

# Fe13Cr5Al4Mo 合金在 360 °C/18.6 MPa LiOH 水溶液中的腐蚀行为

马海滨<sup>1</sup>, 王皓瑜<sup>2</sup>, 张文怀<sup>2</sup>, 林晓冬<sup>2</sup>, 薛佳祥<sup>1</sup>, 任啟森<sup>1</sup>, 廖业宏<sup>1</sup>, 胡丽娟<sup>2</sup>,  
孙蓉蓉<sup>2</sup>, 梁雪<sup>3</sup>, 李毅丰<sup>3</sup>, 姚美意<sup>2</sup>

(1. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518026)

(2. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(3. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

**摘要:** 采用静态高压釜研究了 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 360 °C/18.6 MPa/70 μg/mL LiOH 水溶液中的腐蚀行为, 以评估其在高温高压水环境中的耐腐蚀性能。采用 SEM、TEM、EDS 等研究了 Fe13Cr5Al4Mo 合金腐蚀后的氧化膜显微组织及其演化行为。结果表明, Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中表现为腐蚀失重, 这与 LiOH 影响了 Fe 的氧化物溶解-再沉积过程有关。Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中长期腐蚀形成的氧化膜主要由 Fe(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成, 靠近外表面存在少量 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。这层 Fe(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜可以阻碍金属阳离子和氧离子在氧化膜内的扩散, 进而延缓 Fe13Cr5Al4Mo 合金的进一步腐蚀。

**关键词:** ATF 包壳材料; FeCrAl 合金; 腐蚀; 氧化膜; 显微组织

中图分类号: TL341; TG146.4<sup>+</sup>14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)07-2018-07

锆合金是目前世界上已运行和在建水冷核反应堆中唯一使用的包壳材料。然而, 2011 年福岛核事故的发生, 暴露了 Zr-UO<sub>2</sub> 燃料体系在失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 下的不足, 由此一些核发达国家提出了发展事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 的远景规划。其中, ATF 包壳材料是重要发展方向之一, 其研究重点主要集中在 SiC 复合材料、涂层锆合金、难熔合金和 FeCrAl 合金等<sup>[1-2]</sup>。FeCrAl 合金以其优良的耐高温蒸汽氧化性能、良好的高温力学性能和较好的抗辐射肿胀能力等优点, 被视为具有发展前景的 ATF 包壳候选材料之一<sup>[3-6]</sup>。

FeCrAl 合金作为重要的电热合金, 其在高温空气中的氧化行为目前已开展了大量的研究。一些研究表明, FeCrAl 表现出优异的耐高温空气氧化性能<sup>[7-8]</sup>。然而, 作为 ATF 包壳候选材料, 核用 FeCrAl 合金的耐高温蒸汽氧化性能直接反应了其在 LOCA 事故中的事故容错能力, 因此, 国内外现有针对核级 FeCrAl 合金的研究工作主要关注 FeCrAl 合金在高温蒸汽中的氧化行为<sup>[9-16]</sup>。在高温蒸汽条件下, FeCrAl 合金表面会快速形成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 阻止合金进一步发生氧化, 从而表现出优异的耐高

温蒸汽氧化性能和事故容错能力。

若以 FeCrAl 合金替代 Zr 合金作为包壳材料, 还需要关注其在常规腐蚀条件下的耐腐蚀性能。在锆合金的研发中, 评价锆合金耐腐蚀性能的常规水化学条件主要包括 360 °C/18.6 MPa 去离子水、360 °C/18.6 MPa LiOH+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 水溶液、360 °C/18.6 MPa LiOH 水溶液、400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽和 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽等。一些学者也参照锆合金的耐腐蚀性能评价标准对 FeCrAl 合金的腐蚀行为进行了模拟计算或者实验研究。例如, 赵辉等<sup>[17]</sup>研究了模拟 FeCrAl 合金和 Zr-2 合金在中子辐照下的热力响应行为, 认为 FeCrAl 合金可以延长事故反应时间, 但仍可以继续改进抗蠕变性能; 叶天舟等<sup>[18]</sup>对 FeCrAl 合金的拉伸力学性能进行了分子动力学模拟, 研究了合金化对缺陷和位错的形成与运动的影响。Terrani 等<sup>[19]</sup>研究了多种商用 FeCrAl 合金在模拟一回路水化学环境 (330 °C/15 MPa/3.57 μg/mL H<sub>2</sub> 含氢水 (40.11 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> STP/kg H<sub>2</sub>O) 和 290 °C/7 MPa/1.0 μg/mL O<sub>2</sub> 含氧水) 中的腐蚀行为, 发现在含氢水中表现为腐蚀失重; Park 等<sup>[11]</sup>研究了 FeCrAl 合金在 360 °C 去离子水中的腐蚀行为, 发现合金表面生成以  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的氧化物, 且氧化膜/基

收稿日期: 2023-07-06

作者简介: 马海滨, 男, 1989 年生, 博士, 高级工程师, 中广核研究院有限公司核燃料与材料研究所, 广东 深圳 518026, E-mail: mahaibin0914@sina.com

体(O/M)界面处存在大量孔隙,合金整体表现为轻微的腐蚀失重;Ning等<sup>[20]</sup>发现FeCrAl合金在Li+B水溶液中腐蚀时表现为轻微的腐蚀增重,氧化膜呈现出明显的分层结构;Sun等<sup>[14]</sup>发现Fe22Cr5Al3Mo合金和Fe22Cr5Al3Mo0.15Y合金在500 °C过热蒸汽中腐蚀1000 h时均呈现出明显的分层结构;Qian等<sup>[21]</sup>发现在Fe22Cr5Al3Mo合金中加入0.5%~2.0%(质量分数)的Nb可以改善其在500 °C过热蒸汽中的耐腐蚀性能,并使得分层结构更加明显;Jiang等<sup>[22]</sup>认为在Li+B水溶液中,Li<sup>+</sup>参与了FeCrAl合金氧化膜的形成过程。林晓东等<sup>[23]</sup>发现Fe13Cr5Al4Mo合金在去离子水和Li+B水溶液中表现为不同的腐蚀行为,很可能Li<sup>+</sup>和B<sup>3+</sup>对合金的腐蚀行为产生了影响。

由此可见,水化学条件对FeCrAl合金的腐蚀行为有明显影响,在常规腐蚀条件下的腐蚀行为仍缺乏系统性研究,现有的研究主要关注去离子水、含氧水或Li+B溶液中的腐蚀行为,而对于LiOH中的腐蚀行为研究甚少。但在锆合金的研究中发现,与去离子水相比,LiOH可以明显加速其腐蚀<sup>[24]</sup>,LiOH会对FeCrAl合金的腐蚀产生怎样的影响是值得深入研究的问题。

因此,本工作开展了具有应用前景的Fe13Cr5Al4Mo合金在360 °C/18.6 MPa/70 μg/mL LiOH水溶液中的腐蚀行为研究。利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征和分析了氧化膜的显微组织,探讨了FeCrAl合金在LiOH水溶液中的腐蚀机制,这对评估ATF包壳候选材料FeCrAl合金的工程应用具有一定的指导意义。

## 1 实验

本工作使用的实验材料为FeCrAl合金管材,外径9.5 mm,壁厚约0.3 mm,名义成分为Fe13Cr5Al4Mo(质量分数,%)。经电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, PerkinElmer 7300DV)测得实测成分为12.99% Cr, 5.03% Al, 4.02% Mo,与名义成分吻合。合金基体组织为α-Fe,晶粒尺寸为41.5±12.7 μm<sup>[23]</sup>,满足实验用材料要求。

使用电火花线切割将FeCrAl合金管切成长度约为20 mm的试样,依次采用800#、1000#、1200#、1500#和2000#砂纸对样品切割端面进行打磨,机械抛光后使用无水乙醇清洗和去离子水煮沸后烘干,制备腐蚀实验用样品。根据ATSM G2/G2M-06标准在静态高压釜中进行360 °C/18.6 MPa/70 μg/mL LiOH水溶液的腐蚀实验。为了评价FeCrAl合金的耐腐蚀性能,使用商业Zr-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr)合金作为参比合金,置于同一高压釜中进行腐蚀。在腐蚀实验期间,按照时间节点(3、14、28、42、

70、100、130、160、220和250 d)取样称重,以获取腐蚀增重曲线,其增重为至少3个平行样品的平均值。

为观察和分析氧化膜的显微组织及其演化行为,使用配备了EDS的JSM-7500F型SEM在二次电子(secondary electron, SE)和背散射电子(back scattered electron, BSE)模式下分别表征氧化膜表面和截面形貌以及氧化膜表面的元素分布,并测量氧化膜厚度。采用HELIOS-600i型聚焦离子束(FIB)制备氧化膜横截面的TEM样品,使用配备了EDS的JEM-2100F型TEM观察分析氧化膜截面显微组织和成分,通过选区电子衍射(SAED)或者高分辨晶格条纹像(HRTEM)/快速Fourier变换(fast Fourier transform, FFT)分析氧化膜的晶体结构;为了得到不同时间氧化膜的物相组成,还使用D/MAX2500V+PC型XRD分析各时间节点的腐蚀样品,扫描速率5°/min,扫描范围20°~120°。

## 2 实验结果

### 2.1 腐蚀增重

图1为Fe13Cr5Al4Mo合金和参比Zr-4合金在360 °C/18.6 MPa/70 μg/mL LiOH水溶液中的腐蚀质量变化曲线。可知,在LiOH水溶液中,Fe13Cr5Al4Mo合金主要表现为腐蚀失重,且失重随腐蚀时间的延长而增加,腐蚀250 d的过程中,没有发生明显转折,质量变化低于100 mg/dm<sup>2</sup>,平均腐蚀失重速率为0.42 mg/dm<sup>2</sup>·d;而参比Zr-4合金在整个腐蚀过程中表现为腐蚀增重,且在220 d发生明显的腐蚀转折,转折后的平均腐蚀增重速率为9.41 mg/dm<sup>2</sup>·d。可见,在360 °C/18.6 MPa/70 μg·mL<sup>-1</sup> LiOH水溶液中,Fe13Cr5Al4Mo合金与锆合金表现出不同的腐蚀行为,前者相比于后者具有更优良的耐腐蚀性能。此外,实验用的Fe13Cr5Al4Mo合金管腐蚀前后平均壁厚变化不超过0.006 mm,低于合金壁厚的2%,我

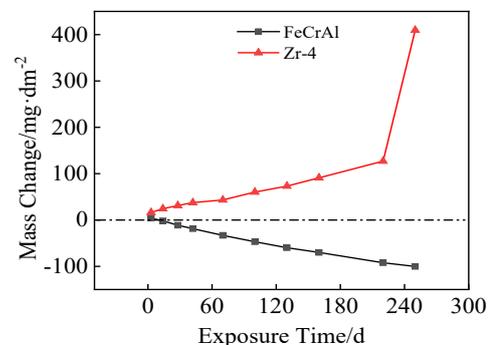


图1 Fe13Cr5Al4Mo合金和参比Zr-4合金在LiOH水溶液中的腐蚀增重曲线

Fig.1 Mass change curves of Fe13Cr5Al4Mo alloy and reference Zr-4 exposed to LiOH aqueous solution

他们认为从腐蚀角度并不会对 FeCrAl 合金包壳的安全性产生影响。

### 2.2 氧化膜物相组成

图 2 为 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 360 °C/18.6 MPa/70 μg·mL<sup>-1</sup> LiOH 水溶液中腐蚀不同时间后的 XRD 谱。其中，未腐蚀样品的 XRD 谱中仅出现了 α-Fe 衍射峰，说明合金基体主要由铁素体组成。腐蚀 14 d 后，XRD 谱中开始出现 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和/或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 特征峰，直至腐蚀 250 d，峰强无明显改变。在本实验周期内，α-Fe 衍射峰均远高于氧化物的特征峰，说明氧化膜的厚度较薄。

### 2.3 氧化膜形貌

Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀不同时间后的氧化膜表面形貌和 EDS 分析结果如图 3 所示。在 LiOH 水溶液中腐蚀 42 d 时，合金表面开始出现细小的

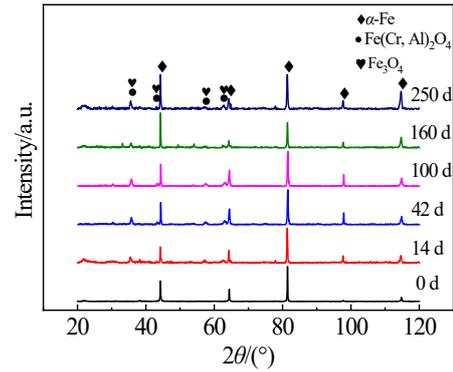


图 2 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀不同时间后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Fe13Cr5Al4Mo alloy after exposure to LiOH aqueous solution for different durations

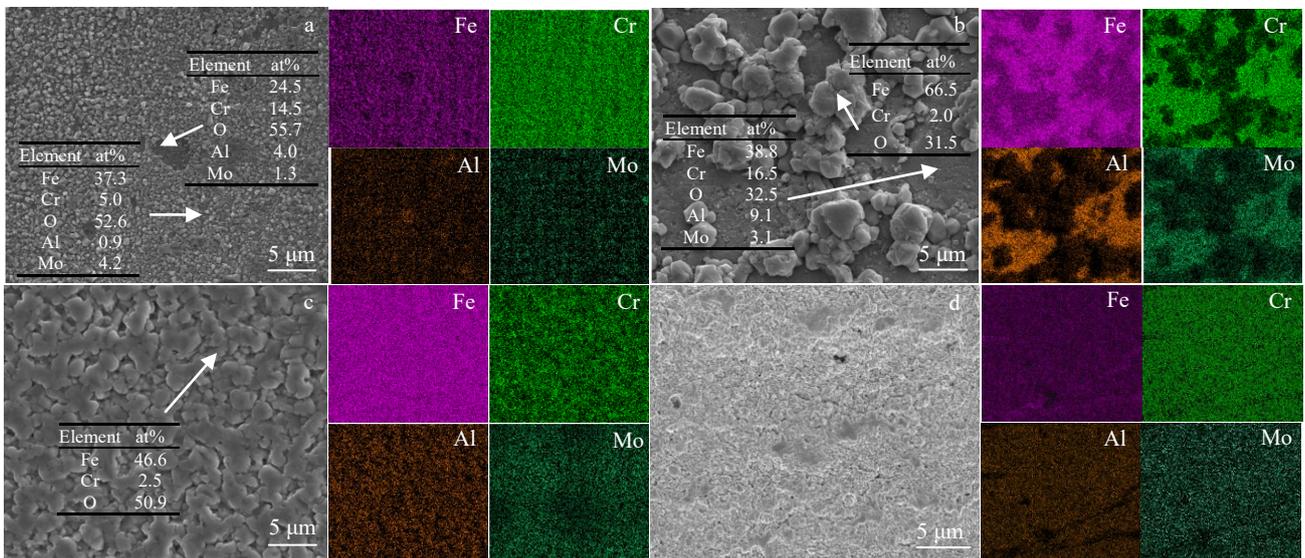


图 3 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀不同时间后的氧化膜表面形貌及 EDS 元素面扫描图

Fig.3 Surface morphologies and EDS elemental mappings of oxide films formed on Fe13Cr5Al4Mo alloy after exposure to LiOH aqueous solution for different durations: (a) 42 d, (b) 100 d, (c) 160 d, and (d) 250 d

氧化物颗粒，主要为 Fe 的氧化物（图 3a），尺寸均小于 1 μm；随腐蚀时间增加至 100 d，氧化物颗粒明显长大，主要为 Fe 的氧化物，尺寸达到 2~5 μm；在大颗粒氧化物下方存在平整区域氧化膜，主要为 Fe、Cr、Al 的氧化物（图 3b）；当腐蚀时间增加到 160 d 时，合金表面的大颗粒氧化物明显减少，表面形貌趋于平整（图 3c），说明氧化物颗粒可能发生了溶解；继续腐蚀至 250 d 时（图 3d），氧化膜表面整体上仍较为平整，不存在如图 3b 所示的大颗粒氧化物。可见，在腐蚀过程中，FeCrAl 合金表面会生成 2 种形态的氧化物：最外表面的是 Fe 的氧化物（图 3a、3b 和 3c 中较为明显），呈颗粒状；颗粒状氧化物下方主要为 Fe、Cr、Al 的氧化物（图

3a 和 3b 中较为明显），比较平整。

图 4 为 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀不同时间后氧化膜截面的 BSE 像。由图 4 可知，Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀 42 d 时，氧化膜厚度为 1.00±0.21 μm，且 O/M 界面存在一定程度的起伏，如图 4a 所示；随着腐蚀的进行，氧化膜厚度略有增加，当腐蚀时间增加至 250 d 时，氧化膜厚度也仅为 2.75±0.28 μm，O/M 界面的起伏程度稍有降低，如图 4d 所示。这说明氧化膜确实较薄，与 XRD 测试结果相符。

### 2.4 氧化膜截面显微组织

图 5 为 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀 100 d 的氧化膜截面显微组织。在 O/M 界面附近的氧化

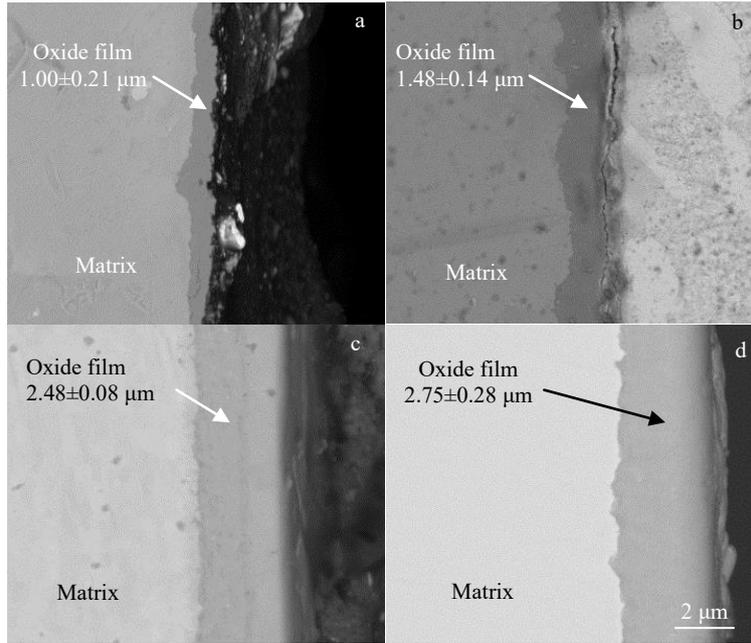


图 4 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀不同时间后的氧化膜截面形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of oxide films formed on Fe13Cr5Al4Mo alloy after exposure to LiOH aqueous solution for different durations: (a) 42 d, (b) 100 d, (c) 160 d, and (d) 250 d

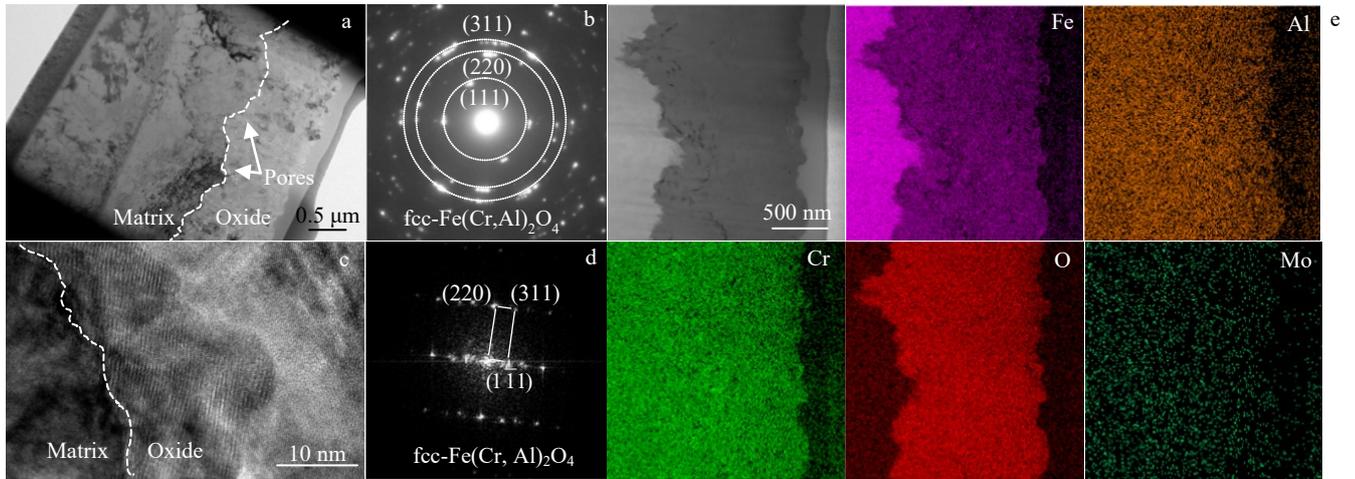


图 5 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 溶液中腐蚀 100 d 时氧化膜的截面显微组织

Fig.5 Cross-section microstructures of oxide film formed on Fe13Cr5Al4Mo alloy after exposure to LiOH aqueous solution for 100 d: (a) TEM-BF image, (b) SAED pattern of oxide film, (c) HRTEM image of O/M interface, (d) FFT pattern of oxide in Fig.5c, (e) STEM-HAADF image and element mappings of oxide film cross-section

膜一侧存在一些微孔隙，且基本上平行于 O/M 界面分布。从 EDS 面分布图可以看到，Fe、Cr、Al、Mo 等元素较均匀分布在氧化膜内，并未出现明显的分层现象。在氧化膜中使用较大选区光栏选取大范围区域，获得 SAED 花样，经标定，确定氧化膜主要是由 fcc-Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成。在 O/M 界面附近选取微区进行 HRTEM 分析（图 5c 和图 5d），根据 FFT 结果得知该区域主要氧化物也均为

fcc-Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，仅在不同区域存在取向差异。

图 6 为 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀 250 d 时氧化膜的 TEM 表征分析结果。可以看到，腐蚀时间延长至 250 d 时，O/M 界面附近氧化膜一侧仍存在较多微孔隙，形态没有发生较大改变，仍为平行于 O/M 界面分布。从 EDS 面分布图可以看到 Fe、Cr、Al、Mo 等元素均匀分布在氧化膜内。在 O/M 界面附近选取区域

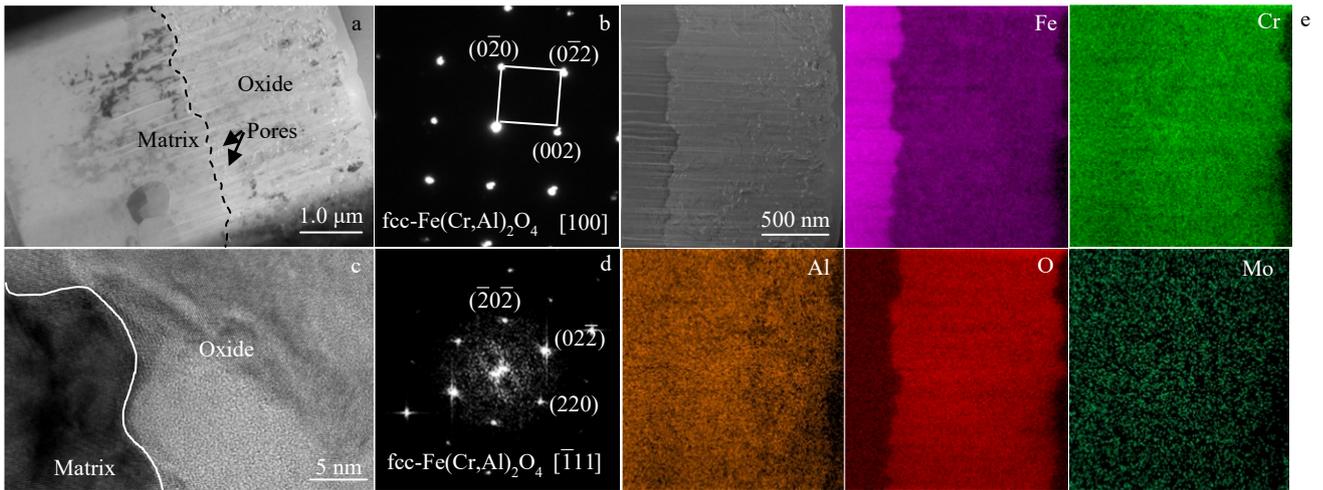


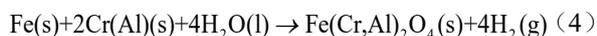
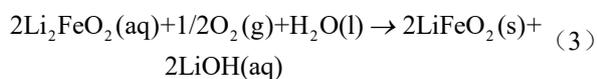
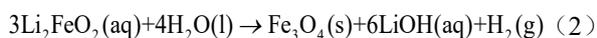
图 6 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀 250 d 时氧化膜的截面显微组织

Fig.6 Cross-section microstructures of oxide film formed on Fe13Cr5Al4Mo alloy after exposure to LiOH aqueous solution for 250 d: (a) TEM-BF image, (b) SAED pattern of oxide film, (c) HRTEM image of the O/M interface, (d) FFT pattern of oxide, (e) STEM image and element mappings of oxide film cross-section

进行 SAED 和 HRTEM 分析，从 SAED 结果和 O/M 界面附近微区 FFT 结果可知，氧化膜主要由  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  组成。结合 XRD 和 SEM 外表面成分分析结果，可以确定平整区域氧化膜主要为  $\text{fcc-Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 。需指出的是在横截面显微组织 TEM 分析中没有检测到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (图 5 和图 6)，这与 SEM 的分析结果有所出入，这可能与 FIB 取样位置有关。

### 3 分析与讨论

根据现有的  $\text{Fe-H}_2\text{O-XOH}(X=\text{Na}, \text{Li})$  体系中 Fe 的腐蚀行为的研究<sup>[25]</sup>，Fe 在 LiOH 水溶液中可能会发生如式 (1) ~ (4) 反应：



Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀 42 d 时的表面氧化产物形貌 (图 3) 同 Fe 基合金在高温高压水或溶液中生成的常见氧化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 形貌不完全相同<sup>[20,22,26-27]</sup>；而腐蚀 100 d 时生成的氧化物形貌与成分相似的合金在去离子水中腐蚀生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形貌相似<sup>[21]</sup>。因此我们推测，可能是由于腐蚀初期，虽然经过除氧处理，但水溶液中仍存在一部分溶解氧 (含量 < 40  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )，此时可能发生了式 (3) 反应，因此会生成少量腐蚀产物  $\text{LiFeO}_2$ ；而在腐蚀 100 d 时，已经几乎无法观察到腐蚀 42 d 时合金外表面的细小颗粒状氧化物，可

能是随着腐蚀进行，溶解氧不断消耗，式 (3) 反应无法继续进行，转而主要进行式 (2) 反应，主要的腐蚀产物为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。但是由于 Li 原子序数小，且含量较低等原因导致 TEM-EDS 没有检测到 Li 元素的信号，无法证实表面是细小颗粒的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还是  $\text{LiFeO}_2$ ，这有待进一步研究。

氧化膜 SEM-EDS 分析表明其外表面存在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒 (图 3)，而 TEM 分析表明氧化膜横截面主要检测到  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  (图 5 和图 6)。结合 SEM (100 d: 约 1.48  $\mu\text{m}$ ; 250 d: 约 2.75  $\mu\text{m}$ ) 和 TEM (100 d: 约 1.45  $\mu\text{m}$ ; 250 d: 约 2.53  $\mu\text{m}$ ) 测得的相同腐蚀时间下的氧化膜厚度结果可知，Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中长期腐蚀形成的氧化膜主要由  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  组成，靠近外表面存在少量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。从  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  体系的电位-pH 图<sup>[28]</sup>可知这些氧化物在偏碱性环境下均可稳定存在。根据氧化膜显微组织特征及演化行为 (图 3~图 6)，Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 溶液中的腐蚀机制如图 7 所示。

在腐蚀初期，Fe13Cr5Al4Mo 合金表面先形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和少量  $\text{LiFeO}_2$  (图 7a)；继续腐蚀一段时间后，在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和基体之间形成了一层较薄的  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  膜 (图 7b)。这是因为 Fe、Cr、Al 形成相应氧化物所需的临界氧分压大小为  $\text{Al} < \text{Cr} < \text{Fe}$ ，当在外表面形成较多  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  时会抑制氧的向内扩散和 Fe 的向外扩散，在靠近 O/M 界面的氧浓度较低的区域发生式 (4) 反应生成  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  膜。这层  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  膜不仅使得氧化进程转为离子扩散为主要控制步骤，也可以充当阻挡层的作用，可以延缓腐蚀，保护基体，进而提高合金的耐腐蚀性能。同时，这层  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  膜进一步降低了 O/M 界面的氧分压，使

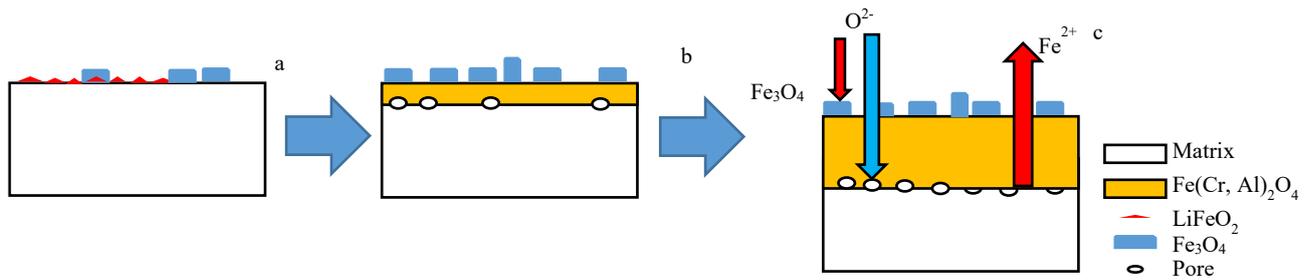


图 7 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中的腐蚀过程示意图

Fig.7 Schematic diagrams of corrosion process of Fe13Cr5Al4Mo alloy in LiOH aqueous solution: (a) initial corrosion stage, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and a small amount of LiFeO<sub>2</sub> are formed; (b) intermediate corrosion stage, Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film appears and pores are formed at O/M interface; (c) steady corrosion state, Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film continuously thickens

得靠近 O/M 界面附近更容易生成 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 因而长期腐蚀的主要产物为 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (图 7c)。

此外, 在 O/M 界面附近的氧化膜中观察到微孔隙 (图 5 和图 6), 这很可能与离子扩散迁移和氧化膜的内应力有关。在腐蚀时间较长形成较厚的 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜之后, O/M 界面附近的 Fe 必须以 Fe 离子的形式通过 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜向外扩散。在 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石层中离子扩散速率为  $Fe^{3+} \gg Cr^{3+} > Al^{3+}$ <sup>[11,19,29]</sup>, 即 Fe 离子的扩散速率远大于 Cr 离子和 Al 离子, 这导致在 O/M 界面附近存在大量的 Fe 空位<sup>[11]</sup>, 这种空位会不断扩散聚集, 最终在 O/M 界面附近形成了微孔隙。随后, 由于 Fe、Cr、Al 氧化成 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的 P.B.比 (Pilling-Bedworth ratio) 为 2<sup>[30]</sup>, 因此在 O/M 界面氧化膜一侧存在较大的应力, 这也是导致 O/M 界面附近形成微孔隙的原因。

值得注意的是 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时, 随着腐蚀的进行, 氧化膜厚度逐渐增加 (图 4, 42 d: 1.00±0.21 μm; 250 d: 2.75±0.28 μm), 但样品的质量却不断减小 (图 1, 42 d: 18.77 mg/dm<sup>2</sup>; 250 d: 100.27 mg/dm<sup>2</sup>), 这说明 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中的腐蚀是溶解和成膜相伴发生的。溶解主要与发生了式 (1)~式 (3) 的反应有关, 式 (1) 中生成的 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 溶解在溶液中导致质量损失, 式 (2) 和式 (3) 生成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 LiFeO<sub>2</sub> 除一部分沉积在样品表面外, 有一部分会留在溶液中, 这也会导致质量损失; 成膜主要是生成了 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化膜。根据腐蚀增重曲线 (图 1) 和氧化膜厚度测量结果 (图 4~图 6), 我们计算了不同腐蚀阶段的平均腐蚀速率和平均氧化膜生长速率, 如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 随着腐蚀的进行, 平均腐蚀失重速率和氧化膜生长速率都明显降低。这是因为 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜的形成一方面阻碍了 Fe 离子向外扩散, 抑制了式 (1) 和 (2) 反应, 使得腐蚀失重速率降低; 另一方面抑制了 O 的向内扩散, 导致 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 膜生长速率降低。

表 1 不同阶段腐蚀质量变化速率和氧化膜增长速率

Table 1 Corrosion mass change rate and oxide film growth rate at different stages

Parameter	0–100 d	100–250 d
Corrosion mass loss rate/mg·dm <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>	0.5106	0.3552
Oxide film growth rate (SEM)/μm·d <sup>-1</sup>	0.0148	0.008
Oxide film growth rate (TEM)/μm·d <sup>-1</sup>	0.0145	0.007

## 4 结 论

1) Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时, 随着腐蚀的进行, 氧化膜厚度逐渐增加, 但样品的质量却不断减小, 这说明 Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中的腐蚀是溶解和成膜相伴发生的。在整个腐蚀过程中, Fe13Cr5Al4Mo 合金腐蚀质量变化低于 Zr-4 合金, 表现出比 Zr-4 合金更好的耐腐蚀性能。

2) Fe13Cr5Al4Mo 合金在 LiOH 水溶液中长期腐蚀形成的氧化膜主要由 Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成, 靠近外表面存在少量 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

3) 靠近 O/M 界面处的氧化膜一侧存在平行于 O/M 界面的微孔隙, 这可能与 Fe 离子的向外快速扩散和氧化膜内应力有关。

## 参考文献 References

- [1] Charit I. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*[J], 2017, 70(6): 1
- [2] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 374
- [3] Field K G, Yamamoto Y, Pint B A *et al. Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*[C]. Portland: Springer, 2017: 1381

- [4] Huang Xi(黄 希), Li Xiaoyan(李小燕), Fang Xiaodong(方晓东) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2020, 48(3): 19
- [5] Tao Xiaokang(陶小康), Huang Zhongguo(黄重国), Guo Qingmiao(郭青苗) *et al. Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2018, 47(6): 23
- [6] Zhang Y Y, Wang H, An X G *et al. Journal of Materials Science*[J], 2021, 56(14): 8815
- [7] Li N, Parker S, Saleh T A *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 157: 274
- [8] Li N, Parker S, Wood E S *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49(7): 2940
- [9] Opila E J, Myers D L. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2004, 87(9): 1701
- [10] Pan D, Zhang R Q, Wang H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 684: 549
- [11] Park D J, Kim H G, Park J K *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 94: 459
- [12] Parker S, White J, Hosemann P *et al. The Journal of the Minerals*[J], 2017, 70(2): 186
- [13] Pint B A. *Corrosion Reviews*[J], 2017, 35(3): 167
- [14] Sun R R, Yao M Y, Zhang J *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 196: 110022
- [15] Zhang W H, Qian Y, Sun R R *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 191: 109722
- [16] Yamamoto Y, Pint B A, Terrani K A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 703
- [17] Zhao Hui(赵 辉), Yang Chong(杨 冲), Guo Dongxu(郭冬旭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(7): 2460
- [18] Ye Tianzhou(叶天舟), Yao Huan(姚 欢), Wu Yingwei(巫英伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(2): 777
- [19] Terrani K A, Pint B A, Kim Y J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 479: 36
- [20] Ning F Q, Wang X, Yang Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 70: 136
- [21] 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
- [22] Jiang G Y, Xu D H, Yang W P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557: 153299
- [23] Lin Xiaodong(林晓冬), Ma Haibin(马海滨), Yao Meiyi(姚美意) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2022, 58(12): 1611
- [24] Liu W Q, Zhou B X, Li Q *et al. Corrosion Science*[J], 2005, 47(7): 1855
- [25] Kuang W J, Wu X Q, Han E H. *Corrosion Science*[J], 2012, 63: 259
- [26] Yin L, Jurewicz T B, Larsen M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 554: 153090
- [27] Wu W S, Ran G, Li Y P *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 174: 108824
- [28] Xie Xuejun(谢学军), Wang Hao(王 浩), Zou Pinguo(邹品果) *et al. North China Electric Power(华北电力技术)*[J], 2011(5): 3
- [29] Wang J Q, Li X H, Huang F *et al. Corrosion*[J], 2014, 70(6): 598
- [30] Zhao S, Tweddle D, Yu H B *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 194: 321

## Corrosion Behavior of Fe<sub>13</sub>Cr<sub>5</sub>Al<sub>4</sub>Mo Alloy in LiOH Aqueous Solution at 360 °C/18.6 MPa

Ma Haibin<sup>1</sup>, Wang Haoyu<sup>2</sup>, Zhang Wenhui<sup>2</sup>, Lin Xiaodong<sup>2</sup>, Xue Jiexiang<sup>1</sup>, Ren Qisen<sup>1</sup>, Liao Yehong<sup>1</sup>, Hu Lijuan<sup>2</sup>,  
Sun Rongrong<sup>2</sup>, Liang Xue<sup>3</sup>, Li Yifeng<sup>3</sup>, Yao Meiyi<sup>2</sup>

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518026, China)

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

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

**Abstract:** The corrosion behavior of Fe<sub>13</sub>Cr<sub>5</sub>Al<sub>4</sub>Mo alloy in 70 μg/mL LiOH aqueous solution at 360 °C/18.6 MPa was studied using a static autoclave to assess its corrosion resistance. The microstructure of the oxide film on the Fe<sub>13</sub>Cr<sub>5</sub>Al<sub>4</sub>Mo alloy after corrosion was investigated by SEM, TEM and EDS. The results show that the Fe<sub>13</sub>Cr<sub>5</sub>Al<sub>4</sub>Mo alloy exhibits corrosion mass loss in LiOH aqueous solution, which is related to the dissolution-redeposition process of Fe oxide affected by LiOH. The oxide film formed on the alloy during the long-term corrosion in LiOH aqueous solution is mainly composed of Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and a small amount of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exists near the outer surface. The Fe(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> layer can hinder the diffusion of metal ions and oxygen ions within the oxide film, which in turn retards further corrosion of the alloy.

**Key words:** ATF cladding materials; FeCrAl alloy; corrosion; 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