

# Y对Fe13Cr5Al合金高温蒸汽氧化行为的影响

张文怀, 姚美意, 王皓瑜, 王绍瀚, 胡丽娟, 徐诗彤, 谢耀平

(上海大学材料研究所, 上海 200072)

**摘要:** 利用真空非自耗电弧炉熔炼了Fe13Cr5AlxY ( $x=0, 0.3$ , wt%)合金, 采用带蒸汽发生器的热重分析仪研究了2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观察分析腐蚀前后样品的显微组织、晶体结构和成分。结果表明: 添加Y可以细化FeCrAl合金晶粒, 并形成了球状或椭球状的hcp-Al<sub>3</sub>Fe<sub>14</sub>Y<sub>2</sub>第二相。Fe13Cr5AlxY合金在1000和1200 °C高温蒸汽中恒温氧化2 h时, 氧化动力学曲线均遵循抛物线规律, 添加Y可以降低FeCrAl合金的氧化增重速率。2种合金氧化膜主要由 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成, 氧化膜外侧还存在少量Fe氧化物。0.3Y合金中的Al<sub>3</sub>Fe<sub>14</sub>Y<sub>2</sub>第二相嵌入氧化膜中后发生了氧化, 形成了YAlO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的氧化物。0Y合金表面氧化膜呈脊状凸起, 1200 °C氧化时, 氧化膜与基体发生剥离; 0.3Y合金表面氧化膜较平整, 与基体结合力较好。可见, 添加Y可以抑制脊状氧化膜的形成, 降低合金的氧化增重速率, 从而提高合金的抗高温蒸汽氧化性能。

**关键词:** FeCrAl合金; Y; 高温蒸汽氧化; 氧化膜; 显微组织

**中图分类号:** TL341; TF641

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2025)07-1817-11

## 1 引言

2011年福岛核反应堆失水事故(loss of coolant accident, LOCA)中, 锆合金燃料包壳与高温水蒸气发生反应, 产生大量氢气和热量, 引发氢爆最终导致反应堆堆芯摧毁, 严重威胁核反应堆的安全<sup>[1-2]</sup>。为了提高核反应堆的安全性, 需要研发比Zr合金放热量及放氢量更少, 抗高温蒸汽氧化性能更优异的包壳材料, 即事故容错燃料(accident tolerant fuel, ATF)包壳材料, 以取代Zr合金<sup>[3-8]</sup>。FeCrAl合金因其优异的抗高温氧化性能、适中的热中子吸收截面和良好的力学性能等, 被列为ATF包壳的重点候选材料之一<sup>[9-12]</sup>。

“核级”FeCrAl合金的概念被提出之前, 其高温空气中的氧化行为已被广泛研究。研究认为<sup>[13-16]</sup>, FeCrAl合金优异的抗高温氧化性能与其表面形成的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜有关。许多学者<sup>[17-23]</sup>研究发现, 不同的氧化温度下合金形成的Al氧化膜结构也存在差异: 当氧化温度低于1000 °C时, FeCrAl合金表面会形成保护性能较差的亚稳态Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\gamma, \delta, \theta$ )膜; 当氧化温度高于1000 °C时, 合金表面的亚稳态Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>会转变为稳态的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 只有形成稳态的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜才会对FeCrAl合金起到保护作用。然而, FeCrAl合金作为ATF包壳的候选材料, 其高温蒸汽氧化行为直接影响着抵抗严重事故的能力。文献[24-26]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

时合金氧化膜由FeO和 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成, 1200 °C时的氧化产物仅为 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Badini等<sup>[27]</sup>认为Fe22Cr5Al0.01Y合金在900 °C蒸汽中氧化时, 氧化膜的形成主要由Al元素的向外扩散所主导, 当温度升高到1200 °C时, 氧化膜的形成由O的向内扩散主导。Falaaks等<sup>[28]</sup>研究了Fe22Cr5Al3Mo0.2Y合金在1200 °C下不同时间的高温蒸汽氧化行为, 发现氧化膜分为2层, 内层氧化膜由O元素的向内扩散控制, 外层氧化膜由Al元素的向外扩散控制, 氧化膜均为 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。可见, FeCrAl合金在不同条件下的氧化机制存在明显差异。

合金化会影响FeCrAl合金的性能。有研究认为稀土Y的添加不仅能提高合金的抗氧化性能, 还可以增强氧化膜的粘附力<sup>[29-34]</sup>。Mennicke等<sup>[35]</sup>在研究FeCrAl合金1200 °C的高温氧化行为时发现, 添加Y可以抑制Al向外扩散形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜, 使氧化膜由等轴晶转变为柱状晶, 降低了合金的氧化速率, 提高了合金的抗氧化性能。文献[36-37]研究了稀土元素对FeCrAl系合金高温氧化行为的影响, 发现Y的添加可以抑制亚稳态Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成, 进而抑制了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结构转变带来的体积收缩, 阻碍了氧化膜内拉应力的形成, 从而抑制了氧化膜的剥落, 提高了氧化膜的粘附力。可见, 添加Y可以改变FeCrAl合金高温空气下的氧化膜特性, 提高其抗高温氧化性能。孙蓉蓉等<sup>[38]</sup>研究了Fe22Cr5Al3MoxY ( $x=0, 0.15$ , wt%)合金分别在1000和1200 °C高温蒸汽下的氧化行为, 发现

添加 Y 会使 1000 °C 的氧化增重速率增加,而使 1200 °C 的氧化增重速率降低,且添加 Y 可以抑制氧化膜脊形貌的形成,氧化膜主要为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。刘洋等<sup>[39]</sup>研究了微量 Y (0.03%)对 FeCrAl 合金在 800、1000 和 1200 °C 高温蒸汽下抗氧化性能的影响,发现添加 Y 的合金表面可以形成 Al、Y、Fe、Cr 和 O 的复合氧化膜,提高氧化膜和基体的粘接力,抑制氧化膜的剥落。Falaakh 等<sup>[28]</sup>研究了 Cr 和 Y 对 Fe22Cr5Al3Mo0.2Y 和 Fe13Cr5Al0.143Y 合金在 1200 °C 高温蒸汽下抗氧化性能的影响,发现低 Cr 合金的抗氧化性能较差,但添加 Y 可以有效弥补因 Cr 含量降低而导致合金抗氧化性能降低的不足。可见, Y 对 FeCrAl 合金高温蒸汽氧化行为的影响规律与合金成分和氧化温度有关,其影响机制还没达成一致的认识。因此,深入研究 Y 对 FeCrAl 合金高温蒸汽氧化行为的影响规律及其机制可为优化核包壳用 FeCrAl 合金提供理论依据。

本研究设计冶炼了 Fe13Cr5AlxY ( $x=0, 0.3, \text{wt}\%$ ) 合金,进行 1000 和 1200 °C 高温蒸汽氧化实验(根据锆合金 LOCA 准则<sup>[40]</sup>,最高燃料包壳温度不能超过 1204 °C),研究 Y 对 Fe13Cr5Al 合金高温蒸汽氧化行为的影响,为 FeCrAl 合金的研发提供基础数据和理论依据。

## 2 实验

本工作以 Fe13Cr5AlxY ( $x=0, 0.3, \text{wt}\%$ ) 合金为研究对象,采用纯度为 99.99% 的 Fe、Cr、Al 和 Y 含量为 70% 的 FeY 为原料,经 Vacuum arc furnace K-II 型真空非自耗电弧炉熔炼获得 60 g 钮扣锭,分别简称为 0Y 和 0.3Y 合金。铸锭经 1000 °C 热压、900 °C 均匀化处理、300 °C 温轧和 800 °C 退火处理后,获得约 1 mm 厚的板材样品。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与名义成分接近(表 1)。

采用电火花线切割将板材加工成 10 mm×10 mm×1 mm 的试样,依次采用 400#~2000# 的砂纸对样品进行打磨、金刚石研磨膏进行机械抛光,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( $\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ , 相对湿度 RH=70%),以 15°/min 的速度升温至指定温度(1000 和 1200 °C),恒温氧化 2 h。氧化过程中,利用设备内置的光电天平(精度为 0.1  $\mu\text{g}$ )实时记录试样的质量,获得试样的氧化增重。

高温蒸汽氧化实验分升温、恒温和降温 3 个阶段,而

表 1 实验用合金的成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloys (wt%)

Alloy	Cr	Al	Y	C	N	S	Fe
0Y	12.94	4.83	-	0.006	0.002	0.005	Bal.
0.3Y	12.82	4.95	0.26	0.006	0.005	0.002	Bal.

实际 LOCA 过程中,发生高温蒸汽氧化前合金已被氧化,所以不考虑升温阶段对样品氧化的影响,着重研究合金样品在恒温阶段的高温蒸汽氧化动力学行为,故在绘制氧化动力学曲线时,将恒温阶段的氧化增重减去刚到达指定温度时的氧化增重并设为增重零点。

采用 VHX 100 光学显微镜(OM)观察合金的显微组织。采用 18 kW D/MAX2500 V+/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金样品氧化前后的物相,用 Cu 靶作为产生  $\text{K}\alpha$  射线的阳极靶,扫描速率为 5°/min,范围为 20°~90°。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)或高分辨像进行傅里叶(FFT)变换分析物相的晶体结构。

## 3 实验结果

### 3.1 合金显微组织

图 1 为 0Y 和 0.3Y 合金的 XRD 图谱。2 种合金的 XRD 特征峰参数和晶格常数的平均值  $\bar{a}$  列于表 2。与 PDF 卡片 No.229 对比,2 种合金的晶面分别对应 {110} 面、{200} 面和 {211} 面,属于  $\alpha$ -Fe 相(空间群 Im-3m, bcc 结构),符合实验所需样品要求。2 种合金的晶格常数均略大于标准  $\alpha$ -Fe 的值,这是因为 Fe、Cr 和 Y 元素的原子半径分别为 0.124、0.125 和 0.180 nm<sup>[41]</sup>,当原子半径较大的 Cr、Y 置换了合金中的 Fe 后会导致晶胞尺寸变大并发生畸变,使合金的晶格常数变大。

图 2 为 0Y 和 0.3Y 合金退火后的金相(OM)组织。可以看出,2 种合金均为等轴晶组织,表明合金已完全再结晶。2 种合金的平均晶粒尺寸分别为 45 和 36  $\mu\text{m}$ ,说明添加 Y 可以细化合金晶粒。图 3 为 0Y 和 0.3Y 合金背散射电子(BSE)照片。可以

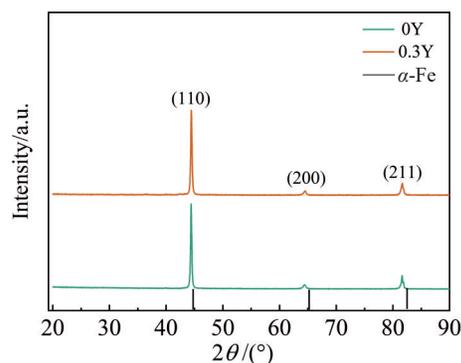


图 1 0Y 和 0.3Y 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns for 0Y and 0.3Y alloys

表2  $\alpha$ -Fe、0Y和0.3Y合金的XRD特征峰参数(衍射角 $2\theta$ 、晶面间距 $d$ )和晶格常数( $\bar{a}$ )

Table 2 XRD characteristic peak parameters (diffraction angle  $2\theta$  and interplanar crystal spacing  $d$ ) and average lattice constant ( $\bar{a}$ ) of  $\alpha$ -Fe, 0Y and 0.3Y alloys

Alloy	Crystal plane index ( $hkl$ )						$\bar{a}/\text{nm}$
	(110)		(200)		(211)		
	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{nm}$	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{nm}$	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{nm}$	
$\alpha$ -Fe	44.673	0.20268	65.021	0.14332	82.333	0.11702	0.28664
0Y	44.473	0.20355	64.382	0.14459	81.623	0.11786	0.28858
0.3Y	44.320	0.20421	64.428	0.14450	81.557	0.11794	0.28890

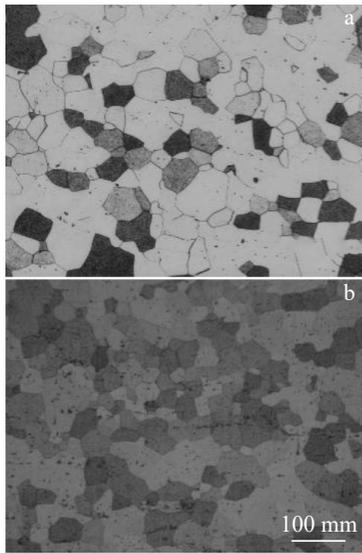


图2 0Y和0.3Y合金的OM照片  
Fig.2 OM images of 0Y (a) and 0.3Y (b) alloys

看出,0.3Y合金中存在尺寸较大的球状和椭球状第二相,弥散分布于合金中,平均尺寸约4  $\mu\text{m}$ (图3b),结合EDS分析结果(表3)可知主要为含Y第二相;而0Y合金中并未发现第二相的存在。为了确定第二相的晶体结构,采用TEM/EDS/SAED进行了进一步分析,如图4所示。可见,0.3Y合金中的第二相主

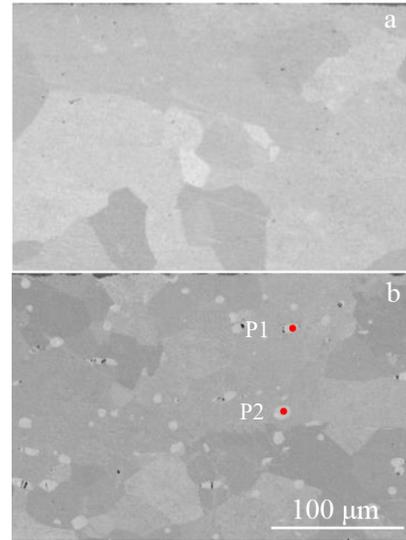


图3 0Y和0.3Y合金的显微组织BSE照片  
Fig.3 BSE images of 0Y (a) and 0.3Y (b) alloys

表3 0.3Y合金中第二相的EDS点扫描分析结果(对应图3b中P1,P2)

Table 3 EDS point scanning analysis of the second phase particles in 0.3Y alloy (corresponding to P1 and P2 in Fig.3b)

Position	Content/at%			
	Fe	Cr	Al	Y
P1	68.3	6.6	13.6	11.5
P2	68.1	6.9	13.8	11.2

要由Y、Fe和Al元素组成,其晶体结构为六方(hcp)的 $\text{Al}_3\text{Fe}_{14}\text{Y}_2$ 。这说明添加Y会降低合金中固溶的Al含量。

### 3.2 氧化增重

0Y和0.3Y合金在1000和1200  $^\circ\text{C}$ 蒸汽中恒温2 h的氧化动力学曲线如图5所示。通过公式(1)将图5中的恒温氧化曲线绘制成的 $\Delta w^2-t$ 关系曲线(图6)为直线,说明2种合金的恒温氧化动力学均符合抛物线规律。2种合

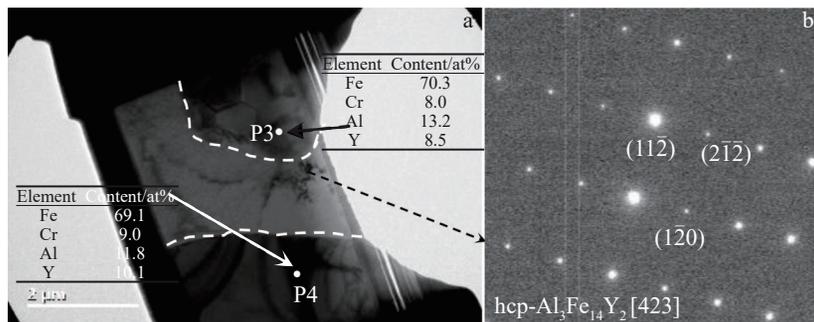


图4 0.3Y合金中第二相晶体结构分析结果  
Fig.4 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the second phase particle in 0.3Y alloy

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,0Y 合金与 0.3Y 合金在 1200 °C 恒温 2 h 的氧化增重分别约为 1000 °C 时的 1.4 和 1.3 倍;同时在 1000 和 1200 °C 氧化 2 h 时,0.3Y 合金的氧化增重与 0Y 合金相比分别降低了约 30% 和 35%。对 2 种合金在 2 种温度条件下的恒温氧化曲线进行拟合得出,1000 °C 氧化时抛物线速率常数分别为  $k_p(0Y)=27.79 \text{ mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $k_p(0.3Y)=11.89 \text{ mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$ ;1200 °C 氧化时抛物线速率常数分别为  $k_p(0Y)=50.10 \text{ mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $k_p(0.3Y)=31.41 \text{ mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$ 。可见,在 1000 和 1200 °C 蒸汽中氧化时,添加 Y 可以明显降低 FeCrAl 合金的氧化增重速率,提高合金的抗高温蒸汽氧化性能。

$$\Delta w^2 = k_p t \quad (1)$$

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 ( $\text{mg}^2\cdot\text{dm}^{-4}\cdot\text{min}^{-1}$ )。

### 3.3 氧化膜物相 XRD 分析

0Y 和 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 后的 XRD 图谱如图 7 所示。可以看出,在 1000 °C 氧化时,0.3Y 合金氧化样品中只检测出  $\alpha\text{-Fe}$  基体峰,0Y 合金氧化样品中分别检测出了  $\alpha\text{-Fe}$  基体峰和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  峰;同时合金中添加 Y 后基体峰发生左移,说明原子半径较大

的 Y 取代了合金中的 Fe 使晶格常数变大。在 1200 °C 氧化时,2 种合金氧化样品中均检测到明显的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  峰,在添加 Y 的合金氧化样品中还检测出了  $\alpha\text{-Fe}$  基体峰。

### 3.4 氧化膜表面形貌

0Y 和 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 后的外表面氧化膜 SEM 照片和 EDS 元素面分布分别如图 8 和图 9 所示。可以看出,0Y 合金在 2 种温度条件下均形成了脊状形貌的氧化膜(图 8a 和 8b),主要由 Al 和 O 元素组成,但 0Y 合金在 1200 °C 氧化时氧化膜出现剥落现象,且氧化膜表面存在很多孔隙(图 8b)。0.3Y 合金在 2 种温度条件下氧化后的氧化膜外表面平整且无剥落现象(图 8c 和 8d),主要由 Al 和 O 元素组成,局部区域存在有 Fe 和 Y 元素富集的大颗粒状氧化物(图 8c 和 8d 中椭圆形区域);另外,0.3Y 合金在 1200 °C 氧化时氧化膜表面存在细小的孔隙。这表明合金中添加 Y 可以抑制氧化膜脊状形貌的形成。

### 3.5 氧化膜截面显微组织

0Y 和 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 的氧化膜截面 HAADF 照片及 EDS 元素面扫描如图 10 和图 11 所示。可以看出,0Y 合金在 2 种条件下氧化形成的氧化膜不均匀且连续,氧化膜内有孔隙(黄

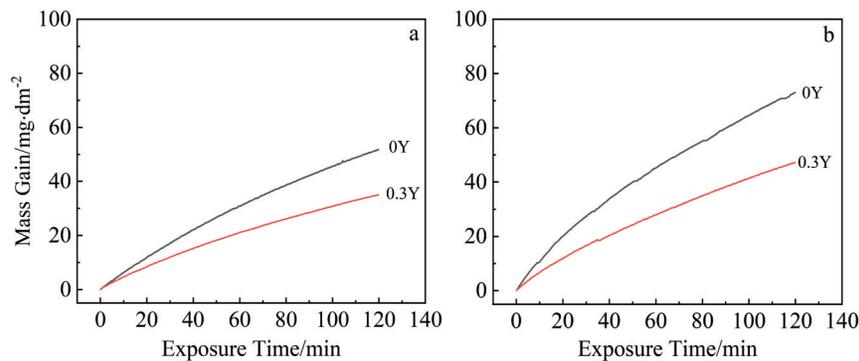


图 5 Fe13Cr5AlxY 合金恒温氧化动力学曲线

Fig.5 Thermostatic oxidation kinetics curves of Fe13Cr5AlxY alloys in high temperature steam at 1000 °C (a) and 1200 °C (b) for 2 h

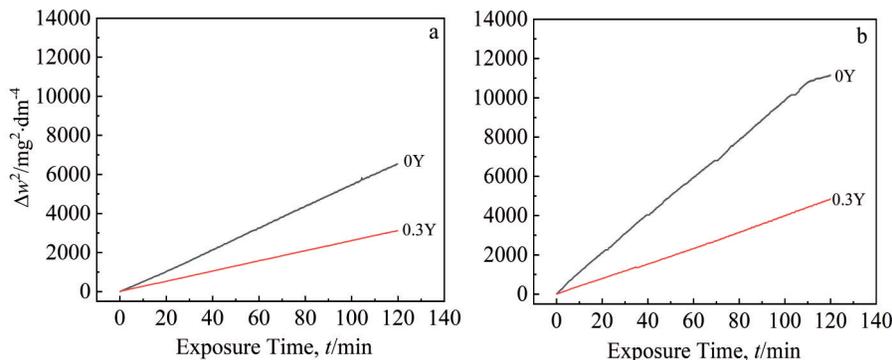


图 6 Fe13Cr5AlxY 合金恒温氧化的  $\Delta w^2-t$  曲线

Fig.6  $\Delta w^2-t$  curves of Fe13Cr5AlxY alloys in high temperature steam at 1000 °C (a) and 1200 °C (b) for 2 h

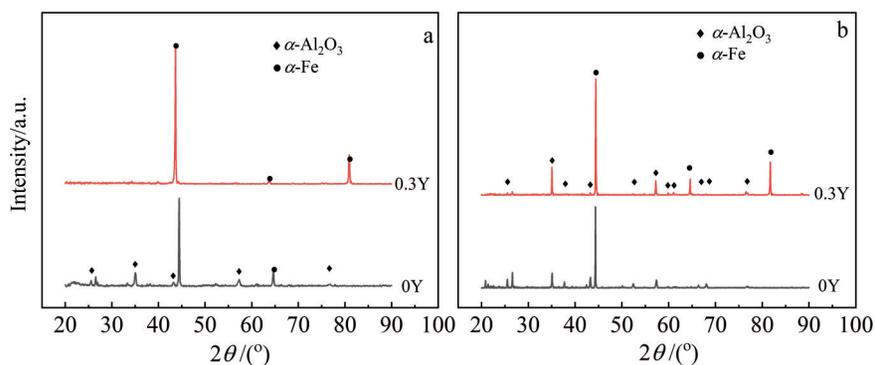


图7 0Y和0.3Y合金高温蒸汽中氧化2 h后的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of 0Y and 0.3Y alloys after high temperature steam oxidation at 1000 °C (a) and 1200 °C (b) for 2 h

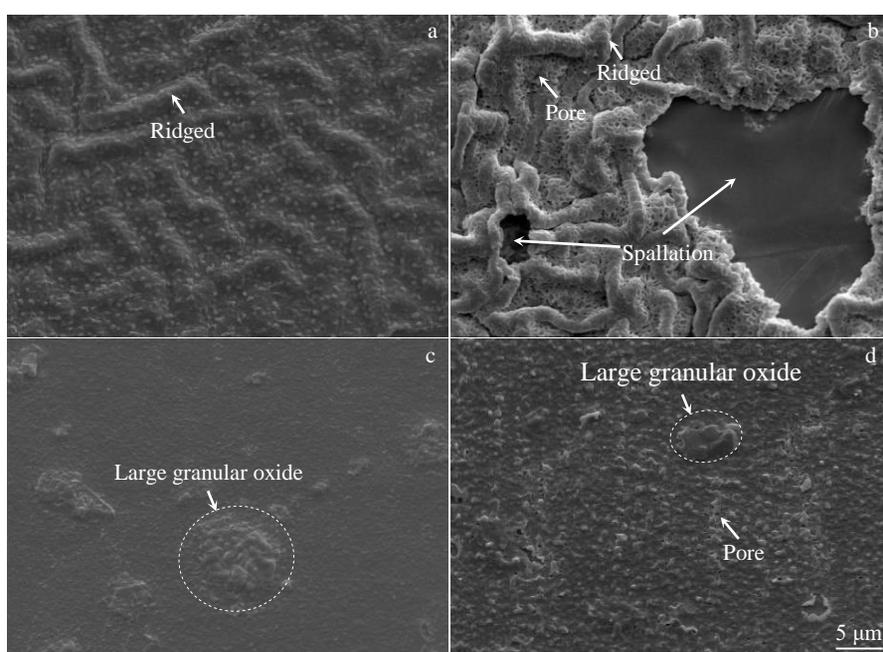


图8 0Y和0.3Y合金在1000和1200 °C高温蒸汽中恒温氧化2 h后氧化膜外表面SEM形貌

Fig.8 SEM surface morphologies of oxide films formed on 0Y (a-b) and 0.3Y (c-d) alloys oxidized in 1000 °C (a, c) and 1200 °C (b, d) steam for 2 h

色箭头所示),氧化膜/基体(O/M)界面不平整,平均氧化膜厚度分别约为390 nm(1000 °C)和2.0 μm(1200 °C),主要为Al氧化物,氧化膜外侧存在少量铁氧化物,O/M界面局部区域有Cr的富集;0Y合金在1200 °C氧化时,O/M界面发生了氧化膜与基体的剥离。0.3Y合金在1000 °C氧化时形成了厚度不均匀的氧化膜,氧化膜较厚区域与图8c中圆形区域对应,约为900 nm,较薄区域的O/M界面平整,厚度约为310 nm。0.3Y合金在1200 °C氧化时形成了厚度均匀的氧化膜,约为1.7 μm,O/M界面平整且结合较好。说明添加Y可以抑制氧化膜剥落,提高氧化膜与基体的结合。

0.3Y合金在2种温度下形成的氧化膜主要由Al和O元素组成。0.3Y合金在1000 °C氧化时,氧化膜较厚区域存在细小孔隙(黄色箭头所示),该区域存在富Y的氧化物、Fe氧化物及Fe、Cr和Al混合氧化物,同时Al氧化膜向靠近基体一侧生长;0.3Y合金在1200 °C氧化时,氧化膜内存在细小孔洞和裂纹,该区域内存在富Y和Fe的氧化物,这可能是合金中第二相氧化的结果。这说明第二相的氧化会导致氧化膜的增厚并产生缺陷。

图12~图15为0Y和0.3Y合金在1000和1200 °C蒸汽中恒温氧化2 h的氧化膜截面典型区域的显微组织分

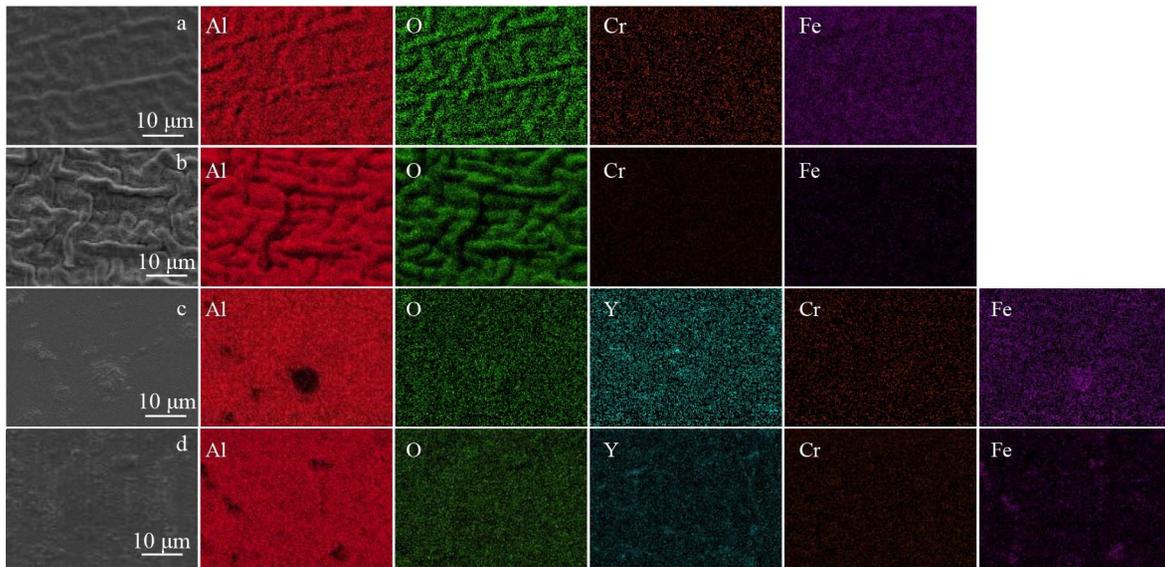


图9 0Y 和 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽中恒温氧化 2 h 的氧化膜外表面 EDS 元素面分布

Fig.9 EDS element mappings of the oxide films formed on 0Y (a–b) and 0.3Y (c–d) alloys oxidized in 1000 °C (a, c) and 1200 °C (b, d) steam for 2 h

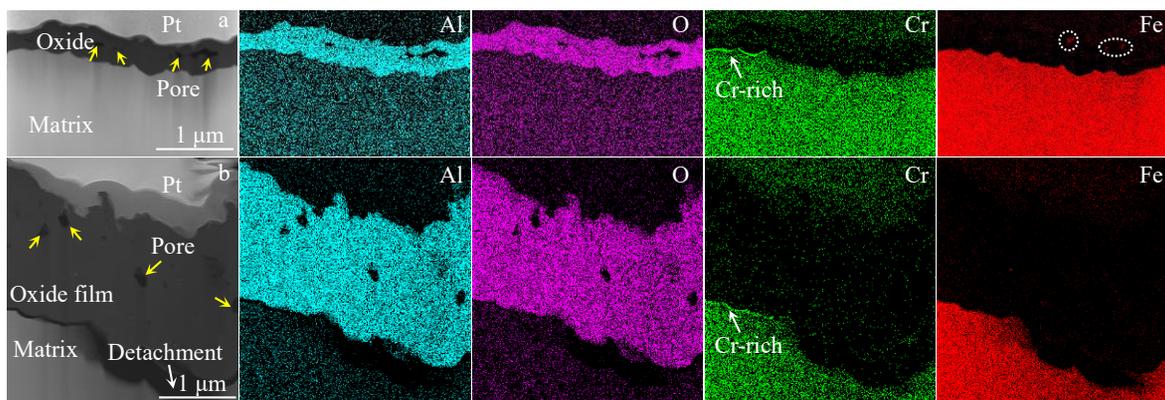


图 10 0Y 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽中恒温氧化 2 h 的氧化膜截面 HAADF 照片及 EDS 元素面分布

Fig.10 HAADF images and EDS element mappings of cross-sectional oxide films formed on the 0Y alloy oxidized in 1000 °C (a) and 1200 °C (b) steam for 2 h

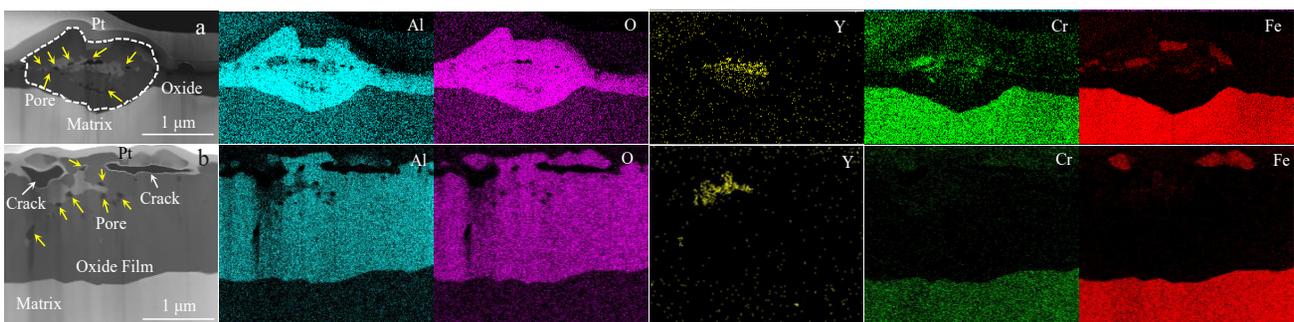


图 11 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽中恒温氧化 2 h 的氧化膜截面 HAADF 照片及 EDS 元素面分布

Fig.11 HAADF images and EDS element mappings of cross-sectional oxide films formed on the 0.3Y alloy oxidized in 1000 °C (a) and 1200 °C (b) steam for 2 h

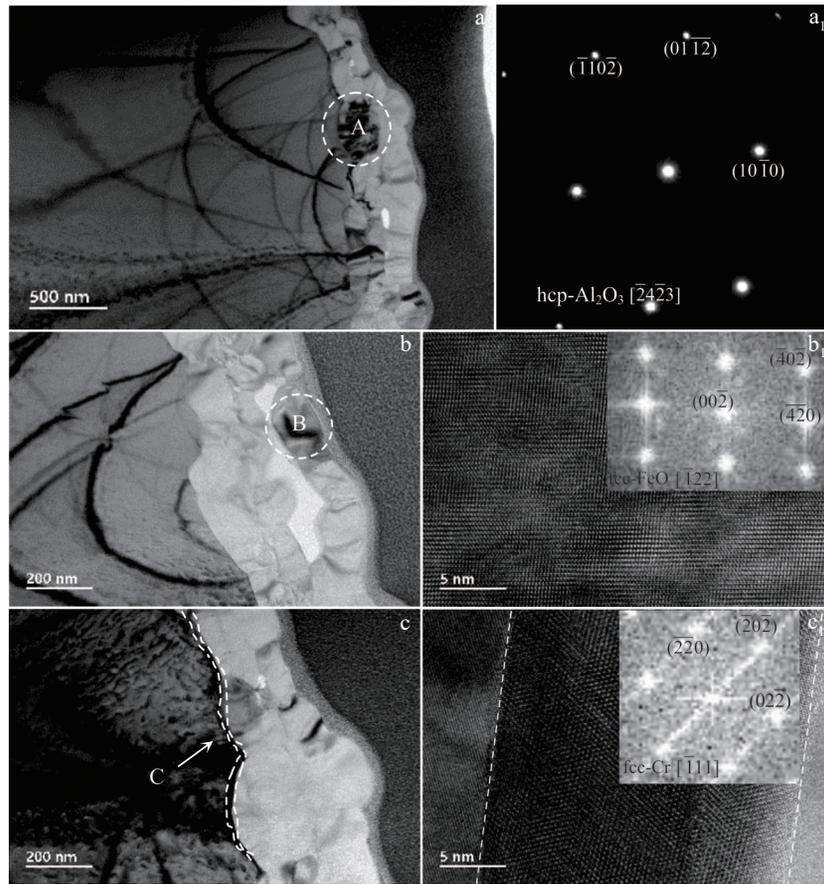


图12 0Y在1000 °C高温蒸汽中恒温氧化2 h的氧化膜截面显微组织分析

Fig.12 TEM image (a) and corresponding SAED pattern of area A in Fig.12a (a<sub>1</sub>); HRTEM images (b–c) and FFT patterns (inserts) of area B (b<sub>1</sub>) and C (c<sub>1</sub>) of the cross-sectional oxide films formed on the 0Y alloy oxidized in 1000 °C steam for 2 h



图13 0Y合金在1200 °C高温蒸汽中恒温氧化2 h的氧化膜截面显微组织分析

Fig.13 TEM image (a) and SAED patterns of areas B (b) and C (c) in Fig.13a of the cross-sectional oxide films formed on the 0Y alloy oxidized in 1200 °C steam for 2 h

析结果。可以看出,2种合金在1000和1200 °C氧化时形成的氧化膜主要由密排六方(hcp)结构的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,0Y合金Al氧化膜为等轴晶(图12a和图13a),而0.3Y合金Al氧化膜为柱状晶(图14a和图15a);0Y合金在

1000 °C氧化时氧化膜外侧存在Fe的氧化物,为面心立方(fcc)结构的FeO(图12b),且在2种温度条件下O/M界面局部区域有Cr的富集,为fcc-Cr(图12c);0.3Y合金在2种温度下氧化时,氧化膜内存在富Y氧化物,为正交

(O)结构的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (图 14b 和图 15b), 少量 Fe 氧化物, 为 hcp- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (图 14 和图 15c); 同时, 0.3Y 合金在 1000 °C 氧化时氧化膜内还存在 Fe、Cr 和 Al 的氧化物, 为 fcc- $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  (图 13e), 这应该是合金中第二相发生了氧化并形成相应氧化物的结果。

## 4 分析与讨论

### 4.1 FeCrAl 合金在高温蒸汽中的氧化过程

0Y 和 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 蒸汽中恒温氧化 2 h 形成的氧化膜主要为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。同时, 0Y 合金在 1000 °C 及 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 氧化时形成的氧化膜外表

面还存在少量的 Fe 氧化物。FeCrAl 合金的氧化过程会发生如公式(2)~(9)的反应<sup>[42-44]</sup>。FeCrAl 合金在升温过程中均有 Fe、Cr 和 Al 的氧化物生成, 但当氧化温度高于 1000 °C 时, Fe、Cr 会生成挥发性氧化物, 而  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  稳定且不易挥发, 所以 1000 和 1200 °C 恒温氧化 2 h 形成的氧化膜主要由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成。具体氧化过程在文献 [45] 中有详细描述, 这里不再赘述。另外, 0Y 合金在 1000 °C 形成的氧化膜外侧存在少量 Fe 氧化物, 这可能是合金氧化升温过程中形成的 Fe 氧化物的残留物<sup>[46]</sup>。低温下形成的 Fe 氧化物在高温蒸汽中进一步氧化成挥发性物质, 但

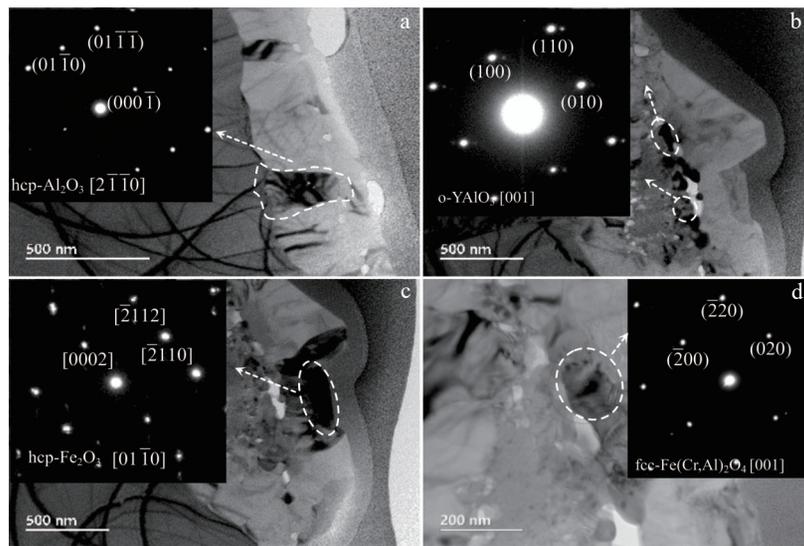


图 14 0.3Y 合金在 1000 °C 高温蒸汽中恒温氧化 2 h 的氧化膜截面显微组织分析

Fig.14 TEM images and SAED patterns (inserts) of the cross-sectional oxide films formed on the 0.3Y alloy oxidized in 1000 °C steam for 2 h : (a) hcp- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) O- $\text{YAlO}_3$ , (c) hcp- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and (d) fcc- $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$

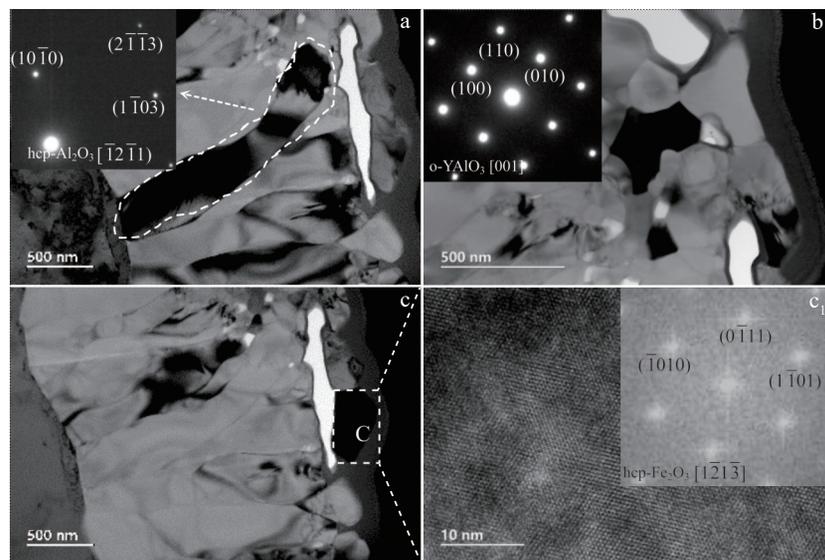
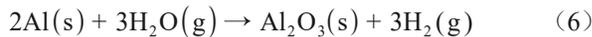
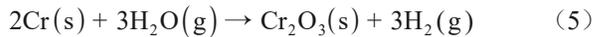
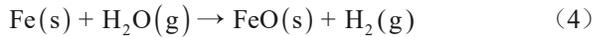
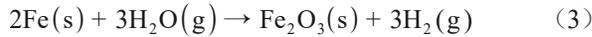
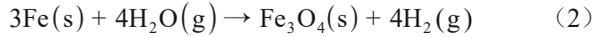


图 15 0.3Y 合金在 1200 °C 高温蒸汽中恒温氧化 2 h 的氧化膜截面显微组织分析

Fig.15 TEM images (a-c), SAED patterns (inserts) (a-b) and HRTEM image and FFT (insert) of area C in Fig.15c ( $c_1$ ) of cross-sectional oxide films formed on the 0.3Y alloy oxidized in 1200 °C steam for 2 h: (a) hcp- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) O- $\text{YAlO}_3$ , and (c-c<sub>1</sub>) hcp- $\text{Fe}_2\text{O}_3$

由于氧化性离子向氧化膜内的扩散存在差异,部分Fe氧化物并未发生进一步的氧化挥发,而是以FeO的形式残留在Al氧化膜中<sup>[46]</sup>。0.3Y合金在1000和1200℃氧化后氧化膜外侧也检测到了Fe氧化物,这应该是合金中第二相发生氧化的结果。



#### 4.2 合金元素Y对FeCrAl合金高温蒸汽氧化行为的影响

在1000和1200℃氧化时,Fe13Cr5Al<sub>x</sub>Y合金氧化动力学曲线均遵循抛物线规律,说明离子在氧化膜中的扩散是影响氧化膜生长的控制因素。温度升高氧化增重速率增加,这是由于温度升高会同时加速氧化性离子和金属离子扩散的缘故。添加Y会降低合金的氧化增重速率,其影响Fe13Cr5Al合金高温蒸汽氧化行为的示意图如图16所示。具体说明如下:Y在FeCrAl合金中的固溶度小于0.05%<sup>[39]</sup>,因此本研究FeCrAlY合金中的Y一部分以固溶态的形式存在,一部分以第二相的形式存在。一方面,固溶态的Y会置换FeCrAl合金中的金属原子,由于Y的原子半径大于其他金属原子的原子半径,导致合金晶胞尺寸变大并发生畸变,促使合金中Al的向外扩散;同时,Y可以细化合金晶粒,导致合金基体晶界的增加,为Al的向外扩散提供了通道,当合金发生氧化时,其表面容易快速形成一层连续且致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,对后续氧化性离子的向内扩散和金属离子的向外扩散起到抑制作用,从而降低合金的氧化速率。另一方面,超过固溶度的Y在合金中形成了Al<sub>3</sub>Fe<sub>14</sub>Y<sub>2</sub>的第二相(图4),降低了合金中固溶的Al含量,这会减慢合金中Al的扩散,不利于在合金表面快速形成一层连续且致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,与固溶Y的作用相反;但在后续氧化时由于Al扩散的减慢会导致氧化反应的发生,主要受氧化性离子向内扩散所控制,这会抑制Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的生成,进而降低氧化膜的生长速率,所以0.3Y合金中平整区域的氧化膜厚度比0Y合金的小(图10和图11)。文献[47-48]研究也认为添加Y后会改变氧化膜的生长机制,由以金属离子的向外扩散和氧化性离子向内扩散共同主导转变为氧化性离子的向内扩散为主。另外,稀土元素Y与氧化性离子有较高的亲和性,合金发生氧化时,合金中固溶的Y也会向外扩散并形成

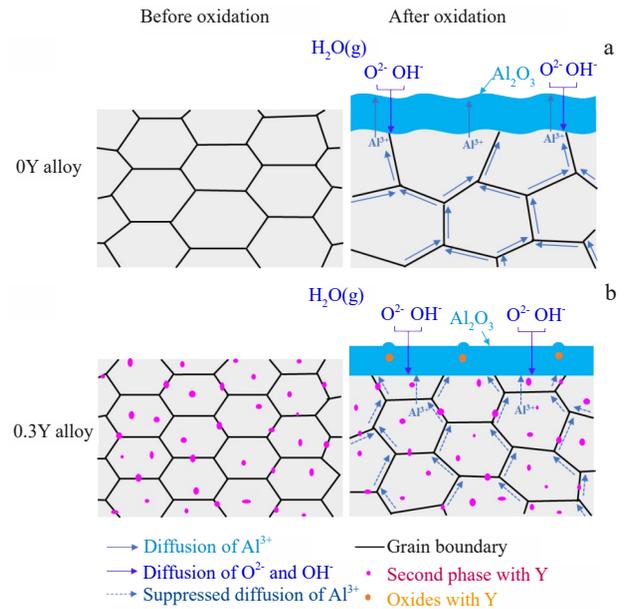


图16 Y元素影响Fe13Cr5Al合金在1000和1200℃高温蒸汽氧化行为的示意图

Fig.16 Schematics diagrams of effects of element Y on high temperature steam oxidation behavior of Fe13Cr5Al-xY alloys at 1000 and 1200℃: (a) 0Y alloy and (b) 0.3Y alloy

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的固溶度很低,所以在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜中会有Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在<sup>[49]</sup>。同时,含Y第二相嵌入氧化膜中发生氧化后会生成YAlO<sub>3</sub>,分布于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜晶界处,这些Y的氧化物会在氧化膜中起到“钉扎”作用,抑制Al<sup>3+</sup>的向外扩散,降低氧化膜的生长速率<sup>[50]</sup>。因此,添加Y可以抑制Al<sup>3+</sup>的向外扩散,降低氧化膜的生长速率,从而降低合金的氧化增重速率。

在1000和1200℃氧化时,FeCrAl合金中添加Y可以抑制脊状形貌的形成,提高氧化膜的粘附力。文献[33,35]研究认为脊状形貌主要是Al氧化膜横向生长的结果:不含Y的FeCrAl合金氧化膜的形成主要是氧化性离子的向内扩散和金属离子的向外扩散共同作用,当氧化性离子和金属离子在氧化膜内相遇发生反应后导致氧化膜的横向生长,使氧化膜内产生较大的生长应力,而生长应力的释放会使氧化膜形成脊状,且局部发生剥落。Y的添加改变了氧化膜的生长机制,弥散分布于氧化膜中的Y氧化物会抑制Al<sup>3+</sup>的向外扩散,使氧化物只在O/M界面处形成,减少了向外生长的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,降低了氧化膜的生长应力,形成了粘附性较好的平整氧化膜。同时,FeCrAl合金中添加Y可以改变氧化膜的生长机制,使氧化膜由等轴晶转变为柱状晶(图12~图15),提高了合金氧化膜的粘附性<sup>[35]</sup>。等轴晶组织的氧化膜各晶粒取向较大,各晶粒间引起的弹性变形有差异,这会引起晶粒间的一些附加应力,破坏了晶体的连续性和完整性,在晶界处易产生应力突变<sup>[51]</sup>。而柱状晶组织氧化膜各晶粒取向较小,

在生长过程中产生的生长应力也较小。因此,添加 Y 可以改变氧化膜的晶粒形貌,降低氧化膜的生长应力,提高合金氧化膜的粘附力。

当 Y 的添加量大于其在 FeCrAl 合金中的固溶度时,合金中会析出  $Al_3Fe_{14}Y_2$  第二相。由于 Al、Fe 和 Y 氧化形成相应氧化物的 P.B. 比均大于 1<sup>[52]</sup>,所以第二相氧化后会产生局部附加应力,促进孔隙和裂纹等缺陷的形成(图 11),破坏了氧化膜的致密性,加速该区域的氧化,氧化膜变厚。因此,合金中不宜添加过高的 Y,适量的 Y 不仅可以提高合金的抗氧化性,还能增加氧化膜与基体的粘附力。

## 5 结 论

1) 添加 Y 可以细化 FeCrAl 合金晶粒,形成 hcp- $Al_3Fe_{14}Y_2$  第二相。

2) Fe13Cr5AlxY ( $x=0, 0.3, \text{wt}\%$ ) 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽中的氧化动力学均遵循抛物线生长规律,添加 Y 降低了合金在 2 种温度下的抛物线速率常数,说明 Y 的添加可以提高合金的抗高温蒸汽氧化性能。

3) Fe13Cr5AlxY ( $x=0, 0.3, \text{wt}\%$ ) 合金在 1000 和 1200 °C 高温蒸汽氧化时形成的氧化膜主要由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成,0Y 合金在 1000 °C 及 0.3Y 合金在 1000 和 1200 °C 氧化时氧化膜外侧还存在少量的 Fe 氧化物。0.3Y 合金中含 Y 第二相会氧化成 O-YAlO<sub>3</sub> 和 fcc-Fe(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石氧化物。

4) 添加 Y 改变了氧化膜晶粒形貌,由等轴晶转变为柱状晶,降低氧化膜生长应力,抑制了脊状形貌的形成。

### 参考文献 References

- [1] Pint B A, Terrani K A, Brady M P *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440: 420
- [2] Xiao W, Deng H, Zou S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 509: 542
- [3] Hirano M, Yonomoto T, Ishigaki M *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2012, 49: 1
- [4] Duan Z, Yang H, Satoh Y *et al.* *Nuclear Engineering and Design* [J], 2017, 316: 131
- [5] Field K G, Gussev M N, Yamamoto Y *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 454: 352
- [6] Liu Junkai(刘俊凯), Zhang Xinhua(张新虎), Yun Di(恽迪). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2018, 32(11): 22
- [7] 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(2): 47
- [8] Cheng B, Kim Y J, Chou P. *Nuclear Engineering and Technology* [J], 2016, 48: 16
- [9] Tang C, Jianu A, Steinbrueck M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 511: 496
- [10] Tang C, Stueber M, Seifert H J *et al.* *Corrosion Reviews*[J], 2017, 35: 141
- [11] Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 501: 13

- [12] Zinkle S J, Terrani K A, Snead L L. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2014, 448: 420
- [13] Lai Maolin, Guo Lanfang, Guo Lanfang *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(11): 3691
- [14] Tolpygo V K, Clarke D R. *Materials at High Temperatures*[J], 2003, 20: 261
- [15] Sadique S E, Mollah A H, Islam M S *et al.* *Oxidation of Metals* [J], 2000, 54: 385
- [16] Miner R G, Nagarajan V. *Oxidation of Metals*[J], 1981, 16: 313
- [17] Pint B A, Martin J R, Hobbs L W. *Solid State Ionics*[J] 1995, 78: 99
- [18] Kadiri H E, Molins R, Bienvenu Y *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2005, 64: 63
- [19] Engkvist J, Canovic S, Liu F *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2009, 26: 199
- [20] Josefsson H, Liu F, Svensson J E *et al.* *Materials and Corrosion* [J], 2005, 56: 801
- [21] Graham R P J. *Oxidation of Metals*[J], 1992, 38: 233
- [22] Hounignou C, Chevalier S, Larpin J P. *Oxidation of Metals*[J], 2006, 65: 409
- [23] Liu F, Götlind H, Svensson J E *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2010, 74: 11
- [24] Pan D, Zhang R, Wang H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 684: 549
- [25] Pan D, Zhang R, Wang H *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27: 6407
- [26] Kim C, Kim H, Heo W *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 190: 109658
- [27] Badini C, Laurella F. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 135: 291
- [28] Falaakh D F, Kim S, Bahn C B. *Materials at High Temperatures* [J], 2020, 37: 207
- [29] Lu J, Chen Y, Zhao C S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 153: 178
- [30] Meier G H, Pettit F S, Smialek J L. *Materials and Corrosion*[J], 1995, 46: 232
- [31] Yu H, Ukai S, Hayashi S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 127: 147
- [32] Wright I G, Seltzer M S. *Metallurgical Transactions*[J], 1973, 4: 411
- [33] Golightly F A, Stott F H, Wood G C. *Oxidation of Metals*[J], 1976, 10: 163
- [34] Giggins S, Kear B H, Pettit F S *et al.* *Metallurgical Transactions*[J], 1974, 5: 1974
- [35] Mennicke C, Schumann E, Ruhle M *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 1998, 49: 455
- [36] Peng Qichun(彭其春), Li Guangqiang(李光强), Zhu Chengyi(朱诚意). *Journal of Rare Earths(稀土学报)* [J], 2003, 24(5): 5
- [37] Amano T, Hara A, Sakai N *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2000, 17: 117
- [38] Sun Rongrong(孙蓉蓉), Yao Meiyi(姚美意), Wang Haoyu(王皓瑜) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)* [J], 2023, 59 (7): 915
- [39] Liu Yang(刘洋), Ma Haibing(马海滨), Wu Lixiang(吴丽翔) *et al.* *Nuclear Techniques(核技术)*[J], 2023, 46(6): 15
- [40] Ott L J, Robb K R, Wang D. *Journal of Nuclear Materials*[J],

- 2014, 448: 520
- [41] Qian Yue(钱月), Sun Rongrong(孙蓉蓉), Zhang Wenhui(张文怀) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2020, 56(3): 321
- [42] Gussev M N, Field K G, Yamamoto Y. *Materials and Design*[J], 2017, 129: 227
- [43] Jiang G, Xu D, Feng P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 869: 159235
- [44] Tedmon C S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1966, 57: 766
- [45] Zhang W H, Y Qian, Sun R R *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 191: 109722
- [46] Holcomb G R. *Superalloy 2008*[C]. Warrendale: Minerals Metals & Materials Society, 2008: 601
- [47] Yang Z, Pan J, Wang Z X *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 172: 108728
- [48] Messaoudi K, Huntz A M, Lesage B. *Materials Science and Engineering A*[J], 1988, 247: 248
- [49] Lagerlof K P D, Pletka B J, Mitchell T E *et al. Radiation Effects*[J], 1983, 74: 87
- [50] Stott F H, Wood G C, Stringer J. *Oxidation of Metals*[J], 1995, 44: 113
- [51] Caplan D, Sproule G I. *Oxidation of Metals*[J], 1975, 9: 459
- [52] Gong X Y, Clarke D R. *Oxidation of Metals*[J], 1998, 50(5-6): 355

## Effect of Y on High Temperature Steam Oxidation Behavior of Fe13Cr5Al Alloy

Zhang Wenhui, Yao Meiyi, Wang Haoyu, Wang Shaohan, Hu Lijuan, Xu Shitong, Xie Yaoping

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

**Abstract:** Two types of Fe13Cr5Al<sub>x</sub>Y with  $x=0, 0.3$  (wt%) alloys, denoted as 0Y and 0.3Y, respectively, were prepared in a vacuum non-consumable arc furnace and exposed in 1000 and 1200 °C steam for 2 h. The high temperature oxidation behavior of the alloys was studied by thermogravimetric analyzer with steam generator. The microstructure and composition of the oxide film before and after oxidation were analyzed by XRD, FIB/SEM, EDS, and TEM. Results show that the addition of Y can refine the grains of FeCrAl alloys and form the spherical or elliptical hcp-Al<sub>3</sub>Fe<sub>14</sub>Y<sub>2</sub> second phase. The oxidation kinetics of the Fe13Cr5Al<sub>x</sub>Y ( $x=0, 0.3$ , wt%) alloys oxidized in 1000 and 1200 °C steam for 2 h follows a parabolic growth law. The addition of Y can decrease the oxidation mass gain rate of the alloys. The oxide film of the two alloys is mainly composed of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a small amount of Fe oxide exists on the outside of oxide film. The second phase in the oxide film of 0.3Y alloy is oxidized into YAlO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The ridged oxide film is formed on the surface of 0Y alloy. The oxide film of the alloy peels off from the substrate under oxidation at 1200 °C. The oxide film on 0.3Y alloy is smooth and has good adhesion to the matrix. Therefore, the formation of the ridged oxide film is inhibited by adding Y, which can reduce the oxidation mass gain rate and enhance the high-temperature steam oxidation resistance of the alloy.

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

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