

# 热处理工艺对氧化物弥散强化 Fe-Cr 合金 微观结构和致密化的影响

李明, 周张健, 何培, 许迎利, 马垚, 黎兴刚, 燕青芝, 葛昌纯

(北京科技大学 特种陶瓷与粉末冶金研究所, 北京 100083)

**摘要:**将预合金粉雾化粉与 Ti 粉、纳米  $Y_2O_3$  粉混合后进行机械合金化, 所得粉末用热等静压进行固结, 采用不同的热处理参数对所得样品进行热处理。利用扫描电镜及透射电镜 (TEM) 等检测工具进行检测。结果表明, 机械合金化中导致的孔洞会在热等静压后保留在试样基体中, 随正火温度的提高, 孔洞的形貌由不规则大孔洞变为细小均匀分散的小孔; 在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  下保温 5 h 后, 孔洞粗化。TEM 显示, 随正火温度的提高, 晶粒发生长大而粗化, 并伴随着显微硬度的下降, 当在  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  后继续增加温度, 则硬度变化不明显。

**关键词:**机械合金化; 铁素体; 氧化物弥散强化; 热等静压; 孔洞

中图分类号: TL352.22

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2009)06-0552-04

## Effect of Heat Treatment on Microstructure and Densification of Oxide Dispersion Strengthened Fe-Cr Alloy

LI Ming, ZHOU Zhang-jian, HE Pei, XU Ying-li, MA Yao,

LI Xing-gang, YAN Qing-zhi, GE Chang-chun

(*Institute of Special Ceramics and Powder Metallurgy,*

*University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Fe-Cr pre-alloyed powders, pure Ti powders and nano  $Y_2O_3$  powders were processed by mechanical alloying (MA), and then the as-milled powders were sintered by hot isostatic pressing (HIP). Different heat treatment processes were conducted on the consolidated samples. The microstructure evolution was investigated by XRD, SEM and TEM. Voids resulted from MA are remained in matrix during HIP, but the initial morphology is changed, and the regular small voids instead of irregular large voids are distributed homogeneously. Voids are linked up each other and developed into larger voids after annealing at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h. TEM images indicate that grain coarsening is occurred with the increasing normalizing temperature, while the microhardness is decreased sharply until  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:** mechanical alloying; ferrite; oxide dispersion strengthening; hot isostatic pressing; void

氧化物弥散强化(ODS)铁基合金由于具有优异的高温蠕变强度、抗辐照脆化和耐腐蚀性能而被开发并应用于核反应堆包壳材料中<sup>[1-2]</sup>。当Cr含量增加时,钢的抗腐蚀能力将提高。文献[3]报道,当Cr含量降到13%以下时,在高温水中的腐蚀能力显著下降。因此,作为包壳管材料在超临界水环境下应用,Cr含量不应低于12%。常规压水堆使用的核燃料包壳材料的力学特性和化学性能已不能满足超临界水堆的要求。12Cr氧化物弥散强化铁基不锈钢因具有更好的抗腐蚀性能和高温抗氧化性能而得到了进一步的研究。

本实验采用机械合金化方法制备氧化物弥散强化12Cr-ODS铁基不锈钢粉末,将用热等静压烧结所制得的试样进行热处理。并分析热处理工艺对材料微观结构和性能的影响。

## 1 实验材料和方法

将主要成分为12Cr-2W-0.5Mn-0.08Ta、粒度为40~75 μm的原始雾化铁基粉末与0.5% Ti粉配以0.35%的20 nm Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末在室温和氩气保护环境下进行高能球磨,高能球磨机转速选为380 r/min,球磨时间为30 h。球磨后的粉末经包套、脱气、封焊和检漏,最后进行热等静压(HIP)制成坯锭。HIP温度为1 150 °C,保温3 h,炉冷。将坯锭切割进行热处理,其主要工艺参数列于表1。热处理采用不同的正火温度,并进行退火处理。运用XRD、显微硬度仪、SEM和TEM对材料的结构和性能进行分析。

表1 处理实验参数

Table 1 Parameters of heat treatment

编号	热处理参数
1#	930 °C×1 h 空冷+780 °C×1 h 空冷
2#	990 °C×1 h 空冷+780 °C×1 h 空冷
3#	1 050 °C×1 h 空冷+780 °C×1 h 空冷
4#	1 100 °C×1 h 空冷+780 °C×1 h 空冷
5#	1 170 °C×1 h 空冷+810 °C×1 h 空冷
6#	1 100 °C×5 h 炉冷

## 2 实验结果与讨论

图1a为粉体经HIP后的微观形貌,图中隐约可见粉体颗粒的边界。圆形、大小约1 μm甚至更小的微小孔洞在颗粒内部分布,而长条形长度约3 μm的孔洞则分布于颗粒边界处。这些孔洞是由于粉体在高速球磨过程中产生的碎片,新生碎片断面具有较强的活性,易吸附水蒸气、氩气,并易氧化,或由于粉体界面不洁净,导致冷焊在粉体局部区域不能发生,从而形成孔洞<sup>[6]</sup>。当热等静压后的试样经正火(1 050 °C×1 h,空冷)和回火(780 °C×1 h,空冷)处理后(图1b),颗粒边界进一步清晰,边界处气孔有逐渐减少的趋势,但内部依然有圆形1 μm左右的孔洞存在。对颗粒边界进行EDS分析,观测到了Ti在边界处微弱富集。Sakasegawa等<sup>[4]</sup>也曾热挤压成型并热处理后的9Cr-ODS钢中观测到过Ti的富集。Ti的富集形成机制并不同于高温合金中雾化粉表面析出物在HIP后所形成的原始颗粒边界(PPB)机制<sup>[5]</sup>,需在后续实验中研究。

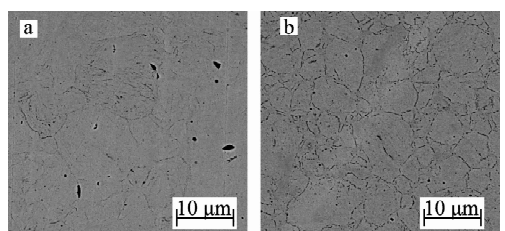


图1 HIP(a)及热处理(b)后的SEM图

Fig. 1 SEM images of samples post-HIP (a) and post-heat-treatment (b)

将HIP以及在1 050 °C正火、780 °C回火的试样做TEM观察,结果示于图2。从图2可观察到HIP后试样为细小的晶粒组织,图2a中的晶粒大小为100 nm左右。正火、回火后,晶粒长大为0.5 μm左右(图2b),并出现了少量条状马氏体组织(图2c)。从XRD衍射图(图3)可看到,基体为铁素体结构,经过热处理后,峰强度变化并不甚明显,而峰宽则随着正火温度的提高而变窄,说明晶粒发生了粗化。

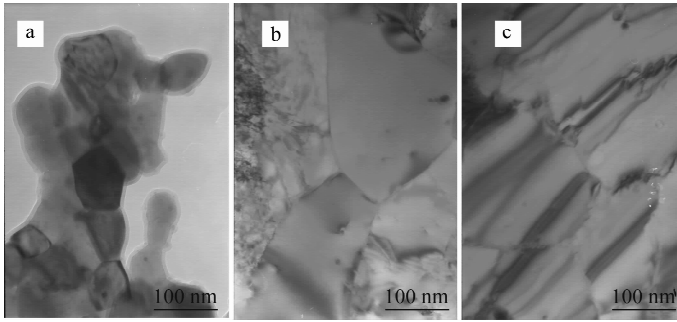


图 2 HIP 及正火、回火后的 TEM 图

Fig. 2 TEM micrographs of samples post-HIP and post-normalized tempering

a——热等静压后; b、c——正火并回火后的不同区域

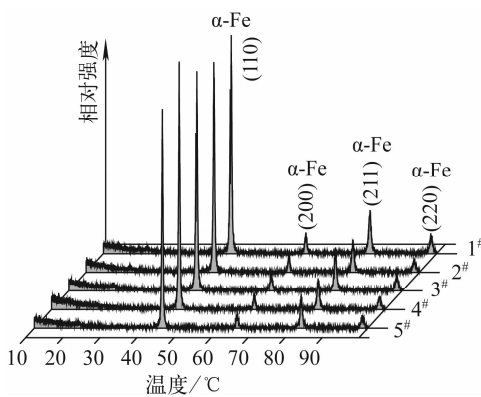


图 3 不同热处理制度下的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns

at different heat treatment temperatures

腐蚀液侵蚀后进行 SEM 观察,可观测到不同的正火温度对基体中孔洞的影响(图 4)。在 930 °C 正火后回火,试样基体存在较大孔洞,且形状不规则;正火温度提高,孔洞直径随之减小,形状趋于圆形,数量增多,孔径分布趋于均

匀;温度超过 1 100 °C 后,孔洞数量减少,直径增大,形状又变得不规则。试样在 1 100 °C 退火 5 h 后,基体中的孔洞明显增多且变得形状各异。这些现象表明,机体中的孔洞受热处理温度的影响显著。

由于机械合金化粉末本身所引入的微观孔洞使粉末在 HIP 烧结过程中难以进一步致密化,经 HIP 烧结后,这些微小孔洞仍保留在基体之中。随着热处理温度的不断升高,晶粒晶界不断迁移,有些孔洞中存在的气体沿着晶界扩散到基体外,使气孔减少甚至消失;另有一部分微孔被搁浅在机体内部,随着扩散作用而不断聚集长大,当试样在 1 100 °C 退火 5 h 后,有足够的时间和适宜温度长大,随着扩散作用的发生,小孔洞连接成大孔洞,使孔洞数量减少,尺寸增大。孔洞始于机械合金化过程中,在 HIP 烧结后保持下来,并在不同的热处理温度下发生变化。孔洞的存在严重影响试样的致密度,且给试样的力学性能带来严重影响。

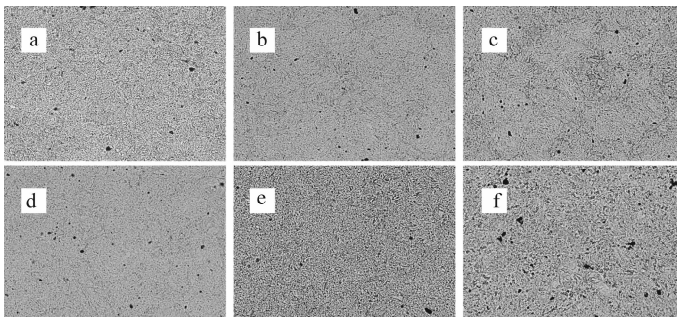


图 4 不同热处理温度下的 SEM 图

Fig. 4 SEM images at different heat treatment temperatures

a——1#; b——2#; c——3#; d——4#; e——5#; f——6#

热处理温度不同,试样的硬度随之改变。如图 5 所示,在 930 °C 空冷并回火后,材料的显微硬度很高,结合图 3 可知,此时的晶粒相对细小;随着正火温度升高,显微硬度下降,从 TEM 图可看到,晶粒在热处理后长大到数百纳米,1 050 °C 正火回火后,材料的显微硬度明显下降,而再继续升温,硬度下降则不明显。

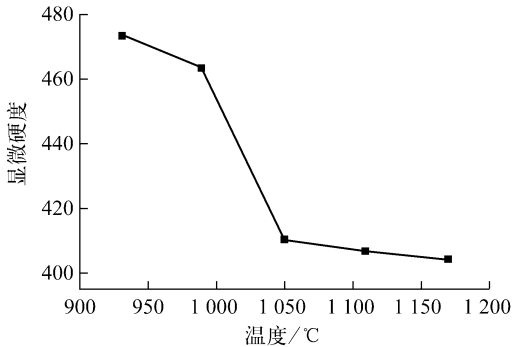


图 5 不同正火温度下材料的显微硬度

Fig. 5 Microhardness at different normalizing temperatures

### 3 结论

通过对材料进行热等静压,并对材料进行热处理观测到,在热等静压后,材料基体中存在较明显的微观孔洞,这些微观孔洞始于机械合金化,并在 HIP 后被保留下来。孔洞形貌随热处理不同而发生变化,正火温度升高,孔洞变得圆润和细小,大孔洞消失。在 1 100 °C 退火后,孔洞发生了明显的聚集和长大,孔的形貌变得更加不规则。在 SEM 下观察,经正火处理后,材料的晶粒长大,晶粒粗化,并伴随有马氏体的

出现。随正火温度提高,显微硬度下降。

### 参考文献:

- [1] UKAI S, NISHIDA T, OKUDAT, et al. R&D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258-263; 1 745-1 749.
- [2] CHO H S, KIMURA A, UKAI S, et al. Corrosion properties of oxide dispersion strengthened steels in super-critical water environment [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333; 387-391.
- [3] CHO H S, KIMURA A. Corrosion properties of oxide dispersion strengthened ferritic steels in super-critical pressurized water [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367-370; 1 180-1 184.
- [4] SAKASEGAWA H, OHTSUKA S, UKAI S, et al. Microstructural evolution during creep of 9Cr-ODS steels[J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81(8-14); 1 013-1 018.
- [5] 冯涂,李力. IN100 高温合金粉末在加热过程中的相转变和原始颗粒边界问题[J]. 钢铁研究学报, 1983, 3(4): 565-573.  
FENG Di, LI Li. Phase transformation during heating and ppb problems in pm superalloy IN100 [J]. Journal of Iron and Steel Research, 1983, 3 (4): 565-573(in Chinese).
- [6] CHEN Y L, JONES A R, MILLER U. Origin of porosity in oxide-dispersion-strengthened alloys produced by mechanical alloying[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002 (33): 2 713-2 718.