

# 微量Y对FeCrAl合金包壳力学与氧化性能的影响

刘洋<sup>1,2</sup> 马海滨<sup>1,2</sup> 吴利翔<sup>1,2</sup> 郭达禧<sup>1,2</sup> 严俊<sup>1,2</sup>  
杨荣坤<sup>1,2</sup> 任啟森<sup>1,2</sup> 薛佳祥<sup>1,2</sup>

1(中广核研究院有限公司 ATF 研发专项办公室 深圳 518000)

2(核电站高安全性事故溶错燃料技术工程实验室 深圳 518000)

**摘要** FeCrAl合金包壳作为事故容错燃料(Accident Tolerant Fuel, ATF)中长期可商用的技术途径得到了广泛关注。本文旨在研究微量Y对FeCrAl合金包壳力学与氧化性能的影响。采用光学显微镜观察FeCrAl和FeCrAlY合金晶粒尺寸和微观形貌。采用爆破试验机和热重分析仪开展内压爆破试验和高温水蒸气氧化试验。采用X射线衍射仪(X-ray Diffractometry, XRD)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和能量色散谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)观察FeCrAl和FeCrAlY合金氧化产物成分、表面及截面氧化产物形貌,并对其成分进行分析。研究表明:微量Y主要固溶到FeCrAl合金包壳基体中,未形成Fe-Y第二相;固溶到FeCrAl合金包壳基体中的Y未对室温到1 000 °C内压爆破强度和破口形貌产生影响;但添加微量Y显著改善了FeCrAl合金包壳的耐高温水蒸气氧化性能,800 °C、1 000 °C和1 200 °C水蒸气氧化8 h条件下,氧化增量分别下降65.1%、60.0%和31.5%。相比于FeCrAl合金包壳表面单一的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,FeCrAlY包壳表面形成了内部应力更低、致密性更高、且与基体结合力良好的含Y复合氧化膜。由此可见,微量Y的添加对FeCrAl合金的内压爆破性能未产生显著影响,但耐高温水蒸气氧化性能得到显著提高。

**关键词** FeCrAl合金包壳, 内压爆破, 高温水蒸气氧化, 氧化增量

中图分类号 TL352.1, TG174.444

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.060202

## Effect of trace Y on mechanical and oxidation properties of FeCrAl alloy cladding

LIU Yang<sup>1,2</sup> MA Haibin<sup>1,2</sup> WU Lixiang<sup>1,2</sup> GUO Daxi<sup>1,2</sup> YAN Jun<sup>1,2</sup>  
YANG Rongkun<sup>1,2</sup> REN Qisen<sup>1,2</sup> XUE Jiaxiang<sup>1,2</sup>

1(China Nuclear Power Technology Research Institute, ATF Department, Shenzhen 518000, China)

2(High-safety Accident Tolerant Fuel Technical Engineering Laboratory, Shenzhen 518000, China)

**Abstract** [Background] FeCrAl alloy cladding, as an accident tolerant fuel (ATF) mid-term commercial technology approach, has received extensive attention. [Purpose] This study aims to investigate the effect of trace Y on the internal pressure burst and oxidation properties of FeCrAl alloy cladding. [Methods] Firstly, the crystalline grain size and micro-morphologies of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding samples were observed by optical microscope. Internal pressure burst and high temperature oxidation tests were carried out by burst test equipment and thermo-gravimetric analyzer with a moisture generator. Then, X-ray diffractometry (XRD), scanning electron

广东省自然科学基金(No.2022A1515010735)和广东省联合基金(No.2021M703024)资助

第一作者: 刘洋, 男, 1991年出生, 2016年于南京航空航天大学获硕士学位, 研究领域为核燃料, E-mail: liuyangkeyi@163.com

收稿日期: 2022-11-09, 修回日期: 2023-01-29

Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No.2022A1515010735) and the Joint Foundation of Guangdong Province (No. 2021M703024)

First author: LIU Yang, male, born in 1991, graduated from Nanjing University of Aeronautics and Astronautics with a master's degree in 2016, focusing on nuclear fuel, E-mail: liuyangkeyi@163.com

Received date: 2022-11-09, revised date: 2023-01-29

microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were employed to analyze the composition of oxidation products, surface and cross-sectional micro-morphologies of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding samples before and after high-temperature steam oxidation and the distribution of elements on the surface oxidation products.

**[Results]** The results show that trace Y is mainly dissolved in the FeCrAl alloy matrix, and no Fe-Y phase is formed. The inclusion of Y do not change the burst strength and the rupture opening morphology at room temperature (RT) to 1 000 °C, and the high-temperature steam oxidation resistance of FeCrAl alloy cladding is significantly improved by the trace Y. Under the condition of steam oxidation at 800 °C, 1 000 °C and 1 200 °C for 8 h, the oxidation weight gain of FeCrAlY alloy cladding decrease by 65.1%, 60.0% and 31.5%, respectively. Compared with the single Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide film on the surface of FeCrAl alloy cladding, the Y-containing composite oxide film with lower internal stress, higher compactness and better adhesion with the substrate is formed on the surface of FeCrAlY alloy cladding.

**[Conclusions]** Therefore, the addition of trace Y do not change the burst properties of FeCrAl alloy cladding, however, the high-temperature steam oxidation resistance of FeCrAl alloy cladding is significantly improved.

**Key words** FeCrAl alloy cladding, Internal pressure burst, High-temperature steam oxidation, Oxidation weight gain

核电站运行期间,发生芯块包壳相互作用(Pellet Cladding Interaction, PCI)和失水事故(Loss of Coolant Accident, LOCA)等极端恶劣工况时,包壳管内部压力持续增加,进而导致包壳管的肿胀变形,造成反应堆中冷却剂通道的局部堵塞,降低系统传热效率,导致包壳管温度升高,强度降低,当包壳管内部压力大于爆破强度临界值时,肿胀的包壳破裂,释放大量的裂变产物,危害公共安全<sup>[1-6]</sup>。因此,新型核燃料包壳内压爆破和抗高温水蒸气氧化性能研究就变得尤为重要。

FeCrAl合金优异的高温力学性能、耐腐蚀性能、抗高温水蒸气氧化性能及抗辐照性能,已成为事故容错燃料(Accident Tolerant Fuel, ATF)包壳候选材料之一。Gussev等<sup>[7]</sup>采用原位爆破试验装置,对西屋公司研制的一系列FeCrAl合金包壳焊接密封样品进行升温爆破性能测试,包壳初始内压约为2.07 MPa,利用CCD相机对包壳升温过程中内压升高所导致的周向肿胀量进行在线采集。结果表明:第一代FeCrAl合金包壳的爆破行为与Zr合金包壳相似,爆破温度在800 °C左右,肿胀量约为30%,并未显著提升包壳在事故工况下的安全性能。为进一步提高其高温强度,研究人员在第一代FeCrAl合金包壳中添加适量的Mo、Ti、W和Y等一种或几种元素,利用固溶和第二相析出强化机制,成功研制出了力学强度更为优异的第二代FeCrAl合金包壳。原位爆破试验结果表明,第二代FeCrAl合金包壳在1 100 °C之前未发生大变形或破裂,高温爆破性能显著优于Zr包壳,有效提高了反应堆运行的安全性。吴玉超等<sup>[8]</sup>研究了Y含量对FeCrAl合金力学性能影响。研究发现,Y含量为0.044%时,Y完全固溶到合金基体中,未对拉伸和冲击性能产生明显影响;随着

Y含量的增加,超过固溶度的Y以Fe-Y相的形式析出。Y含量为0.24%时,Fe-Y相以球状布于FeCrAl合金基体中,拉伸和冲击性能显著改善;Y含量增至0.66%时,Fe-Y相以网状分布于FeCrAl合金基体中,提高强度的同时恶化了韧性。目前,关于不同Y含量对FeCrAl合金拉伸性能,冲击韧性和保压升温爆破等力学失效行为的影响已见相关报道<sup>[9]</sup>,但关于微量Y对FeCrAl合金包壳充压爆破性能的影响还少有针对性研究报道。

与其他合金在高温条件下的氧化行为相似,FeCrAl合金在高温水蒸气腐蚀氧化环境下也存在表面Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜脱落的现象,导致对基体的保护作用下降。FeCrAl合金中添加适量的稀土元素Y不仅可以提高力学性能,同时也可显著改善高温氧化性能<sup>[10-11]</sup>。Falaakh等<sup>[12]</sup>研究了Y对kathal@APMT(0.2% Y)和Fe136Y(0.143% Y)合金在1 200 °C高温水蒸气环境下氧化性能的影响,并结合透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)对氧化膜演化过程进行分析。结果表明:两种合金表面均形成了致密双层结构氧化膜,外层为含有Fe、Cr元素的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,内层为纯Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜。Y的添加有效降低了Cr含量降低所引起氧化性能降低的负面影响。乔海波等<sup>[13]</sup>研究了0.08% Y对FeCrAl合金1 200 °C干燥空气环境下氧化性能的影响,并对氧化机理进行分析。同FeCrAl合金氧化膜相比,FeCrAlY合金氧化膜更为细小致密,无氧化膜开裂和剥落现象,Y提高了氧化膜的黏附性,降低了基体的氧化速率。但关于微量Y对FeCrAl合金包壳在不同温度水蒸气环境下氧化失效行为影响的报道还不充分。

本文以自主研发的FeCrAl合金包壳为研究对

象,通过内压爆破试验机 and 高温热分析综合仪对其内压爆破和高温水蒸气氧化性能进行测试。结合光学显微镜、扫描电子显微镜等设备对内压爆破和高温水蒸气氧化后包壳的显微组织形貌、破口形貌、氧化膜形貌和成分等进行系统表征分析,论述微量Y元素对FeCrAl合金包壳在不同温度内压爆破和水蒸气环境下氧化失效行为的影响。为后续FeCrAl合金包壳自主化研发提供借鉴。

表1 FeCrAl、FeCrAlY合金包壳化学成分(wt%)  
Table 1 Chemical composition of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding (wt%)

包壳 Cladding	铬 Chromium	铝 Aluminium	钼 Molybdenum	钇 Yttrium	铁 Ferrum
FeCrAl	12.46	4.62	4.13	—	余量 Balance
FeCrAlY	12.54	4.63	4.15	0.03	余量 Balance

采用光学显微镜(DMi8-A)观察包壳显微组织形貌。采用X射线衍射仪(EMPYREAN)分析表面氧化膜的相组成。采用扫描电子显微镜(Gemini 500)观察包壳破口和氧化产物形貌,并结合能量色散谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)能谱分析氧化产物成分。

采用内压爆破试验(HBM-HT-20-B)机开展FeCrAl、FeCrAlY合金包壳内压爆破试验,升压速率 $13.5 \text{ MPa} \cdot \text{min}^{-1}$ ,试验温度室温(Room Temperature, RT)到 $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。RT~ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,加压介质为高温导热油; $400 \sim 1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于温度过高,高温导热油会碳化分解,故加压介质采用高纯Ar作为压力介质。

采用热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer (TGA), SETARAM, France)对FeCrAl、FeCrAlY合金包壳进行高温水蒸气氧化试验。试验温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,氧化时间8 h,水蒸气流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 显微组织

FeCrAl、FeCrAlY合金包壳横截面显微组织形貌如图1所示。

可以看出,FeCrAl、FeCrAlY合金包壳显微组织均为等轴晶,晶粒尺寸无明显差异,约为 $50 \mu\text{m}$ 。Y在FeCrAl合金中固溶温度随升高而增大,最大固溶

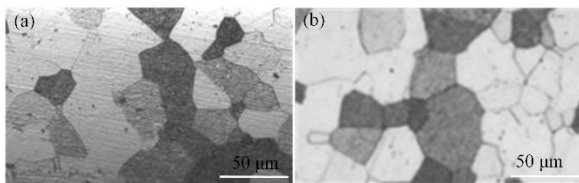


图1 FeCrAl (a)和FeCrAlY (b)合金包壳横截面显微组织形貌  
Fig.1 Cross-section microstructure of FeCrAl (a) and FeCrAlY (b) alloy cladding

## 1 实验材料与方法

采用真空感应熔炼法制备FeCrAl和FeCrAlY合金铸锭,开坯后经锻造制备成棒材。随后利用机加钻孔方式将合金棒材加工成管坯。最后将管坯经过传统冷轧工艺加工成满足尺寸精度要求的管材,即满足核电经济性要求的FeCrAl和FeCrAlY合金包壳。FeCrAl、FeCrAlY合金包壳化学成分如表1所示。

度约为 $0.041\%$ ,过量的Y以单质和Fe-Y相形式存合金基体中<sup>[14]</sup>。FeCrAlY合金包壳显微组织中未发现Fe-Y第二相的析出,表明微量Y主要固溶到包壳基体中。

## 3 内压爆破试验结果

### 3.1 爆破强度

薄壁管爆破强度计算公式<sup>[15]</sup>:

$$\sigma_B = \frac{P_B \cdot (OD_{avg} - e_{avg})}{2e_{min}} \quad (1)$$

式中: $\sigma_B$ 为包壳爆破强度,MPa; $P_B$ 为包壳爆破时内部压强,MPa; $OD_{avg}$ 为平均外径,mm; $e_{avg}$ 为平均壁厚,mm; $e_{min}$ 为最小壁厚,mm。

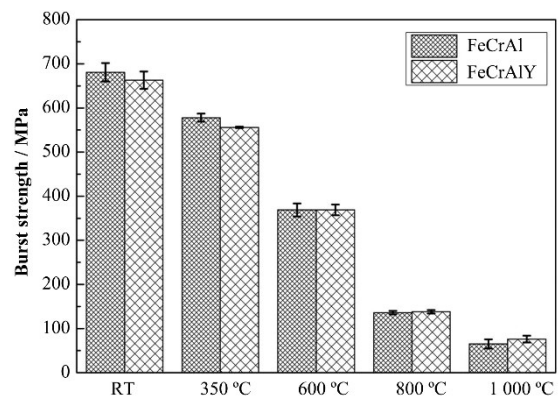


图2 不同温度FeCrAl、FeCrAlY合金包壳爆破强度  
Fig.2 Burst strength of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding at different temperatures

不同温度FeCrAl、FeCrAlY合金包壳爆破强度如图2所示。可以看出,FeCrAl、FeCrAlY合金包壳具有优异的爆破性能,尤其是高温爆破性能。 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,FeCrAl、FeCrAlY合金包壳爆破强度分别为 $578 \text{ MPa}$ 和 $556 \text{ MPa}$ ;温度升高至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,包壳

爆破强度均为 369 MPa; 温度达到 800 °C 时, 包壳仍保持较高爆破强度, 分别为 136 MPa 和 138 MPa; 温度达到 1 000 °C 时, 包壳仍保持一定的爆破强度, 分别为 65 MPa 和 75 MPa。微量 Y 的添加, 对 FeCrAl 合金包壳内压爆破强度无显著影响。

### 3.2 破口分析

不同温度 FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳内压爆破后宏观和微观形貌如图 3 所示。可以看出, FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳爆破后宏观形貌无显著差异。RT

和 350 °C 时, 加载介质为高温硅油, 包壳破口沿轴向撕裂开, 形貌完好, 且随着温度的升高(图 3(a, b, f, g)), 破口开口增大; 600 °C、800 °C 和 1 000 °C 时, 加载介质为 Ar 气, 破裂过程中, 内压释放会对破口形貌造成破坏。尤其在 600 °C 和 800 °C 时, 包壳仍具有一定的抗压能力, 内压释放对破口形貌破坏严重, 试样件破口出现收缩卷曲现象, 是由于管壁较薄, 弹塑性较好, 爆破后弹性变形回复造成的(图 3(c, d, h, i)); 1 000 °C 时, 包壳爆破强度的下降, 破裂后形貌较为完整(图 3(e, j))。

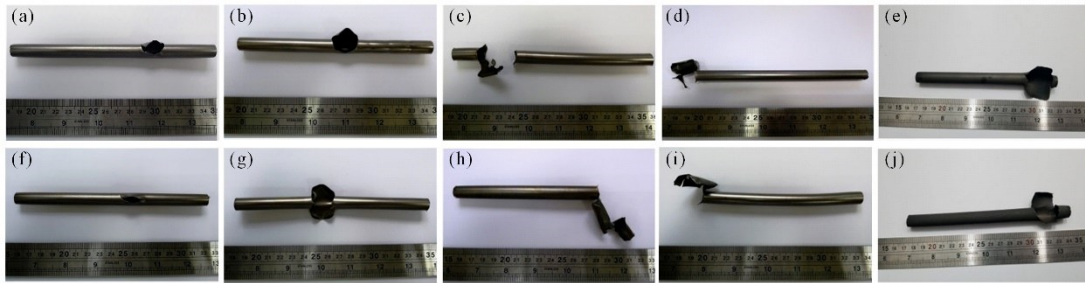


图 3 不同温度 FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳内压爆破后宏观形貌

(a,b,c,d,e) FeCrAl RT, 350 °C, 600 °C, 800 °C 和 1 000 °C, (f,g,h,i,j) FeCrAlY RT, 350 °C, 600 °C, 800 °C 和 1 000 °C  
**Fig.3** Macromorphology of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding after internal pressure burst test at different temperature  
 (a,b,c,d,e) FeCrAl RT, 350 °C, 600 °C, 800 °C and 1 000 °C, (f,g,h,i,j) FeCrAlY RT, 350 °C, 600 °C, 800 °C and 1 000 °C

FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳破口微观形貌如图 4 所示。可以看出, 不同温度下包壳破口均存在不同数量、大小的韧窝, 韧窝是金属材料塑性断裂的主要特征, 表明包壳具有良好的塑性。微量 Y 的添加未对 FeCrAl 合金包壳破口形貌产生影响。

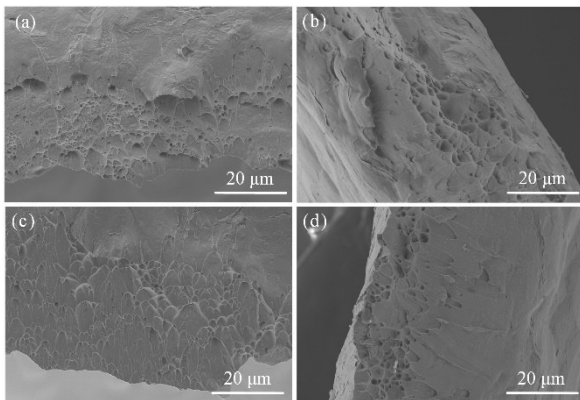


图 4 不同温度 FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳破口微观形貌  
 (a,b) FeCrAl RT, 350 °C, (c,d) FeCrAlY RT, 350 °C

**Fig.4** Rupture opening micromorphology of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding at different temperature  
 (a,b) FeCrAl RT, 350 °C, (c,d) FeCrAlY RT, 350 °C

## 4 高温水蒸气氧化试验结果

### 4.1 氧化增重曲线

不同温度 FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳氧化增重曲线如图 5 所示。可以看出, FeCrAl、FeCrAlY 合金

包壳在高温水蒸气环境中的氧化增重趋势相同, 随着温度的升高, 氧化增重量显著提高。氧化初期, 无氧化膜的 FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳与高温水蒸气直接接触, 氧化增重速率快。随着氧化时间的增加, 包壳表面形成氧化膜, 阻碍高温水蒸气与包壳基体接触, 氧化增重速率下降。

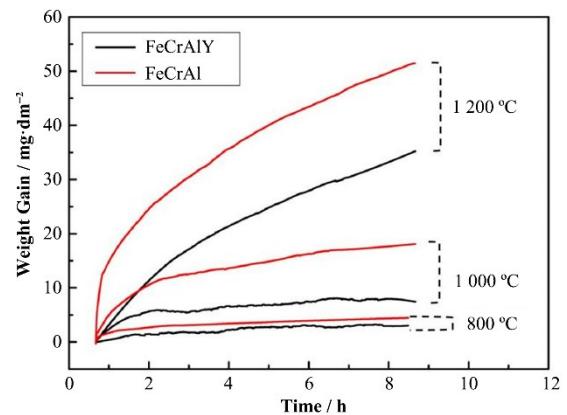


图 5 不同温度 FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳水蒸气氧化 8 h 增重曲线

**Fig.5** Oxidation increment curves of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding after stream oxidation at different temperatures for 8 h

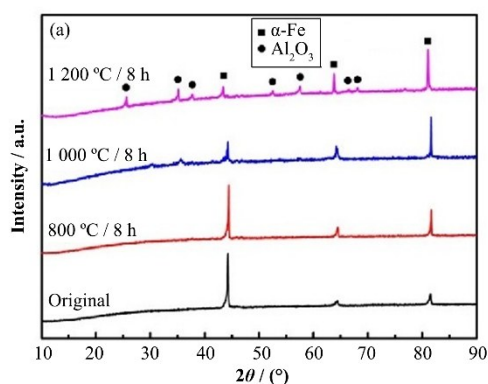
不同温度 FeCrAl、FeCrAlY 合金包壳氧化增重量如表 2 所示。相比于 FeCrAl 合金包壳, FeCrAlY 合金包壳在 800 °C、1 000 °C 和 1 200 °C 水蒸气氧化 8 h 条件下氧化增重量分别下降 65.1%、60.0% 和

31.5%。微量Y的添加有效降低了FeCrAl合金包壳在高温水蒸气环境下的氧化速率。

表2 不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAl、FeCrAlY合金包壳氧化增量( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ )

Table 2 Oxidation weight gain of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding after stream oxidation at different temperatures for 8 h ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ )

包壳 Cladding	水蒸气氧化条件 Steam oxidation condition		
	800 °C / 8 h	1 000 °C / 8 h	1 200 °C / 8 h
FeCrAl	8.63	18.09	51.48
FeCrAlY	3.01	7.42	35.25



## 4.2 XRD分析

不同温度FeCrAl、FeCrAlY合金水蒸气氧化8 h氧化产物X射线衍射仪(X-ray Diffractometry, XRD)分析如图6所示。可以看出,800 °C和1 000 °C水蒸气氧化8 h后,FeCrAl、FeCrAlY合金包壳衍射峰为 $\alpha$ -Fe,未出现明显的氧化产物衍射峰,这主要是由于氧化产物膜较薄的原因所致。1 200 °C水蒸气氧化8 h后,FeCrAl和FeCrAlY合金包壳均出现明显的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化产物峰,表明氧化膜厚度增加。

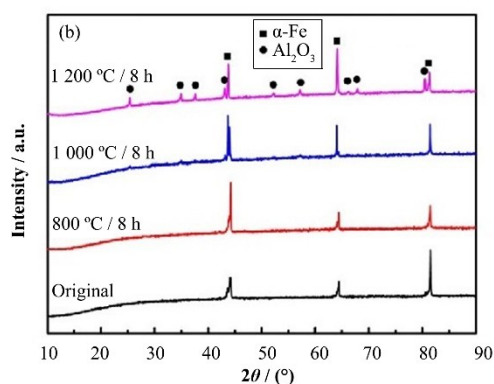


图6 FeCrAl (a)和FeCrAlY (b)合金包壳不同温度水蒸气氧化8 h氧化产物XRD分析

Fig.6 XRD analysis of oxidation products of FeCrAl (a) and FeCrAlY (b) alloy cladding after stream oxidation at different temperatures for 8 h

## 4.3 氧化后表面形貌分析

不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAl、FeCrAlY合金包壳宏观形貌如图7所示。可以看出,原始FeCrAl和FeCrAlY合金包壳宏观形貌无明显差异,高温水蒸气氧化后出现明显差异。FeCrAl合金包壳800 °C氧化后,表面氧化膜呈蓝绿色(图7(b));1 000 °C和1 200 °C氧化后,表面氧化膜呈灰白色,出现剥落现象(图7(c,d))。添加Y后,FeCrAl合金包壳800 °C氧化后表面氧化膜由蓝绿色演变为紫色(图7(f));1 000 °C和1 200 °C氧化后,表面氧化膜由灰白色演变为黑灰色,未出现剥落现象(图7(f,g,h))。

不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAl合金包壳表面、截面氧化膜形貌如图8所示。800 °C氧化后,FeCrAl合金包壳表面无明显氧化,A区域未形成具有明显形貌特征的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化产物,FeCrAl合金包壳氧化膜厚度约为 $0.8\ \mu\text{m}$ (图8(a,d,h))。1 000 °C氧化后,FeCrAl合金包壳表面局部氧化膜脱落,未脱落区域B氧化膜为疏松的片状结构,脱落C区域氧化膜为疏松块状结构(图8(b,e,g))。1 200 °C氧化后,FeCrAl合金包壳表面氧化膜呈波浪状,D区域放大结果表明且氧化膜疏松多孔(图8(c,f)),氧化膜

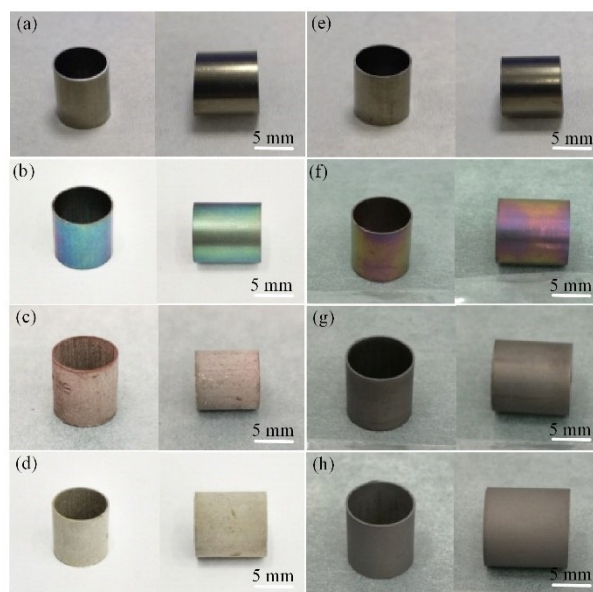


图7 不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAl、FeCrAlY合金包壳宏观形貌 (a,b,c,d) FeCrAl原始样品,800 °C、1 000 °C和1 200 °C,(e,f,g,h) FeCrAlY原始样品,800 °C、1 000 °C和1 200 °C(彩图见网络版)

Fig.7 Macrostructure of FeCrAl and FeCrAlY alloy cladding after stream oxidation at different temperatures for 8 h (color online) (a, b, c, d) FeCrAl original sample, 800 °C, 1 000 °C and 1 200 °C, (e, f, g, h) FeCrAlY original sample, 800 °C, 1 000 °C and 1 200 °C

截面形貌表明,波浪状氧化膜已与基体发生脱离(图8(i))。

不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAl合金包壳表面氧化膜EDS能谱分析如图9所示。EDS结果表

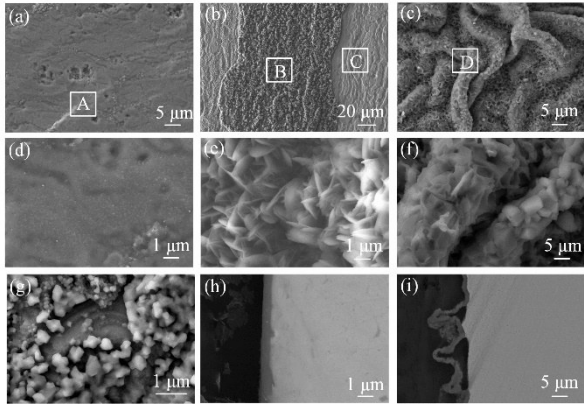


图8 800 °C、1 000 °C和1 200 °C水蒸气氧化8 h后FeCrAl合金包壳表面氧化膜形貌(a,b,c),A、B、D和C区域氧化膜放大图(d,e,f,g),1 000 °C和1 200 °C截面氧化膜形貌(h,i)

**Fig.8** Morphology of surface oxide films of FeCrAl alloy cladding after stream oxidation at 800 °C, 1 000 °C and 1 200 °C for 8 h (a,b,c), amplification diagram of oxide films in region A, B, C and D (d,e,h,g), 1 000 °C and 1 200 °C cross-section oxide films morphology (h,i)

明,原始FeCrAl合金包壳主要由Fe、Cr和Al元素组成,同时在局部检测到了少量的Mo元素(图9(a))。800 °C表面氧化膜除Al和O元素外,同时检测到了较强的Fe和Cr元素信号,可能是由于氧化膜厚度较薄,包壳基层层噪音所致(图9(b))。1 000 °C时,FeCrAl合金包壳B区域主要由Al和O元素组成的 $Al_2O_3$ 氧化膜,C区域主要为Fe和Cr元素,同时检测到了少量的Al和O元素信号,表明基体外表面重新生成了 $Al_2O_3$ 氧化膜(图9(c))。1 200 °C氧化膜为由Al和O元素组成的 $Al_2O_3$ 氧化膜(图9(d))。

不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAlY合金包壳表面、截面氧化膜形貌如图10所示。可以看出,800 °C氧化后,FeCrAlY合金包壳表面无明显氧化,A区域未形成具有清晰形貌特征的 $Al_2O_3$ 氧化产物,氧化膜厚度约为0.5  $\mu m$ (图10(a,d,g))。1 000 °C氧化后,FeCrAlY合金包壳表面小块状氧化产物数量显著增多,未出现氧化膜剥落现象,D区域放大结果表明氧化膜致密,厚度约为2  $\mu m$ ,Y与基体结合紧密(图9(b,e,h))。1 200 °C时,FeCrAlY合金包壳表面小块状氧化产物尺寸增大,部分区域出现微小波浪状,氧化产物膜仍保持较好的致密度,厚度约为5  $\mu m$ ,且仍与基体保持紧密结合(图10(c,f,i))。

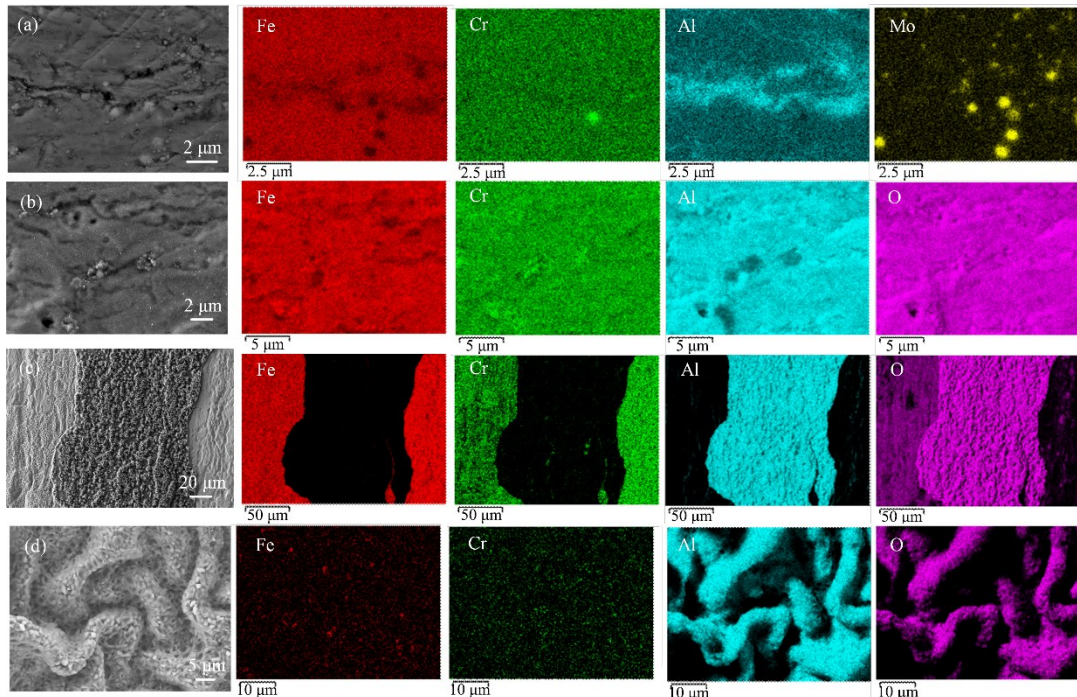


图9 不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAl合金包壳表面氧化膜EDS分析 (a)原始样品,(b) 800 °C,(c) 1 000 °C,(d) 1 200 °C

**Fig.9** EDS analysis of surface oxide films of FeCrAl alloy cladding after stream oxidation at different temperatures for 8 h (a) Original sample, (b) 800 °C, (c) 1 000 °C, (d) 1 200 °C

不同温度水蒸气氧化8 h后FeCrAlY合金包壳表面氧化膜EDS能谱分析如图11所示。EDS结果表明,原始FeCrAlY合金包壳主要由Fe、Cr、Al和Y

元素组成,同时在局部检测到了少量的Mo元素(图11(a))。800 °C氧化后,FeCrAlY合金包壳氧化膜除Al、O和Y元素外,同时检测到了较强的Fe和Cr元

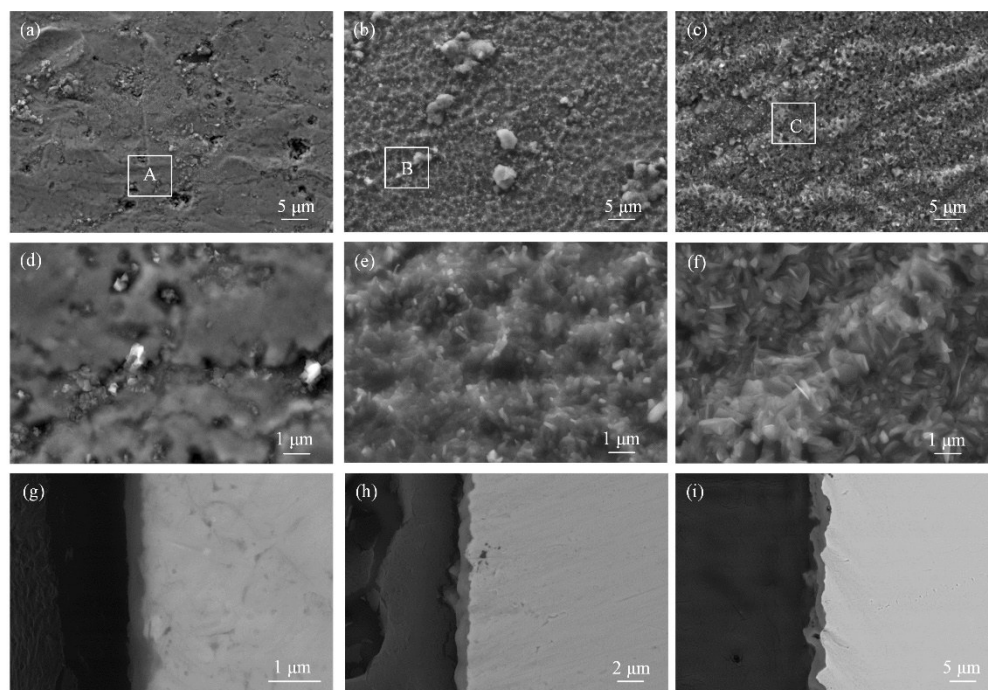


图 10 800 °C、1 000 °C和1 200 °C水蒸气氧化 8 h后 FeCrAlY 合金包壳表面氧化膜形貌(a,b,c), A、B 和 C 区域氧化膜放大图(d,e, f), 800 °C、1 000 °C和1 200 °C截面氧化膜形貌(g,h,i)

Fig.10 Morphology of surface oxide films of FeCrAl alloy cladding after stream oxidation at 800 °C, 1 000 °C and 1 200 °C for 8 h (a,b,c), amplification diagram of oxide films in region E, F and G (d,e,f), 800 °C, 1 000 °C and 1 200 °C cross-section oxide films morphology (g,h,i)

素信号,可能是由于氧化膜厚度较薄,合金基体层噪音所致(图 11(b))。1 000 °C氧化后,FeCrAlY 合金包壳氧化产物除 Al、O 和 Y 元素外,仍检测到较强的 Fe 和 Cr 信号,表明氧化膜含有 Fe、Cr 元素组成的的氧

化产物(图 11(c))。1 200 °C时,FeCrAlY 合金包壳氧化膜主要由 Al、O 和 Y 元素组成,未检测到明显的 Fe 和 Cr 元素信号(图 11(d))。

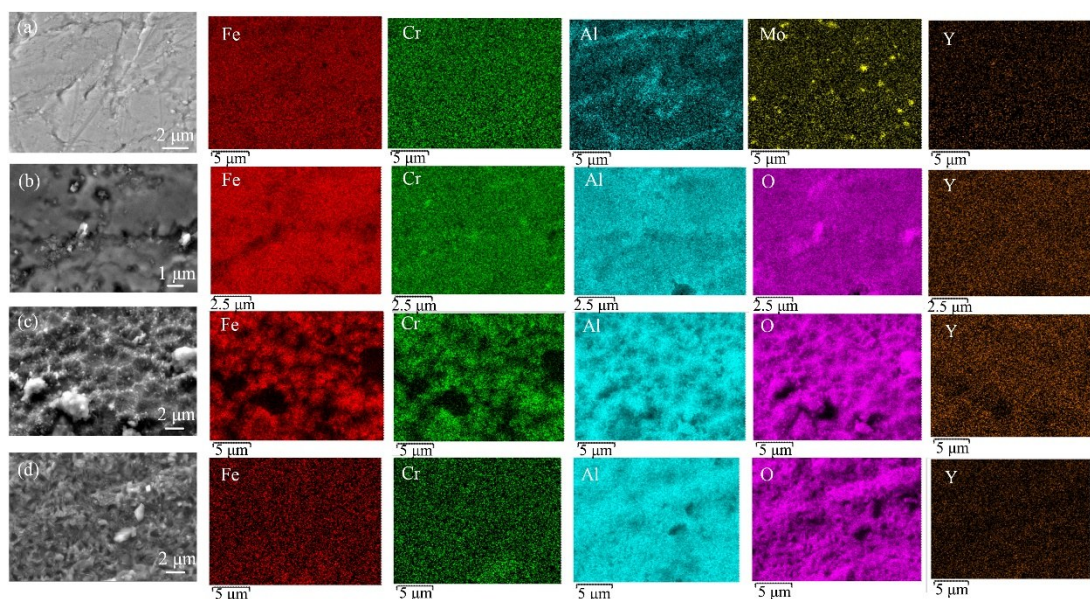


图 11 不同温度水蒸气氧化 8 h后 FeCrAlY 合金包壳表面氧化膜 EDS 分析

(a) 原始样品, (b) 800 °C, (c) 1 000 °C, (d) 1 200 °C

Fig.11 EDS analysis of surface oxide films of FeCrAlY alloy cladding after stream oxidation at different temperatures for 8 h (a) Original sample, (b) 800 °C, (c) 1 000 °C, (d) 1 200 °C

## 5 结果和讨论

Y在熔炼FeCrAl合金中主要以Fe-Y、单质Y和少量固溶的形式存在。适量Y(0%~0.24%)的添加能够改善FeCrAl合金的力学性能。一方面,Y能够细化合金基体晶粒,起到细晶强化的作用;另一方面,固溶析出的Y以Fe-Y相的形式存在,并以球状或椭球状分布于基体中,起到第二相强化作用<sup>[8,16-17]</sup>。Y在FeCrAl中微固溶,其最大约为0.041%。本文FeCrAlY合金包壳中的Y含量为0.031%,完全固溶到合金基体中,微观组织中未观察到Fe-Y第二相的析出,且晶粒尺寸未发生明显变化。固溶到FeCrAl合金包壳中的微量Y未对内压爆破性能产生明显影响。

微量Y的添加显著提高了FeCrAl合金包壳的抗高温水蒸气氧化性能。相比于FeCrAl合金包壳,800℃水蒸气氧化8h后,FeCrAlY包壳氧化增重量下降65.1%,氧化膜厚度下降约37.5%,仅为0.5 μm。EDS分析结果表明,FeCrAl和FeCrAlY合金包壳氧化膜主要由Al和O元素组成,同时检测到了较强的Fe、Cr和Y元素信号,可能是由于氧化膜较薄,包壳基体层噪音所致。1000℃水蒸气氧化8h后,FeCrAl合金包壳氧化膜为由Al和O元素组成的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相,表面氧化膜出现脱落现象。研究表明,在950~1000℃,FeCrAl合金包壳氧化膜主要由(ε、γ、δ和θ)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>亚稳相和稳态α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成。其中,θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向稳态α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变过程中,伴随13%~14.3%的体积收缩,因此,在α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜中形成拉应力,导致氧化膜脱落<sup>[18]</sup>。添加微量Y元素后,FeCrAlY合金包壳1000℃水蒸气氧化8h后增重量下降60.0%,未出现与FeCrAl合金包壳相同的氧化膜脱落现象,氧化膜与基体界面结合较好。EDS分析结果表明,FeCrAlY合金包壳氧化膜除Al和O元素外,同时检测到了Fe、Cr和Y元素信号。Pivin等<sup>[19]</sup>指出,高温氧化过程中,Y元素能够优先在合金表面形成α-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α'-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有相同的晶格类型(三方晶系),互溶度较高,进而形成以α-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为核心的(Fe、Cr、Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合氧化膜,有效降低了氧化膜内部的生长应力,形成附着性较好的平坦氧化膜。FeCrAl合金包壳1200℃/8h水蒸气氧化后表面Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜为波浪状,生长方向不一,与包壳基体之间存在孔洞,对基体的保护作用较弱。研究表明,FeCrAl合金包壳在氧化过程中,O从氧化物晶界向内扩散,同时Al离子通过氧化膜向外扩散,两者在氧化膜内相遇发生反应,引发氧化膜的横向生长,使氧化膜内产生高度集中的压应力,这种应力使氧化膜呈波浪状,且局部同基体脱离,并容易断裂<sup>[20]</sup>。添

加微量Y元素后,FeCrAlY合金包壳1200℃/8h水蒸气氧化后表面氧化膜主要由Al、O和Y元素组成,氧化增重量下降31.5%,表面氧化膜较为平整,与基体界面结合紧密,未出现脱落现象。研究表明,弥散分布在氧化膜中的Y或Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能够有效阻挡合金离子向外扩展,使氧化膜生长只能依靠氧向内扩散,即氧化反应主要发生在氧化膜与基体界面上,进而减少内部应力,提高黏附性<sup>[18]</sup>。

## 6 结语

本文对FeCrAl和FeCrAlY合金包壳内压爆破和高温水蒸气氧化性能进行测试,结合显微组织形貌、破口形貌、氧化膜物相、形貌和成分分析结果,论述了微量Y对FeCrAl合金包壳内压爆破和高温水蒸气氧化性能的影响,具体结论如下:

1) FeCrAl和FeCrAlY合金包壳显微组织形貌结果表明,微量Y主要固溶到包壳基体中,未形成Fe-Y第二相。

2) 不同温度下FeCrAl和FeCrAlY合金包壳内压爆破强度无明显差异,破口形貌未发生改变,固溶到包壳基体中的微量Y未对内压爆破性能产生影响。

3) 添加微量Y有效降低了FeCrAl合金包壳在高温水蒸气环境下的氧化速率。800℃、1000℃和1200℃水蒸气氧化8h条件下氧化增重量分别下降65.1%、60.0%和31.5%。

4) 1000℃水蒸气氧化8h条件下,FeCrAlY合金包壳表面形成含有Al、O、Fe、Cr和Y元素的复合氧化膜,有效降低了氧化膜的生长应力,形成附着性较好的平坦氧化膜,对基体具有较好的保护作用。

5) 1200℃水蒸气氧化8h条件下,FeCrAlY合金包壳表面形成含有Al、O和Y元素的复合氧化膜,氧化膜较为平整,与基体界面结合紧密,未出现脱落现象。

**作者贡献声明** 刘洋负责试验方案制定者、试验方案的执行者、数据采集处理、论文初稿撰写、论文校对与修订;马海滨负责提供研究思路,指导论文写作与修改,对文章知识性内容作批评性审阅;吴利翔负责文献调研,指导论文写作与修改,初稿审阅;郭达禧负责参与文献收集整理工作,数据整理;严俊负责参与文献收集整理工作,数据整理;杨荣坤负责文献调研,指导论文写作与修改,初稿审阅;任啟森负责指导论文写作与修改,初稿审阅;薛佳祥负责指导论文写作与修改,初稿审阅。



## 参考文献

- 1 Wealer B, Bauer S, Hirschhausen C V, *et al.* Investing into third generation nuclear power plants - review of recent trends and analysis of future investments using Monte Carlo Simulation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **143**: 110836. DOI: [10.1016/j.rser.2021.110836](https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110836).
- 2 Zinkle S J, Terrani K A, Snead L L. Motivation for utilizing new high-performance advanced materials in nuclear energy systems[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2016, **20**(6): 401 - 410. DOI: [10.1016/j.cossms.2016.10.004](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.10.004).
- 3 Charit I. Accident tolerant nuclear fuels and cladding materials[J]. *JOM*, 2018, **70**(2): 173 - 175. DOI: [10.1007/s11837-017-2701-3](https://doi.org/10.1007/s11837-017-2701-3).
- 4 Viswanathan U K, Sah D N, Rath B N, *et al.* Measurement of fission gas release, internal pressure and cladding creep rate in the fuel pins of PHWR bundle of normal discharge burnup[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **392**(3): 545 - 551. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2009.04.021](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.04.021).
- 5 Yadav A K, Majumdar P, Kumar R, *et al.* Experimental simulation of asymmetric heat up of coolant channel under small break LOCA condition for PHWR[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2013, **255**: 138 - 145. DOI: [10.1016/j.nucengdes.2012.11.002](https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2012.11.002).
- 6 Massey C P, Terrani K A, Dryepondt S N, *et al.* Cladding burst behavior of Fe-based alloys under LOCA[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, **470**: 128 - 138. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2015.12.018](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.018).
- 7 Gussev M N, Byun T S, Yamamoto Y, *et al.* *In-situ* tube burst testing and high-temperature deformation behavior of candidate materials for accident tolerant fuel cladding [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **466**: 417 - 425. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2015.08.030](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.030).
- 8 吴玉超. 元素Y对FeCrAl合金组织与性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.  
WU Yuchao. Effect of element Y on microstructure and properties of FeCrAl alloy[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2018.
- 9 Yamamoto Y, Pint B A, Terrani K A, *et al.* Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **467**: 703 - 716. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2015.10.019](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.10.019).
- 10 黄希, 李小燕, 方晓东, 等. 容错事故燃料包壳用FeCrAl合金的研究进展[J]. *材料工程*, 2020, **48**(3): 19 - 33. DOI: [10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001165](https://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001165).  
HUANG Xi, LI Xiaoyan, FANG Xiaodong, *et al.* Research progress in FeCrAl alloys for accident-tolerant fuel cladding[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, **48**(3): 19 - 33. DOI: [10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001165](https://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001165).
- 11 Pint B A, Terrani K A, Brady M P, *et al.* High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam-hydrogen environments[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **440**(1 - 3): 420 - 427. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2013.05.047](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.047).
- 12 Falaakh D F, Kim S, Bahn C B. Microstructure of aluminium oxide formed on ferritic FeCrAl alloy after high-temperature steam oxidation[J]. *Materials at High Temperatures*, 2020, **37**(3): 207 - 219. DOI: [10.1080/09603409.2020.1742526](https://doi.org/10.1080/09603409.2020.1742526).
- 13 乔海波. 事故容错包壳材料FeCrAl合金的制备和性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.  
QIAO Haibo. Preparation and properties of FeCrAl accident-tolerant fuel cladding[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- 14 陈颖, 聂祚仁, 周美玲, 等. 稀土La和Y在FeCrAl合金中的存在形式[J]. *中国有色金属学报*, 2001, **11**(S2): 135 - 138. DOI: [10.19476/j.yzxb.1004.0609.2001.s2.030](https://doi.org/10.19476/j.yzxb.1004.0609.2001.s2.030).  
CHEN Ying, NIE Zuoren, ZHOU Meiling, *et al.* Form of rare earth elements of La and Y in FeCrAl-RE alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, **11**(S2): 135 - 138. DOI: [10.19476/j.yzxb.1004.0609.2001.s2.030](https://doi.org/10.19476/j.yzxb.1004.0609.2001.s2.030).
- 15 温敦古, 谭军, 陈刘涛, 等. 核用锆合金包壳管内压爆破试验及性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2016, **10**(1): 48 - 52.  
WEN Dunggu, TAN Jun, CHEN Liutao, *et al.* Study on the burst tests and properties of zirconium alloys for nuclear reactor[J]. *Materials Research and Application*, 2016, **10**(1): 48 - 52.
- 16 李磊, 吴双霞, 颜玉新, 等. Fe-15Cr-4Al-Y合金中的Y-Fe相及其作用[J]. *中国稀土学报*, 1997, **15**(2): 139 - 145.  
LI Bei, WU Shuangxia, YAN Yuxin, *et al.* Y Fe phase and its effects on microstructure and properties in Fe-15Cr-4Al-Y alloys[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1997, **15**(2): 139 - 145.
- 17 Yamamoto Y, Yang Y, Field K, *et al.* Letter report documenting progress of second generation ATF FeCrAl alloy fabrication[R]. Oal Ridge, USA: Oak Ridge

- National Laboratory, 2014.
- 18 彭其春, 李光强, 朱诚意. 稀土元素对Fe-Cr-Al系合金抗氧化性的影响[J]. 稀土, 2003, **24**(5): 13 - 17. DOI: [10.16533/j.cnki.15-1099/tf.2003.05.005](https://doi.org/10.16533/j.cnki.15-1099/tf.2003.05.005).
- PENG Qichun, LI Guangqiang, ZHU Chengyi. Influence of rare earth elements on oxidation resistance of Fe-Cr-Al alloy[J]. Chinese Rare Earths, 2003, **24**(5): 13 - 17. DOI: [10.16533/j.cnki.15-1099/tf.2003.05.005](https://doi.org/10.16533/j.cnki.15-1099/tf.2003.05.005).
- 19 Pivin J C, Roques-Carmes C, Chaumont J, *et al.* The influence of yttrium implantation on the oxidation behaviour of  $^{67}\text{Ni}$ - $^{33}\text{Cr}$ ,  $^{43}\text{Ni}$ - $^{27}\text{Cr}$  and  $^{41}\text{Ni}$ - $^{25}\text{Cr}$ - $^{10}\text{Al}$  refractory alloys[J]. Corrosion Science, 1980, **20**(8 - 9): 947 - 962. DOI: [10.1016/0010-938X\(80\)90076-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90076-1).
- 20 Jedliński J. Comments on the use of the two-stage-oxidation method and surface analytical techniques in studying growth processes of oxidation scale[J]. Oxidation of Metals, 1993, **39**: 61 - 68. DOI: [10.1007/BF00666610](https://doi.org/10.1007/BF00666610).