

化学法制备氧化物弥散强化钢中强化相 (Y_2O_3) 形成机理

胡本芙[✉] 郭丽娜 彭顺米 贾成厂

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

[✉] 通信作者, E-mail: hubenfi@126.com

摘要 开发了一种新型的制备氧化物弥散强化 (ODS) 铁素体钢的方法, 用该方法研制的 $12Cr$ -ODS 钢具有优异的室温和高温拉伸强度、较低的韧脆转化温度、良好的抗蠕变性能和抗辐射肿胀性能。分析了预合金粉末中氧化物 (Y_2O_3) 经焙烧热分解、热等静压的界面反应和热变形析出过程和演化行为, 并提出选用合理的工艺技术有利于氧化物强化相均匀化。

关键词 铁素体钢; 抗辐射; 三氧化二钇; 氧化物弥散强化; 机理

分类号 TL341

Mechanism of forming strengthening phase (Y_2O_3) in oxide dispersion strengthened steels produced by a chemical method

HU Ben-fu[✉], GUO Li-na, PENG Shun-mi, JIA Cheng-chang

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

[✉] Corresponding author, E-mail: hubenfi@126.com

ABSTRACT A new production route for producing a new class of oxides dispersion strengthened (ODS) steels was investigated. The steel produced by the chemical soaking method has high temperature strength, low ductile-to-brittle transition temperature, good creep properties and void swelling resistance. The formation process and behavior of oxides (Y_2O_3) in the prealloyed powders were analyzed in the process of thermal decomposition, interfacial reactions of hot isostatic pressing, and precipitation of deformation processing. A uniform distribution of oxide particles could be obtained by selecting reasonable parameters.

KEY WORDS ferritic steel; radioresistance; yttrium oxide; oxide dispersion strengthening; mechanisms

氧化物弥散强化 (oxides dispersion strengthened, ODS) 钢是否具有优良的高温强度, 完全取决于引入的超细稳定的氧化物质点。然而, 欲将少量超细的相对密度小的氧化物均匀地添加到金属基体中, 采用熔炼法几乎难以实现。目前采用机械合金化法 (mechanical alloying, MA) 将两种以上金属粉末和氧化物置于高能球磨机中进行长时间混合, 球磨碾压后再经热致密压制或锻造成材。采用这种工艺方法成功地制备了多元 ODS 高温合金, 实现了弥散强化相添加工艺技术的重大突破。

然而, 在探索弥散强化相氧化物添加工艺技术方面, 早在 20 世纪 50 年代就有用水溶液参与共沉

淀反应的化学法, 在 Ni 中加入体积分数 2% 的 ThO_2 获得弥散强化镍 (TD-Ni) 合金^[1]。通过化学、物理和机械等各种方法添加氧化物于基体中制备 ODS 钢历来都是 ODS 钢创新的重要途径。

随着科学技术的日新月异, 化学沉积、溶胶-凝胶等化学法添加 Y_2O_3 得到广泛应用, 可将细小氧化物质点分布均匀于母相中^[2-3]。本文采用化学沉积法添加 Y_2O_3 氧化物质点制备 ODS 钢, 氧化物质点尺寸大小匹配, 在保证高温强度的同时具有良好的低温韧性, 消除了组织的各向异性。开发的 $12Cr$ -ODS 铁素体钢的各种力学性能均可达到超临界水型反应堆用燃料包壳管服役条件要求^[4-7]。

收稿日期: 2010-04-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (No. 2007CB209800)

1 实验材料和工艺技术

1.1 实验材料

合金成分 (质量分数): Fe-13Cr-2.5W-0.4Ti-0.32Si-0.16Mn-0.005S-0.008P-0.03C. 母合金用真空感应冶炼熔炼成铸锭 (45 kg), 切头去尾后经 1100°C 、1.5 h 退火处理, 锻打成 $\phi 25\text{mm}$ 圆棒, 表面打磨光切断装入雾化炉熔化, 用氮气喷吹雾化成粉末, 筛分出 $50\sim 150\ \mu\text{m}$ 粒度级粉末作为预合金粉末.

1.2 工艺技术

选用化学浸润法 (chemical soaking method CSM) 制备 ODS 铁素体合金, 工艺流程如下: 熔炼 \rightarrow 氮气雾化制粉 \rightarrow 筛分 \rightarrow 用 $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸润 \rightarrow 干燥 \rightarrow 氢气保护炉焙烧分解 \rightarrow 装包套、抽真空和封焊 \rightarrow 热等静压 \rightarrow 热锻造成棒 \rightarrow 去应力退火处理 \rightarrow 固溶 + 时效热处理.

1.3 试样制备

试样经过 1050°C 、5 h 真空固溶处理, 部分用

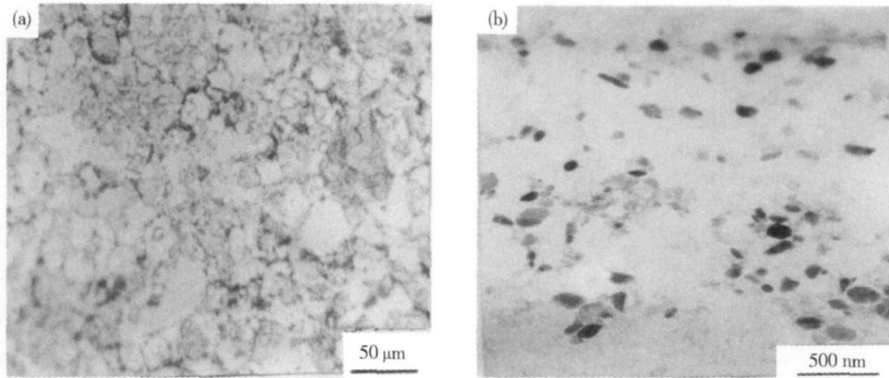


图 1 12Cr-ODS 钢显微组织. (a) 热等静压态; (b) 锻造态

Fig 1 Microstructure of 12CrODS steel (a) as-HIPped (b) as-forged

2.2 氧化物 (Y_2O_3) 的形成过程

对于化学法而言, 合金中氧化物主要在热分解、热压制和热加工三个阶段形成.

2.2.1 热分解

当预合金粉末被 $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸润时, 除包覆粉末颗粒表面的液体外, 在互相靠近的粉末三角处, 容易形成浸润液的“连接桥”, 此处若存在细小粉末颗粒, 由于溶液表面张力把细粉末包覆在一起, 干燥后经热分解成“团聚状”, 分布在大颗粒粉末间隙处. 若“连接桥”处无细小粉末卷入, 干燥后热分解的 $Y(\text{NO}_3)_3$ 连成大片氧化物. 所以热分解后得到的氧化物既有尺寸大于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的颗粒, 也有大量的小尺寸氧化物颗粒. X 射线衍射 (XRD) 谱

作光学金相及扫描电镜 (SEM) 样品外, 切割成 $0.2\ \text{mm}$ 薄片, 冲成 $\phi 3\ \text{mm}$ 圆盘状试样, 电解双喷减薄做成透射电镜 (TEM) 用试样备用, 观察精细微观组织.

2 实验结果

2.1 钢中氧化物 (Y_2O_3) 尺寸及分布

图 1 给出 12Cr-ODS 钢热等静压和锻造后显微组织. 热等静压 (hot isostatic pressing HIP) 氧化物 (图 1(a)) 主要分布在预合金粉末表面, 内部氧化物很少, 在粉末颗粒相接触三角处氧化物尺寸很大. 锻造态氧化物 (图 1(b)) 发生再分布, 晶粒内部氧化物较多, 圆形的大中小尺寸的氧化物分布得较均匀. 其中小尺寸 ($5\sim 10\ \text{nm}$) 氧化物数量较多, 约占氧化物颗粒总数 $3/4$ 以上, 但体积分数很低 (约 1%). 尺寸稍大的氧化物 ($30\ \text{nm}$), 个数虽少但所占总体积 60%, 根据体积权重计算出的粒子平均直径约为 $30\ \text{nm}$, 该值也应当是随机截面截得的粒子平均截距.

分析表明, 在热分解的粉末表面有 Y_2O_3 和 TiO_2 两种氧化物 (图 2(a)、2(b)).

2.2.2 热压制

由图 3 可清楚地看出, 粉末颗粒表面被许多大小尺寸不同分散质点所占据, 清楚勾画出预合金粉末轮廓, 但也有少量氧化物质点进入粉末颗粒近表面, 晶粒尺寸接近等轴, 用截线法测得平均晶粒尺寸约为 $15\ \mu\text{m}$. 通过 SEM 观察弥散质点尺寸得知: 氧化物尺寸分为大 ($>200\ \text{nm}$)、中 ($50\sim 200\ \text{nm}$)、小 ($<50\ \text{nm}$) 三种尺寸, 热等静压工艺对氧化物颗粒尺寸分布改变并不显著, 但对氧化物种类和组成元素有明显作用.

对图 3(a) 中热等静压态氧化物 EDS 能谱的分

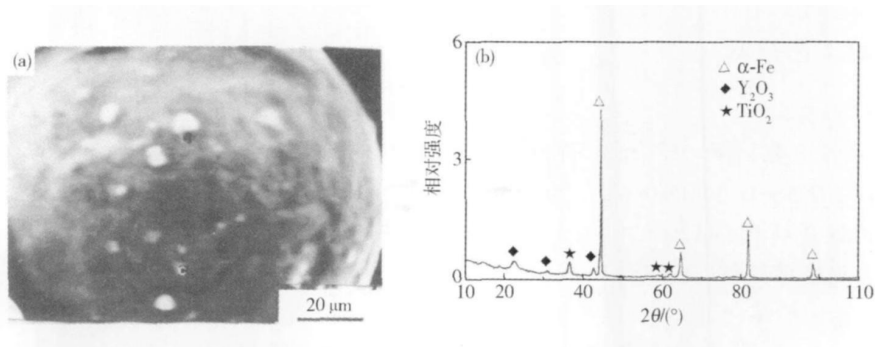


图 2 热分解后复合粉末表面氧化物形貌 (a)和 XRD 图谱 (b)

Fig. 2 Morphology (a) and XRD pattern (b) of oxides on the surface of composite powders after thermal decomposition

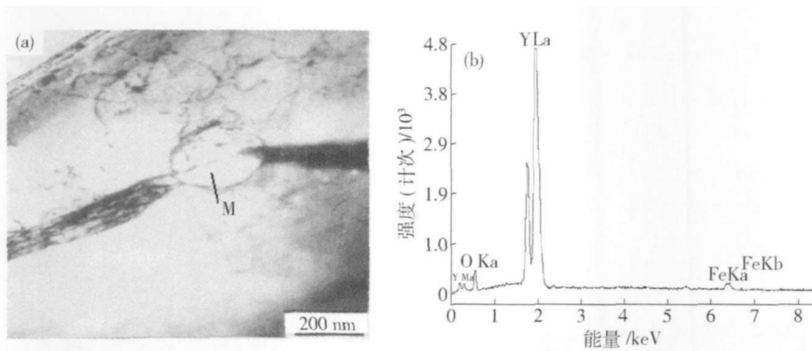


图 3 热等静压态 12Cr-ODS 钢中氧化物形貌 (a)和 M 颗粒的 EDS 谱图 (b)

Fig. 3 Morphology of oxides in asHIPped 12Cr-ODS steel (a) and EDS spectrum of Particle M (b)

析(图 3(b))表明:粉末表面上存在较多较大的含 Y 的氧化物质点. 热等静压态从粉末颗粒表面到颗粒中心存在 Y、Ti 的浓度梯度, 其中 Ti 的梯度变化与 Y 的梯度变化是同步的, 说明在热等静压过程中 Y_2O_3 分解为 Y 和 O, Y 扩散进入基体与 Ti 发生反应, 形成 $Y_2Ti_2O_7$ 复合氧化物.

2.2.3 热锻压

图 4 给出经高温锻造后氧化物尺寸及分布特征. 经变形加工的合金基体内嵌入大量尺寸不同氧化物(图 4(a)), 较大的氧化物颗粒破碎均匀分布于基体中. 从图 4(b)TEM 像中可看到大量位错分

布在氧化物颗粒周围, 晶粒细小, 出现大量位错网络. 能谱分析表明:尺寸较大弥散质点 ($>200\text{ nm}$) 为 Y_2O_3 或 Ti_2O_3 碳化物; 而大量中小尺寸弥散质点 ($5\sim 20\text{ nm}$) 既有体心立方结构 Y_2O_3 ($a_0 = 1.064\text{ nm}$), 也有简单立方结构 $Y_2Ti_2O_7$ ($a_0 = 1.009\text{ nm}$). 图 5 给出了锻造态氧化物的形貌及选区氧化物电子衍射谱. 对电子衍射谱进行标定, 氧化物是晶带轴为 $[\bar{1}12]$ 的 $Y_2Ti_2O_7$.

由上述可知, 化学法的氧化物添加和形成过程由溶液至固体, 经界面反应和热加工变形可获得大、中、小尺寸相匹配的氧化物强化相, 可确保 ODS 钢

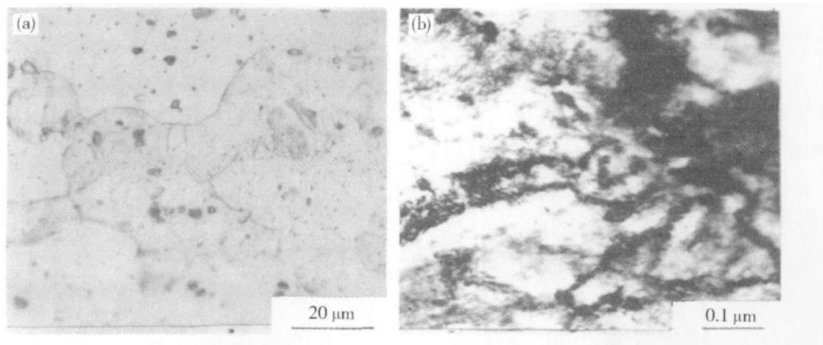


图 4 锻造态氧化物形貌与分布. (a) 光学显微镜图片; (b) 透射电镜图片

Fig. 4 Microstructures and distribution of oxides in the as-forged alloy: (a) OM image (b) TEM image

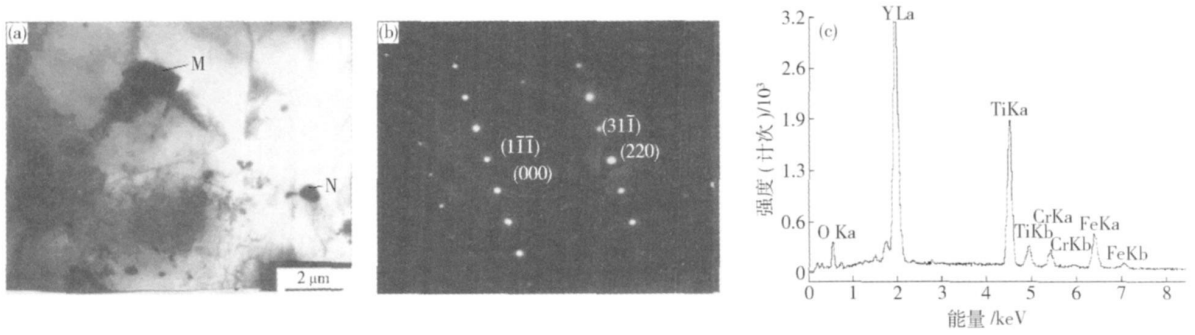


图 5 锻造态 12Cr-ODS 钢中氧化物形貌 (a) 以及对应的选区衍射花样 (b) 和 EDS 谱图 (c)

Fig 5 Morphology of oxides in the as-forged 12CrODS steel (a) and corresponding diffraction pattern (b) and EDS spectrum (c)

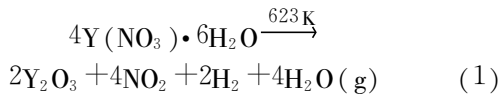
的高温强度和良好的综合性能。

3 讨论

化学浸润法获得稳定的 Y₂O₃ 型氧化物强化相, 其形成机理主要包括热分解、界面反应和热机械变形三个过程。

3.1 热分解反应

浸润液的热分解温度十分重要, 经差热法反复测定, Y(NO₃)₃·6H₂O 的热分解温度为 350℃, 在热焙烧炉内加热温度为 400℃, 保温一定时间发生热分解反应:



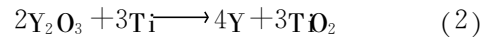
由于在每个预合金粉末表面包覆一层浸润液, 热分解主要发生于粉末表面, 在表面张力作用下粉末表面形成均匀细小的 Y₂O₃ 氧化物, 其尺寸大多数为小于 50 nm 的氧化物颗粒。应当指出的是, 大粉末颗粒组成的“絮团”, 热分解后得到较大的 Y₂O₃ 氧化物, 其尺寸为 50~200 nm。

因此, 选择合适的预合金粒度、尽量使用细粉、

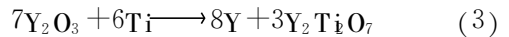
减少颗粒间空隙和三角隅处增加细粉进入就可避免过大粉末颗粒间形成“连接桥”, 减少大尺寸氧化物质点形成的机会, 有利于生成细小均匀的氧化物强化相。

3.2 界面反应

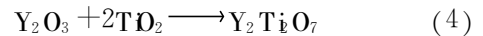
经焙烧分解的 Y₂O₃ 氧化物分布在预合金粉末表面, 在经热等静压致密化过程中, 在高温压制作用下粉末颗粒表面会发生界面反应, 即



或



若从热力学来考虑, Y₂O₃ 和 TiO₂ 在 1400℃ 时可以反应生成 Y₂Ti₂O₇^[8], 其生成自由能为 4628 kJ·mol⁻¹。由以下反应式求得生成自由能:



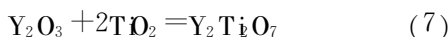
本合金在 1200℃ 热等静压, 该温度下各物质的生成自由能可由表 1 给出数据。由表 1 可知, Ti-Y 及其氧化物在 1200℃ 时生成自由能 ΔG⁰ 为 918.3 kJ·mol⁻¹ >> 0, 上述反应式 (2) 实际上不能正向进行。

表 1 1200℃ 各物质生成自由能 ΔG⁰[9]

Table 1 Formation free energy ΔG⁰ for the several substances at 1200℃

物质	O	Y	Y ₂ O ₃	Ti	TiO ₂	Y ₂ Ti ₂ O ₇
G ⁰ / (kJ·mol ⁻¹)	-13.0	-96.7	-2182.7	-79.6	-1099.7	-4382.2

反应式 (3) 在 1200℃ 时的 ΔG⁰ = -1836.3 kJ·mol⁻¹ << 0, 该反应从自由能变化角度看是可进行的。实际上反应式 (3) 并不是简单的置换反应, 该反应可以通过以下几个过程进行:



反应式 (5) 的 ΔG⁰ = 1853.6 kJ·mol⁻¹, 从而可求

该反应氧的平均分压为 8.8 yPa。反应式 (6) 反应时中氧的平衡分压为 2.4 aPa 高于式 (5) 所示氧的平衡分压, 但由于 TiO₂ 一旦形成即通过反应式 (5) 与 Y₂O₃ 反应形成 Y₂Ti₂O₇, 导致反应式 (6) 向正向进行, 即 Y₂O₃ 不断分解而产生 Y, 因此可确认 Ti 的存在促使 Y₂O₃ 的分解, 这与 Okuda 和 Fujiwara 观点是一致的^[10]。由于 Y₂O₃ 的分解促进 Y₂O₃ 含量减少, 在界面上形成的 Y₂Ti₂O₇ 尺寸变小。同时, 由于氧

化物仍保持分解和界面反应,溶解在基体中的 Y 还未得到充分析出,所以界面反应仅是获得 Y_2O_3 、 TiO_2 和 $Y_2Ti_2O_7$ 等氧化物强化相的必要过程,要获得合理尺寸分布的强化相,还必须进行热机械变形.

3.3 热变形析出反应

热等静压过程中各向受力几乎相等,粉末颗粒变形很小,改变表面氧化物的分布很困难.但在热锻造过程中,一方面会促进界面反应继续发生, Y_2O_3 氧化物分解产生 Y 和 O,能充分扩散到基体中,从而在锻造退火后再析出大量细小氧化物弥散质点于粉末颗粒内部,如图 5(a)所示.另一方面,在锻造过程中边变形边发生动态回复和再结晶,由于不同区域氧化物分布不同,发生流变程度也不相同.根据实验观察,在锻造过程中氧化物尺寸分布可得到良好的保证,当变形到一定程度后,氧化物分布都会得到均匀化,当锻造比达 1:6 以上会彻底改变弥散氧化物仅存在合金粉末表面的状况.

4 结论

(1) 化学法制备 ODS 铁素体合金中存在 Y_2O_3 、 TiO_2 和 $Y_2Ti_2O_7$ 氧化物,其尺寸范围为 5~200 nm,大、中、小尺寸氧化物相匹配弥散强化是其组织特征.

(2) 采用细粉、减少粉末颗粒间隙、延长热等静压时间和增大锻造比均有利于氧化物强化相均匀化.

(3) 热分解、相界面反应和热机械变形过程决定化学法中强化相的形成和演化行为.

参 考 文 献

[1] Ye W H, Wang C J W. Resources Metallurgy: Properties and Ap-

plications. Translated by Luo Y F. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.

(叶帷洪,王崇敬. 钨—资源、冶金、性质和应用. 罗英法,译. 北京:冶金工业出版社,1983)

- [2] Han R J, Li W, Chen K Z, et al. Photoluminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}$: Eu nanocrystallites prepared by coprecipitation method using a mixed precipitator of NH_4HCO_3 and $NH_3 \cdot H_2O$. Mater Sci Eng B, 2010, 166: 41.
- [3] Hou X R, Zhou S M, Li Y K, et al. Luminescent properties of nano-sized Y_2O_3 : Eu fabricated by coprecipitation method. J Alloys Compd, 2010, 494: 382.
- [4] Hu B F, Wu C J, Takahashi H. Investigation on the irradiation damage behavior of a novel oxide dispersion strengthened ferritic steel (ODS steel). // Materials for Advanced Energy Systems & Fission and Fusion Engineering '94, JC STEA 7 series Symposium. Tokyo, Japanese Society of Materials for Advanced Energy Systems, 1994, 302.
- [5] Peng S M, Wu C J, Hu B F. Static recrystallization of chemical soaking oxide dispersion strengthened ferritic steels. J Univ Sci Technol Beijing, 1997, 19(4): 346.
(彭顺米,吴承建,胡本芙. 化学浸润法氧化物弥散强化铁素体合金的静态再结晶. 北京科技大学学报, 1997, 19(4): 346)
- [6] Ukai S, Okuda S, Kaito T, et al. High-temperature strength characterization of advanced 9CrODS ferritic steels. Mater Sci Eng A, 2009, 510/511: 115.
- [7] Ukai S, Fujiwara M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments. J Nucl Mater, 2002, 307-311: 749.
- [8] Kato M, Kubo T. Solid state reaction in the system of Y, O, Ti. Kogyo Kagaku Zasshi, 1967, 70(6): 840.
- [9] Barin I, Knacke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag, 1973.
- [10] Okuda T, Fujiwara M. Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel. J Mater Sci Lett, 1995, 14: 1600.