

Effects of Zr and Ti Contents on Oxide Nanoparticles in Al-Alloyed High-Cr ODS Steels

Peng Dou^{1*}, Xin Zhang¹, Akihiko Kimura², Yuehui He³, Chain-Tsuan Liu⁴

¹School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Kyoto

³State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha Hunan

⁴Center for Advanced Structural Materials, Department of Mechanical and Biomedical Engineering, College of Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong

Email: *doup@cqu.edu.cn

Received: May 12th, 2017; accepted: May 28th, 2017; published: May 31st, 2017

Abstract

In order to study the effects of zirconium and titanium contents on the nanoparticles in Al-added high-Cr ODS steels and the oxides of ODS-Zr-1 (Fe-15Cr-4Al-2W-0.15Ti-0.3Zr-0.35Y₂O₃) which was synthesized by mechanical alloying, have been examined by transmission electron microscopy (TEM), including diffraction contrast techniques, and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Relative to SOC-9 (Fe-15.5Cr-2W-0.1Ti-4Al-0.35Y₂O₃), *i.e.*, an Al-alloyed high-Cr ODS steel without Zr addition, not only the dispersion morphology but also the coherency of the nanoparticles in ODS-Zr-1 was significantly improved. About 98% of the oxides are smaller than 10 nm. Most of the nanoparticles were found to be consistent with trigonal δ -phase Y₄Zr₃O₁₂ oxides and coherent with the bcc steel matrix. Y₂TiO₅ and YTiO₃ oxides were also detected in ODS-Zr-1. The results of ODS-Zr-1 were compared with those of SOC-9 and SOC-14 (Fe-15Cr-2W-0.1Ti-4Al-0.63Zr-0.35Y₂O₃) with a brief discussion of the mechanisms of the effects of the addition of zirconium and titanium on the unusual thermal and irradiation stabilities of the oxides in ODS steels.

Keywords

Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Steel, Transmission Electron Microscopy (TEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Coherency, Misfit Moiréfringes

*通讯作者。

锆和钛含量对铝添加高铬ODS钢氧化物粒子的影响

奕鹏^{1*}, 张鑫¹, 木村晃彦², 贺跃辉³, 刘锦川⁴

¹重庆大学材料科学与工程学院, 重庆

²京都大学先进能源研究所, 京都

³中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙

⁴香港城市大学科学与工程学院机械与生物医学系先进结构材料中心, 香港

Email: doup@cqu.edu.cn

收稿日期: 2017年5月12日; 录用日期: 2017年5月28日; 发布日期: 2017年5月31日

摘要

为了研究活性元素Zr和Ti的含量对铝添加高铬氧化物弥散强化钢(oxide dispersion strengthened steel, ODS钢)中纳米粒子的影响, 本文利用透射电子显微学(包括衍射衬度技术)和高分辨透射电子显微学对采用机械合金化工艺制备的ODS-Zr-1 (Fe-15Cr-4Al-2W-0.15Ti-0.3Zr-0.35Y₂O₃)合金中氧化物进行了表征。与无锆添加含铝高铬ODS钢——SOC-9 (Fe-15.5Cr-4Al-2W-0.1Ti-0.35Y₂O₃)相比, 添加0.3 wt.%的Zr使ODS-Zr-1合金中氧化物纳米粒子的弥散形貌与共格性显著改善。ODS-Zr-1合金中尺寸小于10 nm的粒子的数量比例为~98%, 其中绝大多数粒子为与体心立方铁素体基体相共格的并具有三角晶体结构的 δ 相Y₄Zr₃O₁₂复合氧化物。在ODS-Zr-1合金中也发现少量的Y₂TiO₅和YTiO₃复合氧化物粒子的存在。本文将所得结果与SOC-9和SOC-14 (Fe-15Cr-4Al-2W-0.1Ti-0.63Zr-0.35Y₂O₃)合金中氧化物纳米粒子的表征结果对比, 并据此简要分析讨论了锆和钛含量对铝添加高铬ODS钢纳米氧化物的高温稳定性与耐辐照稳定性的影响机理。

关键词

氧化物弥散强化钢, 透射电子显微学, 高分辨透射电子显微学, 共格性, 错配莫尔条纹

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

为满足经济增长对能源的需求和缓解环境污染治理的压力, 大力发展核能已成为我国的战略选择 [1] [2]。但由于目前普遍采用的轻水堆技术的“铀资源”利用率低, 并产生大量放射性强的长寿命核废物, 使核能的可持续发展将迅速面临两大难题: 核燃料稳定持续供应和核废料处理[1] [2]。为保证核能可持续发展必须加快研发第四代核能系统[1] [2] [3] [4] [5]。相对于第三代及以前的堆型, 第四代核能系统在经济性、安全性、可靠性与可持续性方面都有革命性的改善与提高[1] [2]。然而, 由于第四代核能系统核燃料包壳管严酷的服役环境: 高温、随时间变化的高应力、高强度中子辐照和腐蚀性的服役环境(包括腐蚀

性的冷却介质和与核燃料发生高温固相扩散和反应的可能性等[6] [7] [8]), 其包壳材料的开发具有很强的挑战性[1] [3] [4] [5]。

由于 ODS 铁素体钢有优异的抗蠕变性能[9] [10] [11] [12]和耐辐照性能[13] [14] [15], 并且在极端服役环境下具有良好的结构和化学稳定性[10] [13] [16], 所以作为第四代裂变核能系统包壳和聚变堆包层的有希望的候选材料, 已经有 50 多年的研究开发历史。铝添加高铬 ODS 铁素体钢(FeCrAl-ODS 钢)不仅是轻水堆下一代核燃料——抗事故燃料(Accident Tolerant Fuel, ATF, 又称事故容错燃料)的理想候选包壳材料之一, 也是第四代核反应堆如超临界水冷堆和铅合金冷却快堆等最有希望的包壳候选材料之一[5]。

ODS 钢优异的宏观性能与弥散分布于其基体的氧化物纳米粒子密切相关。ODS 钢中存在高密度超细纳米氧化物在高温服役过程中可以阻碍位错和晶界的运动, 显著提高 ODS 钢的高温强度和抗蠕变性能[13] [17]。ODS 钢中的高密度分布的超细纳米氧化物还可以显著改善其耐辐照损伤和肿胀性能: 纳米氧化物/基体界面能够有效俘获中子辐照所产生的空位和间隙原子, 促使它们重新组合, 提高 ODS 钢的自愈合能力, 从而降低 ODS 钢中间隙原子和空位的浓度, 抑制位错环的形成和长大, 因而高密度分布的超细纳米氧化物能够降低位错环数量密度, 显著抑制位错环长大[18]; 纳米氧化物/基体界面能够作为氦原子的捕获点, 使氦弥散分布于氧化物粒子周围, 不会聚集形成较大的空洞, 从而抑制辐照肿胀和辐照脆化[19]。因此, 研究微量活性元素添加对 FeCrAl-ODS 钢基体中氧化物粒子的物相(晶体结构和化学)、尺寸及空间分布(尺寸分布、数量密度、体积分数和粒子间距)、形状以及粒子/基体的界面结构(共格性及氧化物/基体晶体学取向关系)和化学的影响具有十分重要的意义[17] [20] [21] [22] [23]。

目前已有关于微量活性元素添加的 FeCrAl-ODS 钢纳米氧化物粒子的 TEM 和 HRTEM 表征结果的报道[18] [20] [21] [22] [23] [24]。例如, Yu 等[16]在 Fe-16Cr-4Al-0.6Zr-0.35Y₂O₃ ODS 钢中发现 Y₂Zr₂O₇ 复合氧化物, 而 Ohnuki 等[24]在 Fe-16Cr-4Al-2W-(0.35-0.5)Y-(0.3-0.45)Zr 模型合金中发现 Y₆ZrO₁₁and Y₄Zr₃O₁₂ 复合氧化物。研究表明[20] [24] [25]: 微量元素 Zr 的添加能够抑制 ODS 钢中 Y-Al-O 氧化物粒子的形成, 促进“共格”的 δ 相 Y₄Zr₃O₁₂ 粒子的形成, 显著改善了 ODS 钢中氧化物粒子的弥散形貌并提高了 ODS 钢中共格粒子的数量; 微量元素 Ti 的添加能够改善 ODS 钢中氧化物粒子的弥散形貌, 提高 ODS 钢的高温强度[26] [27]。本文利用 TEM 技术(包括衍射衬度技术)和 HRTEM 技术对 ODS-Zr-1 合金中基体中氧化粒子的晶体结构、弥散形貌以及氧化物/基体界面结构进行研究, 从而揭示微量元素 Zr 和 Ti 的添加及其含量对 FeCrAl-ODS 钢中氧化物粒子热稳定性和辐照稳定性的影响的内在机制, 为高性能 ODS 合金的成分设计提供理论指导。

2. 实验材料及方法

ODS-Zr-1 采用粉末冶金工艺制备: 利用高性能搅拌式球磨机将 Fe-15Cr-4Al-2W-0.15Ti-0.3Zr (wt.%) 合金粉末与 0.35 wt.% Y₂O₃ 粉末在氩气保护下进行球磨以实现机械合金化。球磨后在 673 K 和 0.1 Pa 的真空条件下脱气 3 小时后密封, 并在 1423 K 进行热挤压处理, 然后在 1323 K 进行 1 小时均匀化热处理后空冷。所制备的 ODS-Zr-1 的成分为 Fe-15Cr-4Al-2W-0.15Ti-0.3Zr-0.35Y₂O₃ (wt.%)。

由平行和垂直于挤压轴方向取样的薄片冲出直径为 3 mm 的圆盘状样品, 然后机械减薄至 100 微米左右。TEM 和 HRTEM 样品用电解双喷法制备得到, 所用电解研磨仪的型号为 TenuPol-5, 电解液为高氯酸乙酸(1:19)溶液, 电解研磨的温度约为 20℃。

利用 HRTEM 技术分析纳米氧化物的晶体结构和金属/氧化物界面结构, 使用 JEM 2200FS 热场发射电镜, 兼具 TEM/STEM 功能, 加速电压为 200 kV, 最终晶格分辨率为 0.1 nm。纳米氧化物粒子的 HRTEM 图像都在 TEM 样品孔边缘附近的厚度非常小的薄区拍摄, 以便满足“相位体近似” [28]或“弱相位体近似” [28]的要求, 使得图像信息可以被直接解释。利用快速傅立变换来辅助分析 HRTEM 图像。为了确定

纳米氧化物粒子晶格和铁素体基体晶格之间的晶体学取向关系，TEM 样品被转到特定的方向，以便使得氧化物和基体的带轴相重合。对于某一特定晶体学取向关系，至少要获得两个实例以便确认其存在。

纳米氧化物粒子与铁素体基体的“共格性”不仅利用 HRTEM 技术来判断，还依据“Ashby-Brown 衬度机制”和“McIntyre-Brown 衬度机制”，在 JEOL JEM2010 上利用 TEM 的衍射衬度技术来判断[21]。文献[21]详细阐述了判断纳米氧化物“共格性”的原理和过程以及体心立方铁素体基体与“共格”和“半共格”氧化物粒子之间晶格错配的测量方法。在确定氧化物粒子的数量密度时，利用汇聚束衍射技术来测量局部 TEM 薄膜样品的厚度[28]。

3. 结果与讨论

3.1. 锆和钛添加对 FeCrAl-ODS 钢纳米氧化物的尺寸及空间分布的影响

如图 1 为 ODS-Zr-1 基体中纳米氧化物粒子在“双束动力学”及轻微欠焦的条件下的明场像。在不同的衍射条件下，几乎所有的纳米氧化物粒子都保持其形状。因此，可以认为在这样的放大倍数下几乎所有的纳米氧化物粒子都是球形的。纳米氧化物粒子的图像衬度与其尺寸有关。按照衬度特征，纳米氧化物可以分为三组：呈现蝶形衬度、黑/白点状衬度及错配摩尔条纹。

在确定 ODS-Zr-1 合金纳米氧化物粒子的体积数量密度和尺寸分布时，三组会不加区别地被测量和计数[21]：呈现蝶形衬度的氧化物粒子的“无衬度线”的长度作为其直径；呈现黑/白点状衬度的粒子的点状衬度的直径作为粒子本身的直径；被错配莫尔条纹包围的“共格”和“半共格”纳米氧化物粒子的沿着莫尔条纹方向和垂直莫尔条纹方向的长度平均值作为氧化物粒子本身的直径。ODS-Zr-1 纳米氧化物的总体积数量密度是基于图 1 和其它明场带轴像(电子束平行于带轴入射)。

ODS-Zr-1 合金纳米氧化物粒子的尺寸分布如图 2 所示。可见，直径 $< 10 \text{ nm}$ 的粒子所占数量比例 ~98%。此外，ODS-Zr-1 中氧化物粒子的平均直径：6.2 nm；体积数量密度： $3.35 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ；纳米粒子间距：69.4 nm；体积分数：0.42%。

表 1 显示了 ODS-Zr-1 ($\text{Fe-15Cr-4Al-2W-0.15Ti-0.3Zr-0.35Y}_2\text{O}_3$)、SOC-9 ($\text{Fe-15.5Cr-4Al-2W-0.1Ti-0.35Y}_2\text{O}_3$)与 SOC-14 ($\text{Fe-15Cr-4Al-2W-0.1Ti-0.63Zr-0.35Y}_2\text{O}_3$)合金基体中氧化物粒子弥散形貌。通过对比 ODS-Zr-1 和 SOC-9 的纳米粒子的尺寸与空间分布，可见 0.3Zr (wt.%) 的添加和 Ti 含量的略微增加(由 0.1 增加至 0.15 wt.%)可以显著改善氧化物的弥散形貌。然而，根据 3.2 节中 HRTEM 分析结果，ODS-Zr-1 合金中的纳米粒子绝大多数都是有三角晶体结构的 δ 相 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物。因此可以认为 0.3Zr(wt.%) 的添加对于 ODS-Zr-1(相对于 SOC-9)的纳米氧化物弥散形貌的改善起了更加显著的作用，尽管 Ti 含量的略微增加也有一定的益处。

通过对比 ODS-Zr-1 和 SOC-14 的纳米粒子的尺寸与空间分布，可见将 Zr 的含量从 0.3 wt.% 增加至 0.63 wt.% 对氧化物弥散形貌的改善效果要比 Ti 含量的略微增加(由 0.1 增加至 0.15 wt.%)显著的多。HRTEM 分析结果表明，绝大多数 SOC-14 中的纳米粒子都是有三角晶体结构的 δ 相 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物，而 Y-Ti 复合氧化物的数量份数极低，只是偶尔才会被检测到。显然，无论在 ODS-Zr-1 还是在 SOC-14 中，添加 Zr 元素均能够抑制 Y-Al 复合氧化物的形成。

利用衍射衬度技术和 HRTEM 对 ODS-Zr-1 中纳米粒子“共格性”的分析结果表明，ODS-Zr-1 中绝大多数纳米粒子与体心立方的铁素体基体是“共格”的。

3.2. 锆和钛添加对 FeCrAl-ODS 钢纳米氧化物晶体结构及金属/氧化物界面结构的影响

对大量纳米氧化物的 HRTEM 分析结果显示，ODS-Zr-1 合金中的绝大多数粒子为具有三角晶体结构(钙钛矿衍生晶体结构)的“共格” δ 相 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物(如图 3 所示)。使用球差校正扫描透射电子

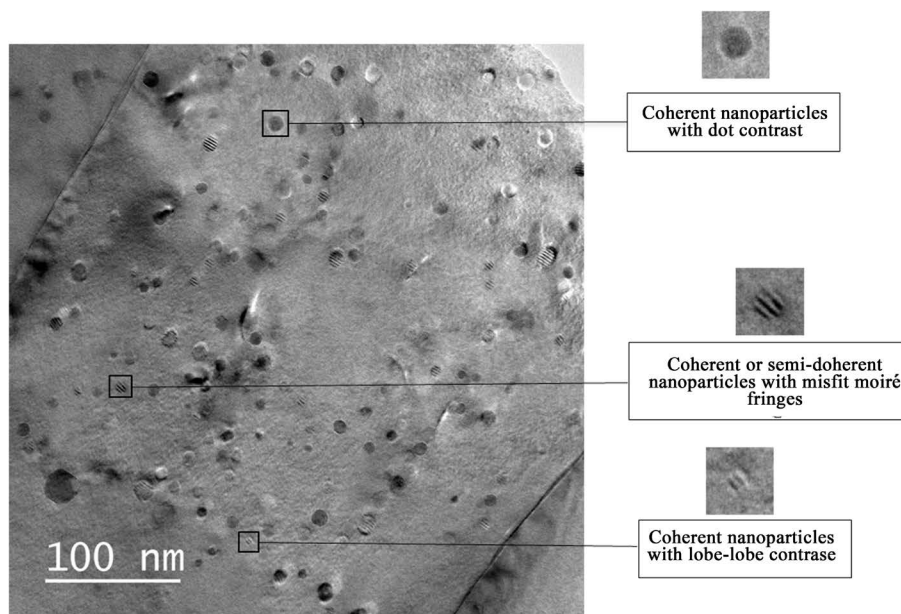


Figure 1. Bright field image of oxide particles in the matrix of ODS-Zr-1

图 1. ODS-Zr-1 合金基体中氧化物粒子的明场像

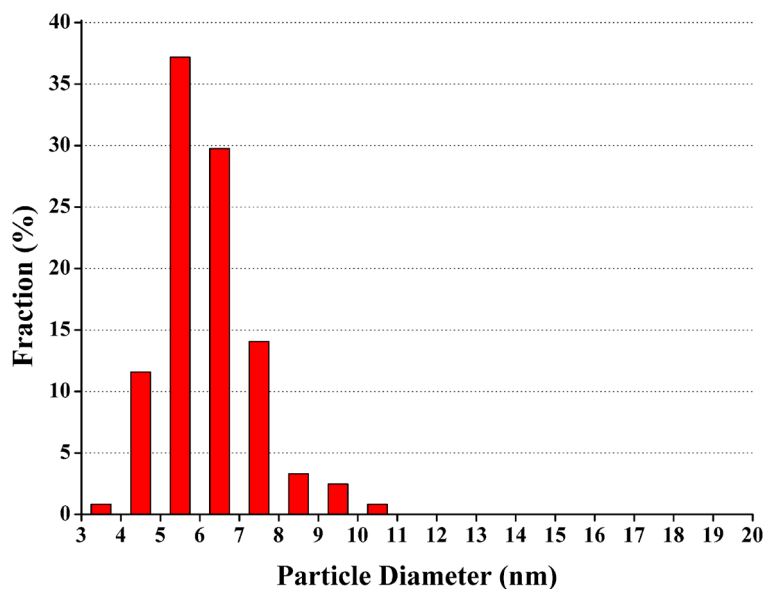


Figure 2. Size distributions of the oxide particles in the matrix of ODS-Zr-1

图 2. ODS-Zr-1 合金基体中氧化物粒子的尺寸分布图

Table 1. Quantitative metallography parameters of the oxide particles in the matrix of ODS-Zr-1, SOC-9 and SOC-14 alloy
表 1. ODS-Zr-1、SOC-9 与 SOC-14 合金基体中氧化物粒子弥散形貌

合金	ODS-Zr-1	SOC-9	SOC-14
平均尺寸(nm)	6.2	6.68	4.75
数量密度(m ⁻³)	3.35 × 10 ²²	1.72 × 10 ²²	7.16 × 10 ²²
粒子间距(nm)	69.4	93.3	54.3
体积分数(%)	0.419	0.268	0.399

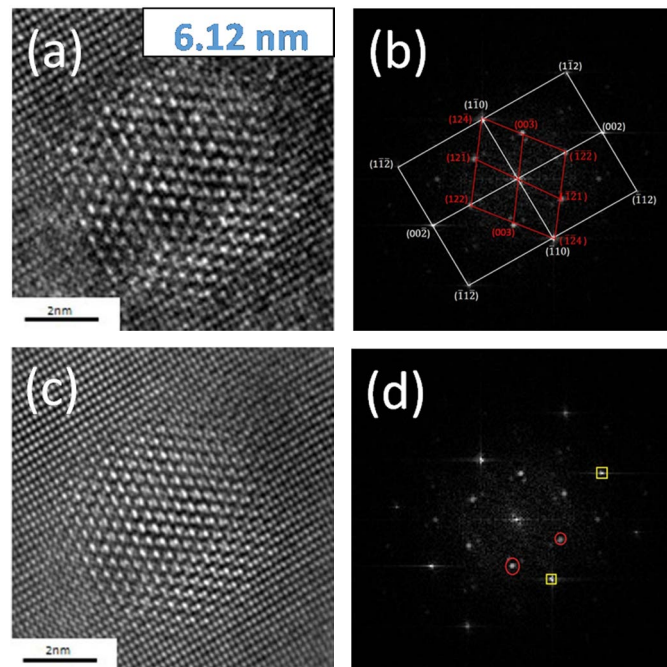


Figure 3. (a) HRTEM micrograph of a coherent $Y_4Zr_3O_{12}$ oxide with diameter of 6.12 nm, (b) FFT diagram of the micrograph in (a), (c) FFT filtered image of the lattice image in (a), and (d) diffraction spots used to reconstruct the IFFT image in (c)

图 3. (a) ODS-Zr-1 合金中直径为 6.12 nm $Y_4Zr_3O_{12}$ 氧化物粒子的 HRTEM 照片; (b) 根据(a)得到的快速傅里叶变换花样; (c) 经过过滤后的反傅里叶变换图像; (d) 用来重建(c)图中的反傅里叶变换花样的衍射斑点

显微镜对 ODS-Zr-1 的纳米粒子进行了 STEM-EDX 分析, 结果表明绝大多数纳米粒子的平均 Y/Zr 原子比例约为 1.3。无论本论文 HRTEM 分析, 还是高山等的 STEM-EDX 研究均未在 ODS-Zr-1 合金中发现 Y-Al 复合氧化物的存在。也就是说, Zr 的添加极大地抑制了 FeCrAl-ODS 钢中 Y-Al 复合氧化物的形成, 而代之以形成 $Y_4Zr_3O_{12}$ 复合氧化物。在机械合金化之后的热固化过程中, 不同溶质原子与氧之间有不同的亲和力, 而 $Y_4Zr_3O_{12}$ 的形成揭示了内氧化反应的发生: $2Y_2O_3+3ZrO_2 \rightarrow Y_4Zr_3O_{12}$ 。

根据本论文对大量纳米氧化物的 HRTEM 分析结果, 在 ODS-Zr-1 合金中发现较多的“共格” Y-Ti 复合氧化物, 包括 Y_2TiO_5 和 $YTiO_3$ 氧化物(如图 4 和图 5 所示)。因此, 相对于 SOC-14, ODS-Zr-1 合金中的 $Y_4Zr_3O_{12}$ 氧化物所占比例略微降低, 而 Y-Ti 复合氧化物的比例明显较高。值得注意的是, 在 SOC-14 中只检测到 Y_2TiO_5 氧化物的存在, 并且其数量分数极低, 未发现 $YTiO_3$ 氧化物。同样地, 在机械合金化之后的热固化过程中, 不同溶质原子与氧之间有不同的亲和力, 而 Y_2TiO_5 和 $YTiO_3$ 氧化物的形成揭示了内氧化反应的发生: $Y_2O_3+TiO_2 \rightarrow Y_2TiO_5$ 和 $Y_2O_3+Ti_2O_3 \rightarrow 2YTiO_3$ 。相对于 SOC-14 合金来说, ODS-Zr-1 合金中 Zr 含量降低, 导致合金中 $Y_4Zr_3O_{12}$ 氧化物粒子所占比例减少; 而 Ti 含量则提高, 导致合金中 Y-Ti-O 氧化物粒子所占比例提高。

纳米氧化物粒子与基体的晶格错配度 δ , 计算公式[28]:

$$\delta = (d_p - d_M) / d_p \quad (1)$$

图 3 显示了 ODS-Zr-1 合金中直径为~6.12 nm 的“共格” $Y_4Zr_3O_{12}$ 氧化物, 其空间群为 R-3(148), $a = b = 0.9723 \text{ nm}$, $c = 0.909 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。电子束入射方向平行于氧化物粒子的 $[2\bar{1}0]_{Y_4Zr_3O_{12}}$

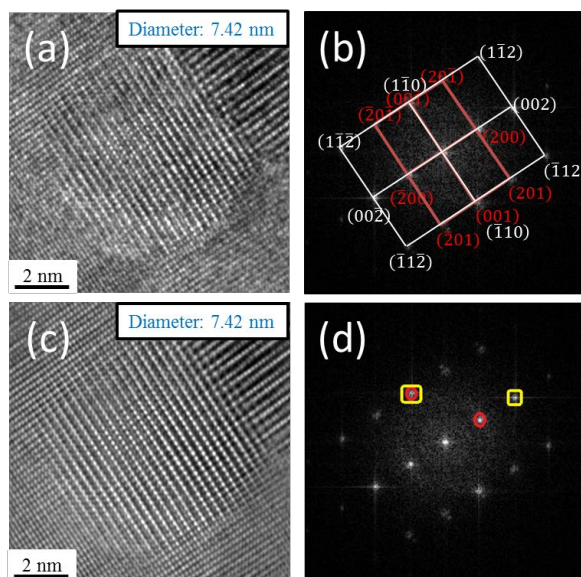


Figure 4. (a) HRTEM micrograph of a coherent Y_2TiO_5 oxide with diameter of 7.42 nm, (b) FFT diagram of the micrograph in (a), (c) FFT filtered image of the lattice image in (a), and (d) diffraction spots used to reconstruct the IFFT image in (c)

图 4. (a) ODS-Zr-1 合金中直径为 7.42 nm Y_2TiO_5 氧化物粒子的 HRTEM 照片；(b) 根据(a)得到的快速傅里叶变换花样；(c) 经过过滤后的反傅里叶变换图像；(d) 用来重建(c)图中的反傅里叶变换花样的衍射斑点

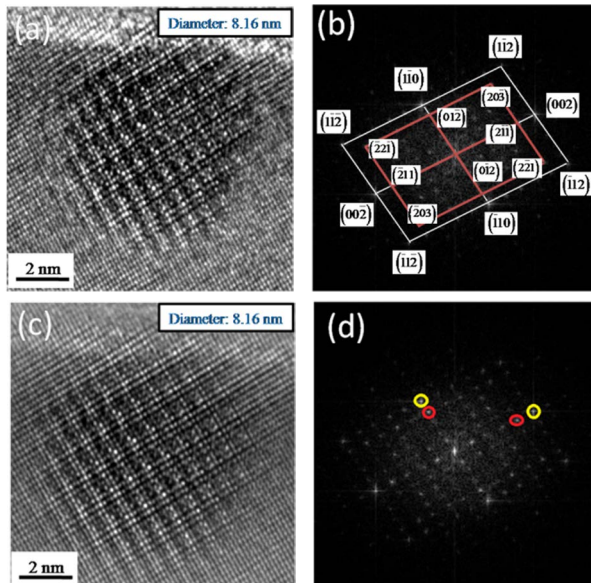


Figure 5. (a) HRTEM micrograph of a coherent $YTiO_3$ oxide with diameter of 8.16 nm, (b) FFT diagram of the micrograph in (a), (c) FFT filtered image of the lattice image in (a), and (d) diffraction spots used to reconstruct the IFFT image in (c)

图 5. (a) ODS-Zr-1 合金中直径为 8.16 nm $YTiO_3$ 氧化物粒子的 HRTEM 照片；(b) 根据(a)得到的快速傅里叶变换花样；(c) 经过过滤后的反傅里叶变换图像；(d) 用来重建(c)图中的反傅里叶变换花样的衍射斑点

带轴方向，而电子束入射方向也平行于基体的带轴方向为 $[110]_M$ 。因此，氧化物粒子与基体的晶带轴取向关系为 $[\bar{2}10]_{Y_4Zr_3O_{12}} \parallel [110]_M$ 。由图 3 也可知，氧化物粒子与基体晶面间的取向关系为 $(\bar{1}\bar{2}\bar{2})_{Y_4Zr_3O_{12}} \parallel (002)_M$ 、 $(\bar{1}\bar{2}4)_{Y_4Zr_3O_{12}} \parallel (\bar{1}10)_M$ 。由于 $(\bar{1}\bar{2}\bar{2})_{Y_4Zr_3O_{12}} \parallel (002)_M$ ，计算得到两晶面之间的晶格错配度 $\delta = -3.1\%$ ；由于 $(\bar{1}\bar{2}4)_{Y_4Zr_3O_{12}} \parallel (\bar{1}10)_M$ ，计算得到两晶面之间的晶格错配度 $\delta = -9.8\%$ 。可见，该“共格” $Y_4Zr_3O_{12}$ 氧化物粒子周围的“共格应变场”是各向异性的，即在两个相互垂直的方向具有不同的“共格应变”。

图 4 显示了 ODS-Zr-1 合金中直径~7.42 nm 的“共格” Y_2TiO_5 氧化物，其空间群为 Pnam(62)， $a = 1.035$ nm， $b = 1.125$ nm， $c = 0.37$ nm， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。电子束入射方向平行于氧化物粒子的 $[010]_{Y_2TiO_5}$ 带轴方向，而电子束入射方向也平行于基体的带轴方向为 $[110]_M$ 。因此，氧化物粒子与基体的晶带轴取向关系为 $[010]_{Y_2TiO_5} \parallel [110]_M$ 。由图 4 也可知，氧化物粒子与基体晶面间的取向关系为 $(200)_{Y_2TiO_5} \parallel (002)_M$ 、 $(001)_{Y_2TiO_5} \parallel (\bar{1}10)_M$ 。由于 $(200)_{Y_2TiO_5} \parallel (002)_M$ ，计算得到两晶面之间的晶格错配度 $\delta = 0.3\%$ ；由于 $(001)_{Y_2TiO_5} \parallel (\bar{1}10)_M$ ，计算得到两晶面之间的晶格错配度 $\delta = 0.6\%$ 。可见，该“共格” Y_2TiO_5 氧化物粒子在两个相互垂直方向上均与基体具有良好的“共格性”，并且其在体心立方铁素体基体中所引起的“共格应变场”是各向异性的，即在两个相互垂直的方向具有不同的“共格应变”。

图 5 显示了 ODS-Zr-1 合金中直径~8.16 nm 的“共格” $YTiO_3$ 氧化物，其空间群为 Pbnm(62)， $a = 0.5327$ nm， $b = 0.5618$ nm， $c = 0.7591$ nm， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。电子束入射方向平行于氧化物粒子的 $[342]_{YTiO_3}$ 带轴方向，而电子束入射方向也平行于基体的带轴方向为 $[110]_M$ 。因此，氧化物粒子与基体的晶带轴取向关系为 $[342]_{YTiO_3} \parallel [110]_M$ 。由图 5 也可知，氧化物粒子与基体晶面间的取向关系为 $(2\bar{1}\bar{1})_{YTiO_3} \parallel (002)_M$ 、 $(0\bar{1}\bar{2})_{YTiO_3} \parallel (\bar{1}10)_M$ 。由于 $(2\bar{1}\bar{1})_{YTiO_3} \parallel (002)_M$ ，计算得到两晶面之间的晶格错配度 $\delta = 6.2\%$ ；由于 $(0\bar{1}\bar{2})_{YTiO_3} \parallel (\bar{1}10)_M$ ，计算得到两晶面之间的晶格错配度 $\delta = 1.7\%$ 。可见，该“共格” $YTiO_3$ 氧化物粒子周围的“共格应变场”是各向异性的，即在两个方向具有不同的“共格应变”。

3.3. 锆和钛添加对 FeCrAl-ODS 钢纳米氧化物粒子热稳定性的影响

3.1 及 3.2 的分析结果表明：ODS-Zr-1 合金中绝大多数氧化物粒子与基体是“共格”的。值得注意的是，SOC-9 中“共格”氧化物的数量比例只有~22%。也就是说，0.3wt.% Zr 的添加和 Ti 的含量由 0.1 wt.% 增加至 0.15 wt.%，不仅显著地改善了 FeCrAl-ODS 钢中纳米氧化物的弥散形貌，而且极大地提高了其“共格性”。

ODS 钢之所以能作为核燃料包壳管在核反应堆中长时间服役，却仍能保持优良的性能的重要原因之一就是弥散分布于其基体的纳米氧化物粒子具有优异的高温热稳定性。纳米氧化物的优异的热稳定性往往与其和体心立方铁素体基体的这种很强的结构亲和性(“共格性”)密切相关。共格界面的界面能较低，可大大减弱氧化物/基体界面的 Gibbs-Thomson 效应，防止颗粒粗化；此外，氧元素和钇元素在体心立方结构铁素体基体中的溶解度很低[17]；并且，钇的原子半径远远大于铁的原子半径(钇的原子半径比铁大~45%)，使得钇元素在铁素体基体中的扩散系数极低[29]，上述这些因素结合在一起都能够有效的防止氧化物颗粒的粗化[30]。

此外，溶质原子(例如：Y 或 Zr)不容易扩散并附着在氧化物/基体的“共格”界面上。可以想象，这一扩散附着过程对于像具有三角晶体结构的 δ 相 $Y_4Zr_3O_{12}$ 复合氧化物的纳米粒子(有复杂的晶体结构并且由两到三种不同元素组成)会变得更加困难[31]。因此，能够保证 ODS-Zr-1 合金中氧化物粒子具有十分优异的高温稳定性。

3.4. 锆和钛添加对 FeCrAl-ODS 钢纳米氧化物粒子辐照稳定性的影响

ODS 钢及其器件在长期核反应堆服役过程中保持本质上具有吸引力的性能的能力依赖于纳米氧化物粒子的耐辐照性能，即辐照稳定性[32] [33]。三角晶体类型的 δ 相 $Y_4Zr_3O_{12}$ 复合氧化物的斜方六面体(菱面

体)对称晶体结构与立方萤石(CaF_2)结构密切相关[34]。由理论预测指出, 具有 δ 相成分的 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物是耐辐照能力最强的萤石结构衍生化合物。这是由于它的有序—无序萤石缺陷反应对(阳离子反位与阴离子弗兰克尔)的能量极低, 具有容许晶格无序化的天然能力和倾向, 从而有优异的抗“非晶化”的能力和低的形成团簇或空洞的倾向性[34]。

3.2 节关于 ODS-Zr-1 合金以及以前作者对 SOC-14 研究结果均表明, 向 FeCrAl-ODS 钢添加锆元素会极大地抑制 Y-Al-O 氧化物粒子的形成, 促进 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 物相的形成。大量纳米粒子的 HRTEM 分析结果表明, ODS-Zr-1 合金中绝大多数的纳米粒子由具有三角晶体类型的 δ 相 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 复合氧化物组成。结合以上分析, 可以推断 ODS-Zr-1 合金中纳米氧化物具有优异的辐照稳定性。这一推断已经通过 SOC-14 纳米氧化物的重粒子辐照实验得到证实。这无疑是该型 ODS 合金用于先进高效核能系统(第四代核能系统)的一个明显的优势。

4. 结论

本文利用 TEM (包括衍射衬度技术)和 HRTEM 技术对 ODS-Zr-1 合金(Fe-15Cr-4Al-2W-0.15Ti-0.3Zr-0.35 Y_2O_3)中纳米氧化物粒子进行了较为全面的表征, 得出以下结论:

1) 向 FeCrAl-ODS 钢添加 0.3 wt.% Zr, 并且将 Ti 的含量从 0.1 wt.% 增加至 0.15 wt.%, 降低了氧化物粒子的平均尺寸、显著提高了氧化物粒子的数量密度, 显著改善了 ODS-Zr-1 合金中氧化物粒子的弥散形貌。

2) 向 FeCrAl-ODS 钢添加 0.3 wt.% Zr 抑制了 ODS-Zr-1 合金中 Y-Al-O 氧化物粒子的形成, 促进了 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 物相的形成。 $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 粒子与基体的取向关系为: $(\bar{1}22)_{\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}} \parallel (002)_{\text{M}}$ 、 $(\bar{1}24)_{\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}} \parallel (\bar{1}10)_{\text{M}}$;

3) 在 FeCrAl-ODS 钢中将 Ti 的含量从 0.1 wt.% 增加至 0.15 wt.%, 促进了 Y_2TiO_5 和 YTiO_3 氧化物粒子的形成。 Y_2TiO_5 氧化物粒子与基体的取向关系为 $(200)_{\text{Y}_2\text{TiO}_5} \parallel (002)_{\text{M}}$ 、 $(001)_{\text{Y}_2\text{TiO}_5} \parallel (\bar{1}10)_{\text{M}}$, YTiO_3 氧化物粒子与基体的取向关系为 $(2\bar{1}\bar{1})_{\text{YTiO}_3} \parallel (002)_{\text{M}}$ 、 $(0\bar{1}2)_{\text{YTiO}_3} \parallel (\bar{1}10)_{\text{M}}$ 。

4) 向 FeCrAl-ODS 钢添加 0.3 wt.% Zr, 并且将 Ti 的含量从 0.1 wt.% 增加至 0.15 wt.%, 显著提高了纳米氧化物粒子的“共格性”。

基金项目

国家自然科学基金面上项目: 微量元素对铝添加高铬 ODS 钢纳米氧化物形成机制的影响; 批准号: 51571042。

参考文献 (References)

- [1] 中国工程院“我国核能发展的再研究”项目组. 我国核能发展的再研究[M]. 北京: 清华大学出版社, 2015.
- [2] 中国科技技术协会主编, 中国核学会编著. 核科学技术学科发展报告(2014-2015) [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2016.
- [3] Murty, K. and Charit, I. (2008) Structural Materials for Gen-IV Nuclear Reactors: Challenges and Opportunities. *Journal of Nuclear Materials*, **383**, 189-195.
- [4] Allen, T., Sridharan, K., Tan, L., *et al.* (2008) Materials Challenges for Generation IV Nuclear Energy Systems. *Nuclear Technology*, **162**, 342-357.
- [5] Heikinheimo, L., Aaltonen, P. and Toivonen, A. (2007) Generation IV Material Issues. *Energy Materials*, **2**, 72-77. <https://doi.org/10.1179/174892407X266635>
- [6] 李冠兴, 武胜, 核燃料. 核材料科学与工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] 谢光善, 张汝娟. 快中子堆燃料元件[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [8] 白新德. 核材料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] Brandes, M.C., Kovarik, L., Miller, M.K., *et al.* (2011) Creep Behavior and Deformation Mechanisms in a Nanocluster

- Strengthened Ferritic Steel. *Acta Materialia*, **60**, 1827-1839.
- [10] Kimura, A., Kasada, R., Iwata, N., Kishimoto, H., Zhang, C.H., Isselin, J., Dou, P., *et al.* (2011) Development of Al Added High-Cr ODS Steels for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems. *Journal of Nuclear Materials*, **417**, 176-179.
- [11] Ukai, S., Nishida, T., Okuda, T., *et al.* (1998) R&D of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Martensitic Steels for FBR. *Journal of Nuclear Materials*, **258-263**, 1745-1749.
- [12] Grimes, R.W. and Nuttall, W.J. (2010) Generating the Option of a Two-Stage Nuclear Renaissance. *Science*, **329**, 799-803. <https://doi.org/10.1126/science.1188928>
- [13] Ukai, S. and Fujiwara, M. (2002) Perspective of ODS Alloys Application in Nuclear Environments. *Journal of Nuclear Materials*, **307-311**, 749-757.
- [14] Zinkle, S.J. and Was, G.S. (2013) Materials Challenges in Nuclear Energy. *Acta Materialia*, **61**, 735-758.
- [15] Odette, G.R., Alinger, M.J. and Wirth, B.D. (2008) Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels. *Annual Review of Materials Research*, **38**, 471-503. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130315>
- [16] Yoshida, E. and Kato, S. (2004) Sodium Compatibility of ODS Steel at Elevated Temperature. *Journal of Nuclear Materials*, **329-333**, 1393-1397.
- [17] Hirata, A., Fujita, T., Wen, Y., *et al.* (2011) Atomic Structure of Nanoclusters in Oxide-Dispersion-Strengthened Steels. *Nature Materials*, **10**, 922-926. <https://doi.org/10.1038/nmat3150>
- [18] Yu, C.Z., Oka, H., Hashimoto, N., *et al.* (2011) Development of Damage Structure in 16Cr-4Al ODS Steels during Electron-Irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, **417**, 286-288.
- [19] Yutani, K., *et al.* (2007) Evaluation of Helium Effects on Swelling Behavior of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels under Ion Irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, **367-370**, 423-427.
- [20] Dou, P., Kimura, A., Kasada, R., *et al.* (2014) TEM and HRTEM Study of Oxide Particles in an Al-Alloyed High-Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel with Zr Addition. *Journal of Nuclear Materials*, **444**, 441-453.
- [21] Dou, P., Kimura, A., Okuda, T., *et al.* (2011) 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 Materialia*, **59**, 992-1002.
- [22] Dou, P., Kimura, A., *et al.* (2011) Effects of Extrusion Temperature on the Nano-Mesoscopic Structure and Mechanical Properties of an Al-Alloyed High-Cr ODS Ferritic Steel. *Journal of Nuclear Materials*, **417**, 166-170.
- [23] Dou, P., Kimura, A., Kasada, R., *et al.* (2017) TEM and HRTEM Study of Oxide Particles in an Al-Alloyed High-Cr Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steel with Hf Addition. *Journal of Nuclear Materials*, **485**, 189-201.
- [24] Ohnuki, S., Hashimoto, N., Ukai, S., Kimura, A., *et al.* (2009) Super ODS Steels R&D for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems, 2) Effect of Minor Alloying Elements. *Proceedings of the ICAPP 2009*, Tokyo, Japan, Article ID: 9306.
- [25] Gao, R., Zhang, T., Wang, X., *et al.* (2014) Effect of Zirconium Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of ODS Ferritic Steels Containing Aluminum. *Journal of Nuclear Materials*, **444**, 462-468.
- [26] Kasada, R., Toda, N., Yutani, K., *et al.* (2007) Pre- and Post-Deformation Microstructures of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels. *Journal of Nuclear Materials*, **367**, 222-228.
- [27] Dou, P., Kimura, A., Kasada, R., *et al.* (2013) Effects of Titanium Concentration and Tungsten Addition on the Nano-Mesoscopic Structure of High-Cr Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Steels. *Journal of Nuclear Materials*, **442**, S95-S100.
- [28] Iwamura, S. and Miura, Y. (2004) Loss in Coherency and Coarsening Behavior of AlSc Precipitates. *Acta Materialia*, **52**, 591-600.
- [29] Hin, C. and Wirth, B.D. (2010) Formation of Y₂O₃ Nanoclusters in Nano-Structured Ferritic Alloys: Modeling of Precipitation Kinetics and Yield Strength. *Journal of Nuclear Materials*, **402**, 30-37.
- [30] Zener, C. (1949) Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. *Journal of Applied Physics*, **20**, 950-953. <https://doi.org/10.1063/1.1698258>
- [31] Ribis, J. and de Carlan, Y. (2012) Interfacial Strained Structure and Orientation Relationships of the Nano Sized Oxide Particles Deduced from Elasticity-Driven Morphology in Oxide Dispersion Strengthened Materials. *Acta Materialia*, **60**, 238-252.
- [32] Bai, X.M., *et al.* (2010) Efficient Annealing of Radiation Damage near Grain Boundaries via Interstitial Emission. *Science*, **327**, 1631-1634. <https://doi.org/10.1126/science.1183723>
- [33] Ackland, G. (2010) Controlling Radiation Damage. *Science*, **327**, 1587-1588. <https://doi.org/10.1126/science.1188088>
- [34] Sickafus, K.E., Grimes, R.W., Valdez, J.A., *et al.* (2007) Radiation-Induced Amorphization Resistance and Radiation Tolerance in Structurally Related Oxides. *Nature Materials*, **6**, 217-223. <https://doi.org/10.1038/nmat1842>