

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210924001

高温湿空气中 FeCrAl-ODS 包壳材料氧化层的显微组织*

李青¹ 黎振华¹ 宋鹏¹ 张瑞谦² 龙弟均² 黄太红¹

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093;

2. 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室 成都 610213)

摘要: 为了提高核燃料包壳材料的抗高温氧化性能, 采用粉末冶金技术制备 FeCrAl 基氧化物弥散强化合金 (FeCrAl-ODS), 在高达 1 100 °C 和 1 200 °C 的高温湿空气中氧化不同时间, 采用 SEM、XRD、EDS 和 TEM 等多种分析技术对 FeCrAl-ODS 合金氧化试样进行显微组织定性和定量分析。FeCrAl-ODS 合金在 1 200 °C 的增重比在 1 100 °C 的快, 但是氧化动力学曲线的增长趋势是一致的, 最初几小时氧化增重都很快, 然后随着保护性氧化物的形成而减慢。由于氧势梯度的存在, 氧化层表面有富 Al-Y-Ti-Zr-O 的析出物, 随着氧化时间的延长, 析出物相更加明显, 致密规则的氧化层很好地黏附在合金材料上。FeCrAl-ODS 合金在高达 1 100 °C 和 1 200 °C 的高温湿空气中, 合金表面形成致密规则的氧化层提高了合金的抗高温氧化性能, 能够有效提高核燃料元件的寿命和安全可靠性。通过研究高温湿空气中 FeCrAl-ODS 包壳材料氧化层的显微组织, 可对该合金的开发、制备和应用提供一定的理论指导和技术支持。

关键词: FeCrAl-ODS; 氧化层; 高温氧化; 显微组织; 包壳材料

中图分类号: TG156; TB114

Microstructure of Oxide Scale Formed on FeCrAl-ODS Cladding Material under High-Temperature Moist Air

LI Qing¹ LI Zhenhua¹ SONG Peng¹ ZHANG Ruiqian² LONG Dijun² HUANG Taihong¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Reactor Fuel and Material, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: To improve the high-temperature oxidation resistance of nuclear fuel cladding materials, FeCrAl-based oxide dispersion strengthened steel (FeCrAl-ODS) is developed by powder metallurgy technology. The FeCrAl-ODS alloy is oxidized in high-temperature moist air at 1 100 °C and 1 200 °C for different times. The microstructure of oxidized FeCrAl-ODS alloy is qualitatively and quantitatively analyzed by SEM, XRD, EDS and TEM. The weight gain of FeCrAl-ODS alloy at 1 200 °C is faster than that at 1 100 °C, but the growth trend of oxidation kinetics curve is consistent. The oxidation weight gain is very fast in the first few hours, and then slows down with the formation of protective oxides. Due to the existence of oxygen potential gradient, Al-Y-Ti-Zr-O-rich precipitates are observed on the surface of the oxide layer. With the extension of oxidation time, the precipitates became more obvious, and the dense and regular oxide layer adhered well to the alloy material. The dense and regular oxide layer formed on the surface of FeCrAl-ODS alloy in high-temperature wet air up to 1 100 °C and 1 200 °C can improve the high-temperature oxidation resistance of the alloy, and can effectively improve the service life, safety and reliability of nuclear fuel elements. The study of the microstructure of oxide scale formed

* 国家自然科学基金 (52071168) 和云南省稀贵金属材料基因 (202002AB080001) 资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (52071168) and Rare and Precious Metal Materials Genome Engineering Project of Yunnan Province (202002AB080001).

20210924 收到初稿, 20220622 收到修改稿

on FeCrAl-ODS cladding material under high-temperature moist air can provide some theoretical guidance and technical support for the development, preparation and application of the alloy.

Keywords: FeCrAl-ODS; oxide layer; high-temperature oxidation; microstructure; cladding material

0 前言

核燃料元件是核反应堆的核心部件,主要由包壳材料和核燃料芯组成。核燃料元件的寿命和安全可靠性在很大程度上取决于包壳材料的性能^[1]。锆基合金在压水堆(PWR)或沸水堆(BWR)的运行条件下表现出相当好的抗腐蚀性,并且中子的吸收截面非常低,辐照生长和蠕变有限。这些特性使其非常适合用作核燃料包壳和常规轻水反应堆(LWR)的结构部件。然而,如福岛核反应堆事故所示,高温蒸汽环境中锆基合金的侵蚀性氧化和显著的放热会显著增加氢气引起爆炸的风险^[2]。因此,提出核电站在严重事故和自然灾害期间的安全问题,并讨论解决办法^[3-4]。虽然已经提出各种提高安全性的方法,但用氧化速率较低的先进材料来代替现有的锆基合金燃料包壳是一个基本解决方案^[5]。许多先进材料被国际核社会考虑,如 FeCrAl 合金、MAX 相、Mo、SiC^[6-7]。

FeCrAl 合金是轻水堆耐事故燃料包壳最合适的候选材料之一,因为它在高温环境下形成保护性的 Al₂O₃ 氧化层^[5]。FeCrAl 合金在高达 1 300 °C 的温度下具有优异的抗氧化性,有助于其在高温下工作的部件中使用^[8]。对于 FeCrAl 合金的这些高温应用,已经在广泛的温度范围和不同的环境下研究了其氧化动力学和机理^[9-10]。在某些核反应堆事故中,由于冷却剂损失,核燃料包壳可能暴露在高温环境中,因此清楚了解 FeCrAl 合金在高温环境中的氧化行为对于其在轻水堆中的应用至关重要。尽管许多研究者已经报道了水蒸气对 FeCrAl 合金氧化的影响,但对其氧化机理解释仍然存在争议。虽然一些研究人员指出水蒸气加速氧化^[11],但其他人声称它对反应几乎没有影响^[12]。FeCrAl 合金的高温氧化取决于其表面形成的 Al₂O₃ 的相态和微观结构。然而,将 FeCrAl 合金应用于包壳需要将壁厚降低到锆合金的几乎一半,以保持中子经济性^[13]。

为了克服燃料包壳厚度减小引起的强度下降,开发了 FeCrAl 基氧化物弥散强化合金(FeCrAl-ODS),这种合金不仅具有高温抗氧化性,还具有强度和抗辐照性能^[9]。本文旨在研究 FeCrAl-ODS 合金在高达 1 100 °C 和 1 200 °C 高温湿

空气中不同氧化时间氧化层显微组织的演变。目前国内关于这种合金在高温湿空气中氧化层的生长和微观结构行为的报道有限。本文采用 SEM、XRD、EDS 和 TEM 等多种分析技术对 FeCrAl-ODS 合金氧化试样进行了显微组织定性和定量分析。

1 试验准备

1.1 合金制备

采用粉末冶金技术制备 FeCrAl-ODS 合金,其过程如下:①采用雾化工艺获得的 Fe-13Cr-4.5Al-2W-0.6Zr-0.4Ti (wt·%) 预合金粉末;②预合金粉末与 0.35 wt·% Y₂O₃ 粉末在行星式球磨机上进行机械合金化,球磨转速为 300 r/min,球料比为 10:1,球磨时间为 48 h;③球磨后的合金粉末装入包套,经除气、密封后在温度 1 150 °C、压力 160 MPa 下热等静压烧结成型。最后,经锻造处理后得到 FeCrAl-ODS 合金试样。采用电火花加工方法将其切割成 12.0 mm×10.0 mm×1.5 mm 的试样,然后打磨所有试样表面以去除氧化层,并抛光至表面粗糙度小于 1.4 μm。在每个试样上钻一个直径为 1.2 mm 的孔,用于悬挂在石英管中。

1.2 高温氧化试验及表征

高温氧化试验在配备蒸汽发生装置的管式炉中进行。在试验过程中,蒸汽发生装置容器内去离子水的温度为 60 °C,蒸汽通过空气压缩机压入炉中。水蒸气由蒸汽发生器产生。使用 Pt 丝将样品悬挂于石英管中。一旦达到期望的温度,石英样品管被迅速定位到熔炉的中心。在高温氧化过程中,气氛由 20 l/h 空气和 10 g/h H₂O 组成(空气-25% H₂O)。试样在 1 100 °C 和 1 200 °C 的高温湿空气中循环 5、10、24、48、96 和 192 h,随后在实验室空气中冷却至室温(约 25 °C)。冷却过程中的冷却速度为 30~40 °C/min。用电子天平(精度 0.1 mg)测量试样的质量变化。经过高温氧化后,用 XRD (BRUKER D8 Advance) 研究试样最外层的相组成。用 SEM (Model VEGA3 SBH, TESCAN) 和 EDS (Oxford INCA x-sight 6427) 对氧化后的试样表面和抛光截面进行表征。采用 TEM (TECNAI G2 F30 s-twin) 对氧化层结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

图 1 显示了 FeCrAl-ODS 合金在 1 100 °C 和 1 200 °C 的高温湿空气氧化 192 h 的氧化动力学曲线。为了分析氧化动力学，绘制 FeCrAl-ODS 合金在 1 100 °C 和 1 200 °C 氧化增重随时间的变化曲线。如图 1 所示，可以发现 FeCrAl-ODS 合金在 1 200 °C 的增重比在 1 100 °C 的快，但是氧化动力学曲线的增长趋势是一致的。根据 Wagner 氧化定律^[14]，FeCrAl-ODS 合金的氧化增重满足抛物线规律，即

$$\left(\frac{\Delta m}{x}\right)^2 = K_p t \quad (1)$$

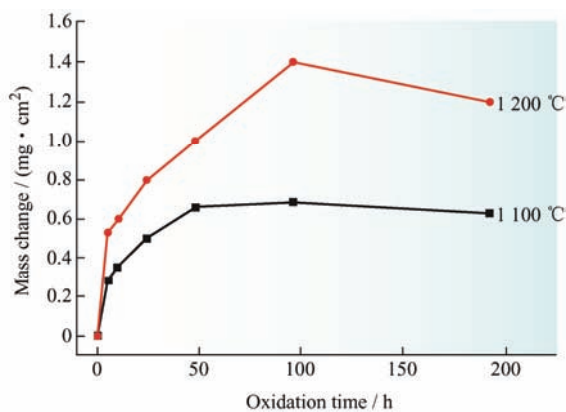


图 1 FeCrAl-ODS 合金在 1 100 和 1 200 °C 的高温湿空气氧化 192 h 的氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curve of FeCrAl-ODS alloy in moist air after oxidation at 1 100 and 1 200 °C for 192 h

根据式 (1)，可以计算出 FeCrAl-ODS 合金在不同氧化条件下的氧化增重速率常数，见表 1。由表 1 可以看出，FeCrAl-ODS 试样在 1 200 °C 的抛物线氧化速率常数比在 1 100 °C 的高。

表 1 FeCrAl-ODS 合金在湿空气中的抛物线氧化速率常数

Table 1 Parabolic oxidation rate constants of FeCrAl-ODS alloy in moist air

Oxidation temperature / °C	1 100	1 200
$K_p / (\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$	1.81×10^{-4}	3.23×10^{-4}

在这两种不同氧化温度中，氧化在最初几个小时都很快，然后随着保护性氧化物的形成而减慢。该氧化过程可分为三个主要阶段：①初始氧化阶段；②快速氧化物生长阶段；③由于连续内部 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

的形成而减缓氧化物生长阶段^[15]。前两个阶段对应于非常早期的氧化阶段，而第三阶段对应于大概 1 h 后的氧化情况。在初始氧化阶段，氧化物混合物在表面成核，大致相当于合金的成分，在此阶段形成保护性差的混合型氧化物和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。随后，在快速氧化物生长阶段， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 快速向外生长，导致快速的质量增加。同时， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在初始混合氧化物上成核，并向内和向外缓慢生长^[16]。最后，在氧化过程第三阶段，向内生长的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 现在形成了连续层，限制了外部层 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 生长所需的阳离子供应，这导致氧化速率慢得多。

2.2 氧化层的显微组织

图 2 显示了 FeCrAl-ODS 合金在 1 200 °C 高温湿空气中不同氧化时间的表面 XRD 图谱。结果表明，1 200 °C 高温湿空气氧化后的物相主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Fe(Cr)，但氧化 192 h 后可以发现 FeAl_2O_4 尖晶石相衍射峰。XRD 图谱中出现的 Fe(Cr) 相特征峰可能是由氧化层较薄和合金基体层噪音所致。

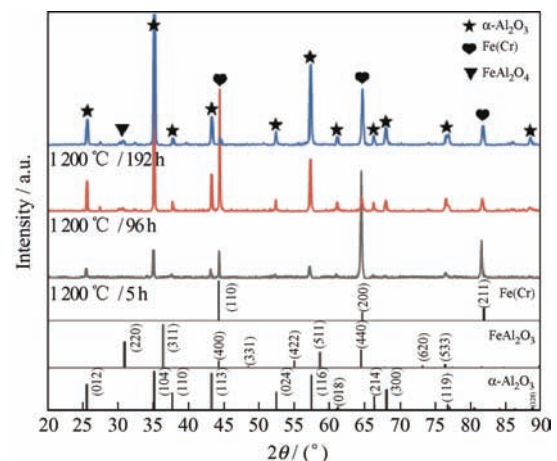


图 2 FeCrAl-ODS 合金在 1 200 °C 的高温湿空气中不同氧化时间的表面 XRD 图谱

Fig. 2 Surface XRD pattern of FeCrAl-ODS alloy in moist air after oxidation at 1 200 °C for different oxidation times

为了进一步了解 FeCrAl-ODS 合金的氧化行为，在 1 200 °C 高温湿空气中不同氧化时间的表面进行表征，并对不同氧化时间形成的氧化皮进行比较。图 3 显示了 1 200 °C 高温湿空气中不同氧化时间的表面形貌。随着氧化时间的延长，氧化物晶粒尺寸增长。表 2 显示了图 3 中 EDS 点扫描的化学成分。SEM 和 EDS 分析表明，在 1 200 °C 高温湿空气中不同氧化时间的表面观察到富 Y、Ti 和 Zr 析出物在氧化层表面形核和生长，随着氧化时间的延长析出物相更加明显。

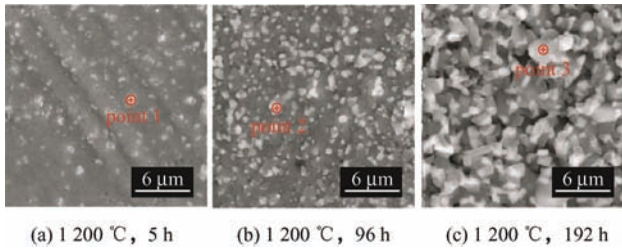


图 3 FeCrAl-ODS 合金在 1 200 °C 湿空气中不同氧化时间的表面形貌 SEM

Fig. 3 Surface morphology SEM of FeCrAl-ODS alloy in moist air at 1 200 °C for different oxidation times

表 2 图 3 中 EDS 点扫描的化学成分

Table 2 Chemical composition of points in Fig. 1 (at.%)

Points	Al	Ti	Zr	Y	Fe	Cr	O
1	7.81	10.57	9.31	9.25	0.62	0.31	62.13
2	5.78	11.39	9.54	9.96	0.64	0.46	62.23
3	4.52	11.42	9.85	11.69	0.80	0.48	61.24

图 4 显示了 FeCrAl-ODS 合金在 1 200 °C 高温湿空气中不同氧化时间的截面形貌 SEM 和 EDS 线扫描结果。从截面形貌 SEM 结果可以发现致密规则的氧化层很好地黏附在合金材料上。在 1 200 °C 高温湿空气中不同氧化时间氧化层的测量厚度结果如图 5 所示。随着氧化时间的延长, 氧化层厚度逐渐增加。图 4 所示的 EDS 线扫描结果表明每个试样上存在氧化铝层。氧化层中白色析出相在横截面上也很明显, 白色析出相富含 Y、Ti 和 Zr。这些活性元素在 1 200 °C 下的快速向外传输可能是由于氧势梯度的存在^[9, 17]。当添加活性元素作为氧化物分散体时, 不会发生内部氧化。在 FeCrAl-ODS 合金上形成富 Y、Ti 和 Zr 氧化物。由于氧势梯度的存在, 活性元素的向外输运已经在很大范围内得到了很好的证实, 并且扩散通量似乎随着活性元素离子尺寸的减小而增加^[18]。

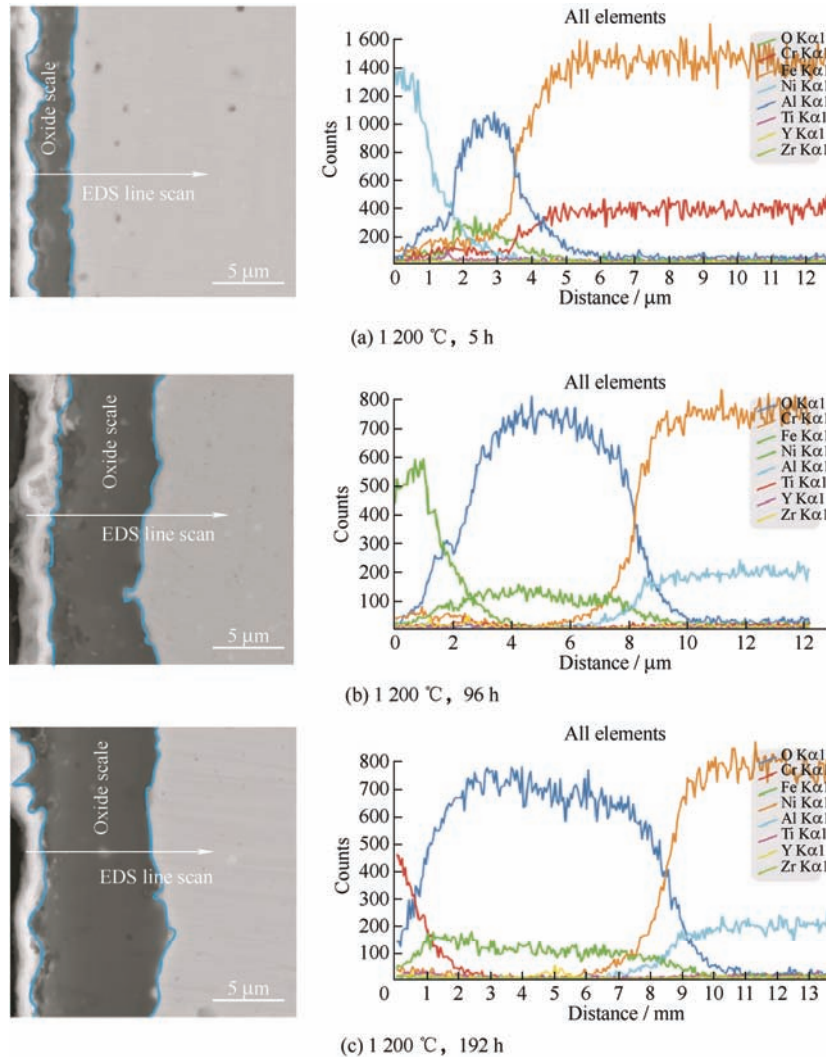


图 4 FeCrAl-ODS 合金在 1 200 °C 湿空气中不同氧化时间的截面形貌 SEM 和 EDS 线扫描结果

Fig. 4 SEM and EDS line scan results of cross-sectional morphology of FeCrAl-ODS alloy in moist air at 1 200 °C for different oxidation times

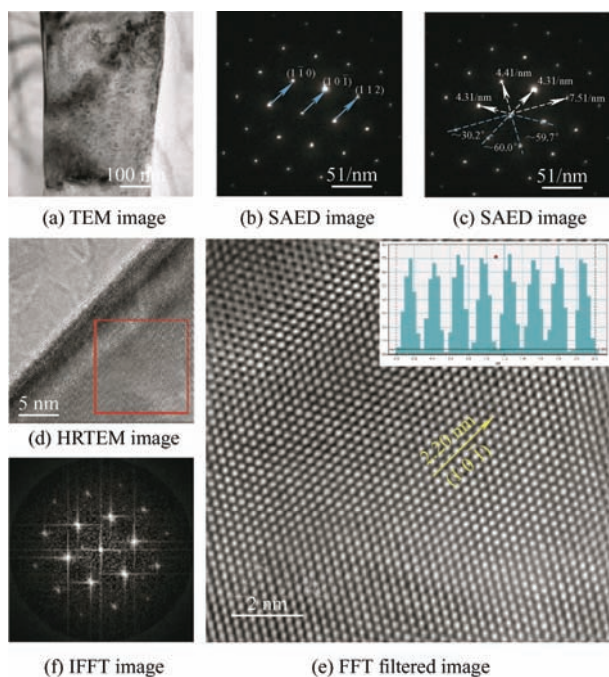


图7 FeCrAl-ODS合金在1100℃高温湿空气中氧化96h后氧化层下方柱状晶的TEM分析

Fig. 7 TEM analysis of the columnar grains beneath the oxide layer of FeCrAl-ODS alloy in moist air after oxidation at 1100℃ for 96 h

3 结论

系统研究 FeCrAl-ODS 合金在高达 1100℃和 1200℃高温湿空气中氧化后的物相组成、显微组织与氧化性能,得到如下结论:

(1) FeCrAl-ODS 合金在高达 1100℃和 1200℃高温湿空气中,合金表面形成致密规则的氧化层。Y、Zr、Ti 等活性元素向外输运,在氧化层外层形成偏析相。氧化铝形成两层晶粒结构,内部柱状晶和外部等轴晶。

(2) 在高温湿空气中, FeCrAl-ODS 合金表面形成致密规则的氧化层提高了合金的抗高温氧化性能。FeCrAl-ODS 合金作为潜在的核燃料包壳材料具有充分的耐事故能力,可以为救援和维护提供宝贵的反应时间。

(3) 所得结果为 FeCrAl-ODS 合金的制备提供一定的技术支持。后续将继续对活性元素含量对合金高温氧化行为的影响进行探究,完善活性元素对合金氧化性能影响规律的探究。

参 考 文 献

[1] OTT L J, ROBB K R, WANG D. Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during

normal operation and under DB and BDB accident conditions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1-3): 520-533.

- [2] HOFMANN P. Current knowledge on core degradation phenomena, a review[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 270(1-2): 194-211.
- [3] TERRANI K A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 501: 13-30.
- [4] 位东辉, 吴亚文, 贺秀杰, 等. 锆合金表面 CrAl 涂层的高温氧化与拉伸行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 44-53.
WEI Donghui, WU Yawen, HE Xiujie, et al. High-temperature oxidation and tensile behaviors of CrAl coating on zirconium alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 44-53. (in Chinese)
- [5] TERRANI K A, ZINKLE S J, SNEAD L L. Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1-3): 420-435.
- [6] PARK D J, JUNG Y I, KIM H G, et al. Oxidation behavior of silicon carbide at 1200℃ in both air and water-vapor-rich environments[J]. Corrosion Science, 2014, 88: 416-422.
- [7] PAN D, ZHANG R, WANG H, et al. Formation and stability of oxide layer in FeCrAl fuel cladding material under high-temperature steam[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684: 549-555.
- [8] BADINI C, LAURELLA F. Oxidation of FeCrAl alloy: Influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 135(2-3): 291-298.
- [9] LI Q, SONG P, LI Z, et al. Effect of water vapor on the oxide growth in FeCrAl-based oxide dispersion-strengthened fuel cladding material at 1100℃ and 1200℃[J]. Corrosion Science, 2021, 191(3): 109775.
- [10] FETZER R, WEISENBURGER A, JIANU A, et al. Oxide scale formation of modified FeCrAl coatings exposed to liquid lead[J]. Corrosion Science, 2011, 55(2): 213-218.
- [11] AL-BADAIRY H, TATLOCK G J. The influence of the moisture content of the atmosphere on alumina scale formation and growth during high temperature oxidation of PM2000[J]. Materials at High Temperatures, 2000, 17(1): 133-137.
- [12] ONAL K, MARIS-SIDA M C, MEIER G H, et al. Water

- vapor effects on the cyclic oxidation resistance of alumina forming alloys[J]. *Materials at High Temperatures*, 2003, 20(3): 327-337.
- [13] GEORGE N M, TERRANI K, POWERS J, et al. Neutronic analysis of candidate accident-tolerant cladding concepts in pressurized water reactors[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2015, 75: 703-712.
- [14] QUADAKKERS W J, NAUMENKO D, WESSEL E, et al. Growth rates of alumina scales on Fe-Cr-Al alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 61(1): 17-37.
- [15] LIU F, GÖTLIND H, SVENSSON J E, et al. Early stages of the oxidation of a FeCrAlRE alloy (Kanthal AF) at 900 °C: A detailed microstructural investigation[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(8): 2272-2281.
- [16] ŁODZIANA Z, TOPSØE N Y, NØRSKOV J K. A negative surface energy for alumina[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(5): 289-293.
- [17] PINT B A, MORE K L. Characterization of alumina interfaces in TBC systems[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(7): 1676-1686.
- [18] PINT B A, ALEXANDER K B. Grain boundary segregation of cation dopants in α -Al₂O₃ scales[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(6): 1819.
- [19] GOLIGHTLY F A, STOTT F H, WOOD G C. The influence of yttrium additions on the oxide-scale adhesion to an iron-chromium-aluminum alloy[J]. *Oxidation of Metals*, 1976, 10(3): 163-187.
- [20] NAUMENKO D, PINT B A, QUADAKKERS W J. Current thoughts on reactive element effects in alumina-forming systems: in memory of John Stringer[J]. *Oxidation of Metals*, 2016, 86(1): 1-43.
- [21] HOU P Y, STRINGER J. Oxide scale adhesion and impurity segregation at the scale / metal interface[J]. *Oxidation of Metals*, 1992, 38(5): 323-345.
- [22] MORTAZAVI N, GEERS C, ESMAILY M, et al. Interplay of water and reactive elements in oxidation of alumina-forming alloys[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(7): 610-617.
- [23] NAUMENKO D, KOCHUBEY V, NIEWOLAK L, et al. Modification of alumina scale formation on FeCrAlY alloys by minor additions of group IVa elements[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(13): 4550-4560.
- [24] KVERNES I, OLIVEIRA M, KOFSTAD P. High temperature oxidation of Fe-13Cr-xAl alloys in air water vapor mixtures[J]. *Corrosion Science*, 1977, 17(3): 237-252.
- [25] BUSCAIL H, HEINZE S, DUFOUR P, et al. Water-vapor-effect on the oxidation of Fe-21.5 wt.% Cr-5.6 wt.% Al at 1 000 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 1997, 47(5): 445-464.

作者简介: 李青, 男, 1996 年出生, 博士研究生。主要研究方向为热喷涂金属 / 陶瓷防护涂层及核电材料表面防护。

E-mail: 2410594447@qq.com

宋鹏 (通信作者), 男, 1979 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为热喷涂表面涂层技术防护及高温合金氧化。

E-mail: songpeng@kust.edu.cn