

# FeCr5Al 合金在模拟失水事故下的氧化行为研究

张文怀<sup>1</sup>, 姚美意<sup>1</sup>, 林晓冬<sup>2</sup>, 王皓瑜<sup>1</sup>, 梁雪<sup>2</sup>, 李毅丰<sup>2</sup>, 胡丽娟<sup>1</sup>, 谢耀平<sup>1</sup>

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

**摘要:** 本研究熔炼制备了 4 种 FeCr<sub>5</sub>Al ( $x=13, 15, 17, 18$ , 质量分数, %) 合金, 采用配有蒸汽发生器的热重分析仪研究了 4 种合金在 1000 和 1200 °C 蒸汽中氧化 2 h 的行为。采用 XRD、FIB/SEM、EDS 和 TEM 观察分析腐蚀后样品的显微组织、晶体结构和成分。结果表明, 4 种合金在两种温度下氧化时, 氧化动力学曲线均遵循抛物线规律, 增加 Cr 含量合金的抛物线速率常数降低, 改善了合金的抗高温蒸汽氧化性能; 4 种合金的氧化膜均为脊状形貌, 主要由  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成。随 Cr 含量的增加, 氧化膜中的孔隙减少, 氧化膜与基体的结合性变好, 说明增加 Cr 含量可以提高氧化膜的致密性和结合力, 有助于形成均匀且致密的 Al 氧化膜, 从而提高合金的抗高温蒸汽氧化性能。

**关键词:** FeCrAl 合金; 高温蒸汽氧化; 显微组织; 氧化膜

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2331-12

失水事故 (loss of coolant, LOCA) 是指反应堆冷却剂流失, 堆芯失去冷却的事故。在发生 LOCA 过程中, 锆合金包壳在高温水蒸气中发生肿胀并破裂, 包壳发生  $Zr+H_2O=ZrO_2+H_2 \uparrow$  反应, 产生的 H<sub>2</sub> 引发爆炸, 严重威胁核反应堆的安全。因此, 为了提高核电站的安全性和可靠性, 世界各国开展了事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 包壳的研发<sup>[1-4]</sup>。目前, ATF 包壳材料的发展方向主要包括锆合金涂层包壳、FeCrAl 基合金和陶瓷包壳材料等。FeCrAl 合金以其优异的抗高温氧化性能、良好的力学性能和适中的热中子吸收截面等特性, 被认为是最有发展前景的 ATF 包壳候选材料之一<sup>[5-13]</sup>。

FeCrAl 合金用于传统的电热合金, 其高温空气条件下的氧化行为已被广泛研究, 研究结果表明 FeCrAl 合金在高温空气中氧化时, 合金表面形成了致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 从而提高了 FeCrAl 合金的抗高温氧化性能<sup>[14-24]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜在不同的温度下呈  $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$  4 种结构, 其中  $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$  结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈亚稳态, 不同结构的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间会发生相互转换, 最终形成稳定的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>[25]</sup>。然而, FeCrAl 合金作为候选 ATF 包壳材料, 其高温蒸汽氧化行为直接影响着抵抗严重事故的能力。Pan 等<sup>[26-27]</sup>研究了 FeCrAl 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽下的氧化行为, 发现 1000 °C 氧化时, 氧化膜由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和少量 FeO 组成, 但在 1200 °C 氧化时, 氧化膜只由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成。Stott 等<sup>[28]</sup>研究了 Cr

含量对 FeCrAl 合金高温蒸汽氧化行为的影响, 发现适量的 Cr 可以促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成, 提高 FeCrAl 合金的抗高温蒸汽氧化性能。研究表明添加适量的 Nb 可以降低 FeCrAl 合金的氧化速率, 促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成, 提高合金抗高温蒸汽氧化性能<sup>[29-30]</sup>。FeCrAl 合金中添加 Y 可以增加氧化膜的粘附性, 影响氧化动力学和氧化物生长机制, 提高合金的抗高温蒸汽氧化性能<sup>[31-32]</sup>。可见, 合金成分对 FeCrAl 合金高温蒸汽氧化行为有一定的影响。

Cr 是 FeCrAl 合金中的重要合金元素之一, Cr 在 FeCrAl 合金中发挥着“第三组元”作用, 可以抑制铁氧化物的形成, 提高合金初期氧化膜的保护性, 促进 Al 的选择性氧化, 形成致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>[33]</sup>。在常规腐蚀环境中 (360 °C、18.6 MPa、0.01 mol/L LiOH 水溶液, 360 °C、18.6 MPa 去离子水, 360 °C、18.6 MPa、Li+B 水溶液, 400 °C、10.3 MPa 过热蒸汽及 500 °C、10.3 MPa 过热蒸汽等), Cr 能够与腐蚀介质中的 O 反应形成致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜覆盖于 FeCrAl 合金表面, 有效地阻碍了腐蚀介质与合金表面的直接接触, 使 FeCrAl 合金在常规腐蚀环境中依然具有优异的耐腐蚀性能<sup>[34]</sup>。同时增加 Cr 含量可以提高 FeCrAl 合金在常规腐蚀环境中的耐腐蚀性能, 但 Cr 含量太高会导致 FeCrAl 合金在服役温度为 400~500 °C 时产生富 Cr 脆性相, 引起材料的脆化效应<sup>[35]</sup>。美国橡树岭实验室研究认为 Cr 含量应低于 13% (质量分数, 下同), 这样 FeCrAl 合

收稿日期: 2023-08-24

作者简介: 张文怀, 女, 1990 年生, 博士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, E-mail: 234244754@qq.com

金在辐照过程中可降低脆化现象的发生<sup>[36]</sup>。GusseV 等<sup>[37]</sup>通过模拟计算对 FeCrAl 合金的成分进行优化设计,并对优化的 FeCrAl 合金进行了力学和腐蚀等一系列测试,认为 FeCrAl 合金中的 Cr 含量应控制在 10%~18%范围内,Al 含量应控制在 4%~6%范围内。而目前商用 APMT 合金<sup>[38]</sup>中 Cr 含量为 22%。因此,FeCrAl 合金中 Cr 含量的优化范围还存在争议,还有必要开展 Cr 含量对 FeCrAl 合金性能的影响研究,为 Cr 含量的优化提供依据。

研究认为 Al 含量应控制在 4%~6%范围内<sup>[37]</sup>,本研究选择 5%的 Al 含量,设计并熔炼了不同 Cr 含量的 Fe<sub>x</sub>Cr5Al ( $x=13\%$ 、15%、17%、18%)合金,进行 1000 和 1200 °C (据锆合金 LOCA 准则,最高燃料包壳温度不能超过 1204 °C<sup>[3]</sup>) 高温蒸汽氧化试验,以模拟 LOCA 事故下的氧化。通过对氧化膜显微组织的表征与分析,研究 Fe<sub>x</sub>Cr5Al 合金的高温蒸汽氧化行为及 Cr 对 FeCrAl 合金高温蒸汽氧化行为的影响机制。

## 1 实 验

名义成分为 Fe<sub>x</sub>Cr5Al ( $x=13$ 、15、17、18, %) 的合金,采用纯度为 99.99%的 Fe、Cr 和 Al 为原料,经真空非自耗电弧炉 6 次翻转熔炼获得约 60 g 的钮扣锭,分别简称为 13Cr、15Cr、17Cr 和 18Cr 合金。铸锭经 1000 °C 热压、900 °C/15 min 均匀化处理、300 °C 温轧、800 °C/60 min 退火处理后,最终获得约 1 mm 厚的板材样品。表 1 为利用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICAP-6300)、碳硫分析仪 (CS 844) 和氧氮分析仪 (TCH 600) 测定的合金实际成分,可见合金主元素 Cr、Al 与设计成分接近。

采用线切割将退火后的板材加工成 10 mm×10 mm×1 mm 的试样,然后依次采用 400#、600#、800#、1000#、1500#和 2000#的 SiC 砂纸对样品的每个表面打磨,再对每个面采用 2.5 μm 的金刚石研磨膏及 1 μm 的氧化铝抛光液进行机械抛光,最终超声清洗并烘干。氧化实验所用设备为配有蒸汽发生器的同步热分析仪

(Setsys Evo, Setaram, France), 将试样放入反应室中并通入混合蒸汽 (H<sub>2</sub>O+Ar, 相对湿度 RH=70%), 以 15 °C/min 的速率升温至指定温度 (1000 或 1200 °C), 在 1000 和 1200 °C 下恒温氧化 2 h, 模拟失水事故下的氧化。氧化过程中,利用设备内置的光电天平 (感量为 0.1 μg) 实时记录试样的质量,获得试样的氧化增重 ( $\Delta w$ ) 和时间 ( $t$ ) 的关系曲线。需说明的是升温阶段合金也会发生氧化,这与实际 LOCA 事故也涉及升温过程的氧化是相似的。着重研究合金样品在恒温阶段的高温蒸汽氧化动力学,故在绘制氧化增重  $\Delta w^2-t$  曲线时,将升到设定温度时的氧化增重设为初始点。

采用 18 kW D/MAX2500 V+/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析氧化样品氧化膜的物相。采用 HELIOS-600i 双束型聚焦离子束/扫描电子显微镜 (FIB/SEM) 观察氧化膜的表面形貌及制备用于透射电子显微 (TEM) 分析的氧化膜截面样品;采用配有 INCA 能谱仪 (EDS) 的 JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察氧化膜截面时,先利用高角环形暗场探测器在扫描透射模式下拍摄氧化膜横截面的高角环形暗场像 (HAADF 像),再在 TEM 模式下观察氧化膜的显微组织,并通过选区电子衍射 (SAED) 和傅里叶 (FFT) 变换分析物相的晶体结构。

## 2 实验结果

### 2.1 合金显微组织

Fe<sub>x</sub>Cr5Al 合金退火后的金相组织如图 1 所示。可以看出,4 种合金的金相组织均为等轴晶,表明合金已完全再结晶。4 种合金的平均晶粒尺寸分别为 45、43、44 和 43 μm,说明 Cr 含量的变化对合金晶粒尺寸无明显影响。

### 2.2 氧化增重

图 2 为 13Cr、15Cr、17Cr 和 18Cr 合金的氧化 (升温阶段+1000 和 1200 °C 恒温阶段) 动力学曲线。可见,在升温阶段和恒温阶段合金均发生氧化,2 种温度条件下升温阶段 18Cr 合金比 13Cr 合金氧化增重分别相差约 10 和 30 mg·dm<sup>-2</sup>,恒温阶段氧化增重分别相差约 30 和 50 mg·dm<sup>-2</sup>。实际 LOCA 事故下,合金已发生氧化,因此通过公式 (1) 将图 2 中恒温阶段的曲线绘制成  $\Delta w^2-t$  关系曲线,如图 3 所示。从图 3 可知, $\Delta w^2-t$  关系曲线为直线,说明 4 种合金在 2 种温度下恒温氧化的氧化动力学均符合抛物线规律。同时 4 种合金的氧化增重均随着氧化时间的延长和氧化温度的升高而增加,4 种合金在 1200 °C 恒温 2 h 的氧化增重均约为 1000 °C 时的 1.4 倍;在 1000 和 1200 °C 氧化时,随着

表 1 实验用合金的成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloys (wt%)

Alloy	Cr	Al	C	N	S	Fe
13Cr	12.94	4.83	0.006	0.002	0.005	Bal.
15Cr	14.86	4.91	0.005	0.004	0.005	Bal.
17Cr	16.64	4.96	0.004	0.006	0.005	Bal.
18Cr	18.13	5.11	0.005	0.008	0.003	Bal.

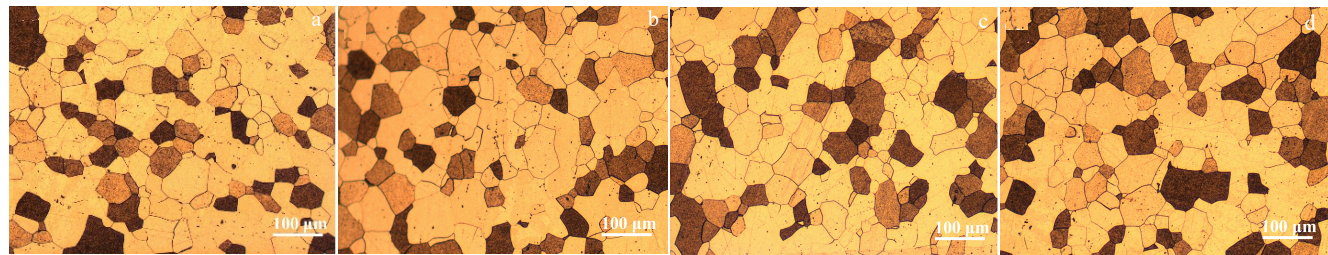


图 1 FeCr5Al 合金的 OM 照片

Fig.1 OM images of 13Cr (a), 15Cr (b), 17Cr (c), and 18Cr (d)

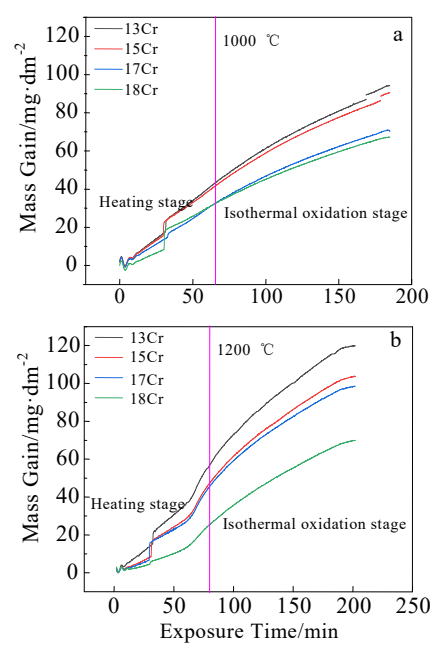


图 2 FeCr5Al 合金氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics curves of FeCr5Al alloys in high temperature steam at 1000 °C (a) and 1200 °C (b)

Cr 含量的增加合金的氧化增重均呈下降趋势,如 18Cr 合金恒温 2 h 的氧化增重比 13Cr 合金分别降低了约 27%和 32%。

$$\Delta w^2 = k_p t \tag{1}$$

式中,  $\Delta w$  为试样单位面积的增重 ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ );  $t$  为氧化时间 ( $\text{min}$ );  $k_p$  为抛物线速率常数 ( $\text{mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$ )。

根据公式 (1) 对图 2 中恒温阶段的曲线进行线性拟合所得  $k_p$  值列在表 2 中。可以发现, 4 种合金在 1000 和 1200 °C 下  $k_p$  值均随 Cr 含量的增加而减小, 其中 18Cr 合金的  $k_p$  值最小, 分别为 13.76 和 25.27  $\text{mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$ , 与 13Cr 合金相比  $k_p$  值分别减小了 50%和 49%。因此, 在 1000 和 1200 °C 蒸汽中氧化时, 增加 Cr 含量可以降低合金的氧化增重速率, 提高合金的抗高温蒸汽氧化性能。

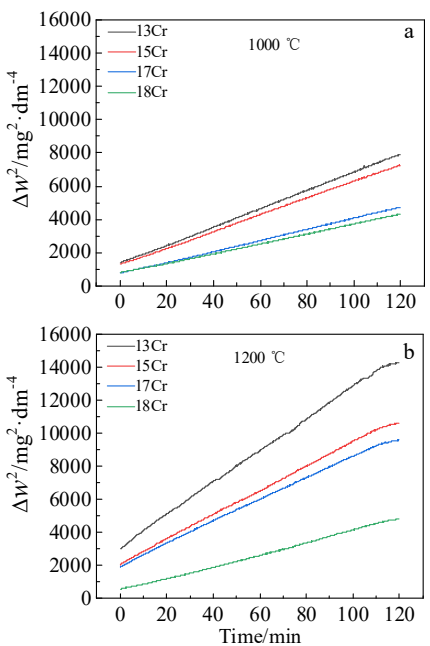


图 3 FeCr5Al 合金的  $\Delta w^2$ - $t$  曲线

Fig.3  $\Delta w^2$ - $t$  curves of FeCr5Al alloys in high temperature steam at 1000 °C (a) and 1200 °C (b) for 2 h

表 2 合金高温蒸汽氧化动力学的抛物线速率常数

Table 2 Oxidation kinetics parabolic rate ( $k_p$ ) of the alloys in high temperature steam ( $\text{mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Alloy	1000 °C	1200 °C
13Cr	27.79	50.10
15Cr	25.12	40.30
17Cr	16.49	36.05
18Cr	13.76	25.27

2.3 氧化膜物相 XRD 分析

图 4 为 FeCr5Al 合金分别在 1000 和 1200 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 后的 XRD 图谱。可以看出, 在 1000 °C 氧化时, 在 Cr 含量  $\leq 15\%$  的氧化样品中检测到两组不同的衍射峰, 分别为较强的  $\alpha$ -Fe 基体峰和较

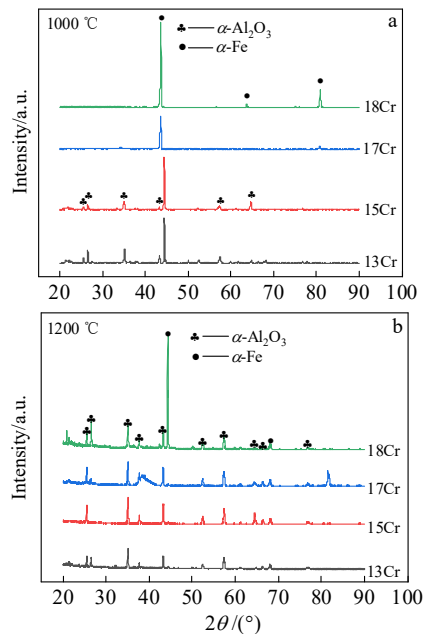


图 4 FeCrAl 高温蒸汽中氧化 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of FeCrAl alloys after high temperature steam oxidation at 1000 °C (a) and 1200 °C (b) for 2 h

弱的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  峰; 在 Cr 含量 > 15% 的氧化样品中只检测到了  $\alpha\text{-Fe}$  基体峰; 同时随 Cr 含量的增加, 基体特征峰逐渐向左偏移, 这说明原子半径较大的 Cr 元素取代了 Fe 元素, 导致晶格畸变, 晶格常数变大。在 1200 °C 氧化时, 4 种合金氧化样品中均检测到明显的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  峰, 在 18Cr 合金氧化样品中还检测出较强的  $\alpha\text{-Fe}$  基体峰。

## 2.4 氧化膜外表面形貌

13Cr、15Cr、17Cr 和 18Cr 合金在 1000 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 后的氧化膜表面形貌及元素分布分别如图 5 和图 6 所示。可以看出, 4 种合金表面氧化膜呈脊状凸起, 同时存在有细小的颗粒状氧化

物, Cr 含量增加脊状凸起变明显; 氧化膜中主要检测到了 Al 和 O 元素, 还发现有 Fe 元素的富集。13Cr、15Cr、17Cr 和 18Cr 合金在 1200 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 后的氧化膜表面形貌及元素分布分别如图 7 和图 8 所示。可见, 4 种合金表面形成了更明显的脊状氧化膜, 氧化膜中存在孔隙, 并发生了剥落, 表明氧化膜较疏松, 氧化膜中主要检测到 Al 和 O 元素。

## 2.5 氧化膜截面显微组织

为了研究 Cr 含量对 FeCrAl 合金氧化膜显微组织的影响, 本研究选取 Cr 含量最低的 13Cr 和 Cr 含量最高的 18Cr 合金氧化样品进行了具体分析。13Cr 和 18Cr 合金在 1000 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 后的氧化膜截面形貌及元素分布如图 9 所示。可以看出 13Cr 合金的氧化膜均匀且连续, 氧化膜中出现孔隙, 而 18Cr 合金的氧化膜均匀、连续且致密; 13Cr 和 18Cr 合金的平均氧化膜厚度分别约为 390 和 340 nm, 说明增加 Cr 含量会适当降低合金的氧化膜厚度, 可提高氧化膜的致密性。EDS 分析表明, 2 种合金氧化膜主要为 Al 的氧化物 (如图 5 脊状凸起的氧化膜), 但在氧化膜外侧边缘位置观察到了少量的 Fe 氧化物 (如图 5 颗粒状氧化物), 同时氧化膜截面的主要组成元素与表面氧化膜 EDS 结果相一致 (图 6); 13Cr 合金的氧化膜/基体 (O/M) 界面局部位置发现了 Cr 的富集。

图 10 和图 11 分别为 13Cr 和 18Cr 合金在 1000 °C 恒温氧化 2 h 后的氧化膜截面显微组织分析结果。可见, 13Cr 和 18Cr 合金在 1000 °C 氧化 2 h 形成的氧化膜主要由密排六方 (hcp) 结构的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成, 说明已经形成了稳定的 Al 氧化物 (图 10b, 图 11b 和 11c)。外侧边缘 Fe 氧化物为面心立方 (fcc) 的 FeO (图 10c 和图 11d)。13Cr 合金中的富 Cr 层为 fcc-Cr (图 10d)。

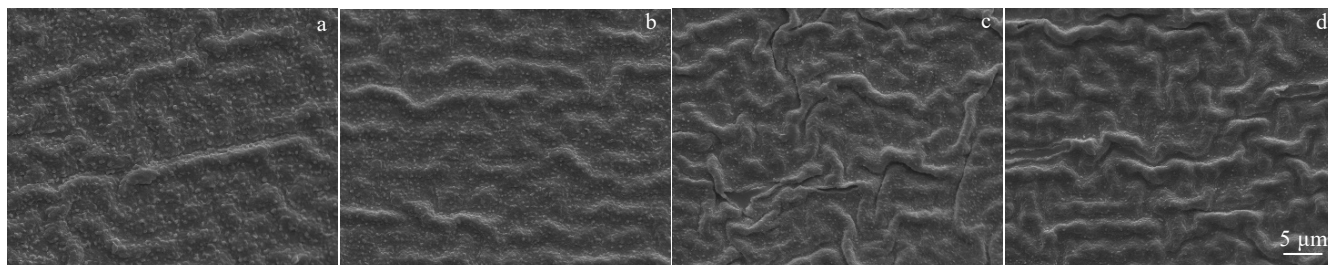


图 5 1000 °C 高温蒸汽氧化 2 h 后的氧化膜表面 SEM 照片

Fig.5 SEM images of surface morphologies of the oxide films formed on 13Cr (a), 15Cr (b), 17Cr (c) and 18Cr (d) alloys after high temperature steam oxidation at 1000 °C for 2 h



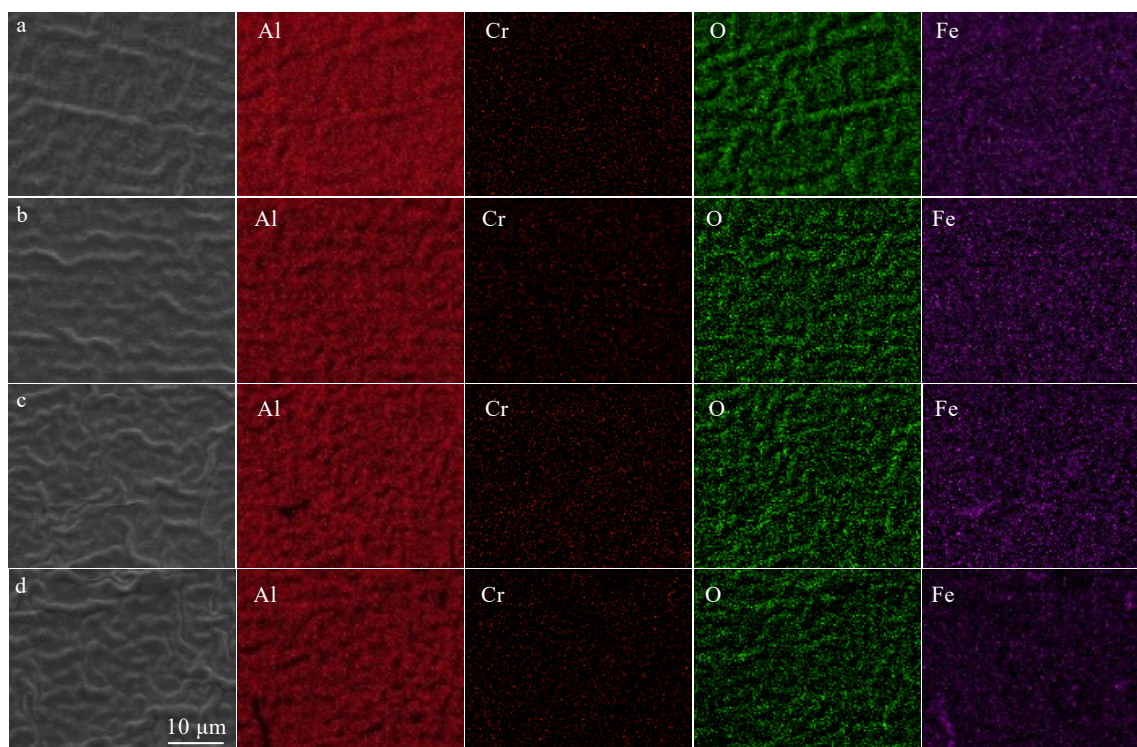


图 6 1000 °C 高温蒸汽氧化 2 h 后的氧化膜表面 EDS 面分布

Fig.6 EDS mappings of the oxide films formed on 13Cr (a), 15Cr (b), 17Cr (c) and 18Cr (d) alloys after high temperature steam oxidation at 1000 °C for 2 h

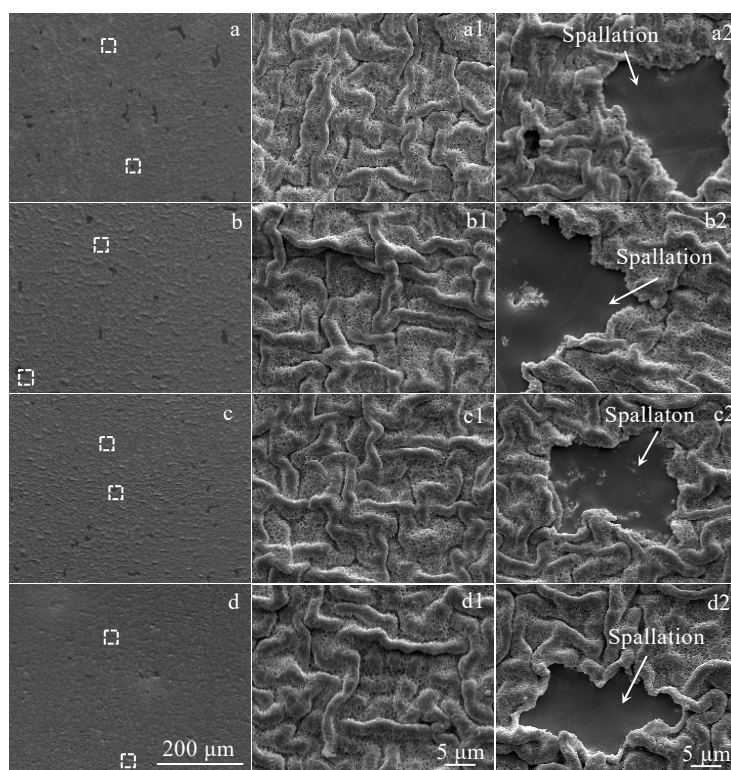


图 7 1200 °C 高温蒸汽氧化 2 h 后的氧化膜表面 SEM 照片

Fig.7 SEM images of surface morphologies of the oxide films formed on 13Cr (a), 15Cr (b), 17Cr (c) and 18Cr (d) alloys after high temperature steam oxidation at 1200 °C for 2 h



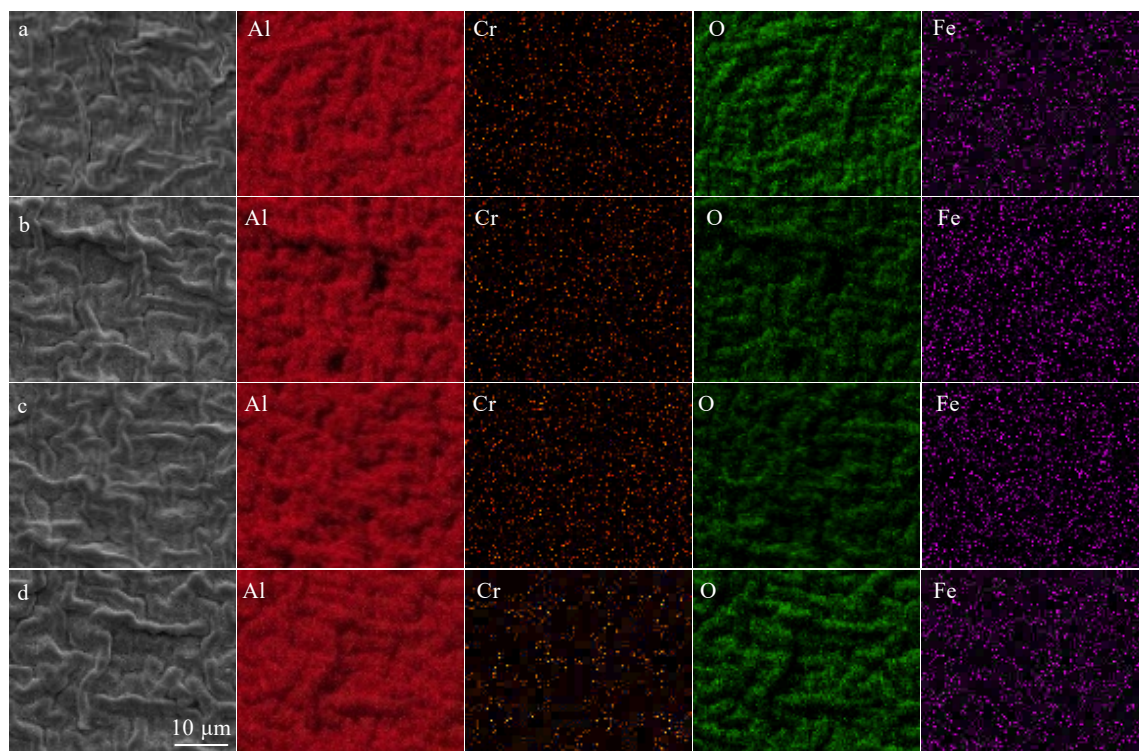


图 8 1200 °C 高温蒸汽氧化 2 h 后的氧化膜表面 EDS 面分布

Fig.8 EDS mappings of the oxide films formed on 13Cr (a), 15Cr (b), 17Cr (c) and 18Cr (d) alloys after high temperature steam oxidation at 1200 °C for 2 h

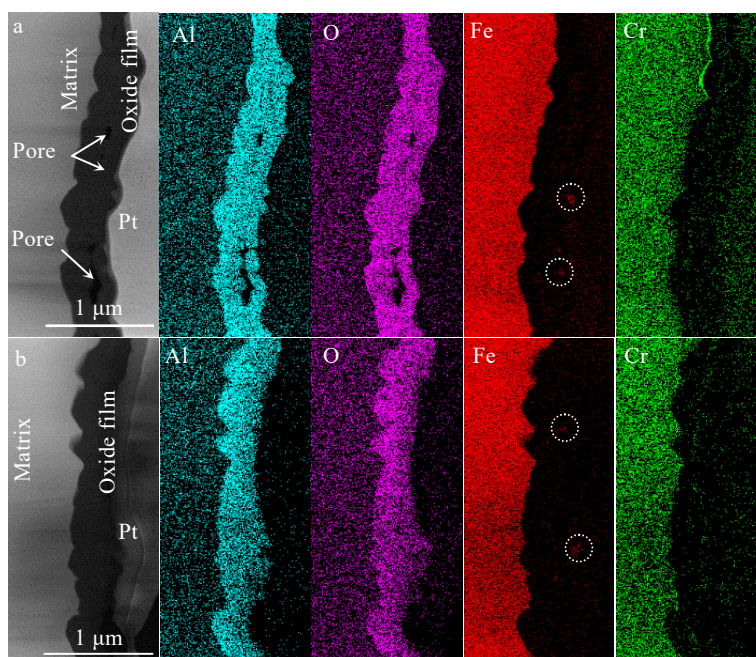


图 9 1000 °C 高温蒸汽中氧化 2 h 后的氧化膜截面 HAADF 像/EDS 面分布

Fig.9 HAADF images and corresponding EDS mappings of the cross-sectional oxide films formed on 13Cr (a) and 18Cr (b) alloys after high temperature steam oxidation at 1000 °C for 2 h

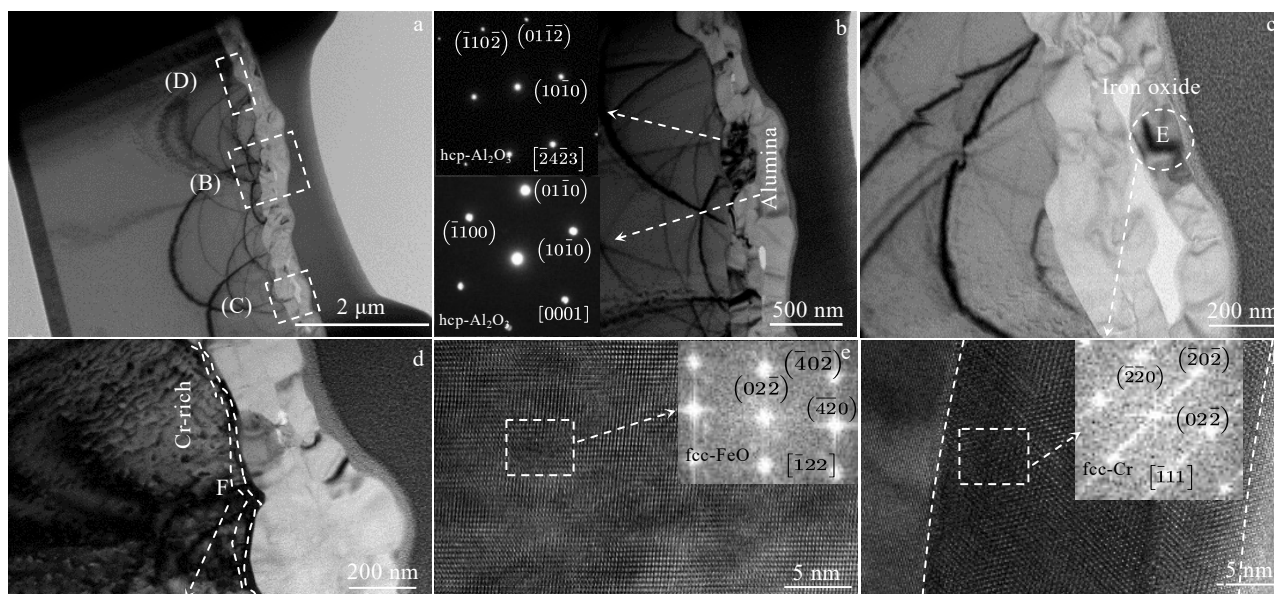


图 10 13Cr 合金在 1000 °C 高温蒸汽中氧化 2 h 后的氧化膜横截面显微组织分析结果

Fig.10 TEM-BF morphology (a), amplified TEM images and SAED patterns (insets) (b-d) corresponding to areas B-D in Fig.10a, and the HRTEM images and FFT patterns (insets) (e-f) corresponding to areas E in Fig.10c and F in Fig.10d in the oxide layer formed on the 13Cr alloy after high temperature steam oxidation at 1000 °C for 2 h

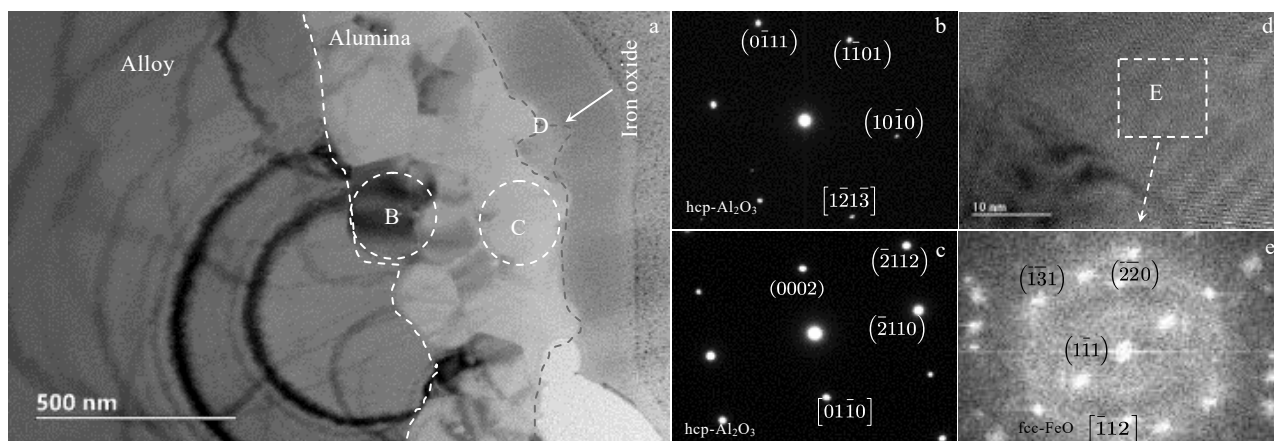


图 11 18Cr 合金在 1000 °C 高温蒸汽中氧化 2 h 后的氧化膜横截面显微组织分析结果

Fig.11 TEM-BF morphology (a), SAED patterns corresponding to the area B (b) and area C (c), HRTEM images of area D in Fig.11a (d), and FFT pattern of area E in Fig.11d (e) in the oxide layer formed on the 18Cr alloy after high temperature steam oxidation for at 1000 °C for 2 h

13Cr 和 18Cr 合金在 1200 °C 氧化 2 h 后的氧化膜截面形貌及元素分布如图 12 所示。可以看出, 与 1000 °C 相比, 2 种合金的氧化膜明显增厚, 厚度分别约为 2.0 和 1.5 μm, 说明温度升高氧化增重速率增大, Cr 含量增加使合金氧化膜厚度降低; 13Cr 合金 O/M 界面发生了氧化膜与基体的剥离, 而 18Cr 合金 O/M 界面结合较好; 同时 2 种合金氧化膜内均出现孔隙。EDS 分析表

明, 2 种合金氧化膜由 Al 氧化物组成; 13Cr 合金 O/M 界面局部位置发现了 Cr 的富集, 与 1000 °C 结果一致。

图 13 和图 14 分别为 13Cr 和 18Cr 合金在 1200 °C 氧化 2 h 后的氧化膜截面显微组织分析结果。对 2 种合金在不同 Al 氧化物颗粒的 SAED 花样分析发现, 合金表面仅形成了稳定且具有保护作用的 hcp-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜 (图 13b~13c 和图 14b~14c)。



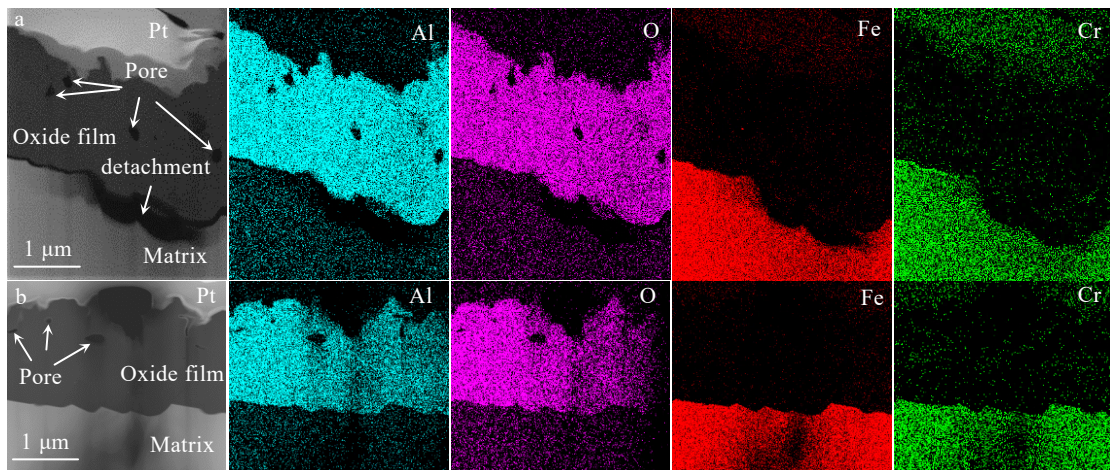


图 12 1200 °C 高温蒸汽中氧化 2 h 后的氧化膜截面 HAADF 像/EDS 面分布图

Fig.12 HAADF images and the corresponding EDS mappings of the cross-sectional oxide films formed on 13Cr (a) and 18Cr (b) alloys after high temperature steam oxidation at 1200 °C for 2 h

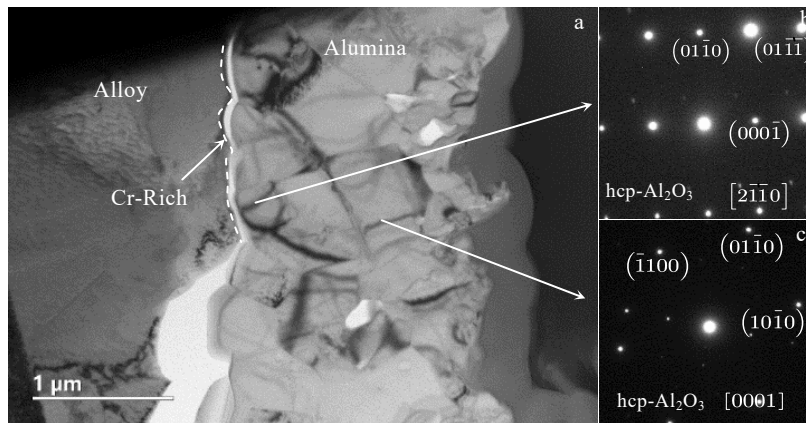


图 13 13Cr 合金在 1200 °C 高温蒸汽中氧化 2 h 后的氧化膜显微组织分析结果

Fig.13 TEM-BF morphology (a) and SAED patterns (b-c) of the oxide layer formed on the 13Cr alloy after high temperature steam oxidation at 1200 °C for 2 h

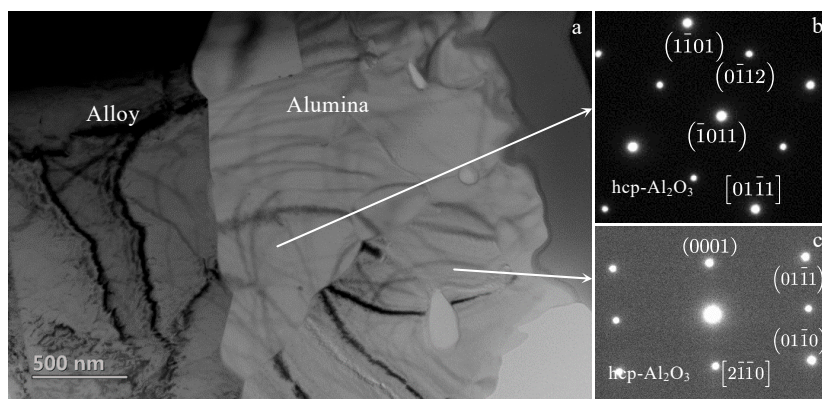


图 14 18Cr 合金在 1200 °C 高温蒸汽中氧化 2 h 后的氧化膜显微组织分析结果

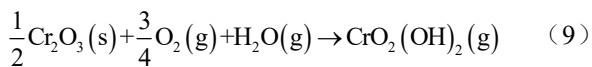
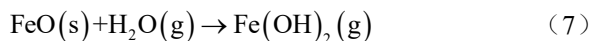
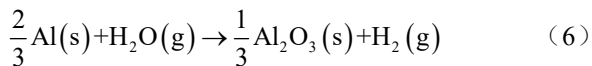
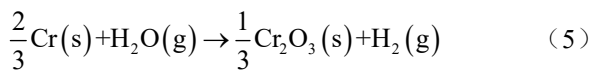
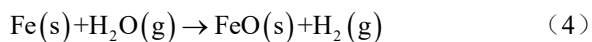
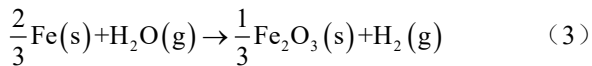
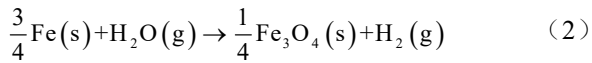
Fig.14 TEM-BF morphology (a) and SAED patterns (b-c) of the oxide layer formed on the 18Cr alloy after high temperature steam oxidation at 1200 °C for 2 h



### 3 分析与讨论

#### 3.1 温度对 FeCrAl 合金高温蒸汽氧化行为的影响

FeCr5Al 合金在 1000 °C 氧化时合金的氧化膜主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成, 含少量的  $\text{FeO}$ , 但在 1200 °C 氧化时合金的氧化膜仅由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。本工作中 FeCrAl 合金的氧化过程包括升温 and 恒温两个阶段, 合金在这两个阶段会发生如下反应<sup>[37,39-40]</sup>:



根据上述反应式, FeCrAl 合金在高温蒸汽氧化过程示意图如图 15 所示。在氧化初期 (即升温阶段), 水蒸气吸附在 FeCrAl 合金表面, 使合金各组元均与水蒸气发生吸附、电离和氧化等一系列反应, 形成一层 Fe、Cr、Al 的混合氧化物<sup>[26, 41-42]</sup>。随着氧化的进行, 已形成的氧化膜抑制了  $\text{O}^{2-}$  的向内扩散, 合金 O/M 界面的氧分压急剧下降<sup>[43]</sup>。根据 Ellingham-Richard 图<sup>[29]</sup>和 Fe、Cr、Al 的扩散速率<sup>[12]</sup>可知, 从外到内会依次

形成 Fe、Cr 和 Al 的氧化物。由于 Cr 含量高于 Al 含量, 所以在初始氧化层/基体界面处更容易形成连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜, 这会进一步降低 O/M 界面的  $\text{O}^{2-}$  浓度。然而, 由于 Cr 的“第三组元作用”<sup>[40, 44-45]</sup>, 即使  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜/基体界面处的  $\text{O}^{2-}$  浓度非常低, 但仍会发生 Al 的选择性氧化, 并在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜下形成亚稳态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma, \delta, \theta$ ) 膜。

在 1000 °C 恒温氧化阶段, 亚稳态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma, \delta, \theta$ ) 完全转变为稳态  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (相转变温度低于 1000 °C)<sup>[46]</sup>; 低温下形成的 Fe 氧化物在温度高于 570 °C 时都转变成  $\text{FeO}$ <sup>[26]</sup>。FeO、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  进一步反应形成易挥发的物质  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CrO}_3$  和  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ <sup>[39]</sup>, 如反应 (7)、(8) 和 (9)。但 Fe 的氧化物并没有完全挥发, 在氧化膜外侧仍存在少量 Fe 氧化物颗粒 (图 9)。这主要是由于  $\text{Al}^{3+}$  向外扩散形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[26-27]</sup>, Fe 的氧化物在一定程度上被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜包裹。在 1200 °C 恒温氧化阶段, 形成了连续的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜, 厚度比 1000 °C 时的大, 有效抑制  $\text{O}^{2-}$  向内扩散及 Fe 和 Cr 的向外扩散, 从而抑制 Fe 和 Cr 的氧化<sup>[14]</sup>。同时, 由反应 (7)、(8) 和 (9) 可知, Fe 和 Cr 的氧化物与  $\text{H}_2\text{O}$  反应形成了挥发性物质, 使氧化膜内形成了孔隙<sup>[42]</sup>。另外, 在 1200 °C 氧化时加速了 Fe、Cr 氧化物的挥发<sup>[36]</sup>, 从而导致氧化膜中 Fe 含量减少, 使混合氧化膜逐渐转变成成为单一的具有保护性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。

在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽氧化时, 4 种合金表面均形成了脊状形貌的氧化膜。1200 °C 时, 4 种合金氧化膜脊状形貌更加明显, 且出现了局部剥落现象。这种现象可能与 Fe、Cr 氧化物的挥发、氧化物的生长应力<sup>[16, 18, 47-48]</sup>及应力影响元素向外扩散有关。一方面, 氧化膜内存在缺陷, 金属离子沿缺陷向外扩散更快, 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜局部区域 Fe、Cr 含量增加, 已生成的 Fe、Cr 氧化物在高温下继续氧化形成挥发性氧化物, 原本具有保护性的 Cr 氧化物生成挥发性氧化物后对氧化

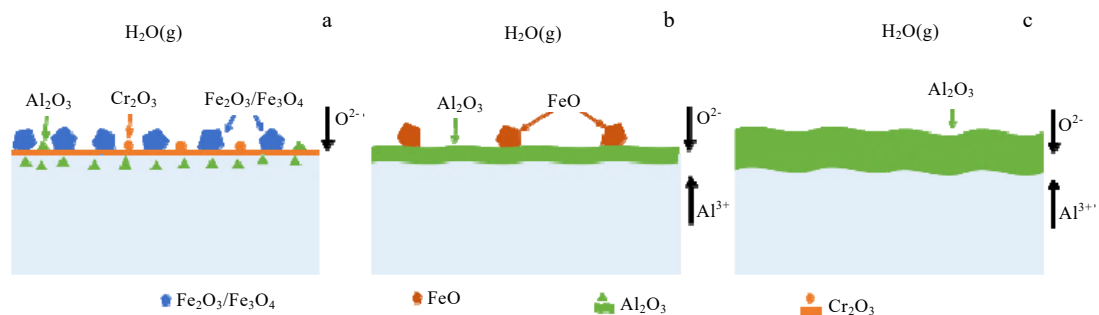


图 15 FeCr5Al 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽氧化过程示意图

Fig.15 Schematics of high temperature steam oxidation process of FeCr5Al alloys in heating stage (a) and isothermal oxidation stage at 1000 (b) and 1200 °C (c)

性离子向内扩散的阻碍作用减弱,氧化性离子更易向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜内扩散,使 Fe 和 Cr 含量高的局部区域形成相应的氧化物。Fe 和 Cr 氧化成相应氧化物的 Pilling-Bedworth (P.B.) 比均大于 1<sup>[49]</sup>, Fe 和 Cr 氧化物的形成过程也会产生生长应力,这也会使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜向外鼓起。同时,Fe 和 Cr 的氧化物挥发会增大  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜内的蒸气压,导致氧化膜向外鼓起,形成脊状形貌。另一方面,Al 的 P.B. 比为 1.28<sup>[49]</sup>,新的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的形成会使氧化膜发生横向生长,在基体的约束下会产生压应力,引发氧化膜形成褶皱;随氧化膜继续横向生长,持续产生的应力使氧化膜褶皱山谷处受到压应力,山峰处受到拉应力。为了释放氧化物形成过程中的生长应力,氧化膜形成了脊状形貌。同时,横向生长的氧化膜形成上下起伏的形貌(图 16a),起伏形貌的形成过程中产生的应力可能会使金属基体也发生变形,凸起位置受拉应力,凹下位置受压应力,凸起位置 O/M 界面金属基体一侧由于受到拉应力的影响导致基体中元素扩散加快,从而使这一侧的金属基体也发生向外推移,导致脊状形貌的形成。在 1200 °C 氧化时,由于氧化更剧烈,形成的氧化物更易挥发,元素扩散更快,导致上述现象发生的程度更大(图 16b)。因此 1200 °C 氧化形成的氧化膜脊状形貌更明显。此外,通过解析解<sup>[50-51]</sup>和有限元计算表明<sup>[52]</sup>,在冷却时氧化膜褶皱山谷处受到压应力,山脊处受到拉应力,这会导致氧化膜从合金基体局部剥落。

### 3.2 Cr 含量对 FeCrAl 合金高温蒸汽氧化行为的影响

在 1000 和 1200 °C 氧化时,随着 Cr 含量的增加,合金的氧化增重速率和氧化膜生长速率降低,这说明 Cr 含量的增加可以提高 FeCrAl 合金的抗高温蒸汽氧化性能。这主要是由于增加 Cr 含量可以提高 Al 的向外扩散,促进致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的形成<sup>[34, 53-56]</sup>。Cr 含量的增加可以促进氧化过程中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜的形成,抑制了  $\text{O}^{2-}$  向内扩散,从而降低了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /基体界面的氧分压;Al 在较低的氧分压下仍可以发生氧化,较低的氧分压使 Al 在 O/M 界面处富集并发生选择性氧化形成均匀致密

的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜<sup>[57]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜具有较强的保护性和热力学稳定性,对  $\text{O}^{2-}$  的向内扩散和金属离子的向外扩散起到了更强的阻碍作用,进一步抑制了合金中 Fe、Cr、Al 的向外扩散,从而降低合金的氧化膜生长速率。因此,Cr 含量的增加可提高合金的抗高温蒸汽氧化性能。

在 1000 °C 氧化时,Cr 含量增加氧化膜脊状更明显。这是因为 Cr 含量增加时,可以促进连续且致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的形成,而致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在生长过程中会产生较大的生长应力,如 3.1 节所述,使 O/M 界面出现起伏,随氧化时间的增加 O/M 界面处金属基体一侧的应力状态也发生了改变,应力变化会影响元素的扩散,凸起位置受拉应力会导致金属基体中的元素扩散比凹下位置更快,使氧化后凸起更明显。

在 1000 和 1200 °C 氧化时,13Cr 合金 O/M 界面局部位置发现了 Cr 的富集,而 18Cr 合金 O/M 界面处并未发现富 Cr。这与 Cr 含量影响氧化膜致密性有关。由元素周期表可知原子半径  $R_{\text{Cr}} > R_{\text{Fe}}$ ,当合金中的 Cr 取代 Fe 时,合金的晶胞会增大而发生畸变,促使合金中 Al 的扩散,因此 Cr 含量较高时更易形成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。另外,Cr 含量较低时,氧化初始形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜致密性较差,在局部缺陷处使  $\text{O}^{2-}$  更易向内扩散到达 O/M 界面,使基体发生氧化形成  $(\text{Cr}_x\text{Al}_y)_2\text{O}_3$  膜,随着反应的进行,合金基体中的 Al 向外扩散与  $(\text{Cr}_x\text{Al}_y)_2\text{O}_3$  继续发生反应形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Cr。Cr 含量较高时,形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜更加致密, $\text{O}^{2-}$  的向内扩散受到抑制,使 O/M 界面的氧分压不足以形成  $(\text{Cr}_x\text{Al}_y)_2\text{O}_3$ ,所以在高 Cr 合金氧化膜中不易检测到 Cr 的富集。

## 4 结 论

1)  $\text{Fe}_x\text{Cr}_5\text{Al}$  ( $x=13, 15, 17, 18$ ) 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽氧化动力学均遵循抛物线生长规律,当 Cr 含量从 13% 增加到 18% 时,合金在 2 种温度下的氧化抛物线速率常数均降低约 50%,这说明增加 Cr 含量可以明显提高合金的抗高温蒸汽氧化性能。

2) 4 种合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽氧化时,氧化膜均呈脊状形貌。在 1000 °C 氧化时,脊状形貌的氧化膜上存在细小颗粒状氧化物,氧化膜主要由 hcp- $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量的 fcc-FeO 组成;1200 °C 氧化时,脊状氧化膜疏松多孔,局部发生开裂与剥落,氧化膜仅由 hcp- $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。

3) 4 种合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽氧化时,随 Cr 含量的增加,氧化膜中的孔隙减少,O/M 界面的结合性变好,说明增加 Cr 含量可以提高合金氧化膜的致密性和结合力。

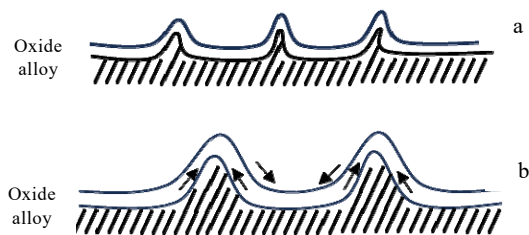


图 16  $\text{Fe}_x\text{Cr}_5\text{Al}$  合金氧化膜生长示意图

Fig.16 Schematics of oxide film growth of  $\text{Fe}_x\text{Cr}_5\text{Al}$  alloys:

(a) 1000 °C and (b) 1200 °C

## 参考文献 References

- [1] Hirano M, Yonomoto T, Ishigaki M *et al. Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2012, 49: 1
- [2] Tanabe F. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2012, 49(1-2): 18
- [3] Ott L J, Robb K R, Wang D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 520
- [4] Field K G, Gussev M N, Yamamoto Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 454(1-3): 352
- [5] Terrani K A, Zinkle S J, Snead L L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 420
- [6] Zhou Jun(周 军), Qiu Shaoyu(邱绍宇), Du Peinan(杜沛南) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2017, 31: 47
- [7] Tang C C, Jianu A, Steinbrueck M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 511: 496
- [8] Rebak Raul B. *Automatic Control IEEE Transactions on*[J], 2014, 13(6): 739
- [9] Cheng B, Kim Y J, Chou P. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48(1): 16
- [10] Kim H G, Yang J H, Kim W J. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48(1): 1
- [11] Duan Z G, Yang H L, Satoh Y *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2017, 316: 131
- [12] Wang C, Stueber M, Seifert H J *et al. Corrosion Reviews*[J], 2017, 35: 141
- [13] Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 501: 13
- [14] Badini C, Laurella F. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 135: 291
- [15] Tomaszewicz P, Wallwork G R. *Oxidation of Metals*[J], 1983, 20(3-4): 75
- [16] Tolpygo V K, Clarke D R. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(14): 5167
- [17] Miner R G, Nagarajan V. *Oxidation of Metals*[J], 1981, 16(3-4): 295
- [18] Sadique S E, Mollah A H, Islam M S *et al. Oxidation of Metals*[J], 2000, 54(5): 385
- [19] Houngniou C, Chevalier S, Larpin J P. *Oxidation of Metals*[J], 2006, 65(5): 409
- [20] Lambertin M, Stoklosa A, Smeltzer W W. *Oxidation of Metals*[J], 1981, 15(3-4): 355
- [21] Lee K S, Oh K H, Park W W *et al. Scripta Materialia*[J], 1998, 39(8): 1151
- [22] Brumm M W, Grabke H J. *Corrosion Science*[J], 1992, 33(11): 1677
- [23] Kear B H, Pettit F S, Fornwalt D E *et al. Oxidation of Metals*[J], 1971, 3: 557
- [24] Westbrook J H, Fleischer R L. *Intermetallic Compounds*[J], 2002, 21(5): 26
- [25] Kofstad P. *High Temperature Corrosion*[M]. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1988
- [26] Pan D, Zhang R Q, Wang H J *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(12): 6407
- [27] Pan D, Zhang R Q, Wang H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 684: 549
- [28] Stott F H, Wood G C, Stringer J. *Oxidation of Metals*[J], 1995, 44(1-2): 113
- [29] Zhang W H, Qian Y, Sun R R *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 191: 109722
- [30] Chen G, Wang H, Sun H Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 803: 140500
- [31] Golightly F A, Stott F H, Wood G C. *Oxidation of Metals*[J], 1976, 10: 163
- [32] Mennicke C, Schumann E, Ruhle M *et al. Oxidation of Metals*[J], 1998, 49(5): 455
- [33] Airiskallio E, Nurmi E, Heinonen M H *et al. Physical Review B Condensed Matter*[J], 2010, 81(3): 1718
- [34] Zhao Lin(赵琳). *The Mechanical Properties and Deformation Behavior of Micro-Pillars of Fe-13Cr-5Al-Mo Alloy(Fe-13Cr-5Al-Mo 合金微柱力学性能与变形行为研究)*[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2018
- [35] He Pei(何培), Zhou Zhangjian(周张健), Li Ming(李明) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)*[J], 2009, 31(7): 836
- [36] Pint B A. *Corrosion Reviews*[J], 2017, 35(3): 167
- [37] Gussev M N, Field K G, Yamamoto Y. *Materials & Design*[J], 2017, 129: 227
- [38] Sittiho A, Tungala V, Charit I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 509: 435
- [39] Jiang G Y, Xu D H, Feng P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 869(15): 159235
- [40] Zhang Zhigang(张志刚), Niu Yan(牛焱), Zhang Xuejun(张学军). *Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报)*[J], 2007, 19(7): 5
- [41] Wallwork G R. *Reports on Progress in Physics*[J], 1976, 39(5): 401
- [42] Fujii C T, Meussner R A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1964, 111(11): 1215
- [43] Huang T, Naumenko D, Song P *et al. Oxidation of Metals*[J], 2018, 90: 671
- [44] Brady M P, Tortorelli P F, More K L *et al. Oxidation of*



- Metals*[J], 2010, 74(1): 1
- [45] Niu Y, Wang S, Gao F *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50(2): 345
- [46] Josefsson H, Liu F, Svensson J E *et al. Materials and Corrosion*[J], 2005, 56(11): 801
- [47] Stott F H, Wood G C, Golightly F A. *Corrosion Science*[J], 1979, 19: 869
- [48] Yang Z, Pan J, Wang Z X *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 172: 108728
- [49] Gong X Y, Clarke D R. *Oxidation of Metals*[J], 1998, 50(5-6): 355
- [50] Evans A G, Crumley G B, Demaray R E. *Oxidation of Metals*[J], 1983, 20(5-6): 193
- [51] He M Y, Evans A G, Hutchinson J W. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 166(1): 19
- [52] Airiskallio E, Nurmi E, Heinonen M H *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(10): 3394
- [53] Heinonen M H, Kokko K, Punkkinen M P J *et al. Oxidation of Metals*[J], 2011, 76(3-4): 331
- [54] Yoneda S, Hayashi S, Saeki I *et al. Oxidation of Metals*[J], 2016, 86(3-4): 357
- [55] Wagner C. *Corrosion Science*[J], 1965, 5(11): 751
- [56] Zhang Z G, Gesmundo F, Hou P Y *et al. Corrosion Science*[J], 2006, 48(3): 741
- [57] Zhang Zhigang(张志刚), Niu Yan(牛 焱). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2005, 41(6): 649

## Oxidation Characteristics of FeCr5Al Alloys Under Simulated Loss of Coolant Accident Condition

Zhang Wenhui<sup>1</sup>, Yao Meiyi<sup>1</sup>, Lin Xiaodong<sup>2</sup>, Wang Haoyu<sup>1</sup>, Liang Xue<sup>2</sup>, Li Yifeng<sup>2</sup>, Hu Lijuan<sup>1</sup>, Xie Yaoping<sup>1</sup>

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** FeCr5Al ( $x=13, 15, 17, 18$ , wt%) alloys were prepared and exposed to high temperature steam at 1000 and 1200 °C for 2 h. The high temperature oxidation behavior of the alloys was studied by a simultaneous thermal analyzer. The microstructure and composition of the oxide film after oxidation were analyzed by XRD, FIB, EDS and TEM. It is found that the oxidation kinetics of the alloys at two temperatures follow a parabolic growth law. The parabolic rate constants of the alloys are decreased with the increase in Cr content, and the high temperature steam oxidation resistance of the alloys are improved. The ridged oxide films mainly composed of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are observed in the four alloys. In comparison with the low Cr alloy, the pores of the oxide film are reduced, and the bonding force of the oxide/matrix interface is improved in the high Cr alloy. Consequently, the compactness and adhesion of the oxide film are improved by increasing the Cr content, which promotes the formation of a dense Al oxide film and enhances the high temperature steam oxidation resistance of the alloy.

**Key words:** FeCrAl alloy; high temperature steam oxidation; microstructure; oxide film

---

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn