

W 元素对 CrWMn 铁基 TIG 焊熔敷层耐液态 PbBi 腐蚀性能的影响*

黄 飞,雷玉成,张 鑫,刘发强,朱 强

(江苏大学 材料科学与工程学院,江苏 镇江 212013)

摘 要: 研究了 550 °C 时, CrWMn 铁基熔敷层在动态液态 PbBi 共晶合金(LBE)中的耐磨耐蚀性能以及钨化物对其的影响。4 个 W 含量不同的试样放置在相同流速处。4 个试样均出现明显的腐蚀,元素溶解,以及少量的 PbBi 渗透。熔敷层表面均生成双氧化层,外层为疏松多孔的 Fe_3O_4 ,内层为致密的 $FeCr_2O_4$ 和 $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$,且内外层均含少量的钨化物。WC 添加量在 3.73%~5.33% 时,熔敷层显微硬度值最大,外层厚度较大,磨损较少,内层厚度较小。含量适中的钨化物提高了熔敷层耐蚀耐磨性能,保护熔敷层下铸造 316L 构件表面。

关键词: CrWMn 铁基熔覆层;铅铋共晶体;钨化物;腐蚀;双氧化层

中图分类号: TG172.6

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2016.12.032

0 引 言

作为清洁能源,核能已在世界范围内广泛推广,并且核能的技术性和经济性已在使用反应堆设备中得到了验证。在常用核反应堆中,需要一种介质来传递热量,使系统能量得到一定的释放。液态铅铋共晶合金(LBE)具有低熔点,高沸点,低粘度,低活性,高导热性等优良性能,而常作反应堆冷却剂^[1]。反应堆系统中的液态 LBE 通过泵提供动力使其保持长时间循环。但是,除了承受较高的中子辐照,液态 LBE 本身也会对泵腔和叶轮材料产生金属腐蚀,尤其流动的液态 PbBi 还会对其产生一定的冲刷作用^[2-3]。另外,泵叶轮基体属于铸造组织,晶粒粗大、组织相对疏松以及不均匀、焊接残余应力等。泵叶轮材料多为铸造不锈钢,如奥氏体不锈钢 316L。而且叶轮表层材料中大量地 Ni、Mo 等非低活化元素溶入液态 LBE,会提高后期废

料处理难度。有些研究人员对相关结构材料母材耐腐蚀性能做一定的研究^[4-6],对铸造组织耐蚀性和耐磨性研究很少。高硬度的小颗粒均匀弥散地分布在高韧性高强度基体上,是提高耐磨耐蚀性的一种途径。WC 复合合金具有高熔点、高硬度、高耐磨性、高强度、热膨胀系数小以及较好的热稳定性,广泛应用到一些磨损工况下零部件表面的强化^[7-10]。本文在铸造 316L 表面 TIG 焊熔敷 Cr/WC/Mn 铁基合金,探究 W 元素对熔覆层在 550 °C 动态液态 LBE 中耐磨耐蚀性的影响和其机理。

1 实 验

1.1 熔敷层与试样的制备

铸造 316L 钢板厚度为 5 mm,钢板和 4 种不同 W 含量熔敷合金化学成分见表 1 所示。

表 1 铸造 316L 和 4 种熔敷层化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of cast 316L stainless steel and four kinds of cladding layers (mass percentage)

	Cr	WC	V	Mn	Si	Mo	Ni	Ti	Fe
Cast 316L	16.67			1.07	0.36	2.06	10.56		Bal
Sample 1	12	2.45	0.2	0.7				0.5	Bal
Sample 2	12	3.73	0.2	1.0				0.5	Bal
Sample 3	12	5.33	0.2	1.4				0.5	Bal
Sample 4	12	7.99	0.2	2.1				0.5	Bal

由表 1 可知,W 和 Cr 均为铁素体稳定化元素,为扩大奥氏体相区,需相应地提高奥氏体稳定化元素 Mn 的含量。铸造 316L 板表面进行打磨,清洗,烘干。按照设计的 4 种合金成分配好,以少量的 Na_2SiO_3 水溶液为粘结剂,分别堆砌在铸造 316L 板上,烘干。使用

TIG 焊熔敷技术把合金粉末熔敷在板上,焊接参数见表 2 所示。熔敷时,在板下垫厚铜板来加快散热,减小基体变形。焊后,铸造 316L 板沿垂直于熔敷层方向分别切出 4 个不同 W 含量的腐蚀试样,尺寸均为 9 mm × 30 mm × 5 mm。试样进行 240~1 200[#] 逐级打磨和

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51375216);江苏大学高级人才启动基金资助项目(13JDG008)

收到初稿日期:2015-12-14

收到修改稿日期:2016-03-10

通讯作者:雷玉成,E-mail: yclei@ujs.edu.cn.

作者简介:黄 飞 (1990-),男,江苏淮安人,在读硕士,师承雷玉成教授,从事焊接接头在液态金属中腐蚀研究。

抛光处理,经丙酮超声波清洗并烘干。熔敷后4个试样截面组织放大200倍如图1所示,熔敷层组织都以马氏体为主,夹杂少量残余奥氏体,组织比较均匀,没有较大缺陷存在。如表3所示,随着WC添加,表层硬度逐渐增高,但超过5.33%后,硬度已开始下降,由于WC添加到一定值后,出现WC聚集,WC与铁基合金

相容性不良,W过多还会导致熔敷层得到非完全马氏体组织。其中,试样1残余奥氏体量相对多一些,其它3个试样残余奥氏体量几乎相同。由于钨化物含量相对较少,且大量的马氏体呈现黑色,截面组织图中并不能直观地观察到钨化物。

表2 合金粉末熔敷时焊接参数

Table 2 The welding parameters of alloy powder

Thickness of cladding layer /mm	Welding voltage /V	Welding current /A	Welding velocity /mm·min ⁻¹	Flow rate of Ar shielding gas /L·min ⁻¹
1.5~2.5	16	130	50	10

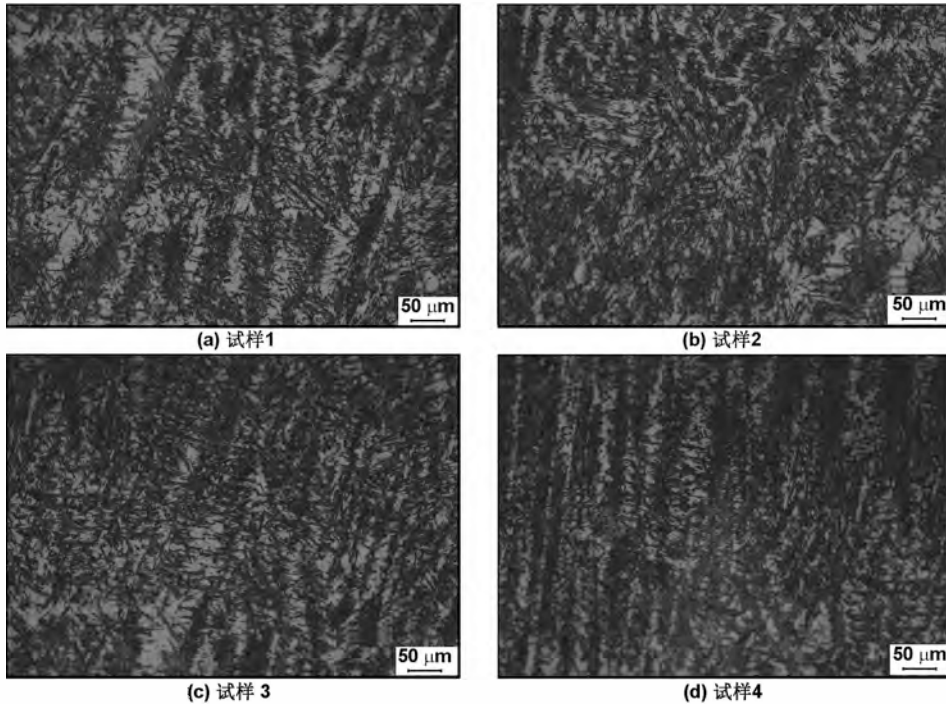


图1 焊后熔敷层截面组织形貌

Fig 1 Microstructure morphology of cross-section of cladding layers after welding

表3 焊后熔敷层表面平均显微硬度

Table 3 Average microhardness of the surface of cladding layers after welding

Tests		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
		1	285	316	345
	2	293	329	328	292
	3	292	320	351	281
Average	Microhardness/HV1	290	322	341	285

1.2 实验设备

模拟核聚变反应堆实际工作温度,选取实验温度为550℃。实验介质为PbBi合金($m(\text{Pb})=55\%$, $m(\text{Bi})=45\%$)。腐蚀试验在动态条件下持续1000h。实验过程中始终采用高纯氩气作为保护性气体。如图2(a)所示,圆盘试验台运转时,试样与液态LBE存在相向流动。其中4个试样中心到叶轮轴心距离均为98mm,如图2(b)。由 $V=2\pi nr$ 计算,得出试样中心线速度均为3.73m/s。采用FLUENT模拟软件计算试样位置的液态LBE流速。根据本文实验条件,湍流模型选用标准 $\kappa-\epsilon$ 模型,多相流模型选取VOF模型,

液态LBE密度 $\rho=10\,006.6772\text{ kg/m}^3$,粘度 $\eta=1.32\times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$,试样台距底面20mm。液态LBE填充至坩埚一半。边界条件为设定旋转区域内液态LBE与试样台转速相同,静止区域内液态LBE为静止,试样台和搅拌轴边界为壁面边界的动边界,搅拌轴相对于静止区域是转动的,试样台相对于旋转区域内液态LBE是静止的,并设定坩埚壁为静止壁面边界。最终模拟计算得到试样位置的液态LBE流速大约均为0.75m/s。因此试样与液态LBE的相对流速大约均为2.98m/s。

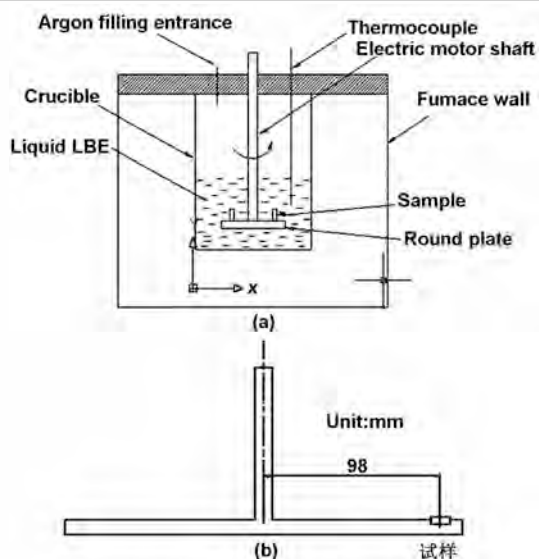


图 2 液态 LBE 腐蚀实验示意图

Fig 2 Schematic diagram of a corrosion test

1.3 试样检测方法

腐蚀结束后,将 4 个试样分别沿板纵向切出尺寸为 $3\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的试样,并对其截面进行扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS),用 CH_3COOH 、 H_2O_2 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1:1) 混合溶液清洗试样,去除表面残余的 LBE。最后对其表面进行扫描电子显微镜 (SEM) 和表面物相 (XRD) 分析。

2 结果与分析

2.1 熔敷层表面腐蚀分析

如图 3 所示,4 个试样表面均产生明显的腐蚀现象。从表面状况上,试样 1 和 4 腐蚀较严重,试样 2 和 3 腐蚀较轻缓。试样 1 表面存在很多较厚的小块状物,将要剥落。试样 2 表面相对平整,图 3(b) 上半部分也有许多腐蚀点,下半部分仍有疏松薄氧化物敷盖在试样表层。试样 3 表面存在很多较薄小片状物。试样 4 表面凹凸程度较严重,腐蚀坑较大。

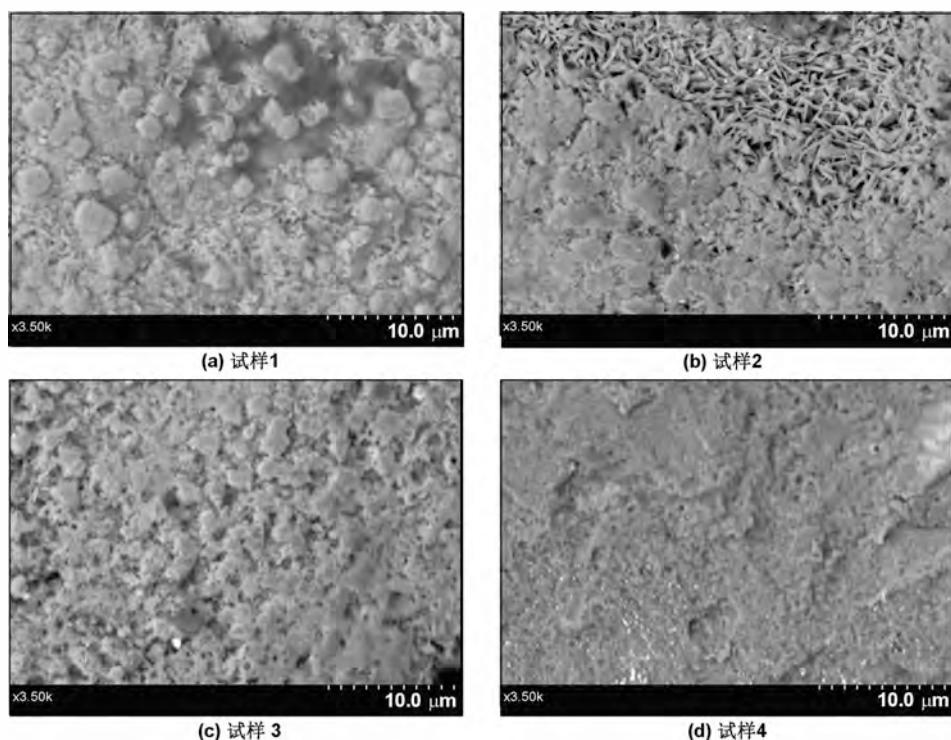


图 3 腐蚀后熔敷层表面 SEM 图

Fig 3 SEM images of cladding layers surface after corrosion

如图 4 所示,4 种熔敷层表面均生成氧化层,主要成分为 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 、 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 以及少量的 WC 或 W_2C 。其中,4 个试样氧化合物均以 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 、 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 为主;钨化物则不同,试样 1 和 2 以 W_2C 为主,试样 3 和 4 为 WC 为主。结合文献 [11],可知焊接时,电弧温度能达到 $8\ 000\sim 10\ 000\text{ K}$,WC 发生分解和化合反应。反应方程式如下



式(2)热力学函数为 $\Delta G^0 = -30\ 540 + 2.34T$,式(3)热力学函数为 $\Delta G^0 = -42\ 260 + 4.98T$ [12]。 ΔG^0 值为负数时,反应倾向于自发进行,也代表生成物的稳定程度 [13]。结合两式热力学函数可知,冷却过程中,温度较高时, ΔG^0 值更小,易生成 W_2C ;温度较低时, ΔG^0 值更小,易生成 WC。熔池冷却速度较快,当高温区停留时间长些,碳化物以 W_2C 为主,而低温区停留时间长些,碳化物以 WC 为主。但是 W_2C 、WC 同样都能起到强化相作用。不同 W 含量没有造成熔敷层产生新的物相,马氏体组织晶粒大小差异不明显。

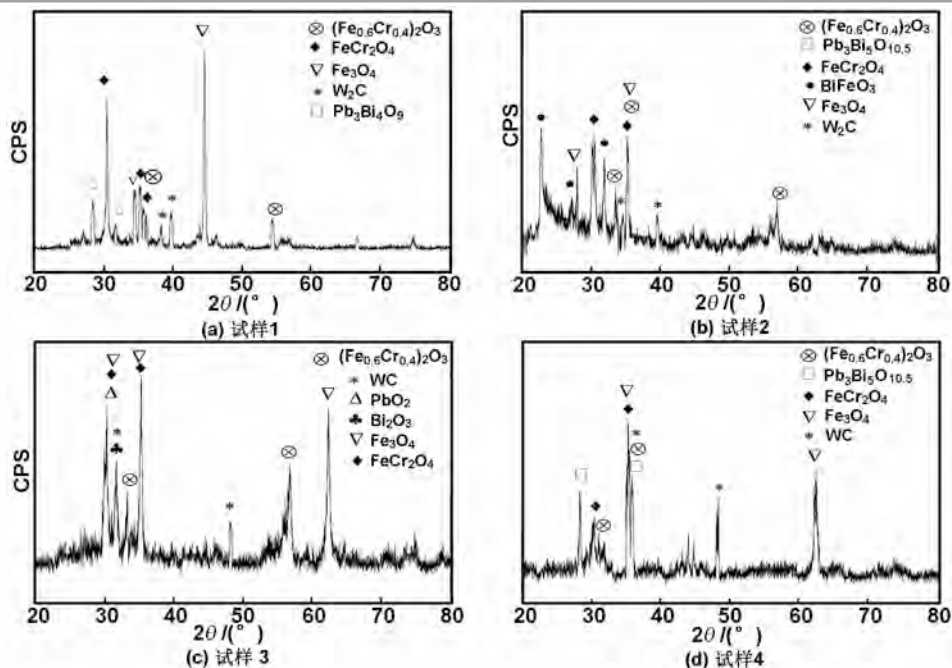


图4 腐蚀后熔敷层表面 XRD 图

Fig 4 XRD of cladding layers surface after corrosion

2.2 熔敷层截面腐蚀分析

图5为4种W含量不同的熔敷层截面SEM图。WC添加量为2.45%时,试样1表面生成了大约24 μm

(外氧化层13 μm,内氧化层11 μm)均匀、连续的双氧化层。外氧化层相对疏松多孔,存在缺陷,内氧化层致密。

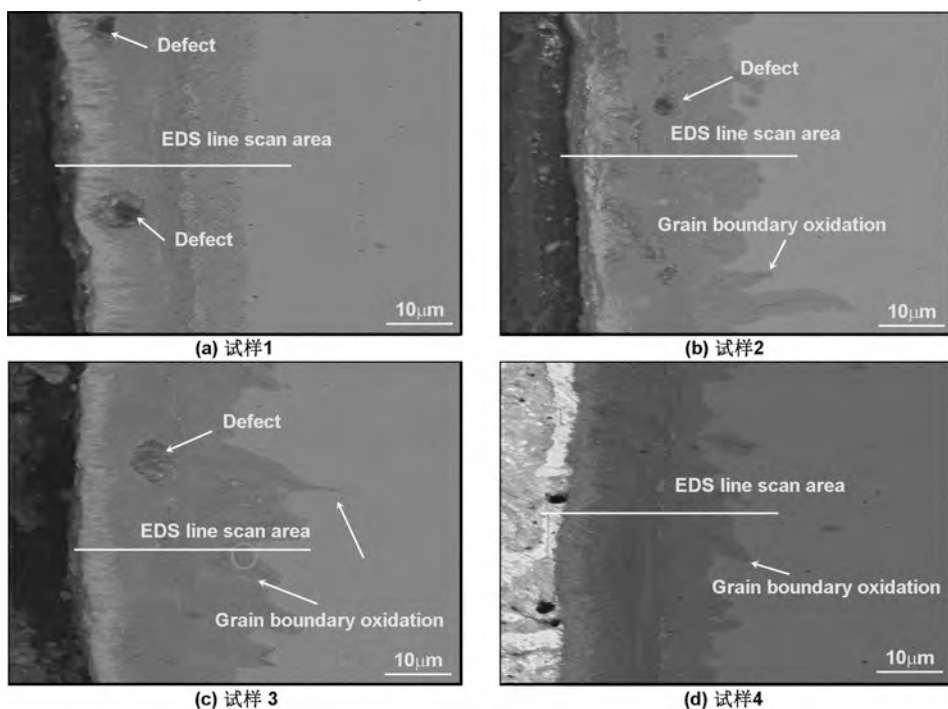


图5 腐蚀后熔敷层截面 SEM 图

Fig 5 SEM images of cross-section of cladding layers after corrosion

图6(a)为图5(a)中直线处所对应的EDS,外氧化层有少量的Pb、Bi渗入,渗透深度为6.5 μm,还含有少量的W(主要以W₂C形式存在),主要由Fe、O组成。结合图4(a),外氧化层主要为Fe₃O₄。其中外氧化层亮白色部分,表明原子序数较大的PbBi渗入,疏松多孔的组织是PbBi发生渗透的主要原因,大多类似不锈钢材料^[4,14]在液态PbBi中腐蚀后也均出现PbBi

渗透现象。内氧化层无Pb、Bi,O含量稍低于外氧化层,还含有少量的W和Ni,主要由Fe、Cr和O组成。焊接时,铸造316L钢中有少量Ni熔入熔敷层。结合图4(a),内氧化层为FeCr₂O₄和(Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃。图5(a)中内氧化层中出现明显的分层,且图6(a)中内氧化层右部分Fe含量高于左部分,而Cr含量左右部分相差不大,表明左部分以FeCr₂O₄为主,右部分以

($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$) $_2\text{O}_3$ 为主。内外层均存在少量的 W_2C 增强相。熔敷层基体未含 PbBi,基本上阻止 Ni 的溶解,表明双氧化层很好地保护熔敷层基体。

WC 添加量为 3.73% 时,试样 2 表面生成了大约 23 μm (外氧化层 13.5 μm ,内氧化层 9.5 μm) 均匀、连续的双氧化层。图 6(b) 为图 5(b) 中直线处所对应的 EDS,并结合图 4(b),内外氧化层除 Fe 外元素含量、组织致密度、增强相、外氧化层物相和试样 1 类似,但

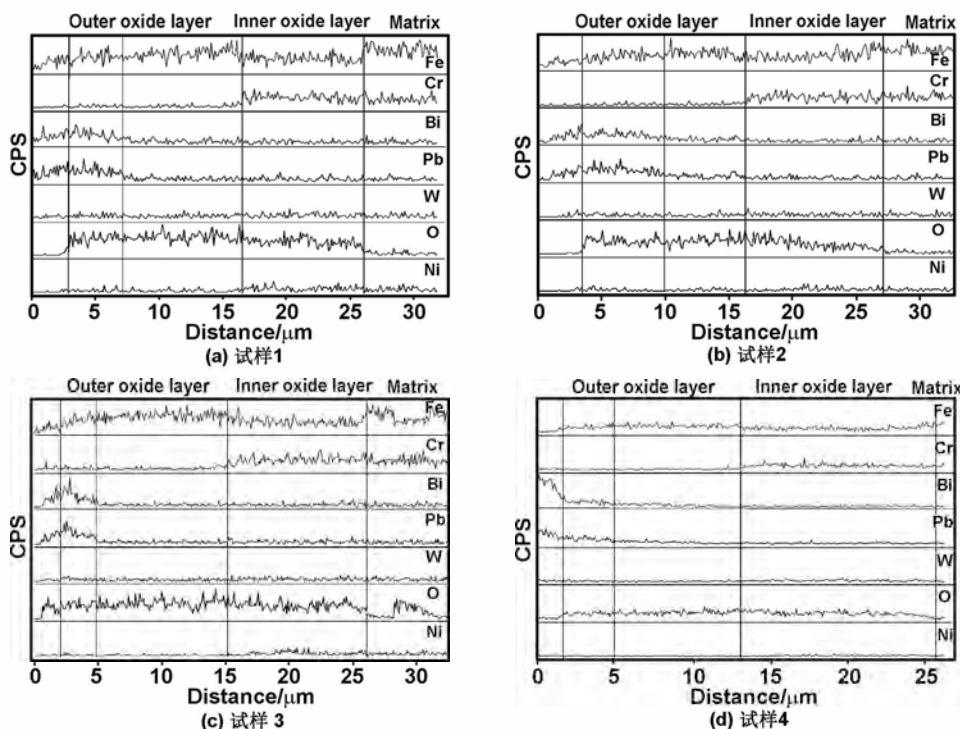


图 6 腐蚀后熔敷层截面 EDS 图

Fig 6 EDS of cross-section of cladding layers after corrosion

WC 添加量为 5.33% 时,试样 3 表面生成了大约 24 μm (外氧化层 13 μm ,内氧化层 11 μm) 不均匀、连续的双氧化层。图 6(c) 为图 5(c) 中直线处所对应的 EDS,并结合图 4(c),内外氧化层元素含量、组织致密度、内外氧化层物相和试样 2 类似,内氧化层物相没有分层,但增强相为 WC,PbBi 渗透深度为 3 μm ,内氧化层厚度不均,晶界氧化明显增多。晶界相界处的 WC 会对 PbBi 渗入造成一定的阻碍作用,但由于 O 原子较小,WC 对 O 扩散的阻碍作用很小。对比试样 2,外氧化层厚度反而有所降低,内氧化层厚度有所增加。WC 通过直接添加的方式,而非原位生成,随 WC 含量增加,熔敷过程中,部分 WC 发生聚集,晶粒尺寸较大且分布不均,不能起到耐磨强化作用,还会降低晶界结合强度,并且易脱落。图 6(c) 中,内氧化层右部分出现“高 Fe 低 O”现象,Fe、O 含量与熔敷层基体类似,右部分周围存在晶界氧化,推断出“高 Fe 低 O”处为晶界氧化把一部分基体包围,中心处基体还没有转变为内氧化层。

WC 添加量为 7.99% 时,试样 3 表面生成了大约 24.5 μm (外氧化层 11.5 μm ,内氧化层 13 μm) 不均匀、

PbBi 渗透深度为 4 μm ,内氧化层物相没有分层,为 FeCr_2O_4 和 ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$) $_2\text{O}_3$ 的混合物。对比试样 1,外氧化层变厚,内氧化层变薄,含量增加的 W_2C 相对均匀弥散地分布在氧化层和熔敷层基体中,氧化层耐磨损性也会相应提高,外氧化层磨损较少,相当于加长 Fe、O 迁移路径,使内氧化层厚度较试样 1 有所稍微降低。少量 W_2C 分布在晶界相界处,其晶粒较小,也会阻碍 Pb、Bi 的渗入。图 5(b) 还出现晶界氧化。

连续的双氧化层。图 6(d) 为图 5(d) 中直线处所对应的 EDS,并结合图 4(d),内外氧化层除 Fe 外元素含量、组织致密度、内外氧化层物相和试样 1 类似,但增强相为 WC,内氧化层物相没有分层,PbBi 渗透深度为 3.5 μm 。WC 添加量增加到 7.99% 时,WC 发生更大程度上的聚集,W 含量过多降低材料韧性,并且熔池冷却速度较快,部分 WC 在铁基合金中局部润湿不好,使其周围存在一些孔隙^[15]。

4 种 W 含量不同的试样放置在相同流速处,表面均生成了双氧化层。4 个试样外氧化层厚度依次为 13,13.5,13 和 11.5 μm ,PbBi 渗透深度依次为 6.5,4,3 和 3.5 μm ,内氧化层厚度依次为 11,9.5,11 和 13 μm 。W 添加量在 3.73%~5.33% 范围时,试样外氧化层耐磨性能最好。WC 添加量增加,PbBi 渗透深度降低,但超过 5.33%,其值反而有所降低。对于内氧化层,不涉及磨损腐蚀,且内氧化层物相,致密度等情况类似,其厚度主要取决于增强相弥散情况和外氧化层厚度(O 扩散路径长度)。相对于 Fe、Cr,增强相含量不多,且 O 原子较小,基本不能阻挡 O 扩散。因而在此流速下,内氧化层厚度主要取决于外氧化层厚度。强化作

用主要依靠细小钨化物弥散分布,部分分解的 W 固溶强化。含量较少的 Ti、V 结合 C,生成 TiC、VC 也会起到一定的强化作用。W 过多会降低材料韧性,也会导致脆性相 Laves 相出现,应保证适中的 W 含量。增强相的聚集和分布不均直接是添加方式的弊端,对材料的耐磨耐蚀性不利,可采取一定措施,如加入电弧超声技术,雷玉成、罗雅等^[16]在 MGH956 合金焊接中引入超声电弧 TIG 焊,焊缝晶粒大小、气孔率、抗拉强度明显得到改善。本课题下一步研究工作可针对此展开。

4 结 论

(1) 随 WC 添加量增加,熔覆层平均显微硬度增加,但超过 5.33% 时,硬度值已开始下降。

(2) WC 添加量在 3.73%~5.33% 时,钨化物分布情况相对最优,表面腐蚀较轻缓,熔敷层耐蚀耐磨性能最佳。

(3) CrWMn 铁基熔敷层在 550 °C 动态液态 LBE 中腐蚀 1 000 h,其表面生成双氧化层,外层为 Fe₃O₄,内氧化层为 FeCr₂O₄ 和 (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃,且内外层均含有少量的钨化物。相对弥散分布的钨化物对熔敷层基体起到强化作用,提高其耐蚀耐磨性能,从而很好地保护熔敷层下铸造 316L 构件表面。

参考文献:

- [1] Wu Yican, Huang Qunying, Bai Yunqing, et al. Preliminary experimental study on the corrosion of structural steels in liquid lead bismuth loop[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2010, 30(3):238-243.
吴宜灿,黄群英,柏云清,等.液态铅铋回路设计研制与材料腐蚀实验初步研究[J].核科学与工程,2010,30(3):238-243.
- [2] Li Xinggang, Yan Qingzhi, Ge Changchun. Research progress of reduced activation ferritic/martensitic steels[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(6):6-12.
黎兴刚,燕青芝,葛昌纯.低活化铁素体/马氏体钢的研究进展[J].钢铁研究学报,2009,21(6):6-12.
- [3] Huang Qunying, Li Chunjing, Li Yanfen, et al. R&D status of China low activation martensitic steel[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2007, 27(1):41-50.
黄群英,李春京,李艳芬,等.中国低活化马氏体钢 CLAM 研究进展[J].核科学与工程,2007,27(1):41-50.
- [4] Martín F J, Soler L, Hernández F, et al. Oxide layer stability in lead-bismuth at high temperature[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004,335: 194-198.
- [5] Yamaki E, Ginestar K, Martinelli L. Dissolution mechanism of 316L in lead-bismuth eutectic at 500 °C[J]. Corrosion Science, 2001,53: 3075-3085.

- [6] 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: 23-27.
- [7] Wang H B, Wang X Z, Song X Y, et al. Sliding wear behavior of nanostructured WC-Co-Cr coatings[J]. Applied Surface Science,2015,355:453-460.
- [8] Yang G J, Gao P H, Li C X, et al. Mechanical property and wear performance dependence on processing condition for cold-sprayed WC-(nanoWC-Co)[J]. Applied Surface Science, 2015,332:80-88.
- [9] Farahmand P, Kovacevic R. Corrosion and wear behavior of laser clad Ni-WC coatings [J].Surface & Coatings Technology, 2015,276:121-135.
- [10] Huang S G, Vanmeensel K, Li L, et al. Influence of starting powder on the microstructure of WC-Co hardmetals obtained by spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering, 2008,475: 87-91.
- [11] Niu L, Xu Y, Wang X. Fabrication of WC/Fe composite coating by centrifugal casting plus in-situ synthesis techniques[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 551-556.
- [12] Ye D L. Practical inorganic thermodynamic data manual [M].Beijing:Metallurgical Industry Press, 1981.
叶大伦.实用无机物热力学数据手册[M].北京:冶金工业出版社,1981.
- [13] Li J, Li H, Wang M, et al. Applications of WC-based composites rapid synthesized by consumable electrode in-situ metallurgy to cutting pick[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 35: 132-137.
- [14] Abu K R, Shigeru S, Masao T, et al. Effect of cold working on the corrosion resistance of JPCA stainless steel in flowing Pb-Bi at 450 °C [J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 431:97-104.
- [15] Zhao Kun, Wang Hongying, Cheng Zhiguo, et al. Obtaining composite deposits consisting of Fe-base alloy + WC cemented carbide particles under PTA[J].Transaction of the China Welding Institution, 2002,35(3):56-58.
赵昆,王红英,程志国,等.利用等离子弧堆焊获得铁基合金+碳化钨硬质合金的复合堆焊层[J].焊接学报,2002,23(3):56-58.
- [16] Lei Y Y, Luo Y, Ren D, et al. Effect of trace CO₂ on arc-ultrasonic TIG welding of MGH956 alloy[J]. Transaction of the China Welding Institution, 2014,35(9):1-5.

Research on the performance of graphene coated silicon composite synthesized by microwave method

WANG Lizhen^{1,2}, LIU Jingjie¹, FANG Hua¹, GAO Haili¹

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 45000, China;

2. Henan Provincial Key Laboratory of Surface Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The graphene coated silicon composite (Si/RGO) was synthesized by microwave method. The structure, morphology and electrochemical performances of the as-prepared samples were studied by methods of XRD, Raman, FT-IR, TEM, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and AC impedance. The XRD, Raman and FT-IR results showed that graphene oxide was reduced to graphene with low graphitization degree and disorder increased. The TEM images indicated that the nano silicon was evenly coated with graphene, with thickness of about 4 nm. Charge and discharge results show that graphene coated silicon samples showed high specific capacity, good rate performance and cycle stability. The initial discharge specific capacity and the coulomb efficiency was 1 747 mAh/g and 67.4%. The power conversion efficiency was increased to 98% after 3 cycles at a current density of 400 mA/g. After 100 cycles at 400 mA/g, the reversible specific capacity retained 1 175 mAh/g.

Key words: lithium ion battery; graphene; graphene coated silicon; microwave method

(上接第 12194 页)

Effect of W element on corrosion resistance of CrWMn iron-based cladding layer in liquid lead bismuth eutectic by TIG

HUANG Fei, LEI Yucheng, ZHANG Xin, LIU Faqiang, ZHU Qiang

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The corrosion and wear resistance of CrWMn iron-based cladding layer in dynamic lead bismuth eutectic (LBE) at 550 °C and the effect of tungsten compound was researched in this paper. Four samples were placed at the location where the velocity was equal. After test, obvious corrosion, dissolution of components and a little PbBi penetration is observed on the surface of four samples. A double layer oxide film which consists of a loose and porous Fe₃O₄ outer layer and a dense FeCr₂O₄ and (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃ inner layer forms and contains a little tungsten compound. When the content of WC is between 3.73% and 5.33%, the microhardness of the cladding layer is the highest, and the thickness of the outer layer becomes bigger while that of the inner layer decreases, and the corrosion and wear is relatively less. Moderate tungsten compound could distinctly increase corrosion and wear resistance of the cladding layer and protect the surface of cast 316L components well.

Key words: CrWMn iron-based cladding layer; lead bismuth eutectic; tungsten compound; corrosion; double oxide layer