



高强度耐腐蚀ODSFeCrAl合金微观结构、力学性能研究进展

贾皓东 周张健

Research progress in microstructure and service performance of high-strength and corrosion-resistant ODS-FeCrAl alloy

JIA Hao-dong, ZHOU Zhang-jian

引用本文:

贾皓东, 周张健. 高强度耐腐蚀ODSFeCrAl合金微观结构、力学性能研究进展[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(2): 198–207. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.12.17.005

JIA Hao-dong, ZHOU Zhang-jian. Research progress in microstructure and service performance of high-strength and corrosion-resistant ODSFeCrAl alloy[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(2): 198–207. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.12.17.005

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.12.17.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高强度低合金钢中纳米析出相对腐蚀行为影响的研究进展

Influence of nanosized precipitate on the corrosion behavior of high-strength low-alloy steels: a review
工程科学学报. 2021, 43(3): 321 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.10.09.004>

时效制度对AlZnMg合金组织和抗应力腐蚀性能的影响

Effect of aging on the microstructure and stress corrosion resistance of AlZnMg alloy
工程科学学报. 2019, 41(12): 1575 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.12.28.005>

低合金结构钢腐蚀的影响因素及其耐蚀性判据

Influence factors and corrosion resistance criterion of low-alloy structural steel
工程科学学报. 2021, 43(2): 255 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.01.10.002>

低合金钢焊接热影响区的微观组织和韧性研究进展

Research progress on microstructures and toughness of welding heat-affected zone in low-alloy steel
工程科学学报. 2017, 39(5): 643 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.05.001>

Sc对7056铝合金组织和性能的影响

Effect of Sc on the microstructure and properties of 7056 aluminum alloy
工程科学学报. 2019, 41(10): 1298 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.10.22.003>

热喷涂制备非晶合金涂层性能的研究进展

Research progress on the properties of amorphous alloy coatings prepared by thermal spraying
工程科学学报. 2021, 43(3): 311 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.11.20.001>

高强度耐腐蚀 ODS–FeCrAl 合金微观结构、力学性能研究进展

贾皓东, 周张健✉

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: zhouzhj@mater.ustb.edu.cn

摘要 氧化物弥散强化(Oxide dispersion strengthened, ODS)FeCrAl 合金由于加入一定量的 Al 元素, 使合金表面可形成一层薄而致密的 Al_2O_3 保护膜, 使得合金即便在 1400 °C 的水蒸汽下也不会因为腐蚀导致失效。同时, 大量超细氧化物粒子的弥散强化作用使其具备优异的高温强度。这种兼具高温强度和耐腐蚀的特性使得 ODS–FeCrAl 合金成为非常有前景的事故容错燃料(Accident tolerant fuel, ATF)包壳候选材料, 也是快堆等其他工作于高温强腐蚀环境的先进反应堆包壳的重要候选材料。Al 元素的引入会使 ODS 铁基合金中弥散粒子的种类发生变化, 进而影响其显微组织和力学性能。针对 ODS–FeCrAl 合金中引入 Al 元素所导致的显微组织变化及其对蠕变性能的影响, 总结了国内外相关研究进展, 旨在为适用于先进反应堆的 ODS–FeCrAl 合金的发展提供参考。

关键词 事故容错燃料; 氧化物弥散强化合金; 显微组织; 抗腐蚀性能; 蠕变性能

分类号 TB333;TG142

Research progress in microstructure and service performance of high-strength and corrosion-resistant ODS–FeCrAl alloy

JIA Hao-dong, ZHOU Zhang-jian✉

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhouzhj@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT The demand for cleaner and more efficient new generation reactors has become increasingly urgent to solve the world's energy supply and environmental issues such as carbon emissions. The Fukushima nuclear power plant disaster in 2011 prompted researchers to pay more attention to the safety performance of cladding tube materials in nuclear power plants under non-working conditions. Earlier, zirconium alloy, which was widely used in cladding tube materials, would cause serious accidents due to the production of explosive products after failure under the condition of beyond design-basis accident (BDBA). To avoid this problem, researchers proposed the design concept of accident tolerant fuel (ATF). ATF requires the new cladding material to retain a particular strength under the condition of BDBA and does not produce explosive products, thereby avoiding catastrophic accidents. Oxide dispersion strengthened (ODS)–FeCrAl alloy has good high-temperature strength due to its dispersion strengthening. After treatment, the presence of Al forms a thin and dense Al_2O_3 protective film on the surface of the alloy. This layer of Al_2O_3 protects the alloy, ensuring that it does not fail due to corrosion even when exposed to 1400 °C steam. This combination of high-temperature strength and corrosion resistance makes ODS–FeCrAl alloy a promising candidate for advanced reactor cladding materials like ATF. Although the introduction of aluminum improves the corrosion resistance of the alloy, it also changes the type of dispersed particles in the ODS alloy. The size of

收稿日期: 2020–12–17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1967212); 国家重点研发计划资助项目(2018YFE0116200)

dispersed particles containing Al is usually larger than before, and their number density decrease. The state of dispersed particles in the alloy is closely related to the mechanical properties of the alloy. In this paper, the current research progress is summarized using relevant domestic and foreign documents considering the influence and control method of the microstructure of ODS-FeCrAl alloy due to the introduction of the Al element with the goal of serving as a reference for the future development of ODS-FeCrAl alloy.

KEY WORDS accident tolerant fuel; ODS steel; microstructure; corrosion resistance; creep performance

核能将是今后低碳能源的重要组成部分, 目前核电发电量也已占据全球总发电量相当一部分的份额^[1-2]. 根据世界核能协会 2020 年 7 月的报告, 2019 年全年核电发电量为 2657 TW·h, 占发电总量的 10.3%^[3]. 根据国际能源署与经合组织核能署共同制定的核能技术路线, 这个比例在 2050 年将提高到 17%^[4]. 我国核电技术发展相对较晚, 但近年来发展迅速. 2008 年核电仅占全国电力供应总量的 1.15%, 2020 年已逐步提高到 4% 以上. 核电将成为我国重要的能源支柱. 在核电的快速发展中, 安全性和经济性成为日益重要的议题. 一方面, 2011 年的福岛事故迫使人们更加重视事故工况下的材料服役问题, 需要发展更安全、新型高强度材料代替传统的锆合金, 避免氢爆事故发生. 这就是所谓的事事故容错燃料 (Accident tolerant fuel, ATF) 系统. 另一方面, 国际上正在大力协作发展具有比目前使用的二代和三代堆更安全、经济的先进反应堆, 即第四代核能系统 (Generation IV reactors). 不论是 ATF 或第四代反应堆, 其工况条件都变得更加苛刻. 尤其是强辐照、高温水蒸气或高温液态金属等介质的强烈腐蚀作用和高温强度等方面的要求使得传统的锆合金与不锈钢等结构材料已经无法满足服役要求^[5-6]. 通过先进粉末冶金方法制备的具有高数密度和超细氧化物弥散粒子的纳米氧化物弥散强化 (Oxide dispersion strengthened, ODS) 合金在高温下具有优异的力学性能和抗辐照性能, 使其成为多种第四代先进核能系统中包壳管与其他结构材料的重要候选材料^[7-11]. 在 ODS 钢的基础上添加铝所制备的 ODS-FeCrAl 合金, 具有比普通 ODS 钢更好的抗腐蚀性能. 这使得 ODS-FeCrAl 合金在 ATF 系统及铅冷快堆等四代堆中都是包壳管的重要候选材料, 成为当前核材料研究的一个热点.

目前, 针对 ODS-FeCrAl 合金研究进展的总结还相对较少, 本文旨在通过梳理 ODS-FeCrAl 合金的发展历程, 对其显微组织、强度和抗腐蚀性能等方面的研究进展和亮点工作进行总结, 进而对其发展方向进行展望.

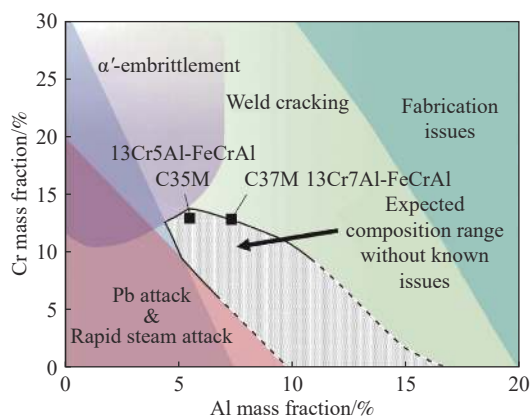
1 ODS-FeCrAl 合金的发展历史

1.1 传统 FeCrAl 合金的发展及应用

FeCrAl 合金因其优秀的高温抗腐蚀性能, 加之比电阻大、成本低, 作为电热合金材料得到了广泛应用. FeCrAl 合金是在 FeCr 合金的基础上发展起来的. 由于 Cr_2O_3 对合金的保护性在 1100 °C 以上时很难维持^[12], 需要加入 Al 元素形成更加具有保护性质的 Al_2O_3 膜. 当合金中含一定量 Al 时, 通常需要足够的 Cr 元素才能保证致密的保护性氧化铝膜的形成. 研究表明, 不含 Cr 的 FeAl 合金在 1000 °C 氧化 1 min 后表面会形成很厚的氧化膜, 且成分以 Fe 为主; 而当合金体系中存在一定量 Cr 时, 才会促进铝的选择性氧化, 形成致密的氧化铝膜, 这就是所谓的第三组元作用^[13-15]. 因此, 早期的 FeCrAl 合金中 Cr 的质量分数通常高达 18% ~ 30% 之间. 但是, Cr 含量过高使合金在高温下析出 α' 相, 导致合金在热应力及外力作用下很容易发生脆化断裂^[16]. 所以, 研究者们一直致力于降低 FeCrAl 合金中的 Cr 含量. 商用 FeCrAl 合金中 Cr 的质量分数就从最初的 30% 降低到了 20.5% (KANTHAL DT 牌号), 并进一步降低至 12% (ALKROTHAL 3 牌号). 但是 Cr 含量过低又会导致 Al_2O_3 膜难以形成, Cr 与 Al 含量的匹配性是 FeCrAl 合金的重要研究方向. 如图 1 所示, 通过对大量已有 FeCrAl 合金中 Cr、Al 含量与性能之间关系的结果进行分析, 指出了 FeCrAl 合金中因为 Al、Cr 含量不适可能引起的各种问题, 也指出了在合适范围内目前没有发现明显的问题, 这为 FeCrAl 合金的研究提供了方向^[17-21].

1.2 ODS-FeCrAl 合金的发展及应用

采用传统熔炼方法制备的 FeCrAl 合金主要通过碳化物及金属间化合物强化, 强度随温度升高衰减严重, 并且在高温下由于晶粒的长大也会导致脆化. 当晶粒平均尺寸大于 100 μm 时, 由于晶粒内部位错增加, 位错移动留下的滑移带会导致晶粒自身的强度下降, 从而更容易在晶粒内部产生裂纹, 进一步发生因解理引起的穿晶断裂^[16]. 通过机械合金化方法制备的 ODS 合金则可以有效解



C35M—13Cr5Al-FeCrAl alloy; C37M—13Cr7Al-FeCrAl alloy

图 1 FeCrAl 合金成分设计空间^[17-21]

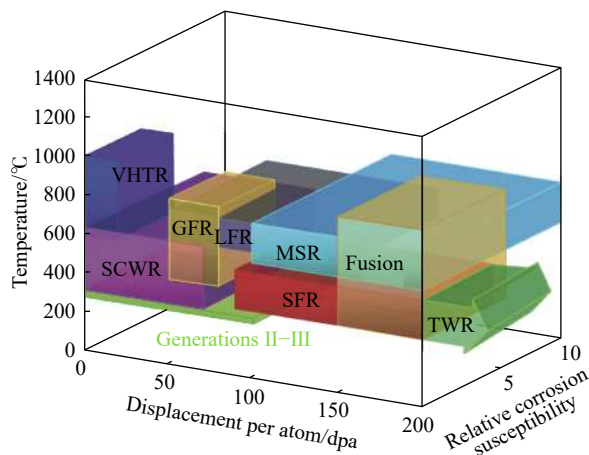
Fig.1 Composition design space for advanced FeCrAl alloy^[17-21]

决这些问题^[11, 22-23], 最早的 ODS-FeCrAl 合金 MA956 自开发商用至今已超过 40 年^[24-25]。MA956 最初因其在 1100 °C 以上仍具有较好的耐腐蚀性及一定的强度, 因此, 其作为高温合金被广泛用于燃气轮机燃烧室的结构材料之中。先进反应堆中最初被广泛研究的主要是具有优异高温强度和抗辐照性能的 ODS-FeCr 合金^[26-30]。其弱点在于, 抗氧化保护膜主要为 Cr_2O_3 , 在 1000 °C 以上的水蒸汽环境下就失去了保护性^[12, 31]。而 ODS-FeCrAl 合金即使在 1400 °C 以上的高温情况下, 仍具有优秀的抗氧化性能。此外, 通过一定的成分优化和显微组织调控, 它同样具有 ODS-FeCr 合金优异的高温强度和抗辐照性能, 因此, 在如图 2 所示的服役条件十分苛刻的先进反应堆中^[32], ODS-FeCrAl 合金被寄予厚望。尤其是 2011 年福岛核电站之后, 包壳材料在高温水蒸气下的耐蚀性被提高到了很高的优先级, ODS-FeCrAl 合金在反应堆中的应用前景受到了重视, 成为近年来的研究热点。

2 ODS-FeCrAl 合金的微观结构

2.1 ODS-FeCr 合金的微观结构

自 Ukai 等研究发现向 ODS-FeCr 合金中加入 Ti 元素可获得细化至 2 nm 的 Y-Ti-O 弥散粒子后, ODS-FeCr 合金便成为核材料中的研究热点^[33-35]。大量的研究集中于 MA957^[36-37], Eurofer^[38-39] 与 14YWT^[40]。由于 ODS-FeCr 合金中弥散颗粒的尺寸仅有几纳米, 对其表征方法也提出了很大的挑战。通过大量的 TEM 研究表明^[41-44], 上述几种 ODS-FeCr 合金中的弥散颗粒主要为 Y_2TiO_5 与 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 这种 Y-Ti-O 颗粒弥散体系的 ODS-FeCr 合金中弥散粒子数密度可以达到 6×10^{23} 数量级,



VHTR—very high temperature reactor; SCWR—supercritical water reactor; GFR—gas-cooled fast reactor; LFR—lead-cooled fast reactor; MSR—molten salt reactor; SFR—sodium-cooled fast reactor; TWR—traveling wave reactor

图 2 各种先进核能系统中关键材料的服役环境^[32]

Fig.2 The service environment of core materials in various advanced nuclear energy systems^[32]

而平均尺寸更是降低到了 1.3 nm^[45]。ODS-FeCr 合金中形成 Y_2TiO_5 还是 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 与 Y/Ti 原子比有很大关系^[46], Lu 等研究者通过对不同 Ti/ Y_2O_3 比例的 9Cr-ODS 合金研究得出 Y/Ti 原子比为 0.4 时, 获得的颗粒尺寸最小, 如图 3 所示, 图 3(f) 中的 APT 表示该处数据由 APT 是原子探针获得。这一点和 Sakasegawa 等对 MA957 中弥散颗粒的研究一致^[47]。

也有研究者对比了添加不同稀土氧化物对合金中所形成的弥散体系的影响^[48], 如图 4 所示, 添加相同量的 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2 后, 基体中的弥散粒子分别为 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。通过对比可知, 添加 Y_2O_3 的 ODS-FeCr 合金中弥散颗粒的平均尺寸最小, 数密度最高, 由于超细弥散颗粒的钉扎作用, 使其平均晶粒尺寸最小, 抗拉强度则最高。所以, 纳米氧化物弥散粒子的细化对于 ODS 合金的强度有着重要的控制作用。例如, ODS-FeCr 合金中 14YWT 的综合性能较之其他合金更加优秀, 其室温抗拉强度可达 1500 MPa 以上, 延伸率仍然有 12% 左右, 就是因为其弥散颗粒平均尺寸通常仅为 5 nm 以下, 而数密度则高达 10^{23} 数量级^[49-50], 均优于其他类似合金。

2.2 ODS-FeCrAl 合金的微观结构

当向上述 ODS-FeCr 合金中加入一定量 Al 元素后, ODS 合金内的弥散粒子则会发生明显变化。图 5 是对 MA956 (18Cr5Al) 合金内部弥散颗粒的表征与统计, 在对 1465 个弥散颗粒统计之后得到

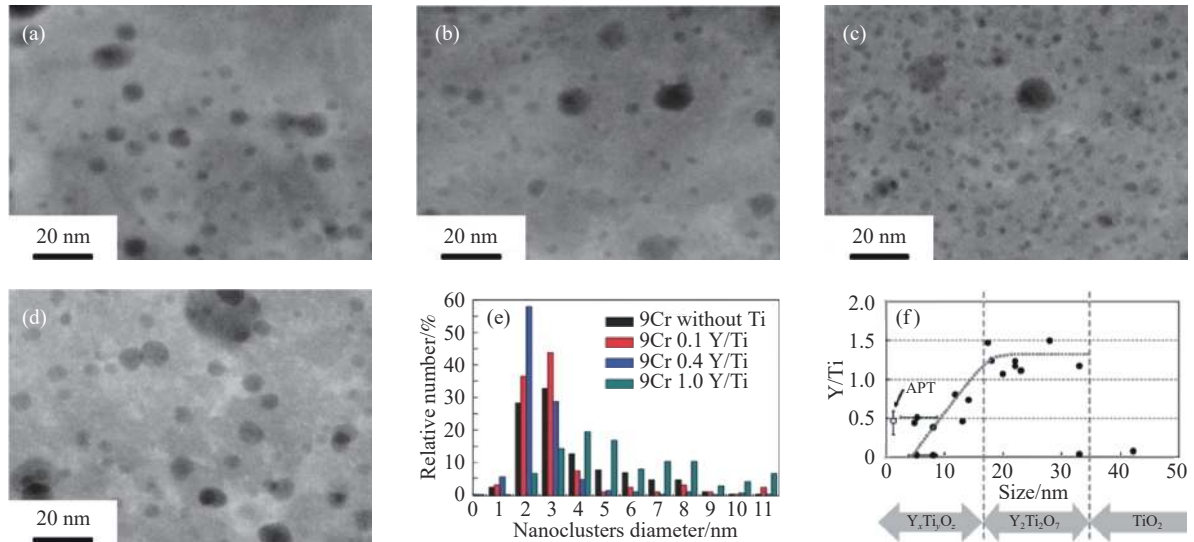


图3 Y/Ti 比与弥散粒子尺寸的关系。(a)9Cr 无 Ti 样品 TEM 照片;(b)9Cr 0.1Y/Ti 样品 TEM 照片;(c) 9Cr 0.4 Y/Ti 样品 TEM 照片;(d)9Cr 1.0 Y/Ti 样品 TEM 照片;(e)9Cr 不同 Y/Ti 比样品的纳米颗粒尺寸分布;(f)MA957 中颗粒尺寸与化学成分的关系^[46-47]

Fig.3 Relationship between Y/Ti ratio and dispersed particle size: (a) TEM graph of 9Cr without Ti sample; (b) TEM graph of 9Cr 0.1Y/Ti sample; (c) TEM graph of 9Cr 0.4 Y/Ti sample; (d) TEM graph of 9Cr 1.0 Y/Ti sample; (e) 9Cr nanoparticle size distribution of samples with different Y/Ti ratios; (f) correlation between particle size and chemical composition in MA957^[46-47]

平均颗粒尺寸为 22 nm^[51], 相较于之前 14YWT 等 ODS 合金仅有几纳米的平均颗粒尺寸粗化了不少。这是因为与 Ti 相比, Al 更容易与 Y_2O_3 反应并生成 Y-Al-O 颗粒^[52]。Y-Al-O 颗粒的结构相较于 Y-Ti-O 更加复杂, 主要包括 $YAlO_3$ (YAP)、 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)、 $Y_4Al_2O_9$ (YAM)和 $YAlO_3$ (YAH)4 种。这 4 种粒子在 ODS-FeCrAl 合金中都可能出现^[53-55]。其中 YAG 结构与 YAP 结构的粒子尺寸较大, 通常为几十纳米, 乃至 100 nm 以上。正是由于形成了这些大尺寸的 Y-Al-O 颗粒, 导致 ODS-FeCrAl 合金内部的弥散颗粒体系平均尺寸变大, 数密度则降低。如图 6 所示, 14Cr-Ti ODS 合金中加入 Al 后, 出现了很多大尺寸弥散颗粒, 并且数密度显著下降^[56]。

在 ODS-FeCrAl 合金中, 无论基于热力学或动力学的角度, 都会由于 Al 的加入而优先析出更容易形成的 Y-Al-O 颗粒。而 ODS 合金优异的高温力学性能与抗辐照性能与其高数密度的精细弥散颗粒关系密切, 因此早期的 ODS-FeCrAl 合金的相应性能并不突出^[57-58]。初步的研究表明, 与含钛的 ODS-FeCr 合金类似, ODS-FeCrAl 合金中不同种类的 Y-Al-O 颗粒与成分之间也存在一定的关系, 如图 7 所示, 可以看出颗粒尺寸随 Y/Al 比的增大而减小^[59]。如何通过微合金设计对 ODS-FeCrAl 合金的显微组织进行调控是将来的重要研究工作。

2.3 ODS-FeCrAl 合金的微观结构调控

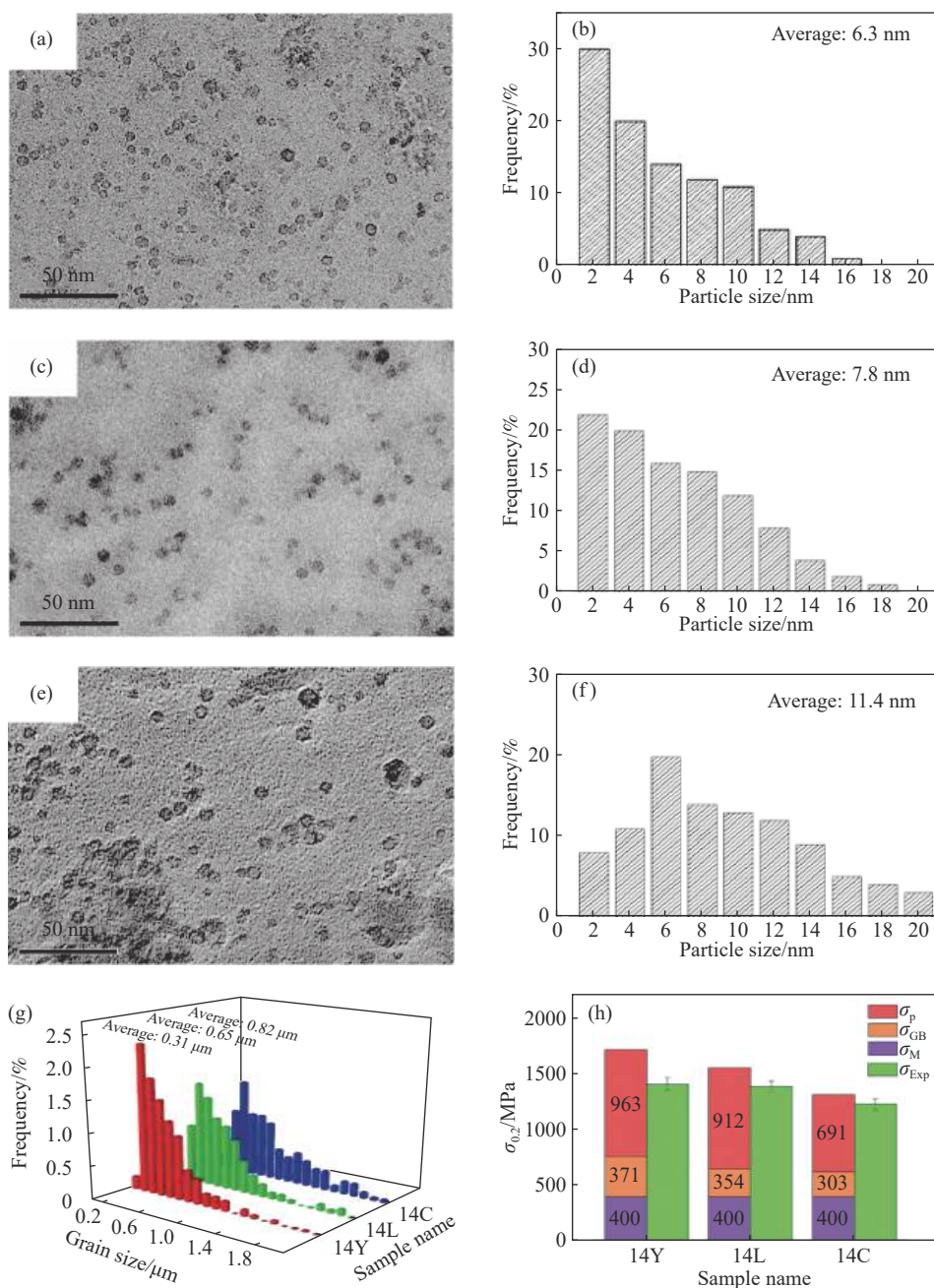
已有研究表明^[60-63], Zr 元素较之 Al 元素更容易与 Y_2O_3 反应, 且 Zr 与 Y 为邻族元素, 化学与物

理性质相近, 通过向 ODS-FeCrAl 合金中加入 Zr 元素可以改变其弥散粒子的微观结构和类型, 使弥散颗粒从 Y-Al-O 变成 Y-Zr-O(主要为属于六方晶系的 $Y_4Zr_3O_{12}$), 且 Y-Zr-O 颗粒的尺寸明显比 Y-Al-O 颗粒精细, 相应的数密度也得到了提高^[64-65], 如图 8 所示。此外也有工作通过向 ODS-FeCrAl 合金中添加与 Zr 化学性质相近的 Hf 元素来改变其微观结构, 结果也证明在加入 Hf 之后的确形成了 Y-Hf-O 弥散颗粒, 并且在一定程度改善了 ODS-FeCrAl 合金的弥散体系^[66]。而因为 Y 与 Zr 元素的性质相似, 也有研究者提出用 ZrO_2 取代之以前以 Y 的复杂氧化物为主的弥散体系, 含有 ZrO_2 并通过机械合金化的粉末在退火后内部的 ZrO_2 的平均颗粒尺寸也在 16 nm 以下^[67]。

除了通过成分设计来改善 ODS-FeCrAl 合金微观结构外, 也可通过改变制备工艺进行调控。已有大量的研究表明 ODS 合金中的弥散颗粒主要形成于机械合金化粉末在 900 °C 以上温度退火的过程中^[68-69]。Xu 等通过改变球磨过程中 Al 元素的添加策略^[70], 有效提高了 Al 的均匀性及 Y/Al 比以控制 Y-Al-O 颗粒的种类, 从而减小弥散颗粒的尺寸并提高其数密度。

3 ODS-FeCrAl 合金的蠕变性能

高温蠕变性能是包壳材料的重要服役性能。合金的蠕变机制通常包括扩散蠕变, 位错蠕变与晶界滑移 3 种。稳态蠕变过程中占主导地位的是



σ_p —Strengthening due to the nanoscale oxides; σ_{GB} —Strengthening due to the Hall-Petch effect; σ_M —Matrix yield stress; σ_{Exp} —Experiment yield stress; $\sigma_{0.2}$ —Yield stress

图 4 不同稀土氧化物对 ODS-FeCr 微观结构与力学性能的关系. (a) 14Cr-Y₂O₃ TEM 照片; (b) 14Cr-Y₂O₃ 弥散颗粒分布统计; (c) 14Cr-La₂O₃ TEM 照片; (d) 14Cr-La₂O₃ 样品弥散颗粒分布统计; (e) 14Cr-CeO₂ TEM 照片; (f) 14Cr-CeO₂ 弥散颗粒分布统计; (g) 14Cr-Y₂O₃, 14Cr-La₂O₃ 和 14Cr-CeO₂ 晶粒尺寸分布; (h) 14Cr-Y₂O₃, 14Cr-La₂O₃ 和 14Cr-CeO₂ 样品的实验与计算屈服应力^[48]

Fig.4 Relationship between different rare earth oxides on the microstructure and mechanical properties of ODS-FeCr: (a)TEM graph of 14Cr-Y₂O₃; (b) particle size distribution of 14Cr-Y₂O₃; (c) TEM graph of 14Cr-La₂O₃; (d) particle size distribution of 14Cr-La₂O₃; (e)TEM graph of 14Cr-CeO₂; (f) particle size distribution of 14Cr-CeO₂; (g) grain size distribution of 14Cr-Y₂O₃, 14Cr-La₂O₃, and 14Cr-CeO₂; (h)experimental and calculated yield stress of 14Cr-Y₂O₃, 14Cr-La₂O₃, and 14Cr-CeO₂ samples^[48]

位错蠕变机制, 位错在蠕变中需要攀移跨越各种障碍, 而 ODS 合金内部有很多小尺寸高密度的弥散氧化物颗粒, 这种刚性粒子导致位错需要攀移的障碍数急剧提高, 这也是 ODS 合金高蠕变强度的根源^[71-73]. ODS 合金与普通合金在蠕变方面最

大的区别就是 ODS 合金由于内部的弥散颗粒而具备一个蠕变阈值应力, 如图 9 所示^[74-75], 传统合金在稳态蠕变的情况下应变速率随着应力增大而提高, 但是 ODS 合金则存在一个阈值应力, 只有应力超过阈值应力时才会发生蠕变. 这种特殊的现

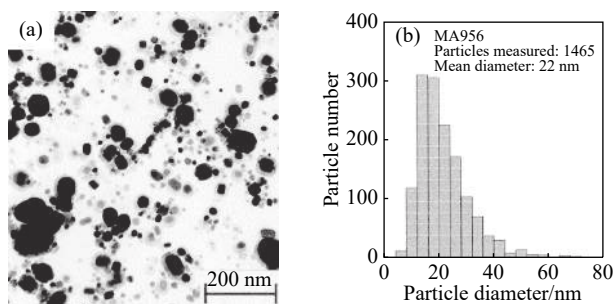


图5 MA956 TEM 照片及弥散颗粒尺寸统计。(a)TEM 照片；(b)弥散颗粒统计结果^[51]

Fig.5 TEM photos and dispersive particle size statistics of MA956: (a) TEM graph; (b) diistribution of dispersed particle^[51]

象正是因为 ODS 合金内部的弥散颗粒导致的，通常认为由 Orwan 强化机制主导。这种强化机制的存在，使得合金在 ODS 化后蠕变强度都会得到很大程度的提高，如图 10 所示^[76]。

通过位错绕过颗粒的示意图(图 11)可以看出^[77]，位错在攀移越过单个粒子时，位错线会在一定程度上被拉长，从而对位错产生阻碍，而当位错通过之后仍会受颗粒与基体界面的吸引，若要从界面

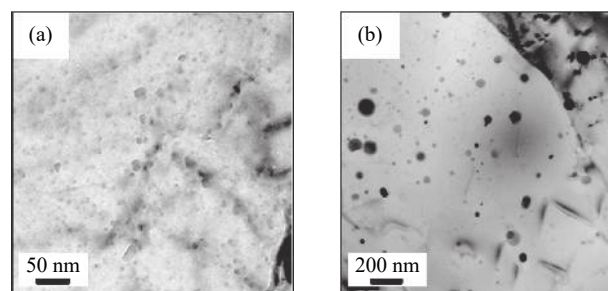


图6 Al 元素对 14Cr-ODS 合金微观结构的影响。(a)14Cr-Ti ODS；(b)14Cr-Al ODS^[56]

Fig.6 Effect of Al on the microstructure of 14Cr-ODS alloy: (a) 14Cr-Ti ODS; (b) 14Cr-Ti ODS^[56]

处脱离仍需要一个剥离应力。而这两点通常被认为是 ODS 合金蠕变阈值应力的来源。由于 ODS 合金之中存在大量的弥散颗粒，考虑到多个粒子同时作用的情况时，粒子间距是另一个重要的因素。综上所述，ODS 合金的阈值应力主要取决于以下 3 个要素：位错热激发脱离所需要的局部背应力；位错受颗粒的黏性吸引力和位错受大量颗粒的长程作用力^[78]。实验所测得的应力通常小于计算所

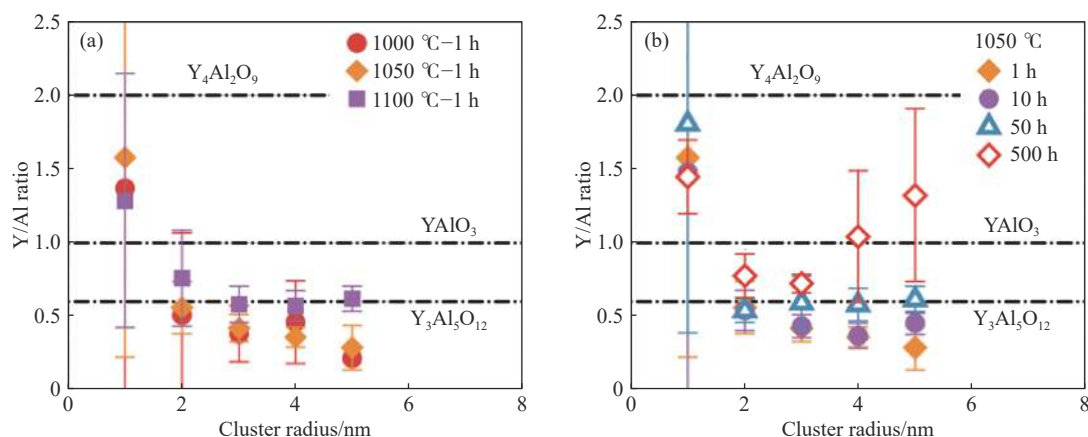


图7 Y/Al 比与 Y-Al-O 颗粒尺寸的关系。(a)不同温度下退火 1 h；(b)1050 °C 下热处理不同时间^[59]

Fig.7 The relationship between Y/Al ratio and Y-Al-O particle size: (a) annealing at different temperatures for 1 h; (b) heat treatment at 1050 °C for different duration^[59]

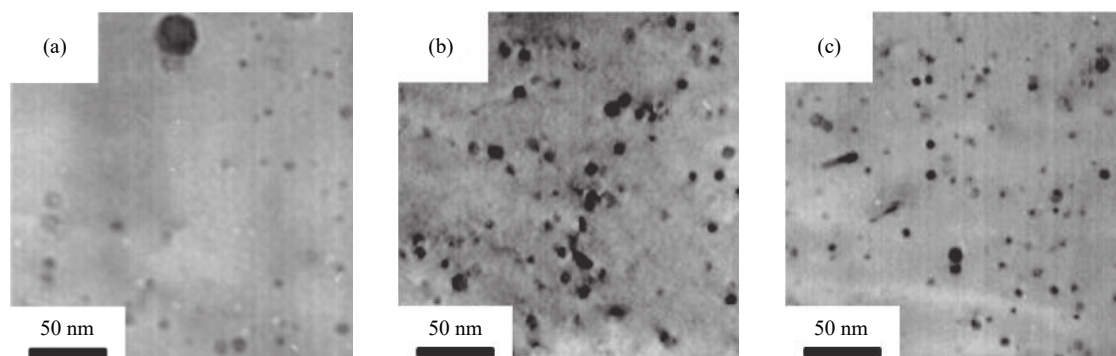


图8 不同添加元素对 ODS-FeCrAl 合金弥散颗粒改性的 TEM 照片。(a)Ti 元素；(b)Zr 元素；(c) Hf 元素^[64]

Fig.8 TEM photographs of ODS-FeCrAl alloy dispersed particles modified by different additive elements: (a) Ti element; (b) Zr element; (c) Hf element^[64]

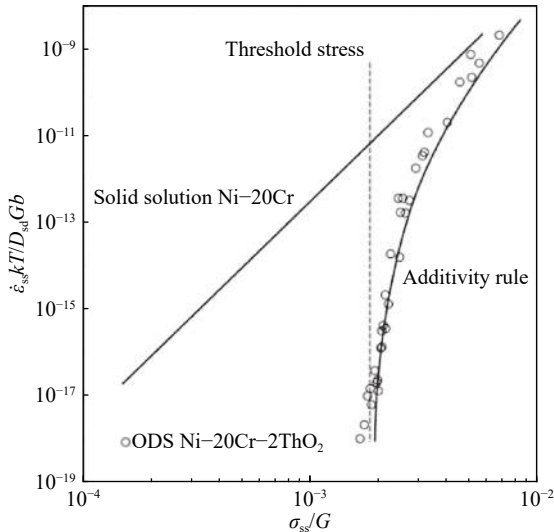


Fig.9 Schematic of creep threshold stress of the same composition ODS alloy and non-ODS alloy^[74-75]

图 9 同成分 ODS 合金与非 ODS 化合金的蠕变阈值应力示意图^[74-75]

ϵ_{ss} —Steady-state uniaxial strain rate; k —Boltzmann constant; T —Temperature; D_{sd} —Lattice self-diffusion coefficient; G —Shear modulus; b —Burgers vector; σ_{ss} —Uniaxial steady-state stress.

ϵ_{ss} —Steady-state uniaxial strain rate; k —Boltzmann constant; T —Temperature; D_{sd} —Lattice self-diffusion coefficient; G —Shear modulus; b —Burgers vector; σ_{ss} —Uniaxial steady-state stress.

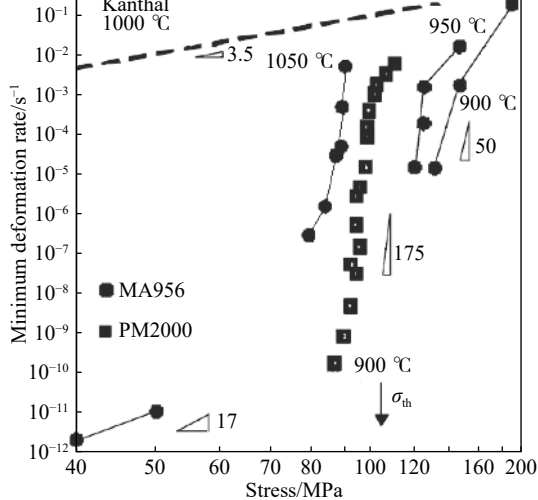
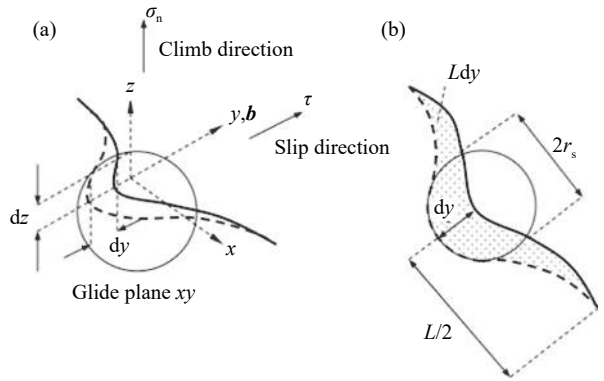


图 10 ODS-FeCrAl 合金 MA956 与 PM2000 蠕变速率与突变应力关系^[76]

Fig.10 Creep rate vs stress for as-recrystallized iron-based ODS alloys and for dispersoid-free alloy Kanthal^[76]



σ_n —Dislocation climbs stress; τ —Dislocation glides stress; b —Burgers vector; r_s —Particle radius; L —Particle separation distance

图 11 刃型位错攀移球形颗粒的示意图. (a)主视图; (b)顶视图^[77]

Fig.11 Climb of an edge dislocation over a spherical particle: (a) main view; (b) top view^[77]

得应力^[79], 说明这三者并非简单的线性相加. 进一步研究三者的影响范围与作用方式仍然是掌握 ODS 合金蠕变机制的重点.

目前关于 ODS-FeCrAl 合金蠕变性能的相关研究还比较少, 但是有一点是明确的, 即 ODS 合金的成分设计明显影响其内部弥散粒子的尺寸和数密度, 进而影响蠕变强度^[80]. Kamikawa 等分别对不含 Al 的 ODS-FeCr 与含 Al 的 ODS-FeCrAl 以及通过添加 Zr 改性的 ODS-FeCrAl 合金蠕变性能进行了研究, 如图 12 所示^[81], 该研究中样品的各统计数据见表 1. 可以看出只添加 Al 会导致蠕变性能的明显下降, 而这一点在添加 Zr 后得到了显著改善, 其蠕变性能达到了以 Y-Ti-O 颗粒为弥散体系的 ODS-FeCr 合金的水平. 这主要源于添加 Zr 后 ODS-FeCrAl 合金微观结构的改变. 需要指出的是, 与其他高强度合金类似, ODS-FeCrAl 合金强度提高的同时, 通常伴随其塑韧性的损失. ODS-FeCrAl 合金的强韧性调控和管材加工, 及其大批量制备过程中成分和组织的均匀性控制都是将来需要解决的重要工程应用问题.

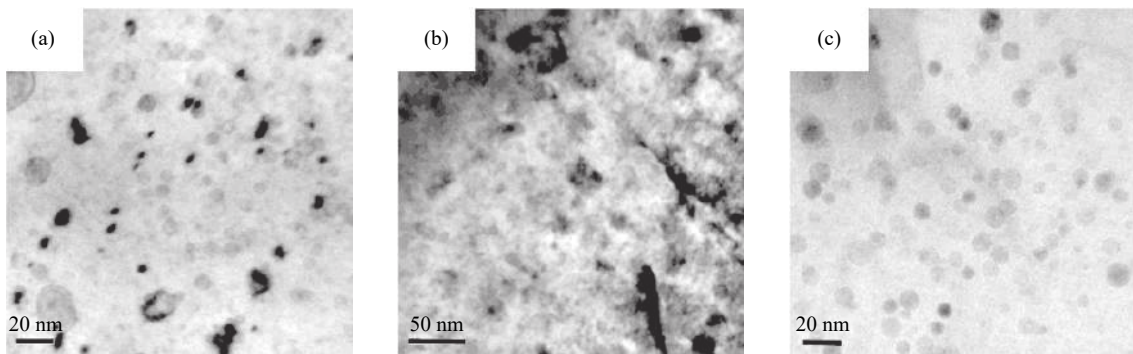


图 12 不同种类氧化物弥散颗粒的铁素体 ODS 钢 TEM 照片. (a)YAl 样品; (b)YTi 样品; (c)YZr 样品^[81]

Fig.12 TEM photos of ferritic ODS steel with different kinds of oxide dispersed particles: (a) YAl sample; (b) YTi sample; (c) YZr sample^[81]

表 1 图 12 中各样品弥散颗粒统计结果及应力阈值计算值^[81]Table 1 The statistical results of the dispersed particles of each sample and calculated value of the stress threshold in Fig. 12^[81]

Sample	λ/m	I_s/m	r_s/m	D/m	σ_{th}/MPa
YAl specimen	1.48×10^{-7}	1.26×10^{-7}	4.40×10^{-9}	8.31×10^{-9}	97-132
YTi specimen	9.30×10^{-8}	8.21×10^{-8}	4.70×10^{-9}	8.54×10^{-9}	156-212
YZr specimen	1.02×10^{-7}	8.96×10^{-8}	4.90×10^{-9}	8.94×10^{-9}	145-195

Note: λ —Inter-particle distance; I_s —Center-particle distance; r_s —Average particle radius; D —Harmonic parameter; σ_{th} —Threshold stress of dislocation creep.

4 结语与展望

与传统的 FeCrAl 合金相比, ODS-FeCrAl 合金不但保持了优异的抗高温氧化性能, 而且具有更优异的高温强度和抗辐照性能, 因而在 2011 年福岛核事故之后作为 ATF 系统包壳材料的重要候选材料, 成为研究热点。ODS-FeCrAl 合金表面形成的氧化铝保护膜在液态金属中亦有良好的抗腐蚀性能, 使其亦有希望应用于第四代核能系统中。

Al 的引入虽然解决了 ODS 合金的抗腐蚀性问题, 却也导致了内部弥散体系的变化, 这种微观结构上的变化很容易导致 ODS-FeCrAl 合金的高温强度与蠕变性能较不添加铝的 ODS-FeCr 合金有一定程度的下降。而 ODS 合金优异的高温力学性能与辐照性能主要源于其内部特殊的氧化物弥散结构的控制, 所以在保持 ODS-FeCrAl 合金优异的抗腐蚀性的同时对其微观结构进行调控便是 ODS-FeCrAl 合金今后的研究重点。目前研究者们通过成分优化与工艺优化都取得了初步的成果, 对其中的相关机理还需进一步明了, 对于弥散粒子优化后的 ODS-FeCrAl 合金进行服役性能的系统测试研究也是接下来的主要工作。而对性能优异的 ODS-FeCrAl 合金实现大批量制备与型材的加工更是今后其能否工程应用需要解决的难题。

参 考 文 献

- [1] Zinkle S J. Advanced materials for fusion technology. *Fusion Eng Des*, 2005, 74(1-4): 31
- [2] Mansur L K, Rowcliffe A F, Nanstad R K, et al. Materials needs for fusion, Generation IV fission reactors and spallation neutron sources-similarities and differences. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 166
- [3] 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. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2021, 143: 110836
- [4] Agency I E. *Technology Roadmap: Nuclear Energy*. Paris: OECD Publishing, 2010
- [5] Duysen J C, Bellefon G M. 60th Anniversary of electricity production from light water reactors: Historical review of the contribution of materials science to the safety of the pressure vessel. *J Nucl Mater*, 2017, 484: 209
- [6] Azevedo C R F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors. *Eng Fail Anal*, 2011, 18(8): 1943
- [7] Xu S, Chen L Z, Cao S G, et al. Research progress on microstructure design and control of ODS steels applied to advanced nuclear energy systems. *Mater Rep*, 2019, 33(1): 78 (徐帅, 陈灵芝, 曹书光, 等. 先进核能系统用 ODS 钢的显微组织设计与调控研究进展. *材料导报*, 2019, 33(1): 78)
- [8] Odette G R, Alinger M J, Wirth B D. Recent developments in irradiation-resistant steels. *Annu Rev Mater Res*, 2008, 38(1): 471
- [9] Zinkle S J, Snead L L. Designing radiation resistance in materials for fusion energy. *Annu Rev Mater Res*, 2014, 44(1): 241
- [10] Ukai S, Ohtsuka S, Kaito T, et al. Oxide dispersion-strengthened/ferrite-martensite steels as core materials for Generation IV nuclear reactors // In: Yvon P, ed. *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*. Amsterdam: Woodhead Publishing, 2017. 357
- [11] Pint B A, Dryepondt S, Unocic K A, et al. Development of ODS FeCrAl for compatibility in fusion and fission energy applications. *JOM*, 2014, 66(12): 2458
- [12] Cheng T, Keiser J R, Brady M P, et al. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure. *J Nucl Mater*, 2012, 427(1-3): 396
- [13] Gesmundo F, Niu Y. The internal oxidation of ternary alloys. V: The transition from internal to external oxidation of the most-reactive component under low oxidant pressures. *Oxid Met*, 2004, 62(5-6): 375
- [14] Chubb W, Alfant S, Bauer A A, et al. Constitution, metallurgy, and oxidation resistance of iron-chromium-aluminum alloys [R/OL]. *Battelle Memorial Institute* (1958-10-16) [2020-12-17]. <https://doi.org/10.2172/4290548>
- [15] Zhang Z G, Niu Y, Zhang X J. Effect of third element Cr in Fe-Cr-Al alloys. *J Iron Steel Res*, 2007, 19(7): 46 (张志刚, 牛焱, 张学军. 铁-铬-铝合金中铬的第三组元作用. *钢铁研究学报*, 2007, 19(7): 46)
- [16] Regina J R, Dupont J N, Marder A R. The effect of chromium on the weldability and microstructure of Fe-Cr-Al weld cladding. *Welding J*, 2007, 86: 170
- [17] Gussev M N, Field K G, Yamamoto Y. Design, properties, and weldability of advanced oxidation-resistant FeCrAl alloys. *Mater Des*, 2017, 129: 227
- [18] Stott F H, Wood G C, Stringer J. The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales. *Oxid Met*, 1995, 44(1-2): 113
- [19] Tang C C, Jianu A, Steinbrueck M, et al. Influence of composition and heating schedules on compatibility of FeCrAl alloys with high-

- temperature steam. *J Nucl Mater.* 2018, 511: 496
- [20] Lim J, Hwang I S, Kim J H. Design of alumina forming FeCrAl steels for lead or lead-bismuth cooled fast reactors. *J Nucl Mater.* 2013, 441(1-3): 650
- [21] Pint B A, Terrani K A, Yamamoto Y, et al. Material selection for accident tolerant fuel cladding. *Metall Mater Trans E*, 2015, 2(3): 190
- [22] Pint B A, Garratt-Reed A J, Hobbs L W. The reactive element effect in commercial ODS FeCrAl alloys. *Mater High Temp*, 1995, 13(1): 3
- [23] Pint B A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect. *Oxid Met*, 1996, 45(1-2): 1
- [24] Whittenberger J D. Tensile and creep properties of the experimental oxide dispersion strengthened iron-base sheet alloy MA-956E at 1365 K. *Metall Trans A*, 1978, 9(1): 101
- [25] Marriott J B, Merz M, Nihoul J, et al. *High Temperature Alloys, Their Exploitable Potentia*. London and New York: Elsevier Applied Science, 1987
- [26] Ohnuma, M, J Suzuki, S Ohtsuka, et al. A New Method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS Steel. *Acta Materialia*, 2009, 57(18): 5571
- [27] Mukhopadhyay D K, Froes F H, Gelles D S. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for fusion. *J Nucl Mater*, 1998, 258-263: 1209
- [28] Romanoski G R, Snead L L, Klueh R L, et al. Development of an oxide dispersion strengthened, reduced-activation steel for fusion energy. *J Nucl Mater*, 2000, 283-287: 642
- [29] Klueh R L, Shingledecker J P, Swindeman R W, et al. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys. *J Nucl Mater*, 2005, 341(2-3): 103
- [30] Yamamoto T, Odette G R, Miao P, et al. The transport and fate of helium in nanostructured ferritic alloys at fusion relevant He/dpa ratios and dpa rates. *J Nucl Mater*, 2007, 367-370: 399
- [31] Pint B A, Terrani K A, Brady M P, et al. High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam-hydrogen environments. *J Nucl Mater*, 2013, 440(1-3): 420
- [32] Was G S, Petti D, Ukai S, et al. Materials for future nuclear energy systems. *J Nucl Mater*, 2019, 527: 151837
- [33] Ukai S, Fujiwara M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments. *J Nucl Mater*, 2002, 307-311: 749
- [34] Ukai S, Harada M, Okada H, et al. Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials. *J Nucl Mater*, 1993, 204: 65
- [35] Zhang L, Ukai S, Hoshino T, et al. Y₂O₃ evolution and dispersion refinement in Co-base ODS alloys. *Acta Mater*, 2009, 57(12): 3671
- [36] Miller M K, Hoelzer D T, Kenik E A, et al. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 338
- [37] Bailey N, Hosemann P, Sterger E, et al. Initial APT analysis of irradiated MA957. *Microsc Microanal*, 2012, 18(S2): 1418
- [38] Zilnyk K D, Pradeep K G, Choi P, et al. Long-term thermal stability of nanoclusters in ODS-Eurofer steel: An atom probe tomography study. *J Nucl Mater*, 2017, 492: 142
- [39] Renzetti R A, Sandim H R Z, Sandim M J R, et al. Annealing effects on microstructure and coercive field of ferritic-martensitic ODS Eurofer steel. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(3): 1442
- [40] Aydogan E, El-Atwani O, Takajo S, et al. High temperature microstructural stability and recrystallization mechanisms in 14YWT alloys. *Acta Mater*, 2018, 148: 467
- [41] Klimiankou M, Lindau R, Möslang A. HRTEM Study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application. *J Cryst Growth*, 2003, 249(1-2): 381
- [42] Lescoat M L, Ribis J, Gentils A, et al. In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation. *J Nucl Mater*, 2012, 428(1-3): 176
- [43] Klimiankou M, Lindau R, Möslang A. Energy-filtered TEM imaging and EELS study of ODS particles and Argon-filled cavities in ferritic-martensitic steels. *Micron*, 2005, 36(1): 1
- [44] Klimiankou M, Lindau R, Möslang A. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 347
- [45] Alinger M J, Odette G R, Hoelzer D T. The development and stability of Y-Ti-O nanoclusters in mechanically alloyed Fe-Cr based ferritic alloys. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 382
- [46] Lu C Y, Lu Z, Xie R, et al. Effect of Y/Ti atomic ratio on microstructure of oxide dispersion strengthened alloys. *Mater Charact*, 2017, 134: 35
- [47] Sakasegawa H, Chaffron L, Legendre F, et al. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. *J Nucl Mater*, 2009, 384(2): 115
- [48] Li Z Y, Lu Z, Xie R, et al. Effects of Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂ additions on microstructure and mechanical properties of 14Cr-ODS ferrite alloys produced by spark plasma sintering. *Fusion Eng Des*, 2017, 121: 159
- [49] Hirata, A., T. Fujita, C. T. Liu, et al. Characterization of oxide nanoprecipitates in an oxide dispersion strengthened 14YWT steel using aberration-corrected STEM. *Acta Mater*, 2012, 60(16): 5686
- [50] McClintock D A, Sokolov M A, Hoelzer D T, et al. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT. *J Nucl Mater*, 2009, 392(2): 353
- [51] Czyska-Filemonowicz A, Szot K, Wasilkowska A, et al. Microscopy (AFM, TEM, SEM) studies of oxide scale formation on FeCrAl based ODS alloys. *Solid State Ion*, 1999, 117(1-2): 13
- [52] 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 Nucl Mater*, 2015, 467: 703
- [53] Dou P, Kimura A, Okuda T, et al. Polymorphic and coherency transition of Y-Al complex oxide particles with extrusion temperature in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion

- strengthened ferritic steel. *Acta Mater*, 2011, 59(3): 992
- [54] Schaffer G B, Loretto M H, Smallman R E, et al. The nature of the dispersoids in INCONEL alloy M A6000. *J Mater Sci*, 1989, 24(9): 3261
- [55] Dou P, Kimura A, Okuda T, et al. Effects of extrusion temperature on the nano-mesoscopic structure and mechanical properties of an Al-alloyed high-Cr ODS ferritic steel. *J Nucl Mater*, 2011, 417(1-3): 166
- [56] Gong M Q, Zhou Z J, Hu H L, et al. Effects of aluminum on microstructure and mechanical behavior of 14Cr-ODS steels. *J Nucl Mater*, 2015, 462: 502
- [57] Hsiung L L, Fluss M J, Tumey S J, et al. Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance. *Phys Rev B*, 2010, 82(18): 184103
- [58] Kimura A, Kasada R, Iwata N, et al. Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems. *J Nucl Mater*, 2011, 417(1-3): 176
- [59] Massey C P, Dryepont S N, Edmondson P D, et al. Multiscale investigations of nanoprecipitate nucleation, growth, and coarsening in annealed low-Cr oxide dispersion strengthened FeCrAl powder. *Acta Mater*, 2019, 166: 1
- [60] Dou P, Kimura A, Kasada R, et al. TEM and HRTEM study of oxide particles in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened steel with Zr addition. *J Nucl Mater*, 2014, 444(1-3): 441
- [61] Gao R, Xia L L, Zhang T, et al. Oxidation resistance in LBE and air and tensile properties of ODS ferritic steels containing Al/Zr elements. *J Nucl Mater*, 2014, 455(1-3): 407
- [62] Massey C P, Edmondson P D, Unocic K A, et al. The effect of Zr on precipitation in oxide dispersion strengthened FeCrAl alloys. *J Nucl Mater*, 2020, 533: 152105
- [63] Gao R, Zhang T, Wang X P, et al. Effect of zirconium addition on the microstructure and mechanical properties of ODS ferritic steels containing aluminum. *J Nucl Mater*, 2014, 444(1-3): 462
- [64] Yu C Z, Oka H, Hashimoto N, et al. Development of damage structure in 16Cr-4Al ODS steels during electron-irradiation. *J Nucl Mater*, 2011, 417(1-3): 286
- [65] Xu H J, Lu Z, Wang D M, et al. Effect of zirconium addition on the microstructure and mechanical properties of 15Cr-ODS ferritic Steels consolidated by hot isostatic pressing. *Fusion Eng Des*, 2017, 114: 33
- [66] Dong H Q, Yu L M, Liu Y C, et al. Effect of hafnium addition on the microstructure and tensile properties of aluminum added high-Cr ODS steels. *J Alloys Compd*, 2017, 702: 538
- [67] Raghavendra K G, Dasgupta A, Ghosh C, et al. Development of a novel ZrO₂ dispersion strengthened 9Cr ferritic steel: Characterization of milled powder and subsequent annealing behavior. *Powder Technol*, 2018, 327: 267
- [68] Kim S W, Shobu T, Ohtsuka S, et al. Kinetic approach for growth and coalescence of nano-size oxide particles in 9Cr-ODS steel using high-energy synchrotron radiation X-rays in SPring-8. *Mater Trans*, 2009, 50(4): 917
- [69] Ribis J, de Carlan Y. Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials. *Acta Mater*, 2012, 60(1): 238
- [70] Xu S, Zhou Z J, Long F, et al. Influence of Al addition strategy on the microstructure of a low-Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steel. *Adv Eng Mater*, 2020, 22(4): 1900879
- [71] Wolski K, Thévenot F, Le Coze J. Effect of nanometric oxide dispersion on creep resistance of ODS-FeAl prepared by mechanical alloying. *Intermetallics*, 1996, 4(4): 299
- [72] Kehagias T, Coheur L, Delavignette P. Effects of creep on the microstructural features of an oxide-dispersion-strengthened superalloy. *Mater Sci Eng-A*, 1991, 131(1): 1
- [73] Wright R N, Anderson M T, Wright J K. Microstructure and properties of an oxide dispersion-strengthened iron aluminide. *Mater Sci Eng A*, 1998, 258(1-2): 285
- [74] Lund R W, Nix W D. High temperature creep of Ni-20Cr-2ThO₂ single crystals. *Acta Metall*, 1976, 24(5): 469
- [75] Pharr G M, Nix W D. A comparison of the Orowan stress with the threshold stress for creep for Ni-20Cr-2ThO₂ single crystals. *Scr Metall*, 1976, 10(11): 1007
- [76] Wasilkowska A, Bartsch M, Messerschmidt U, et al. Creep mechanisms of ferritic oxide dispersion strengthened alloys. *J Mater Process Technol*, 2003, 133(1-2): 218
- [77] Kassner M E, Pérez-Prado M T. *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys*. 1st Ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2004
- [78] Häussler D, Bartsch M, Messerschmidt U, et al. HVTEM *in situ* observations of dislocation motion in the oxide dispersion strengthened superalloy MA 754. *Acta Mater*, 2001, 49(18): 3647
- [79] Sakasegawa H, Chaffron L, Legendre F, et al. Evaluation of threshold stress of the MA957 ODS ferritic alloy. *J Nucl Mater*, 2009, 386-388: 511
- [80] Lin J L, Mo K, Yun D, et al. In situ synchrotron tensile investigations on 14YWT, MA957, and 9-Cr ODS alloys. *J Nucl Mater*, 2016, 471: 289
- [81] Kamikawa R, Ukai S, Kasai S, et al. Cooperative grain boundary sliding in creep deformation of FeCrAl-ODS steels at high temperature and low strain rate. *J Nucl Mater*, 2018, 511: 591