

氧的添加方式对 14YWT 铁基合金力学性能的影响

刘东华, 刘咏, 赵大鹏, 刘祖铭, 韩云娟

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用氧含量测定、XRD、SEM、能谱分析和显微硬度测定, 研究氧的添加方式对铁基合金显微组织和力学性能的影响。结果表明: 在雾化加氧过程中, 雾化液滴在冷凝时与氧接触, 使合金中引入氧原子, 氧以固溶形式存在于雾化粉末中; 粉末经 500℃ 氧化 4 h 后, 氧达到扩散固溶度后直接在粉末颗粒表面聚集, 形成氧化膜; 经高能球磨后, 氧在氧化粉末中的固溶度得到提高, 氧以固溶的方式均匀分布在破碎的球磨粉末中; 在退火态氧化粉末合金中, 被拉长晶粒由未破碎粉末组成, 内部存在大量晶界, 在晶界处氧含量偏高, 析出相优先形成, 显微硬度也较高; 等轴晶由破碎的细小粉末颗粒组成, 氧含量较低, 合金的显微硬度较低; 雾化粉末经球磨后氧分布较均匀, 所获得的铁基合金硬度分布也较均匀。

关键词: 铁基合金粉末; 雾化; 显微硬度; 第二相强化

中图分类号: TF124.38 文献标志码: A

Effect of addition manner of oxygen on mechanical properties of iron-based alloy 14YWT

LIU Dong-hua, LIU Yong, ZHAO Da-peng, LIU Zu-ming, HAN Yun-juan

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of the oxygen addition manner on microstructures and mechanical properties of Fe-based alloy were investigated by oxygen analysis, X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy spectrum analysis and microhardness test. The results show that the oxygen atom is incorporated into the alloy when the atomized droplet contacts with oxygen during the condensation process. The existing manner of oxygen in the atomized powders is solid solution. The oxygen dissolves uniformly in the oxidized powder and a very thin layer of oxides forms on the powder surface after sintering at 500℃ for 4 h. The solid solubility of oxygen in the iron-based powder increases after the mechanical alloying (MA). The oxygen as solid solute distributes evenly in the fractured atomized powders. The oxygen content increases at the grain boundary of the elongated grains composed by the unfractured MA powder. The precipitated phase preferentially forms at the grain boundary which strengthens the iron-based alloy with oxidized powder, therefore the microhardness increases. The oxygen content in the equiaxed grain composed of fine particles is very low, and the microhardness of the alloy decreases. The oxygen of the MA atomized powder distributes evenly, and the microhardness of the iron-based alloy also distributes evenly.

Key words: iron-based powder; atomization; microhardness; precipitated-phase strengthening

氧化物弥散强化铁基高温合金具有优异的高温抗蠕变性能和抗辐射稳定性, 作为核聚变反应堆用材料, 正在广泛地被美国、日本和欧洲等国家进行研究^[1-3]。氧化物弥散强化合金经 1 000℃ 退火后形成大量的纳

米氧化物粒子, 该粒子通过对位错的阻碍作用提高合金的高温抗蠕变性能^[4]。氧化物粒子通过机械合金化固溶在基体中, 在热固结工艺过程中形成第二相粒子并析出。纳米氧化物粒子的含量、尺寸和化学成分都将影响纳米团簇的形成。

SCHAUBLIN 等^[5]制备氧化物弥散强化铁基合金时, 主要采用 Fe、Cr、W、Ti 粉末单质与 Y_2O_3 粉末进行机械合金化制备预合金粉末, 将上述球磨粉末进行热等静压、热挤、热轧等热加工, 在所制备的铁基合金中发现直径为 2~4 nm 的 Ti-Y-O 相纳米团簇, 材料的室温和高温力学性能均得到提高^[6~9]。在氧化物弥散强化铁基合金中 Ti、Y、O 3 种元素缺一不可, 且其含量对组织和性能的影响也做了大量研究^[10~11]。氧的添加方式及其在粉末中的存在形式对第二相粒子的析出起了至关重要的作用。ALINGER 等^[12]以 Y_2O_3 粉末的形式引入氧, 而 Y_2O_3 很难与基体粉末发生固溶。本文作者采用气体雾化方法制备粉末, 将氧气以一定体积比加入雾化介质氩气中, 使雾化液滴在冷凝过程中与氧接触, 从而在合金中引入氧原子, 通过改变混合气体中氧气的体积比获得不同氧含量的雾化粉末; 并将在空气中氧化的粉末和雾化粉末进行对比, 通过球磨、烧结和热锻等热加工工艺制备铁基合金。分析在不同添加方式粉末中氧的存在形式, 以及不同氧添加方式对合金显微组织和力学性能的影响。

1 实验

铁基合金粉末的制备采用惰性气体雾化方法, 首先将所有合金原料直接熔化, 然后采用氩气雾化。通过控制雾化参数获得要求的粉末粒度。熔化温度为 1 650 ℃, 雾化压力为 3.5 MPa, 金属熔液流量为 6.0 kg/min, 雾化介质为氩气。为了减小成分误差, 对于 Ti 和 Y 等易挥发性元素, 待温度升高至接近雾化温度时才加入, 溶解均匀后立即进行雾化。这种雾化方法获得的粉末氧含量较低, 为 0.033%(质量分数), 为了将粉末中的 Y 和 O 摩尔比控制在 2/3 或者氧含量稍高以保证 Y 充分与氧结合, 因此, 采用粉末直接在空气中氧化的方式加氧, 取 150 g 粉末放入坩埚中在箱式电阻炉 500 ℃空气中直接氧化 4 h, 获得氧化粉末^[13]。另一种方法是在雾化气体中加入一定体积比的氧气, 使雾化液滴在冷凝过程中与氧接触, 从而在合金中引入氧原子, 获得雾化粉末。两种粉末的化学成分分析如表 1 所列。

表 1 雾化粉末和氧化粉末的化学成分

Table 1 Compositions of iron-based oxidized powder and atomized powder

Powder	Mass fraction/%					
	Cr	W	Ti	Y	O	Fe
Oxidized powder	13.15	3.30	0.43	0.25	0.30	Bal.
Atomized powder	13.15	3.30	0.42	0.32	0.23	Bal.

球磨设备采用南京科析实验仪器研究所生产的 XQM-2L 型行星球磨机, 转速设定为 225 r/min, 球料质量比为 8:1, 球磨罐为真空不锈钢球磨罐, 以无水乙醇为球磨介质, 研磨球为不锈钢材质, 抽真空后充入高纯氩气作为保护气氛, 粉末球磨时间为 200 h。将两种球磨粉末模压成约 d 20 mm \times 25 mm 的锭坯, 在卧式钼发热体真空烧结炉中 1 250 ℃ 真空烧结, 保温时间 2 h, 对烧结后的样坯在 1 200 ℃ 保温 30 min 进行等温锻造, 锻造样在 850 ℃ 真空退火 1 h。

粉末的氧含量在 TC-436 氮/氧分析仪上进行测定, 采用 D8-Advance 型全自动 X 射线衍射仪进行物相分析, 采用 JM-6360LV 扫描电子显微镜观察粉末的宏观形貌, 在德国 LEICA 公司的 MEF3A 金相显微镜进行显微组织观察, 腐蚀剂为 $FeCl_3$ 酒精溶液; 在 HVS-1000 型显微硬度分析仪上进行显微硬度测定, 载荷为 0.245 N, 每个试样测量 5 个点, 然后取平均值。

2 结果与分析

2.1 粉末形貌及氧含量分布

图 1 所示为雾化粉末和氧化粉末球磨前后的宏观形貌。图 1(a)和(b)中的粉末均呈现球形为主的形貌, 具有典型气体雾化粉末的形貌特征, 粉末的粒度分布范围较大。氧化粉末表面光滑程度要比雾化粉末的差, 两种粉末颗粒尺寸相差不大。图 1(c)和(d)所示为球磨后两种粉末的宏观形貌, 经 200 h 球磨后粉末颗粒细小, 少量的粉末出现团聚, 细小的粉末颗粒尺寸可达 5~10 μm 。加氧方式不同的粉末经球磨后, 从宏观形貌上观察可知, 颗粒的粒度分布基本相同。

图 2 所示为球磨前、后粉末的形貌及氧的线扫描曲线。从图 2(a)可以看出, 氧化粉末在粉末颗粒表层氧含量偏高, 颗粒心部氧含量分布较均匀; 由图 2(b)可以看出, 雾化粉末颗粒从表层到中心氧含量分布均匀;

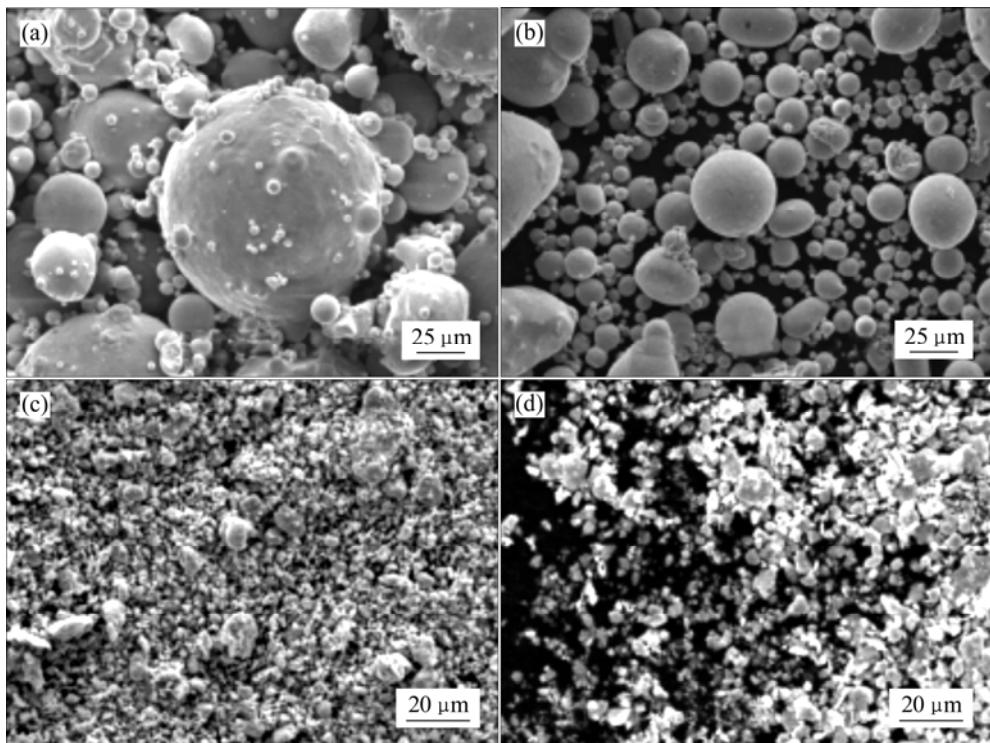


图1 高能球磨前、后粉末的宏观形貌

Fig.1 Macro-morphologies of oxidized powder and atomized powder before and after MA for 200 h: (a) Oxidized powder, before MA; (b) Atomized powder, before MA; (c) Oxidized powder, after MA; (d) Atomized powder, after MA

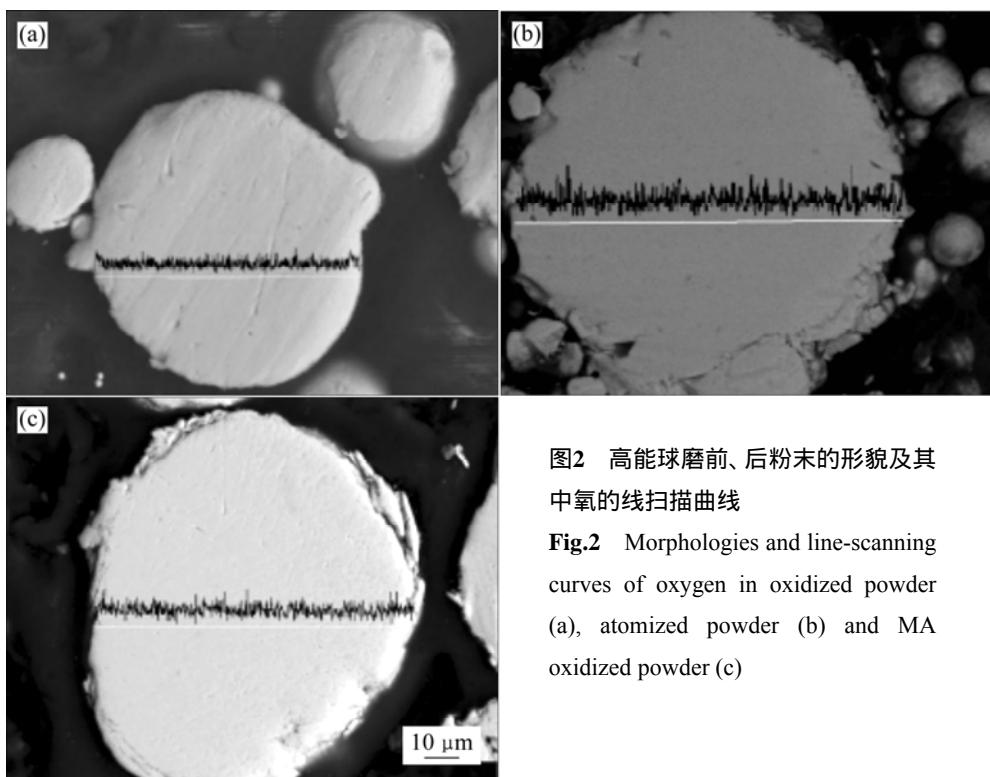


图2 高能球磨前、后粉末的形貌及其中氧的线扫描曲线

Fig.2 Morphologies and line-scanning curves of oxygen in oxidized powder (a), atomized powder (b) and MA oxidized powder (c)

经球磨 200 h 后氧化粉末颗粒的线性分布如图 2(c)所示，颗粒内部氧含量分布较均匀。不同氧的添加方式

造成粉末中氧分布不均匀现象，但经过高能球磨后，氧的不均匀现象得到改善。

2.2 XRD 分析

图3所示为氧化粉末和雾化粉末球磨后的XRD谱。从图3可以看出,两种球磨粉末的物相均为Fe-Cr相,经球磨200 h后,Fe-Cr相的衍射峰已明显宽化,衍射强度较低。虽然两种粉末的加氧方式不同,经相同的球磨时间后,氧化粉末球磨后衍射峰的强度比雾化粉末衍射峰的强度略高。

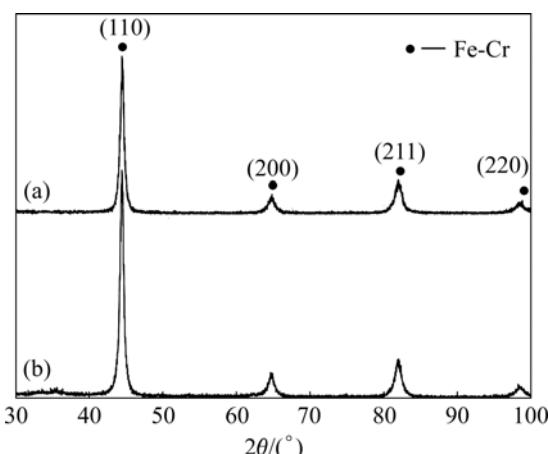


图3 氧化粉末和雾化粉末经球磨后的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of atomized powder (a) and oxidized powder (b) after MA for 200 h

2.3 显微组织

氧化粉末和雾化粉末经锻造并退火后的显微组织如图4所示。由图4可知,两种合金组织均由被拉长的晶粒和等轴晶组成,被拉长晶粒的方向为垂直于锻造方向,锻造样的拉长晶粒是烧结态中的大颗粒经形变产生的,由于经过单向锻压,因此,较大的颗粒形变后产生择优取向。

图5所示为退火态氧化粉末和雾化粉末合金的断口形貌图。从图5可以看出:退火合金中有明显的析出相粒子产生(见箭头所指),氧化粉末合金断口内析出相粒子较多,并大多分布在被拉长晶粒上;雾化粉末的断口内析出相粒子含量相对较少,在拉长晶粒和等轴晶内均出现析出相粒子;两种合金的析出相大小基本相同,为0.3~0.7 μm 。

2.4 显微硬度

氧化粉末和雾化粉末合金的显微硬度值如图6所示。由图6可知:氧化粉末合金显微硬度值分布不均匀,被拉长颗粒的显微硬度值较高,等轴晶的显微硬度值只有被拉长晶粒的一半;雾化粉末合金中被拉长晶粒和等轴晶显微硬度值相差不大,且高于氧化粉末合金中等轴晶的显微硬度。



图4 退火态氧化粉末合金和雾化粉末合金显微组织

Fig.4 Microstructures of annealed alloys with oxidized powder (a) and atomized powder (b)

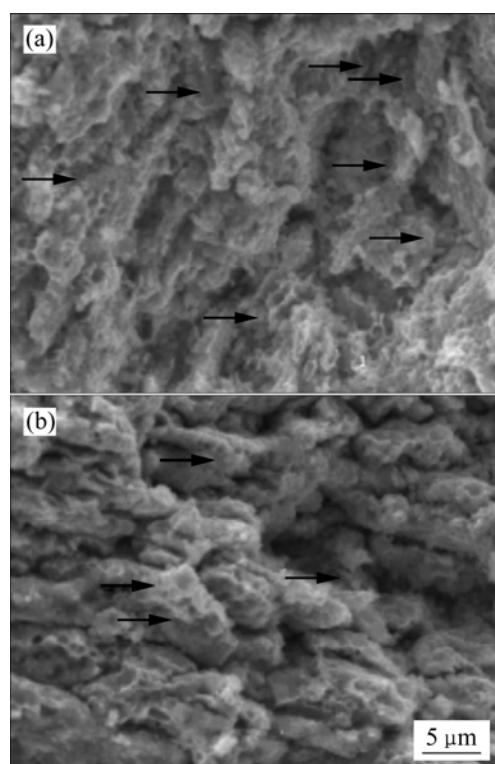


图5 退火态氧化粉末合金和雾化粉末合金断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of annealed alloys with oxidized powder (a) and atomized powder (b)

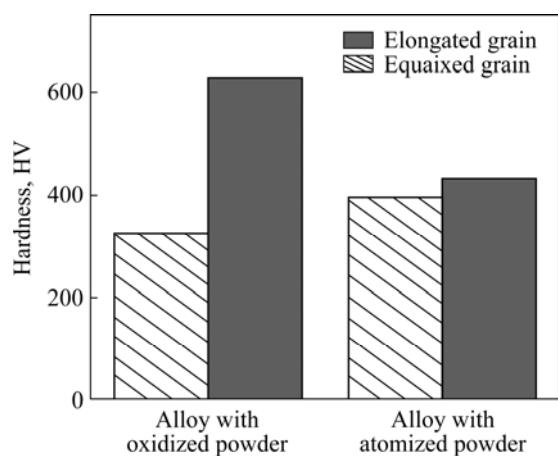


图 6 退火态氧化粉末合金和雾化粉末合金的显微硬度

Fig.6 Microhardness of annealed alloys with oxidized powder and atomized powder

3 讨论

3.1 粉末中氧的存在形式

在雾化过程中，金属呈液态时，元素的扩散系数很高，氧可以在未凝固的液滴中进行迁移，且氧在金属中是以间隙的形式固溶，同样具有较高的扩散系数，即使金属凝固后，只要温度足够高，氧仍具有较高的扩散速率，因此，在雾化介质中引入的氧气不仅在粉末表面形成氧化膜，还可能在粉末内部形成固溶态的氧。在本实验中，氧含量只有 0.23%，从粉末氧含量的线性分布(见图 2(b))可以看到，雾化粉末中氧的分布较为均匀，因此，可以判断氧以固溶态的形式存在。

粉末的直接氧化方式与金属和合金的氧化方式具有相似之处。在高温下，氧气与粉末颗粒接触，氧先以扩散的方式进入颗粒内部，当达到氧在铁基合金粉末中的平衡固溶度(0.03%)后，只与颗粒表面的原子发生反应，形成氧化膜。本实验研究的铁基合金粉末颗粒尺寸较小，表面能较高，位于表面的原子占较大的体积分数。氧化后的粉末中，氧含量为 0.3%，表面能较高的细小粉末颗粒首先与氧反应，在颗粒表面形成氧化膜。

机械合金化可以大大提高第二种成分在母相中的固溶度，形成过饱和固溶体。经过高能球磨，粉末颗粒边界出现大量缺陷，有利于提高溶质原子的扩散速度和扩展固溶度^[14-15]。体系自由能的降低是形成过饱和固溶体的热力学驱动力。在机械球磨过程中，第二相形成自由能较高的亚稳相，根据亚稳相的溶解度原理，即“亚稳相在一次极端固溶体中的溶解度总是大

于稳定相在此固溶体中的溶解度”，可知亚稳第二相在固溶体中溶解度的提高，其实质是体系自由能的降低。王德宝等^[16]研究发现，在固态下几乎不互溶的Cu-Cr合金，经球磨40 h后，Cr在Cu中的固溶度明显提高。氧化粉末中氧是以表层氧化物的形式存在，在高能球磨的过程中，氧在基体中固溶度的提高，氧含量在破碎的粉末颗粒中分布均匀。球磨前雾化粉末中的氧以固溶态形式存在，氧含量比较均匀，经高能球磨后，粉末只是发生简单的破碎，其中氧含量分布的均匀性没有发生变化。

3.2 氧对合金力学性能的影响

经高能球磨后粉末被破碎，在破碎、冷焊反复出现的球磨过程中，有些粉末颗粒由于太硬，在球磨过程中出现破碎不完全现象，而有些粉末颗粒发生了焊合，颗粒尺寸较大，经高温烧结、锻造和退火后，形成了具有择优取向的被拉长晶粒(见图 4)。团聚的粉末由多个细小粉末颗粒组成，未发生破碎的粉末中氧含量分布不均匀，经热加工后，被拉长晶粒内部存在大量晶界，在晶界处氧含量偏高，析出相优先在这里形成，这与图 5 断口形貌所观察到的结果一致。

第二相粒子的形成有利于合金的强化，强化作用是通过析出相粒子对位错运动的阻碍作用而表现出来的^[17]。位错在运动中遇到第二相粒子，发生位错绕过或切割机制，阻碍位错运动，从而提高合金强度。第二相粒子的粒径和分布不同，对基体的强化作用也会有很大区别。氧化粉末球磨后由于氧的分布不均匀，导致合金硬度的不均匀。被拉长晶粒由未破碎的粉末和焊合的粉末组成，其氧含量偏高，所形成的析出相粒子较多，从而强化合金，其显微硬度值也提高；等轴晶中粉末颗粒表层无氧化膜，粉末的氧含量分布均匀，所形成的析出相粒子较少，合金的显微硬度值较低。雾化粉末经球磨后，合金中形成延长晶粒和等轴晶的粉末中氧含量分布均匀，析出相粒子分布均匀，合金的显微硬度值分布均匀，且高于氧化粉末合金中等轴晶处的硬度。

4 结论

1) 氧在雾化过程中以固溶形式存在于雾化粉末中；在氧化粉末中，氧达到扩散固溶度后直接在粉末颗粒表面聚集。

2) 在高能球磨过程中，粉末颗粒产生大量晶格畸变，氧在粉末中的固溶度提高，以固溶的方式存在于

破碎的球磨粉末中。

3) 氧化粉末经球磨后, 未破碎粉末中氧的分布不均匀导致合金硬度的不均匀。合金中被拉长晶粒的氧含量较高, 形成的析出相粒子较多, 显微硬度值较高; 由等轴晶中形成的析出相粒子较少, 合金的显微硬度值较低。

4) 采用雾化粉末所获得的铁基合金硬度值分布较均匀。

REFERENCES

- [1] KLUEH R L, SHINGLEDECKER J P, SWINDEMAN R W, HOELZER D T. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 341(2/3): 103–114.
- [2] KLUEH R L, MAZIASZ P J, KIM I S, HEATHERLY L, HOELZER D T, HASHIMOTO N, KENIK E A, MIYAHARA K. Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 307/311(1): 773–777.
- [3] MUKHOPADHYAY D K, FROES F H, GELLES D S. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for fusion[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 258/263(2): 1209–1215.
- [4] LINDAU R, MÖSLANG A, SCHIRRA M, SCHLOSSMACHER P, KLIMENKOV M. Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 307/311(1): 769–772.
- [5] SCHAUBLIN R, RAMAR A, BALUC N, de CASTRO V, MONGE M A, LEGUEY T, SCHMID N, BONJOUR C. Microstructural development under irradiation in European ODS ferritic/martensitic steels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 351(1/3): 247–260.
- [6] MILLER M K, KENIK E A, RUSSELL K F, HEATHERLY L, HOELZER D T, MAZIASZ P J. Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 353: 140–145.
- [7] MILLER M K, HOELZER D T, KENIK E A, RUSSELL K F. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329/333: 338–341.
- [8] MILLER M K, HOELZER D T, KENIK E A, RUSSELL K F. Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 387–392.
- [9] MILLER M K, RUSSELL K F, HOELZER D T. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 351: 261–268.
- [10] de CASTRO V, LEGUEY T, MONGE M A, MUÑOZ A, PAREJA R, AMADOR D R, TORRALBA J M, VICTORIA M. Mechanical dispersion of Y_2O_3 nanoparticles in steel EUROFER 97: process and optimisation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 322(2/3): 228–234.
- [11] OHTSUKA S, UKAI S, FUJIWARA M, KAITO T, NARITA T. Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329/333(1): 372–376.
- [12] ALINGER M J, ODETTE G R, HOELZER D T. On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 392–406.
- [13] 刘东华, 刘咏, 黄伯云, 张宁一, 方京华, 刘锋. 铁基合金粉末氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2166–2171.
- [14] LIU Dong-hua, LIU Yong, HUANG Bai-yun, ZHANG Ning-yi, FANG Jing-hua, LIU Feng. High temperature oxidation behavior of iron-based metal powder[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(12): 2166–2171.
- [15] BLAVETTE D, CLDEL E, FRACKIEWIEZ A, MENAND A. Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity segregation to line defects[J]. *Science*, 1999, 286(5448): 2317–2319.
- [16] ESTRIN Y, RABKIN E. Pipe diffusion along curved dislocations: An application to mechanical alloying[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39(12): 1731–1736.
- [17] 王德宝, 吴玉程, 王文芳, 宗跃. 机械合金化诱导难互溶系Cu-Cr合金固溶度扩展的研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(1): 17–22.
- [18] WANG De-bao, WU Yu-cheng, WANG Wen-fang, ZONG Yue. Extension solid solubility of immiscible Cu-Cr alloy system induced by mechanical alloying[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2008, 32(1): 17–22.
- [19] PÉREZ P. Influence of the alloy grain size on the oxidation behavior of PM2000 alloy[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44: 1793–1808.

(编辑 龙怀中)