚀行为

廖庆 李炳生 葛芳芳 张宏鹏 申铁龙 毛雪丽 王任大 盛彦斌 常海龙 王志光 徐帅 陈黎明 何晓珣

Stability and corrosion behavior of AlO_x coating on T91 steel and SIMP steel in static liquid Pb–Bi eutectic at 600 °C

Liao Qing Li Bing-Sheng Ge Fang-Fang Zhang Hong-Peng Shen Tie-Long Mao Xue-Li Wang Ren-Da Sheng Yan-Bin Chang Hai-Long Wang Zhi-Guang Xu Shuai Chen Li-Ming He Xiao-Xun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 156103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220356

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220356>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CLAM钢表面Fe–Al合金渗层的制备

Preparation of Fe–Al alloy layer on CLAM steel

物理学报. 2021, 70(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200762>

一种铅铋合金薄膜低温相的结构及超导物性表征

Characterization of structure and superconducting properties of low–temperature phase of Pb–Bi alloy films

物理学报. 2021, 70(17): 170703 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210482>

石墨烯在金属表面防腐中的应用

Applications of graphene in anti–corrosion of metal surface

物理学报. 2021, 70(9): 098102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210349>

铸造奥氏体不锈钢中铁素体与奥氏体位向关系及其对声衰减的影响

Orientation relationship between ferrite and austenite and its influence on ultrasonic attenuation in cast austenitic stainless steel

物理学报. 2018, 67(23): 238102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181251>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

各向异性表面张力对定向凝固中共晶生长形态稳定性的影响

Effect of anisotropic surface tension on morphological stability of lamellar eutectic growth in directional solidification

物理学报. 2018, 67(11): 118103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180186>

T91 钢和 SIMP 钢表面 AlO_x 涂层在 600 °C 静态液态铅铋共晶中的稳定性和腐蚀行为*

廖庆¹⁾ 李炳生^{1)†} 葛芳芳²⁾ 张宏鹏³⁾ 申铁龙³⁾ 毛雪丽⁴⁾ 王任大²⁾
盛彦斌³⁾ 常海龙³⁾ 王志光³⁾ 徐帅⁵⁾ 陈黎明¹⁾ 何晓珣¹⁾

1) (西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010)

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

3) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

4) (西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

5) (西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

(2022 年 3 月 1 日收到; 2022 年 4 月 6 日收到修改稿)

铁素体/马氏体钢, 如 T91 钢和 SIMP 钢, 被选为第 4 代铅冷快堆和加速器驱动系统 (ADS) 的主要候选结构材料. 但容器钢与液态铅铋共晶 (LBE) 在高温下的相容性限制了它们的应用. 铁素体/马氏体钢在 600 °C 的 LBE 中腐蚀严重. 为了保护铁素体/马氏体钢免受高温 LBE 腐蚀, 在钢表面制备 AlO_x ($x < 1.5$) 涂层. 本文采用磁控溅射法在 T91 钢和 SIMP 钢表面制备了 AlO_x 涂层. 对表面有涂层的 T91 钢和 SIMP 钢以及表面无涂层的 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 的饱和氧浓度的 LBE 中腐蚀 300 h 和 700 h 的结果进行比较. 结果表明, 涂层钢表面的氧化层比无涂层钢表面的氧化层薄, 这表明 AlO_x 涂层可以有效防止铁、铬和氧元素的快速扩散. 然而, 在 LBE 中腐蚀 700 h 后, AlO_x 涂层出现裂纹, 表面有涂层的 T91 钢和 SIMP 钢均遭受到明显的氧化腐蚀, 说明该涂层在 600 °C 的 LBE 中可以在短时间内保护基体免受高温腐蚀. 但是涂层在 600 °C 的 LBE 中不能长时间保持稳定. 这可能是由于此次实验条件制备的 AlO_x 涂层膜基结合力不强或制备的 AlO_x 涂层里面存在大量的金属铝和结构缺陷. AlO_x 涂层在 LBE 中的高温稳定性有待进一步研究.

关键词: T91 钢, SIMP 钢, 涂层, 液态铅铋共晶, 氧化层, 热膨胀系数

PACS: 61.66.Dk, 61.72.-y, 68.18.-g, 68.35.Fx

DOI: 10.7498/aps.71.20220356

1 引言

液态重金属铅合金凭借其良好的中子学性能、较低的化学活性、良好的传热性和固有安全性, 被认为是加速器驱动系统 (ADS) 和铅冷快堆等第 4 代核反应堆的主要候选材料之一^[1-3]. 液态铅铋共晶 (LBE) 作为铅合金的重要组成, 其在加速器驱动系统 (ADS) 和铅冷快堆等方向同样具有广阔的

应用前景, 然而在高温下 LBE 对容器材料会造成腐蚀. 腐蚀主要可分为溶解腐蚀, 如奥氏体不锈钢中镍元素溶解到铅铋溶液中、铅铋流动造成的侵蚀、冲刷, 以及组分元素在固液两相中的迁移、腐蚀产物和杂质的化学反应等^[4,5]. 主要腐蚀机理如下: 氧化腐蚀、铅铋渗透和溶解腐蚀以及高速的 LBE 流动产生的加速腐蚀. 容器材料的腐蚀会导致结构承载能力的降低, 甚至危及反应堆的安全. 故此, 提高容器材料耐腐蚀性能至关重要. 研究表

* 国家自然科学基金 (批准号: U1832133, 12075194) 和四川科技厅科研基金 (批准号: 2020ZYD055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: libingshengmvp@163.com

明, 提高材料耐腐蚀性能的方法有以下 5 种:

1) 通过控制反应体系中的氧浓度, 在钢表面形成稳定的氧化铁和氧化铬保护膜^[6,7]. 当温度低于 500 °C 时, 该方法可以达到良好的保护效果. 然而当温度高于 500 °C 时, 由于氧化物快速生长, 导致材料热导率迅速降低. 另外氧化膜在高温流动铅铋溶液中, 很容易被冲刷掉, 导致铅铋流场发生变化, 因此该方法在高温铅铋溶液中将不再适用^[8,9].

2) 使用耐腐蚀材料, 确定冷却剂运行参数的适当范围, 包括温度和溶解氧浓度. 迄今为止, 候选结构材料主要包括铁素体/马氏体钢、奥氏体不锈钢、纳米氧化物弥散强化钢 (ODS) 和陶瓷材料^[10,11].

3) 含有特殊元素 (如硅和铝) 的合金钢可以促进致密氧化层的形成.

4) 钢铁表面处理技术, 例如渗铝表面处理^[12,13], 电子束处理的 FeCrAl 和 FeCrAl 涂层^[14,15], 甚至包括 Fe-12Cr-2Si^[16] 和 ODS 钢^[17-19] 在内的新合金, 以增强材料的耐腐蚀性. 一些研究表明, 表面上的氧化铝薄层可以保护钢材^[20,21].

5) 向液态金属中加入抑制剂^[9].

尽管做出了许多努力, 但在高温下保护结构钢免受材料腐蚀仍然是一个未完全解决的问题. 近年来, 表面改性技术在防止材料腐蚀方面得到了广泛的应用, 已经开发了几种涂层制备技术来保护钢材免受腐蚀. 例如通过真空等离子喷涂、化学气相沉积、脉冲激光沉积和物理气相沉积来沉积不同类型的涂层, 如金属合金 (FeAl)、氧化物 (主要是硅和铝)、碳化物和氮化物^[8,22,23].

研究表明, 氧化铝难溶于液态铅铋溶液中, 并且金属原子和氧原子在氧化铝中扩散速率较低, 可以作为铁素体/马氏体钢的良好防腐涂层^[14,24]. Ferré等^[25]的研究表明, 脉冲激光沉积生长的氧化

铝涂层具有良好的界面结合能力. 此外, 氧化铝涂层在 550 °C 的饱和氧浓度下具有良好的稳定性能, 并能在浸泡 500 h 后保护 T91 钢免受液态铅铋腐蚀. 氧化铝涂层制备方法将影响涂层结构和组分, 决定了涂层防护效果. 本研究采用磁控溅射法沉积 AlO_x 涂层, 该方法具有设备简单、易于控制、涂层面积大、附着力强等优点. 选择 T91 钢和 SIMP 钢是由于其具有优异的高温性能、低辐照肿胀性和高的导热率, 是先进能源系统 (如核反应堆) 结构部件的主要结构候选材料^[26].

本文的目的是探索 AlO_x 涂层是否能在 600 °C LBE 中保持结构完整性, 从而提高 T91 钢和 SIMP 钢耐腐蚀性. 该研究有助于理解 AlO_x 涂层和 T91 钢、SIMP 钢在核动力系统中的应用. 本文采用磁控溅射法在 T91 钢和 SIMP 钢表面制备了 AlO_x 涂层, 然后在 600 °C 饱和氧浓度的铅铋溶液中浸泡 300 h 和 700 h, 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱 (EDS) 对腐蚀样品进行表征.

2 实验过程

2.1 实验材料和涂层制备工艺

实验中使用的 T91 钢和 SIMP 钢由中国科学院近代物理研究所提供. 表 1 列出了 T91 钢和 SIMP 钢的主要成分. 通过线切割将 T91 钢和 SIMP 钢处理成规格为 20 mm×10 mm×5 mm, 使用 600—4000# 的砂纸和氧化铝喷雾对 T91 钢和 SIMP 钢进行抛光, 达到镜面抛光效果, 采用中频脉冲磁控溅射法在 T91 钢和 SIMP 钢上制备出厚度为 1—2 μm 的 AlO_x 涂层 (该涂层含有丰富的铝原子, 以提高涂层在基体上的稳定性). 磁控溅射法制备 AlO_x 薄膜的工艺参数如表 2 所列.

表 1 研究钢材的化学成分 (质量分数)

Table 1. Chemical compositions of the studied steels (mass fraction%).

元素	Fe	Cr	Ni	Mo	V	Si	C	Nb	N	Ta	W
T91	Bal	8.50	0.25	0.95	0.19	0.20	0.10	0.067	0.05	—	—
SIMP	Bal	10.50	—	—	0.20	1.40	0.20	0.01	—	0.15	1.50

表 2 磁控溅射制备 AlO_x 薄膜的典型工艺参数 (1 sccm = 1 mL/min)

Table 2. Typical process parameters of the AlO_x films prepared by magnetron sputtering.

靶功率/W	频率 /kHz	O_2 流量/sccm	氩气流量/sccm	靶温度/°C	沉积速率/(nm·min ⁻¹)
400	350	8.6	32	25	9

2.2 静态腐蚀实验

将样品放入静态腐蚀实验装置中, 实验装置的简易结构示意图如图 1 所示. 该装置主要由炉体、真空泵和控制箱组成, 其具有良好的密封性和耐液态金属腐蚀性, 可以在不同温度下进行静态腐蚀实验. 根据高温工况的设计参数, 实验温度选择为 600 °C, 腐蚀时间分别为 300 h 和 700 h. 腐蚀实验后, 在 170 °C 下用甘油清洗表面上残留的铅和铋, 随后在超声波中用乙醇清洗. 通过 XRD 分析了试样表面腐蚀产物的相组成. 除此之外, 使用 SEM 探究了试样表面和截面上的腐蚀形貌和氧化层结构, 并用 EDS 检测了腐蚀产物的化学成分和氧化层的元素组成.

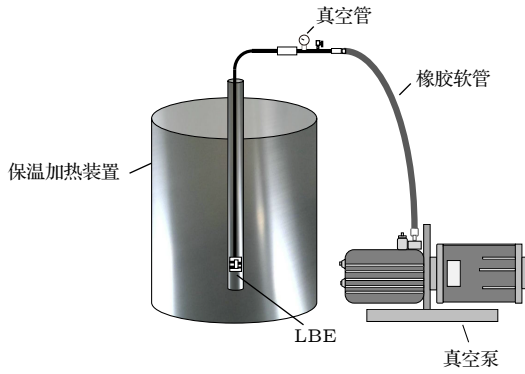


图 1 腐蚀实验设备的简单示意图

Fig. 1. A simple schematic diagram of the corrosion test equipment.

根据经验公式 [27], LBE 中的氧溶解浓度计算公式为

$$\lg C_0 = 1.2 - \frac{3400}{T} \quad (673 < T < 973), \quad (1)$$

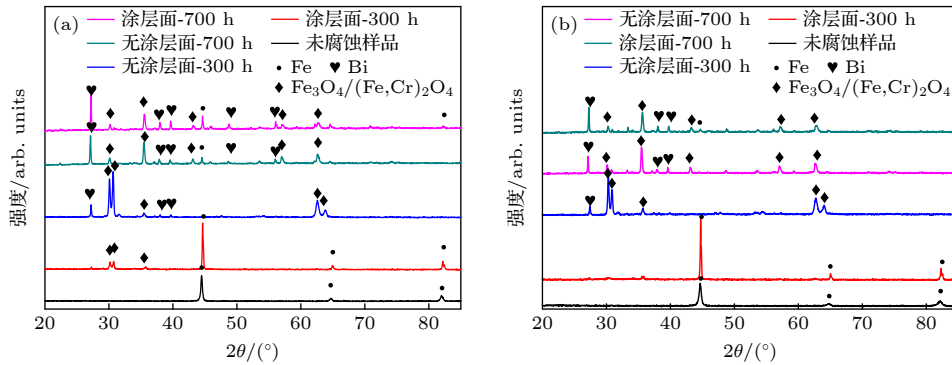


图 3 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C LBE 中暴露 300 h 和 700 h 后的 X 射线衍射图 (a) T91 钢; (b) SIMP 钢

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of T91 steel and SIMP steel after exposing in oxygen-saturated static liquid LBE at 600 °C for 300 h and 700 h: (a) T91 steel; (b) SIMP.

式中, C_0 是静态非氧控 (饱和氧) 条件下 LBE 中的氧质量浓度, T 是 LBE 的温度. 在 600 °C 时, LBE 中的氧质量浓度为 $2.02 \times 10^{-3}\%$. 根据图 2 [28] 中报告的简化埃林厄姆图分析可知, 系统中的氧分压决定了不同氧化物的化学势. 目前 LBE 中氧质量浓度可以防止 PbO 和 Bi_2O_3 的形成.

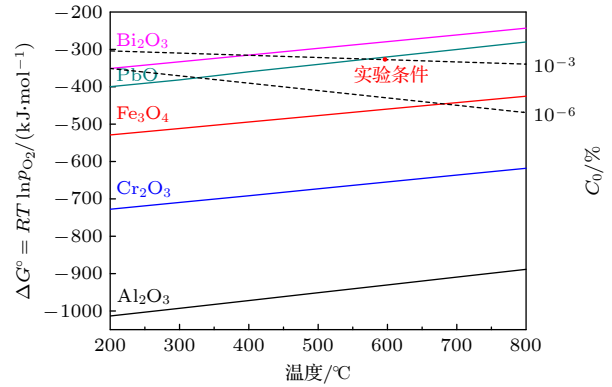


图 2 简化的 Ellingham 图, 铁、铅、铬和铝氧化物的热力学数据见文献 [8]

Fig. 2. Experimental condition of thermodynamics in a simplified Ellingham diagram. Thermodynamic data for Fe, Pb, Cr and Al oxides are obtained in Ref. [8].

3 实验结果

图 3 所示为 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 饱和氧浓度的 LBE 中分别浸泡 300 h 和 700 h 后的 XRD 图谱. 通过分析衍射峰可以看出, 在 XRD 衍射图中未发现沉积的 AlO_x 薄膜的衍射峰, 这是因为室温下通过磁控溅射获得的 AlO_x 薄膜结构是非晶的 [25]. XRD 图谱表明, T91 钢和 SIMP 钢上形成两种氧化物: Fe-Cr 尖晶石 ($[\text{Fe}, \text{Cr}]_2\text{O}_4$) 和磁铁矿 Fe_3O_4 . 此外, 还发现了残余铋的一些衍射峰.

另外在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 后, 表面有涂层的 T91 钢和 SIMP 钢显示出基体铁的衍射峰, 而表面无涂层的 T91 钢和 SIMP 钢上已经显示出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ 物质的衍射峰. 这一结果表明, 涂层可以阻碍钢表面氧化物的形成. 但当腐蚀时间达到 700 h 后, 在 T91 钢和 SIMP 钢的涂层面和无涂层表面上均检测到氧化物的衍射峰. 通过比较衍射峰的半高全宽 (FWHM), 发现表面有涂层的 T91 钢和 SIMP 钢的半高全宽值较宽. 利用谢乐公式, 可以得出表面有涂层的钢表面的氧化物晶粒尺寸较小, 这是因为在样品表面有涂层时氧化物生长更缓慢. 以上结果表明, 在 600 °C 下, AlO_x 涂层可以防止 LBE 中的铁素体/马氏体钢上形成氧化物.

图 4 显示了 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 的 LBE

中腐蚀 300 h 和 700 h 后的表面形貌. 图 4(a) 和图 4(c) 显示了表面无 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢样品典型区域的腐蚀形态. 腐蚀 300 h 后, 钢表面光滑, 表面生成一层黑色氧化膜. 为精确观察化合物的形态, 将图 4(a) 和图 4(c) 放大, 如图 4(a) 和图 4(c) 右上角放大图所示, 可以清楚地观察到一层竹叶状的氧化膜. 表明氧化处于早期阶段. 随着腐蚀时间的增加, 如图 4(e) 和图 4(g) 所示, 当腐蚀时间达到 700 h 后, 钢表面出现颗粒状氧化物, 并且在钢表面发现一些孔洞, 说明钢表面形成的氧化物在 LBE 中腐蚀 700 h 后容易脱落. 由此可知, T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 的 LBE 中, 样品表面首先形成细小的氧化物, 随着腐蚀时间的延长, 细小的氧化物逐渐长大, 生成凸起的氧化物. 当腐蚀

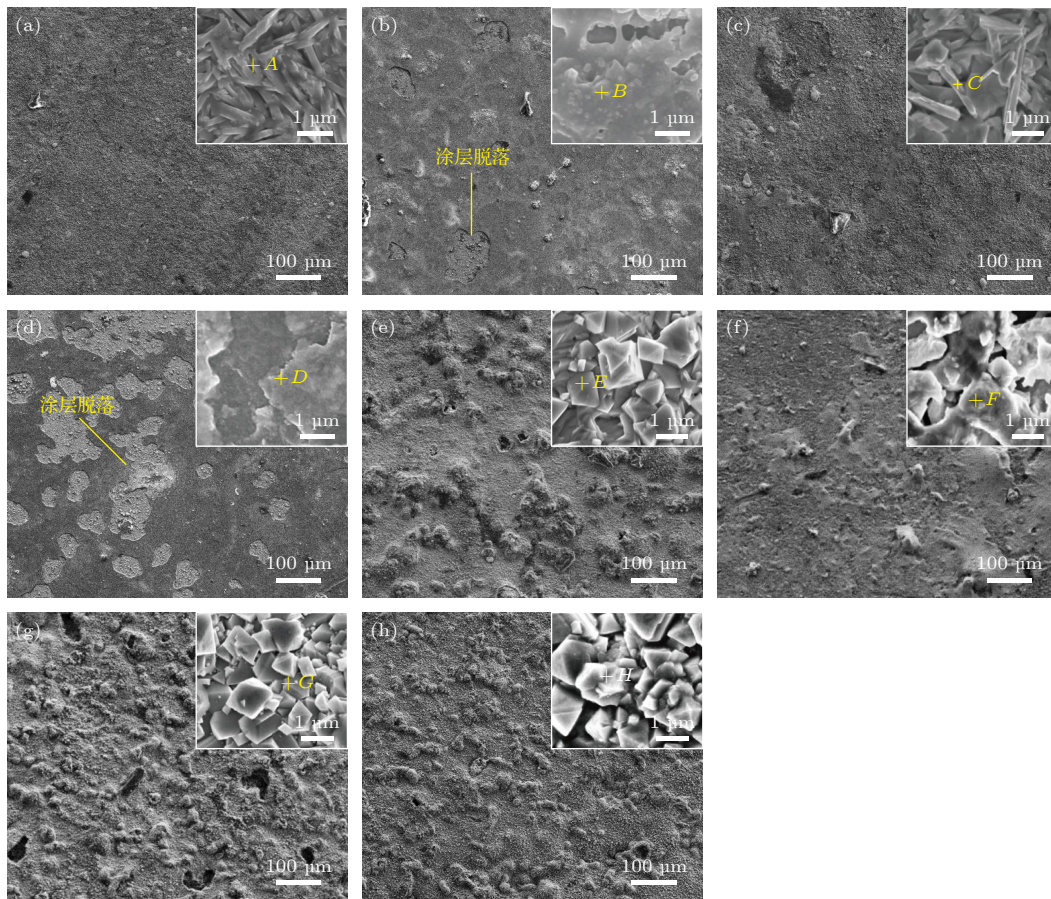


图 4 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 和 700 h 后的表面 SEM 图 (a) LBE 中腐蚀 300 h 后无涂层的 T91 钢表面; (b) LBE 中腐蚀 300 h 后有涂层的 T91 钢表面; (c) LBE 中腐蚀 300 h 后无涂层的 SIMP 钢表面; (d) LBE 中腐蚀 300 h 后有涂层的 SIMP 钢表面; (e) LBE 中腐蚀 700 h 后无涂层的 T91 钢表面; (f) LBE 中腐蚀 700 h 后有涂层的 T91 钢表面; (g) LBE 中腐蚀 700 h 后无涂层的 SIMP 钢表面; (h) LBE 中腐蚀 700 h 后有涂层的 SIMP 钢表面

Fig. 4. SEM images showing the surface morphology of SIMP and T91 steels after 300 h and 700 h corrosion in LBE at 600 °C: (a) The uncoated surface of T91 steel in LBE for 300 h; (b) the coated surface of T91 steel in LBE for 300 h; (c) the uncoated surface of SIMP steel in LBE for 300 h; (d) the coated surface of SIMP steel in LBE for 300 h; (e) the uncoated surface of T91 steel in LBE for 700 h; (f) the coated surface of T91 steel in LBE for 700 h; (g) the uncoated surface of SIMP steel in LBE for 700 h; (h) the coated surface of SIMP steel in LBE for 700 h.

时间进一步延长时, 钢表面的氧化层可能会断裂或脱落. 为了进一步了解表面氧化物的化学成分, 对图 4 中 A, C, E 和 G 点进行了元素扫描, 数据如表 3 所列. 元素分析结果表明, A, C, E 和 G 点主要由铁、氧、硅和铅元素组成. 这里铅是由于钢表面形成的磁铁矿松散多孔, 导致少量铅渗入.

表 3 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 静态 LBE 下表面氧化物在图 4 标记位置的 EDS 点分析

Table 3. EDS analyses of the surface oxides of T91 and SIMP steel exposed to static LBE at 600 °C in Fig. 4.

原子分数/%	元素					
	Fe	Cr	O	Al	Pb	Si
Point A	43.89	—	55.12	—	0.34	0.65
Point B	0.89	—	61.9	36.4	—	0.81
Point C	42.7	—	54.37	—	0.38	2.55
Point D	3.01	—	58.63	34.6	—	3.76
Point E	44.21	—	54.30	—	0.88	0.61
Point F	41.17	—	58.26	—	—	0.57
Point G	40.59	—	55.23	—	0.60	3.58
Point H	32.51	—	63.80	—	—	3.69

图 4(b) 和图 4(d) 显示了表面有 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢样品典型区域的腐蚀形态, 涂层部分区域已经剥离, 露出基底, 且 SIMP 钢涂层剥离面积大于 T91 钢. 对裸露区域细致地观察, 如图 4(b) 和图 4(d) 右上角放大图所示, 看到涂层缺口呈多边形, 说明涂层具有较好的韧性. 对图 4 中标记的 B 点和 D 点位置进行元素分析, 结果如表 3 所列. B 点和 D 点的主要元素是铁、铝、氧和硅. 为了进一步了解暴露基底和表面氧化膜的成分, 对其进行 EDS 元素分析, 结果如图 5 所示. 根据表面扫描分析结果可知, 表面氧化物主要由铝和氧元素组成, 而基体的裸露部分不含铝和氧元素, 仅含铁和铬元素. 另外, 在 T91 钢和 SIMP 钢的涂层表面上观察到裂纹, 如图 6 所示. 裂纹路线很不规则, T91 钢表面涂层裂纹宽度要大于 SIMP 钢. 当腐蚀时间到达 700 h 后, 涂层 T91 钢表面形成了脊状氧化膜. 对图 4(f) 中 F 点位置元素分析表明,

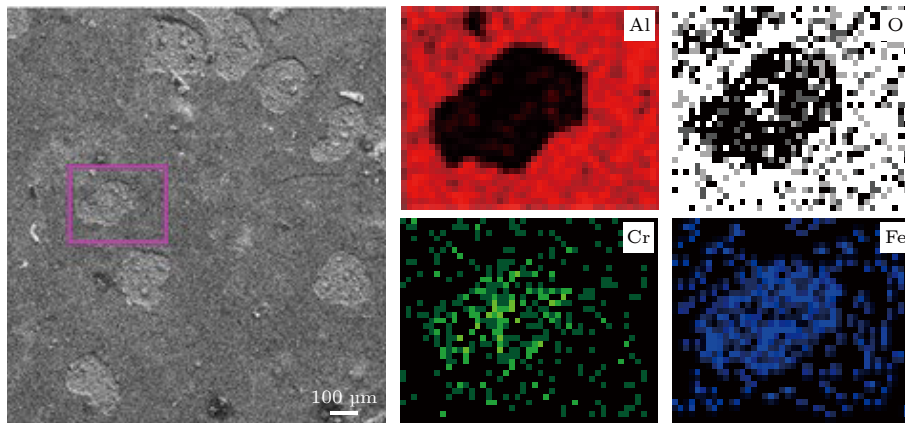


图 5 在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 后 SIMP 钢涂层表面的 SEM 显微照片和表框区域 Al, O, Cr 和 Fe 分布图

Fig. 5. SEM micrograph of the coated surface of SIMP steel after 300 h corrosion in LBE at 600 °C and the elemental mapping images of Al, O, Cr and Fe.

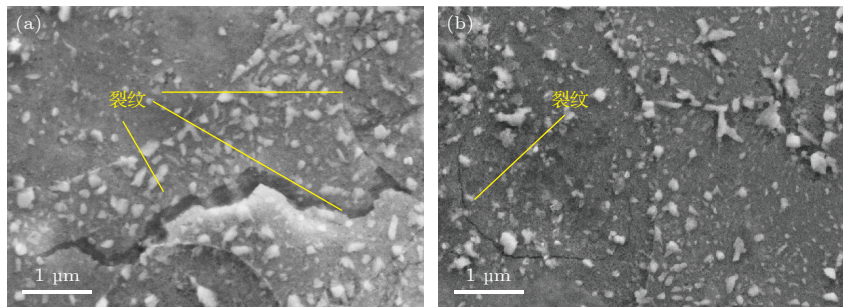


图 6 涂层 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 后表面扫描电子显微镜显微照片 (a) T91 钢; (b) SIMP 钢

Fig. 6. SEM micrograph of the coated surface of T91 and SIMP steels after 300 h corrosion in LBE at 600 °C: (a) T91 steel; (b) SIMP steel.

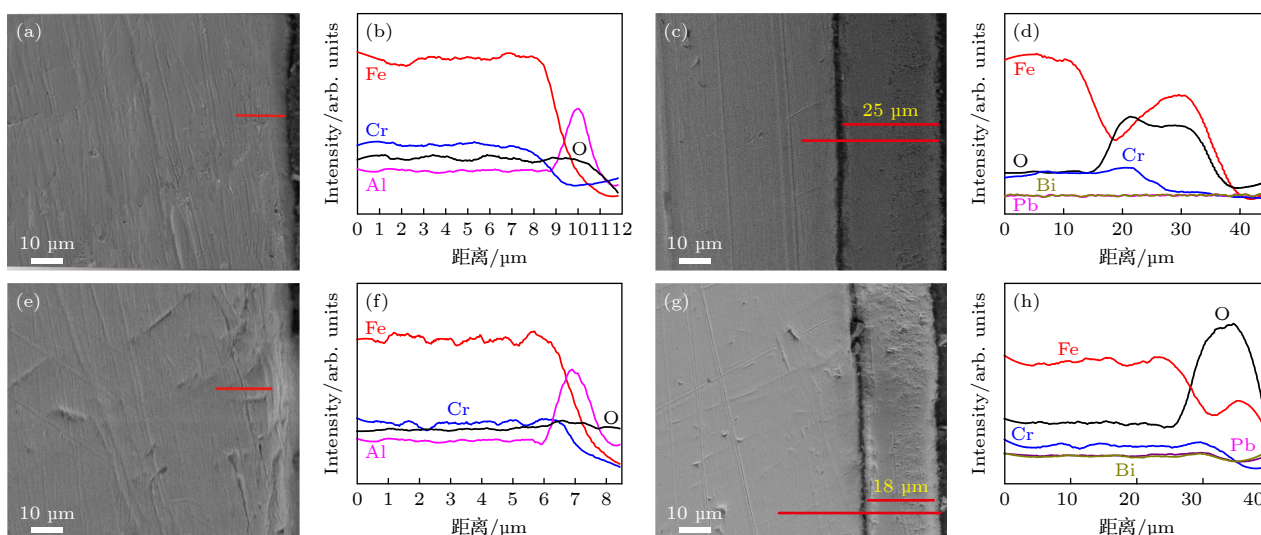


图 7 在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 后 T91 钢和 SIMP 钢的横截面 SEM 图像和 EDS 线性分析(扫描方向从左到右) (a), (b) 涂层 T91 钢; (c), (d) 无涂层 T91 钢; (e), (f) 涂层 SIMP 钢; (g), (h) 无涂层 SIMP 钢

Fig. 7. Cross-sectional SEM images and EDS linear analysis of T91 and SIMP steels after 300 h corrosion in LBE at 600 °C: (a), (b) The coated T91; (c), (d) the uncoated T91; (e), (f) the coated SIMP; (g), (h) the uncoated SIMP.

该化合物主要由铁和氧组成. 另外, 在涂层 SIMP 钢上也观察到类似的氧化物. 对图 4(h) 中 H 点的元素分析表明, 该化合物主要由铁、硅和氧组成. 从以上结果可以看出, 涂层 T91 钢和 SIMP 钢表面的 AlO_x 薄膜在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 后相对稳定, 当腐蚀时间达到 700 h 后, 钢表面上未检测到 AlO_x 薄膜.

为研究氧化层厚度和结构, 对样品进行截面观察. 将样品切割开, 露出横截面竖直向上. 用树脂保护样品, 然后进行机械抛光. 图 7 为 T91 钢和 SIMP 钢在 LBE 中腐蚀 300 h 后形成的氧化层剖面 SEM 图像和 EDS 元素分析结果. 图 7(d) 和图 7(h) 分别为表面无 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢元素线扫描结果, 无涂层时表面形成了明显的氧化层. 对于 T91 钢, 氧化层厚度约为 25 μm , 而 SIMP 钢氧化层厚度约为 18 μm , 这说明了 SIMP 钢抗腐蚀性要优于 T91 钢. 元素随样品深度测试表面, 氧化层中存在铁和氧, 而铬富集在氧化层底部区域, 这与文献 [29–31] 报道一致. 氧化层由两层组成, 内层为相对致密光滑的铁铬尖晶石层 ($[\text{Fe}, \text{Cr}]_2\text{O}_4$), 外层为松散的磁铁矿层 (Fe_3O_4). 但是, 图 7(a) 和图 7(e) 未看到明显的氧化层, 能谱测试发现表面有铝元素 (见图 7(b) 和图 7(f)), 这说明了材料表面有氧化铝膜时, 能够较好地保护基体免受铅铋腐蚀. 图 8 中面扫描结果进一步证实了氧化铝膜良好

的保护性能.

图 9 显示了 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C LBE 中腐蚀 700 h 后形成的氧化层结构和元素分布. 图 9(a) 和图 9(e) 分别显示了表面有 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢腐蚀层剖面图, 氧化层平均厚度分别约为 38 μm 和 22 μm . 图 9(c) 和图 9(g) 分别显示了表面无 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢腐蚀层剖面图, 此时氧化层平均厚度约分别为 53 μm 和 30 μm . 元素分布说明氧化层由内层铁铬尖晶石和外层磁铁矿组成. 外层磁铁矿 (Fe_3O_4) 与内层 Fe-Cr 尖晶石层的厚度比约为 1.11, 略低于其他报道的 1.2^[32]. 这是因为磁铁矿很松散, 高温 LBE 中很容易脱落. 需要说明的是, T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 700 h 后, EDS 元素结果中未检测到铝, 说明氧化铝涂层已经脱落了. 但是, T91 钢和 SIMP 钢两面腐蚀层厚度明显不同, 氧化铝涂层在脱落前还是减缓了材料腐蚀速率. 此外, T91 钢和 SIMP 钢的氧化层厚度随着腐蚀时间的延长而增大, T91 钢氧化层厚度增大速度大于 SIMP 钢.

4 讨论

4.1 氧化层的形成原因

研究表明, 在饱和氧浓度下, 钢表面多层氧化物形成机理如下: 高温下铁原子从材料内部向外

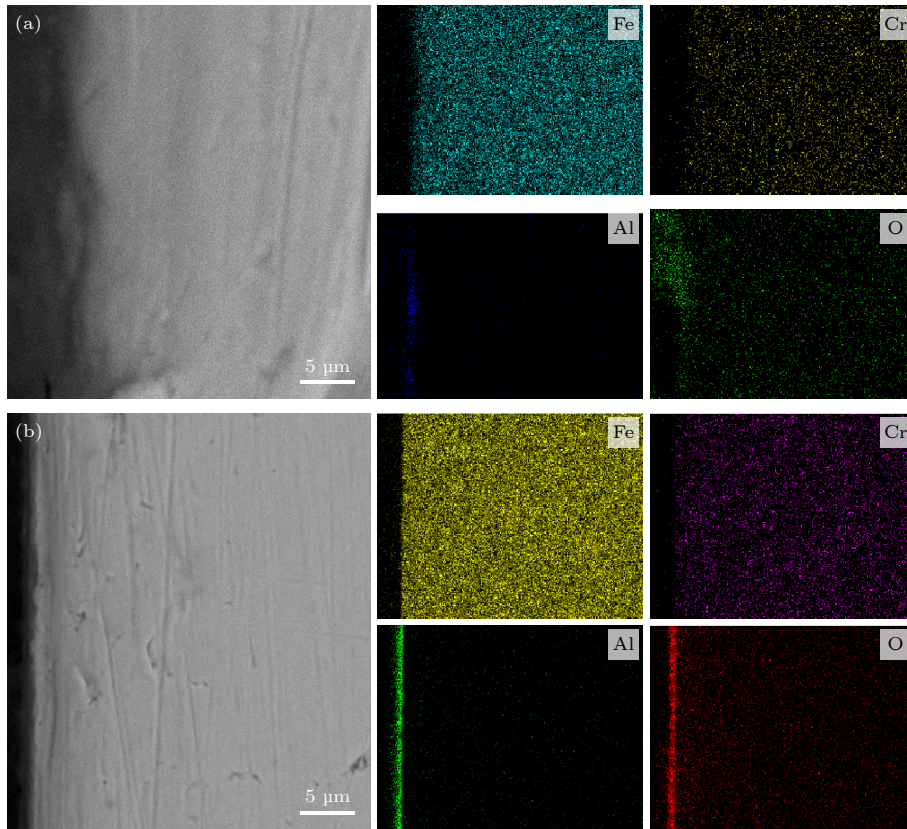


图 8 在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 后 T91 钢和 SIMP 钢的 SEM 图和 EDS 图谱 (a) 涂层 T91 钢; (b) 涂层 SIMP 钢
 Fig. 8. Cross-sectional SEM image and EDS mapping of T91 and SIMP steels after 300 h corrosion in LBE at 600 °C : (a) The coated T91 steel; (b) coated SIMP steel.

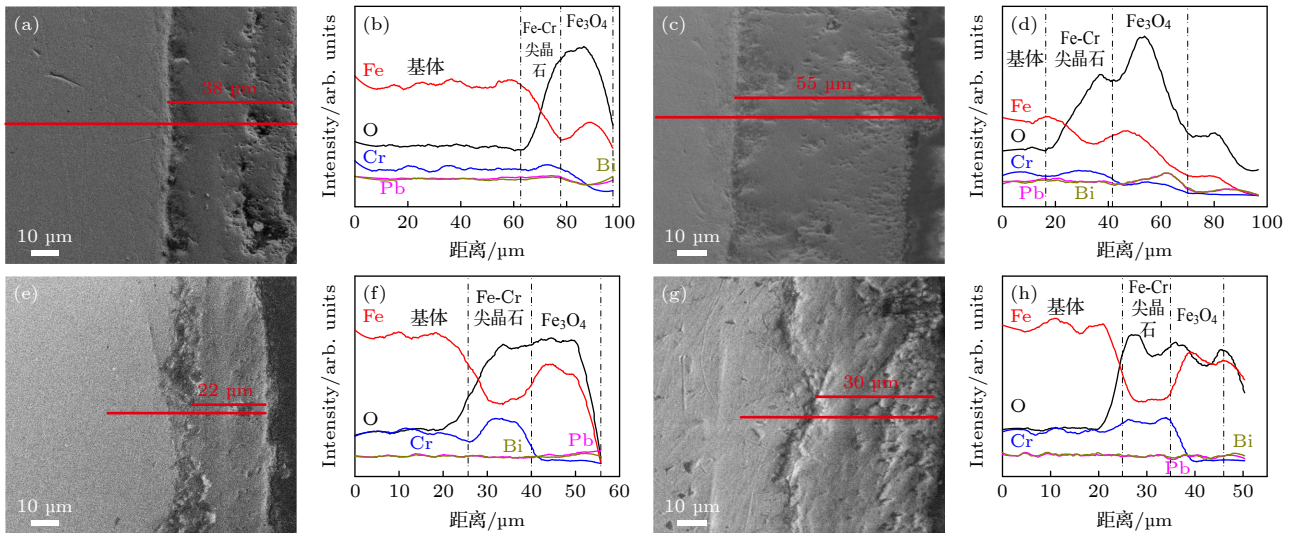


图 9 T91 钢和 SIMP 钢在 600°C 的 LBE 中腐蚀 700 h 后的横截面 SEM 图像和 EDS 线性分析 (扫描方向从左到右) (a), (b) 涂层 T91 钢; (c), (d) 无涂层 T91 钢; (e), (f) 涂层 SIMP 钢; (g), (h) 无涂层 SIMP 钢。
 Fig. 9. Cross-sectional SEM images and EDS linear analysis of T91 and SIMP steels after 700 h corrosion in LBE at 600 °C: (a), (b) The coated T91; (c), (d) the uncoated T91; (e), (f) the coated SIMP; (g), (h) the uncoated SIMP.

扩散, 被氧化形成磁铁矿层, 从而导致材料中出现铁空位. 氧气分子穿过磁铁矿层到达基底, 与材料中铁、铬原子反应形成铁铬尖晶石内层 [32,33]. 表面

无涂层的 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 和 700 h 后, 形成厚度不同的氧化层, 但氧化层都分为内外两层. 外层为磁铁矿, 内层为

铁铬尖晶石. 一般来说, 在高温 LBE 环境中的腐蚀时间越长, 表面形成的氧化层越厚. 而表面有涂层的 T91 钢和 SIMP 钢经过 300 h 腐蚀, 表面没有形成双氧化层. 这说明了 AlO_x 涂层对提高钢的抗 LBE 腐蚀性能起到了有效的作用, 这与文献 [34] 中报道的结果一致.

T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C LBE 中腐蚀 700 h 后, 表面有涂层和无涂层表面都形成了双氧化层, 但氧化层厚度不同, 如图 9(b) 和图 9(d) 所示. 涂层钢的表面上的氧化膜厚度约为 38 μm , 而无涂层钢表面上的氧化膜厚度约为 53 μm . 类似地, 如图 9(f) 和图 9(h) 所示, 表面有涂层的 SIMP 钢表面的氧化膜厚度约为 22 μm , 而表面无涂层的 SIMP 钢表面的氧化膜厚度约为 30 μm . SEM 和 EDS 结果中未检测到氧化铝, 这表明在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 700 h 后, 钢表面上的 AlO_x 涂层剥落.

综上所述, 在 600 °C 的饱和氧浓度的 LBE 中腐蚀 300 h 后, 如图 7(d) 和图 7(h) 所示, 表面无 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢表面形成了明显的氧化层. 对于 T91 钢, 氧化层厚度约为 25 μm , 而 SIMP 钢氧化层厚度约为 18 μm , 同样 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C LBE 中腐蚀 700 h 后, 表面无 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢形成的氧化层厚度分别为 53 μm 和 30 μm , 表面有 AlO_x 涂层的 T91 钢和 SIMP 钢形成的氧化层厚度分别为 38 μm 和 22 μm , 对比以上结果可知, 在腐蚀时间为 300 h 和 700 h 时, T91 钢横截面上形成的氧化膜都比 SIMP 钢厚, 说明 SIMP 钢抗腐蚀性要优于 T91 钢. 而这里 SIMP 钢具有更好耐蚀性的原因与氧化层内层铁铬尖晶石有关 [35]. T91 钢和 SIMP 钢之间的主要区别在于材料元素成分, 材料成分对 LBE 中钢的腐蚀行为有显著的影响 [36]. T91 钢和 SIMP 钢之间 Fe-Cr 尖晶石的显著差异是铁向外扩散留下的孔隙分布, 以及 Fe-Cr 尖晶石和基体之间界面的不规则性 (图 9), 这是由 T91 钢和 SIMP 钢之间的 Cr 和 Si 含量以及微观结构的差异造成的. SIMP 钢中的 Cr 的质量分数约为 10.50%, T91 钢中的 Cr 的质量分数约为 8.50%, SIMP 钢中的 Si 的质量分数约为 T91 钢的 7 倍 (如表 1 所示). 与 Fe 相比, Cr 和 Si 在 Fe-Cr 尖晶石 [37] 的八面体位置非常稳定, 这导致尖晶石结构更加紧密. 致密的尖晶石结构可抑制铁离子向外扩散. Fe-Cr 尖晶石中 Cr 和 Si 的含量越高, Fe 的扩散速率越低 [38–40].

SIMP 钢中的碳化物存在于板条和晶界中, 并聚集成链状结构 [41], 通过沿板条和晶界的氧扩散被氧化. 同时, 由于氧化物具有热力学稳定性, 形成了富铬和富硅氧化物网络扩散层 [42], 从而防止铁向外迁移, 形成磁铁矿. 以上两点可解释 SIMP 钢的耐腐蚀性优于 T91 钢.

4.2 氧化铝涂层的作用与稳定性分析

根据上述结果, 在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 后, 表面有 AlO_x 涂层的钢表面没有形成双层氧化膜. 当腐蚀时间达到 700 h 时, 表面有 AlO_x 涂层的钢表面的氧化膜厚度低于无涂层钢表面的氧化膜厚度. 根据磁铁矿和 Fe-Cr 尖晶石的形成机理, Fe-Cr 尖晶石生长速率的实验结果可以用以下机制来解释: 铁原子从材料内部向磁铁矿/Pb-Bi 界面迁移, 导致材料内部形成空位, 与此同时, 铅铋溶液中氧分子通过磁铁矿向里扩散, 到达基体. 根据 Ellingham 图, 氧与基体中富集的铁和铬反应, 形成 Fe-Cr 尖晶石. 因此铁和铬原子从基体向表面扩散, 导致大量空位形成, 这正好解释了氧化层与基体界面处存在明显的裂纹 [33]. 因此, Fe-Cr 尖晶石生长速度取决于氧在磁铁矿层中的迁移, 以及铁和铬在铁铬尖晶石层中迁移, 而磁铁矿生长主要由铁原子在铁铬尖晶石层中迁移决定的 [32,33,43]. 通常磁铁矿结构较为疏松, 氧分子很容易进入, 而铁铬尖晶石结构较为致密, 能够较好地阻挡铁、铬和氧的扩散. 因此, 腐蚀层生长速度主要取决于铁、铬和氧的迁移率. 表面有涂层的钢和无涂层的钢在 600 °C 的 LBE 中腐蚀 300 h 和 700 h 腐蚀结果表明, AlO_x 层保护钢免受 LBE 腐蚀, 这主要是 AlO_x 涂层一方面在铅铋溶液中难以腐蚀, 另外一方面铁、铬和氧在氧化铝中迁移率低共同的作用.

如图 5 所示, 在 600 °C LBE 中腐蚀 300 h 后, SIMP 钢的表面形貌表明, SIMP 钢的表面涂层部分脱落. SEM 和 EDS 结果见图 8(a), 铝涂层的边缘不规则. 此外, 在 600 °C LBE 中腐蚀 700 h 后, 通过 SEM 和 EDS 分析可知, 钢表面未发现铝涂层. 且表面有涂层的 T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C LBE 下暴露 300 h 后表面出现裂纹 (图 6). 上述结果表明, AlO_x 涂层在腐蚀过程中是不稳定的. AlO_x 膜不稳定的可能原因如下: 1) LBE 腐蚀后形成的裂纹可能与基体之间的晶格应力有关 [43]. 这是因为薄膜和衬底材料之间热膨胀系数差异引起的

热应力^[26]. 在涂层制备过程中, 当基材和薄膜同时加热到一定温度, 然后冷却到初始温度时, 由于薄膜材料和基材的膨胀系数不同, 系统(薄膜+合金)的完整性会受到影响. 据报道, Fe-Cr 合金在 298—973 K 时的热膨胀系数在 10×10^{-6} — $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间, 且热膨胀系数随合金中 Cr 含量的增大而略有增大^[44–46]. 在 100—1000 K 温度下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热膨胀系数在 0.79×10^{-6} — $10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 范围内^[43–45]. 氧化铝的杨氏弹性模量为 390 GPa, 氧化铝膜的泊松比为 0.25^[46]. T91 钢的杨氏弹性模量为 187 GPa^[47], SIMP 钢的杨氏弹性模量为 172 GPa. 涂层和基体参数, 如热膨胀系数、泊松比和弹性模量, 对残余热应力有显著影响. 残余热应力的计算公式如下^[48]:

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E(\Delta T)}{(1-\mu)}(\alpha_s - \alpha_c), \quad (2)$$

式中, E 是涂层和基材的弹性模量, ΔT 是温差, α_c 和 α_s 分别是涂层和基体的热膨胀系数, μ 是泊松比. 在 600 °C 时, 氧化铝的热膨胀系数约为 $7.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[49]. 因此, 冷却后, σ_{th} 在 -1617.59 MPa 至 -720.59 MPa 范围内, T91 钢中的 σ_{th} 在 -831.01 MPa 至 -370.191 MPa 范围内, SIMP 钢中的 σ_{th} 在 -764.36 MPa 至 -340.50 MPa 范围内. 根据胡克定律^[50]: $\varepsilon = \sigma/E$, 其中 E 是弹性模量, σ 是热应力, ε 是应变. 因此, 涂层中的 ε 在 0.184%—0.415% 之间, 基体中的 ε 在 0.198%—0.444% 之间. 根据上述数据分析, 涂层和基体的应力值相差不大, 冷却后涂层和基体的收缩程度相差不大. 因此, 热膨胀系数的差异引起的热应力不是导致 AlO_x 涂层断裂的主要原因. 2) 腐蚀缺陷的累积和晶界附近元素的偏析, 导致涂层中晶界能结合能降低, 沿晶界形成裂纹. 3) 制备的 AlO_x 涂层, 里面存在大量的金属铝和结构缺陷, 金属铝在高温铅铋溶液中氧化, 形成氧化铝, 导致晶格膨胀, 涂层出现裂纹. 另外, 液态铅铋沿着裂纹进入基体, 从而形成氧化膜. 氧化膜生长时向外挤压涂层, 导致涂层局部区域脱落, 如图 5 所示. 本文制备 AlO_x 涂层, 而不是 Al_2O_3 涂层, 主要是基于两方面考虑, 一方面是 AlO_x 涂层中存在金属铝, 能够提高涂层的韧性, 这一点从涂层中裂纹扩展路径就能看出; 另一方面涂层具有自修复功能, 氧与铝反应形成氧化铝, 能够修复涂层中的裂纹. 然而, 本次实验中并没有看到裂纹修复, 相反涂层发生了剥离. 这主要是因为铅和铋原

子半径较大, 进入涂层中导致裂纹宽度变大. 另外, 基体被氧化, 也会产生向外的张应力, 导致涂层中裂纹快速生长. 正如 Miorin 等^[34] 所报道的, 涂层是通过射频磁控溅射制备的. 氧化铝膜仅被熔融金属略微润湿, 腐蚀 1200 h 后其厚度保持不变. 此外, 氧化铝膜可以用作铅渗透到基体中的屏障. 该结果表明, 氧化铝涂层在 550 °C 的铅中腐蚀 1200 h 后仍具有良好的稳定性. 与目前的实验结果相比, AlO_x 涂层在 600 °C 的 LBE 腐蚀 700 h 后, 无法保持其稳定性. 最有可能的原因是 AlO_x 涂层的结构不均匀, 膜基结合力不够和薄膜内部自身存在残余应力所导致的. 下一步, 将改进制造技术, 如通过调节制备温度、电压和制备后热处理等方式以获得高质量的 AlO_x 涂层, 以满足高温 LBE 中 T91 和 SIMP 钢长期运行的耐腐蚀性.

5 结 论

在 600 °C 饱和氧浓度的 LBE 中腐蚀 300 h 和 700 h 后, T91 钢和 SIMP 钢的腐蚀实验结果表明:

1) 在相同的实验条件下, SIMP 钢比 T91 钢具有更好的耐腐蚀性. T91 钢和 SIMP 钢在 600 °C 饱和氧浓度的 LBE 中腐蚀 300 h 和 700 h 后均发生氧化腐蚀, 并在试样表面形成氧化层, 这不仅可以保护基体免受液态铅铋的渗透, 还可以抑制基体元素向铅铋溶液中的扩散, 从而有效地抑制溶解腐蚀的发生. 然而, T91 钢不适用于温度高于 600 °C 的 LBE, 因为它会形成更厚的氧化层, 导致导热系数快速降低. 更重要的是, 当磁铁矿生长到一定厚度时, 氧化层很容易脱落.

2) 在 600 °C 饱和氧浓度的 LBE 中腐蚀 300 h 后, AlO_x 涂层阻止了铁和铬在基体中的外扩散和氧的内扩散, 因此没有形成双氧化膜, 但涂层已经出现裂纹和部分脱落. 在 600 °C 饱和氧浓度的 LBE 中腐蚀 700 h 后, 发现表面有涂层的样品的氧化膜与基体结合更好, 氧化膜更薄, 但涂层已经基本完全脱落.

基于以上结果, 可以进一步优化磁控溅射工艺参数, 如沉积温度、气体流量、溅射功率和靶基距离, 以获得质量更好的氧化铝薄膜. 涂层对 LBE 腐蚀行为的影响有待进一步评估.

参考文献

- [1] Sar F, Mhiauoui S, Gasser J G 2007 *J. Non. Cryst. Solids.* **353** 3622
- [2] Sobolev V 2007 *J. Nucl. Mater.* **362** 235
- [3] Zhang J 2014 *Adv. Eng. Mater.* **16** 349
- [4] Zhang J, Ning L 2008 *J. Nucl. Mater.* **373** 351
- [5] Xu Y C, Zhang Y G, Li X Y, Liu W, Li D D, Liu C S, Pan B C, Wang Z G 2017 *Corros. Sci.* **118** 1
- [6] Barbier F, Rusanov A 2001 *J. Nucl. Mater.* **296** 231
- [7] Martinelli L, Jean-Louis C, Fanny B C 2011 *Nucl. Eng. Des.* **241** 1288
- [8] Concetta F 2015 *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies* (2015 Edition-Introduction) (OECD Nuclear Energy Agency)
- [9] Zhang J 2009 *Corros. Sci.* **51** 1207
- [10] Takaya S, Furukawa T, Müller G, Heinzel A, Jianu A, Weisenburger A, Aoto K, Inoue M, Okuda T, Abe F, Ohnuki S, Fujisawa T, Kimura A 2012 *J. Nucl. Mater.* **428** 125
- [11] Srinivasan P B, Kumar M 2009 *Mater. Chem. Phys.* **115** 179
- [12] Müller G, Schumacher G, Zimmermann F 2000 *J. Nucl. Mater.* **278** 85
- [13] Deloffre P, Balbaud-Célérier F, Terlain A 2004 *J. Nucl. Mater.* **335** 180
- [14] Weisenburger A, Heinzel A, Müller G, Muscher H, Rousanov A 2008 *J. Nucl. Mater.* **376** 274
- [15] Fetzer R, Weisenburger A, Jianu A, Müller G 2012 *Corros. Sci.* **55** 213
- [16] Short M P, Ballinger R G, Hänninen H E 2013 *J. Nucl. Mater.* **434** 259
- [17] Hosemann P, Thau H T, Johnson A L, Maloy S A, Li N 2008 *J. Nucl. Mater.* **373** 246
- [18] Takaya S, Furukawa T, Aoto K, Müller G, Weisenburger A, Heinzel A, Inoue M, Okuda T, Abe F, Ohnuki S, Fujisawa T and Kimura A 2009 *J. Nucl. Mater.* **386-388** 507
- [19] Takaya S, Furukawa T, Inoue M, Fujisawa T, Okuda T, Abe F, Ohnuki S, Kimura A 2010 *J. Nucl. Mater.* **398** 132
- [20] Heinzel A, Kondo M, Takahashi M 2006 *J. Nucl. Mater.* **350** 264
- [21] Kurata Y, Futakawa M, Saito S 2004 *J. Nucl. Mater.* **335** 501
- [22] Ferré F G, Mairov A, Iadicicco D, Vanazzi M, Bassini S, Utili M, Tarantino M, Bragaglia M, Lamastra F R, Nanni F, Ceseracciu L, Serruys Y, Trocellier P, Beck L, Sridharan K, Beghi M G, Di Fonzo F 2017 *Corros. Sci.* **124** 80
- [23] Glasbrenner H, Gröschel F 2006 *J. Nucl. Mater.* **356** 213
- [24] Weisenburger A, Jianu A, Doyle S, Bruns M, Fetzer R, Heinzel A, Del Giacco M, An W, Müller G 2013 *J. Nucl. Mater.* **437** 282
- [25] Ferré G, Ormellese M, Fonzo F D, Beghi M G 2013 *Corros. Sci.* **77** 375
- [26] Sordo F, Abánades A, Lafuente A, Martínez-Val J M, Perlado M 2009 *Nucl. Eng. Des.* **239** 2573
- [27] Borgstedt H U, Frees G 1995 *Liquid Metal Systems.* (New York: Springer) p339
- [28] Ellingham H J T 1994 *J. Soc. Chem. Ind.* **63** 125
- [29] Yeliseyeva O, Tsisar V, Zhou Z 2013 *J. Nucl. Mater.* **442** 434
- [30] Weisenburger A, Schroer C, Jianu A, Heinzel A, Konys J, Steiner H, Müller G, Fazio C, Gessi A, Babayan S, Kobzova A, Martinelli L, Ginestar K, Balbaud-Célérier F, Martín-Muñoz F J, Soler Crespo L 2011 *J. Nucl. Mater.* **415** 260
- [31] Weisenburger A, Mansani L, Schumacher G, Müller G 2014 *Nucl. Eng. Des.* **273** 584
- [32] Martinelli L, Balbaud-Célérier F, Terlain A, Bosonnet S, Picard G, Santarini G 2008 *Corros. Sci.* **50** 2537
- [33] Martinelli L, Balbaud-Célérier F, Picard G, Santarini G 2008 *Corros. Sci.* **50** 2549
- [34] Miorin E, Montagner F, Zin V, Giuranno D, Deambrosis S M 2019 *Surf. Coat. Technol.* **377** 124890
- [35] Comstock M 2009 *J. Nucl. Mater.* **382** 272
- [36] Tan L, Machut M T, Sridharan K 2007 *J. Nucl. Mater.* **371** 161
- [37] Li B S, Liao Q, Zhang H P, Shen T L, Ge F F, Nabil D 2021 *Corros. Sci.* **187** 109477
- [38] Zhang L L, Yan W, Shi Q Q, Li Y F, Shen Y Y, Yang K 2020 *Corros. Sci.* **167** 108519
- [39] Liu J, Yan W, Sha W, Wang W, Shan Y Y, Yang K 2016 *J. Nucl. Mater.* **473** 189
- [40] Li Y, Wang S, Sun P, Xu D, Ren M, Guo Y, Lin G 2017 *Corros. Sci.* **128** 241
- [41] Shi Q, Liu J, Luan H, Yang Z, Wang W, Yan W, Shan Y, Yang K 2015 *J. Nucl. Mater.* **457** 135
- [42] Behnamian Y, Mostafaei A, Kohandehghan A, Amirkhiz B S, Serate D, Sun Y, Liu S, Aghaie E, Zeng Y, Chmielus M, Zheng W, Guzonas D 2016 *Corros. Sci.* **106** 188
- [43] Martinelli L, Balbaud-Célérier F, Terlian A, Delpesch S, Santarini G, Favergeon J, Moulin G, Tabarant M, Picard G 2008 *Corros. Sci.* **50** 2523
- [44] Bian L Z, Chen Z Y, Wang L J, Li F S, Chou K C 2017 *J. Iron. Steel. Res. Int.* **24** 77
- [45] Huntz A M, Maréchal L, Lesage B, Molins R 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 7781
- [46] Melander A 1997 *Int. J. Fatigue* **19** 13
- [47] Wang Q S, Wang W Q, Shi Z M 2018 *E. Science.* **113** 012146
- [48] Echsler H, Martinez E A, Singheiser L, Quadackers W J 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **384** 1
- [49] Hayashi H, Watanabe M, Inaba H 2000 *Thermochim. Acta.* **359** 77
- [50] Mavko G, Mukerji T, Dvorkin J 2009 *The Rock Physics Handbook: Elasticity and Hooke's law* **2** 21

Stability and corrosion behavior of AlO_x coating on T91 steel and SIMP steel in static liquid Pb-Bi eutectic at 600 °C*

Liao Qing¹⁾ Li Bing-Sheng^{1)†} Ge Fang-Fang²⁾ Zhang Hong-Peng³⁾
 Shen Tie-Long³⁾ Mao Xue-Li⁴⁾ Wang Ren-Da²⁾ Sheng Yan-Bin³⁾
 Chang Hai-Long³⁾ Wang Zhi-Guang³⁾ Xu Shuai⁵⁾
 Chen Li-Ming¹⁾ He Xiao-Xun¹⁾

1) (*State Key Laboratory for Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

2) (*Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

3) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

4) (*School of science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

5) (*School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

(Received 1 March 2022; revised manuscript received 6 April 2022)

Abstract

Ferritic/martensitic steels, such as T91 steel and SIMP steel, are chosen as the main candidates of structural materials for the Generation IV lead-cooled fast reactors and accelerator driven system. However, the compatibility between container steel and liquid Pb-Bi eutectic (LBE) at high temperature limits their applications. The corrosion of ferritic/martensitic steels is serious in LBE at 600 °C. In order to avoid corroding the ferritic/martensitic steels in LBE, it is proposed to coat AlO_x ($x < 1.5$) on the steel surface. The AlO_x coating is conducted on T91 steel and SIMP steel by magnetron sputtering. In this exploratory work, the corrosion results of AlO_x coating steel are compared with the corrosion results of the uncoated steel in LBE with a saturated oxygen concentration at 600 °C for 300 h and 700 h. The results show that the AlO_x coating can effectively prevent the iron chromium and oxygen from diffusing, so the oxide scale of the coated steel is thinner than that of the uncoated steel. However, the coating cracks after 700 h corrosion in LBE. Meanwhile, T91 steel and SIMP steel also suffer serious oxidative corrosion, indicating that the coating can protect the substrate from being corroded by 600 °C static LBE in a short time. However, the coating cannot keep stable for a long time in LBE at 600 °C. This may be due to the weak film base bonding force of AlO_x coating prepared under the experimental conditions, or a large number of metal aluminum and structural defects existing in AlO_x coating. It is needed to further study the stability of AlO_x coating in LBE at elevated temperature.

Keywords: T91 steel, SIMP steel, AlO_x coating, liquid Pb-Bi eutectic, oxide layer, thermal expansion coefficient

PACS: 61.66.Dk, 61.72.-y, 68.18.-g, 68.35.Fx

DOI: 10.7498/aps.71.20220356

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. U1832133, 12075194) and the Scientific Research Foundation of the Science and Technology Department of Sichuan Province, China (Grant No. 2020ZYD055).

† Corresponding author. E-mail: libingshengmvp@163.com