复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 30 卷 第 3 期 6 月 2013 年
Vol. 30 No. 3 June 2013

文章编号：1000-3851(2013)03-0142-07

机械合金化和 SPS 工艺制备 9CrWTi－Y_2O_3/铁素体-马氏体钢

杨 剑，郭志猛*，杨薇薇，吴成义，罗 曦，曹慧钦
（北京科技大学 新材料技术研究院，北京 100083）

摘 要： 采用机械合金化(MA)和放电等离子体烧结(SPS)工艺制备了 9CrWTi－0.35%Y_2O_3 氧化物弥散强化铁素体-马氏体钢(9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs)。利用 SPS 温度和位移测量装置、OM、FE-SEM、TEM、EDX 表征了材料烧结收缩曲线及热处理前后的显微组织和成分，并采用电子拉伸试验机测试了室温拉伸性能。结果表明：9CrWTi/FMs 和 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 在烧结过程出现液相烧结特征。提高烧结温度和压力，9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 孔隙度减小，密度提高，晶粒变细，抗拉强度增加，但延伸率仅为 2%左右。富集 Y—Ti—O 的弥散相颗粒大小为 5～20 nm，较均匀地分布在基体上。9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 烧结态、10%盐水淬火态及 750 ℃高温回火态的显微组织分别为等轴铁素体、细长板条马

收到初稿日期： 2012-05-23；**收到修改稿日期：** 2012-09-04；**网络出版时间：** 2013-01-11 10:37:12
网络出版地址： http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130111.1037.008.html
基金项目： 国家 973 项目(2008CB717800)；新金属材料国家重点实验室开放基金(2009ZD－03)
通讯作者： 郭志猛，教授，博士生导师，主要从事自蔓延高温合成技术、超细晶硬质合金及弥散强化材料的研究 E-mail：zmguo@ustb.edu.cn

的焦点[1-3]。由于 ODS 钢中添加了高热稳定性且抗辐照的 Y_2O_3 颗粒，均匀且细小地分布在基体中[4]，改善了高温强度和抗辐照肿胀性能，其最高使用温度比低活化铁素体-马氏体钢(RAFMs)提高了约100 ℃，热转换效率提高了 40%以上[5]，因此 ODS 钢成为先进快中子堆和聚变堆的基本候选材料[6]。

氧化物弥散强化钢粉末主要采用机械合金化(MA)的方法制备，常用的致密化手段有热挤压(HE)、热等静压(HIP)和放电等离子体烧结(SPS)等[7-8]。一般认为采用热挤压会导致材料强烈的各向异性，晶粒平行于挤压方向被拉长，因此该方向力学性能优于其垂直方向，往往需通过再结晶或$\alpha\rightarrow\gamma$ 相变热处理工艺来获得等轴晶[9-10]。热等静压法制备的 ODS 钢在性能上不会产生各向异性，但工艺复杂、成本高限制了其广泛应用。SPS 烧结使加压的粉体直接通脉冲电流，由火花放电瞬间产生的等离子体进行活化烧结，使 MA 得到的氧化物弥散强化钢粉在较低温度和较短保温时间内便可获得较高的致密度[11]，目前已开始应用于生产。氧化物弥散强化钢致密化后需要通过热处理来改善其组织和性能。基于上述原因，本文中重点研究了 9CrWTi－氧化物弥散强化钢粉末的 SPS 烧结致密化动力学曲线特征，烧结温度、烧结压力和热处理工艺对材料显微组织演变和室温力学性能的影响。

1　实验内容

N_2 雾化的 9CrWTi(粒径＜74 μm)合金粉的化学成分如表 1 所示。纳米 Y_2O_3(平均粒径为30 nm、纯度(质量分数)为 99.9%)由北京纳辰科技有限公司生产。粉末配制在真空手套箱中进行，粉末置于振动球磨罐后充入高纯氩气以减少 MA 引入的氧杂质。机械合金化使用振动球磨方式：球磨罐壁和钢球材料都为不锈钢，振动频率固定为 23.2 Hz，振幅为3～4 mm，球料比为 10∶1，球磨时间共计48 h。采用振 2 h、停 0.5 h 方式防止粉末粘球和粘壁。本文中制备了两种合金粉：(1)直接将 9CrWTi 原料粉末进行机械合金化获得(作为对照组)；(2)外加 0.35% Y_2O_3(质量分数，下同)后 MA 获得。

取 45 g 机械合金化后的粉末装入内径为 Φ30 石墨模具中振实，然后在 SPS－1050 烧结炉(日本住友株式会社)中进行 SPS 烧结。通过温度和位移测量等控制单元记录温度和下压头在压力作用方向上的位移(其数值反映收缩量)随时间的变化，研究烧结压力为 50 MPa 时，9CrWTi－0.35%Y_2O_3 和 9CrWTi 合金粉经过 MA 后的烧结收缩规律；烧结时间固定为 6 min，研究不同烧结压力-温度(40 MPa－980 ℃、50 MPa－1000 ℃、50 MPa－1050 ℃)条件下 9CrWTi－0.35%Y_2O_3 合金样品孔隙特征、原始组织和弥散相分布特征。热处理是将烧结体放在 1400 ℃SSJ－14A 型快速升温节能箱式电炉中，以 8 ℃/min 的升温速率加热到 1200 ℃并保温 2 h，然后分别在普通水和 10%(质量分数)NaCl 盐水溶液中淬火，并在750 ℃下回火 1 h 后空冷，研究淬火和回火对显微组织和力学性能的影响。

使用光学显微镜观察试样未侵蚀时组织中孔隙大小及分布特征。采用 SUPRA™55 型 FE-SEM 观察 SPS 烧结态、淬火态、回火态试样经 20%(体积分数)硝酸酒精侵蚀后的显微组织。利用 DJ2000 双喷电解设备(电解液为 5%(体积分数)$HClO_4$ 和 95%(体积分数)C_2H_5OH、电压为 25 V、电流为 30～35 mA、室温)制备 TEM 试样，并用 Tecnai－20 TWIN 高分辨 TEM(加速电压为 200 kV)及其附件 EDAX PV9830/10 能谱仪研究弥散相分布特征和成分。采用阿基米德排水法测量试样密度。采用 AGI－250 kN 电子拉伸试验机测试烧结态和回火态试样室温力学性能，拉伸速率为 1 mm/min，拉伸样平行段长度 15 mm 宽度和厚度均为 3 mm。

2　结果与讨论

2.1　9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 和 9CrWTi/FMs 粉末烧结致密化动力学曲线特征

图 1 是 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 和 9CrWTi/FMs 粉末在 SPS 烧结过程中温度和位移随时间的变化曲线。图 1(a)表明在 644 ℃，粉体一直处于膨胀状态(位移为负值)，这是因为物质本身受热膨胀；加热 96 s 后，膨胀量最大，达 0.43 mm；690～720 ℃，膨胀量变为 0；720～875 ℃，缓慢收缩(位移为正值)，这是由颗粒的表面扩散或体扩散填充孔隙造

表 1　9CrWTi 粉末的成分含量

Table 1　Chemical composition of the 9CrWTi steel powder

Element	C	Cr	W	Ti	Ni	N	O	Si	Mn	Al	Cu	Fe
Mass fraction/%	0.13	8.88	2.10	0.16	0.067	0.030	0.020	0.072	0.012	0.018	0.01	Bal

成；875～1035 ℃，急剧直线收缩，收缩量约6 mm，收缩速度约 0.125 mm/s。这是典型的液相烧结特征：首先发生液相流动，促进颗粒滑动、旋转、重新密排，紧接着大颗粒在液相中溶解析出，造成烧结体的急剧收缩。在降温初期，出现膨胀，约 0.9 mm，9CrWTi/FMs 出现类似现象(见图1(b))，说明添加 Y_2O_3 后对此膨胀基本没有影响，可能是由基体钢发生相变引起的。当继续降温时，开始收缩，这是因为材料从高温冷却时会引起收缩现象。

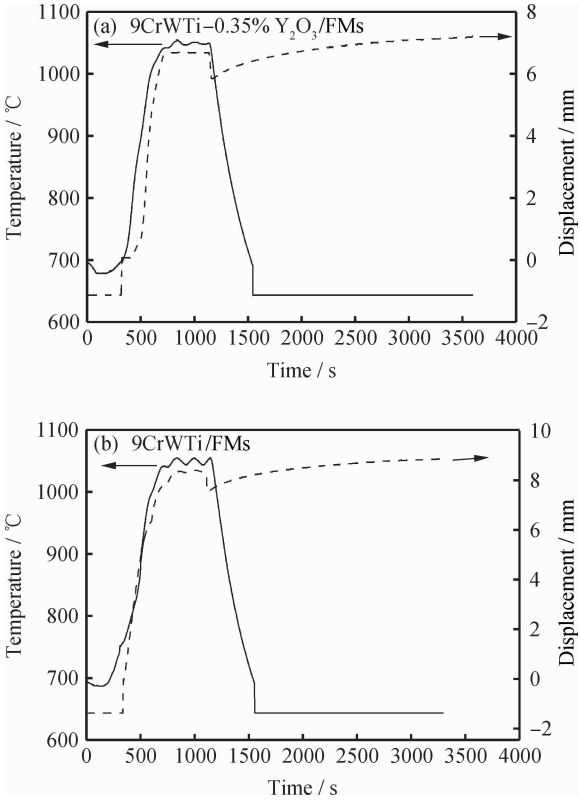


图 1　50 MPa 下 9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs 和 9CrWTi/FMs 粉末在 SPS 烧结过程中温度和位移随时间的变化曲线

Fig. 1　Variation of temperature and displacement with time in SPS of 9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs and 9CrWTi/FMs at 50 MPa

2.2　9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs 烧结合金组织特征及力学性能

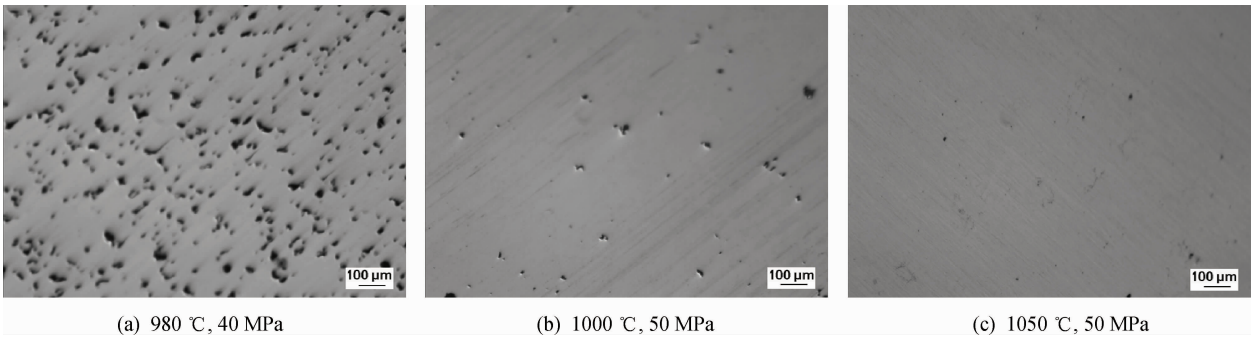
2.2.1　合金的残留孔隙特征

图 2 为不同烧结条件下 9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs 试样经抛光后的残留孔隙及分布特征。当烧结温度和压力为 980 ℃和40 MPa时，试样表面分布较多的近球状孔洞，其大小约 10～50 μm(见图 2(a))。提高烧结温度和压力，孔洞急剧减少且变小，当烧结温度 1050 ℃和压力 50 MPa 时，材料表面基本没有孔洞，趋于全致密化。这是因为提高烧结温度或压力时，将加快颗粒的扩散速率或缩短扩散距离，从而使样品不断收缩，气孔减少，致密度增加。

2.2.2　合金的组织及力学性能

图 3 为不同烧结温度和压力下 9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs 试样经 20％硝酸酒精侵蚀后的 FE-SEM 显微组织照片。烧结温度和压力分别为 980 ℃、40 MPa 时，存在大小约2 μm的晶粒和等轴铁素体组织(见图 3(a))。增加烧结温度和压力，晶粒变小，铁素体组织拉长明显（见图 3(b)、3(c))。9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs SPS 烧结样品的力学性能如表 2 所示。可以看出，随着烧结温度和压力的提高，样品的相对密度和强度增加。A1、A2、A3 试样的相对密度依次提高、孔隙减少，并且晶粒变小，二者共同作用导致强度增加，A3 的相对密度和屈服强度高达 99.1％和 1430 MPa。但是，三个样品的延伸率基本相当，只有 2％左右，均为脆性材料，其延伸率低的本质原因是由于该材料呈粉末冶金态，晶粒间结合力差。

图 4 为 9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs SPS(烧结温度 1050 ℃，压力 50 MPa)试样的 TEM 明场像和暗场像。如图 4(a)所示，弥散相尺寸 5～20 nm，有轻微的团聚。表 3 中的 EDX 能谱结果显示弥散相颗粒主要富集 Y、Ti 和 O 元素，并且 Y 与 Ti 原子比约为



(a) 980 ℃, 40 MPa　　(b) 1000 ℃, 50 MPa　　(c) 1050 ℃, 50 MPa

图 2　烧结参数对未侵蚀 9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs 试样金相组织的影响

Fig. 2　Effect of sintering parameters on the OM microstructure of 9CrWTi－0.35％Y_2O_3/FMs without corrosion

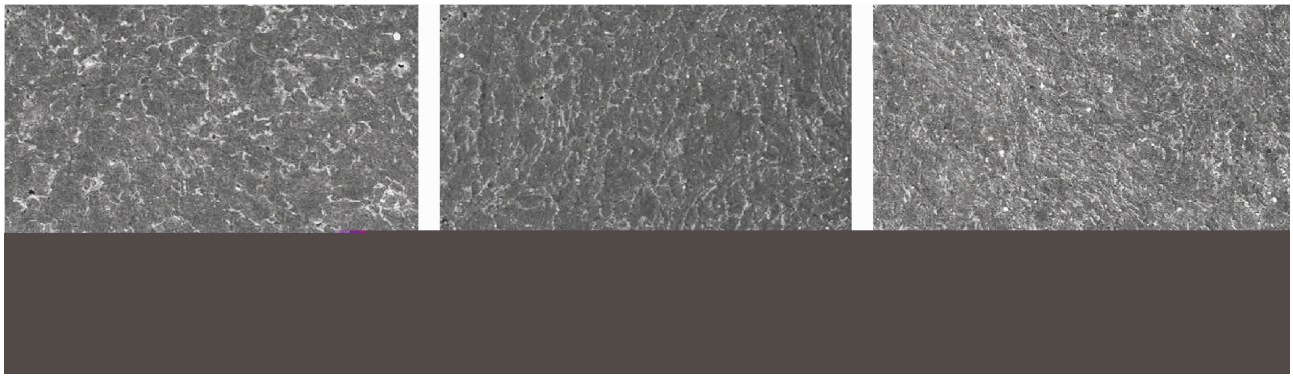


图 3　不同烧结条件下 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 的 FE-SEM 显微组织照片

Fig. 3　FE-SEM micrographs of 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs at different SPS sintering parameters

表 2　不同 SPS 烧结参数下 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 样品的力学性能

Table 2　Mechanical properties of 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs samples by different SPS sintering parameters

Sample	Temperature/℃	Pressure/MPa	Relative density/%	UTS/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	ε_t/%
A1	980	40	90.1	937	718	2.1
A2	1000	50	96.4	1332	1248	1.9
A3	1050	50	99.1	1554	1430	1.8

UTS—Ultimate tensile strength.

图 4　9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs SPS 试样的 TEM 弥散相分布组织

Fig. 4　TEM micrographs of 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs specimen by SPS showing the dispersoids distributed in the microstructures

1∶1。当 ODS 钢中同时存在 Ti 和 Y_2O_3 时，Y_2O_3 在高能球磨的过程中，先被磨细，然后以[Y]和[O]形式溶解在基体中，处于过饱和状态，在后面的退火或致密化过程中，将以 Y、Ti、O 复杂氧化物颗粒的形式析出[12]。但是这一现象无法用传统的热力学解释，因为 Y_2O_3 的熔点高达 2500 ℃，Y 和 O 的结合能高，一般很难分解[13]。对此 Okuda 等[14]认为，亚稳态下(如液态和无定形态)可使任何氧化物溶解，这种亚稳态是由机械合金化过程产生的点阵缺陷造成的。Lee[15]认为当 Y 与 Ti 原子比约为 1∶1 时，Y—Ti—O 复杂氧化物颗粒主要以 $Y_2Ti_2O_7$ 的形式存在。

2.3　热处理态组织及力学性能

图 5 是 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 烧结态、水冷态、10%NaCl 盐水溶液淬火态和经 750 ℃回火的显微组织演变。经 1200 ℃保温 2 h 后水冷，得到铁素体和马氏体的混合组织(见图 5(b))，当把冷却剂改为 10%NaCl 水溶液后，组织主要为细长板条状马氏体(见图 5(c))。材料的淬透性与晶粒尺寸相关，细奥氏体晶粒比粗晶粒更难发生马氏体转变，因为得到完全马氏体的临界冷却速率随奥氏体晶粒尺寸的增加而减小[16]，如果显微组织由细小晶粒组成，晶界通道数量的增加将会提高碳原子

表 3　9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 试样弥散相的 EDX 能谱结果

Table 3　EDX results of dispersoids distributed in the 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs specimen

Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%	Uncertainty/%	Detector correction	*k*-factor
O(K)	30.82	64.75	0.29	0.49	1.974
Ti(K)	21.87	15.34	0.17	0.98	1.229
Cr(K)	3.85	2.49	0.08	0.99	1.304
Mn(K)	0.51	0.31	0.03	0.99	1.375
Fe(K)	3.89	2.34	0.07	0.99	1.403
Y(K)	39.02	14.74	0.36	0.99	3.455

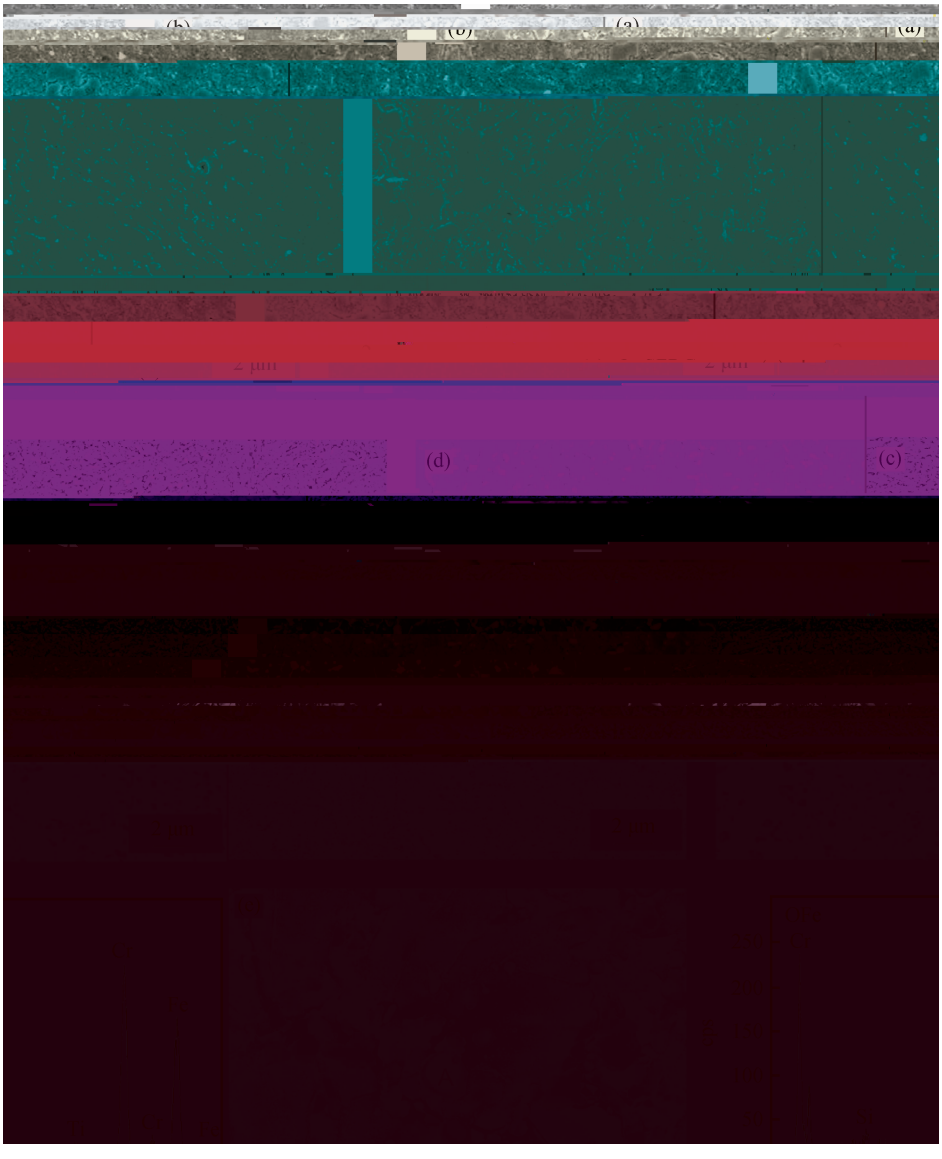


图 5　9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 热处理前后 SEM 照片及能谱图

Fig. 5　SEM images of 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs as SPS(a), after water quenching at 1200 ℃(b), after 10% NaCl solution quenching at 1200 ℃(c), after 10% NaCl solution quenching and tempering at 750 ℃ holding 1 h and air cooling(d), the large magnification of (d) (e) and EDS energy spectrum(f)

的扩散能力；原始 Y_2O_3 颗粒溶解形成的 Y—O 团簇，严重阻碍了加热过程中奥氏体形成的比例，事实上只有这部分奥氏体在冷却过程中才有可能形成马氏体，因而氧化物弥散强化钢的淬透性还与加热过程中形成奥氏体多少有关[17]；此外在 1000 ℃左右析出的纳米氧化物团簇能硬化材料[14]，阻碍板条马氏体的形成。9CrWTi－Y_2O_3/FMs 钢加热发生奥氏体转变时，富 Y—O 纳米氧化物团簇强烈钉扎晶界，阻碍了奥氏体晶粒的形成和长大，降低了其淬火得到马氏体的驱动力，从而需要更高温度完成奥氏体转变或更大冷却速度得到马氏体，室温下 5%～10%NaCl 水溶液比水的冷却速度大得多，因而使其更容易得到马氏体。图 5(d)显示经过回火后主要存在等轴铁素体组织，晶粒大小约为 1 μm，还有一些晶粒被拉长的残余铁素体组织。Ukai 等[18]认为残余铁素体组织的形成机制是：在 α→γ 转变过程中，氧化物弥散相颗粒通过钉扎 α/γ 晶界来阻碍其运动，减少了奥氏体转变驱动力，使部分铁素体组织保留下来。高温回火后沿晶界析出较多富 Cr、Fe、O 相(见图5(e))。这是因为加热到 1200 ℃保温时，Cr 和 O 等处于过饱和状态，当在普通水或盐水中快速冷却时，扩散时间短，难以析出；当淬火后回火时，原子有足够的时间扩散，在富集晶格畸变、位错等缺陷的晶界处析出。图 6 是 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 钢 SPS 烧结态和热处理后的室温应力-应变曲线。试样经过 10%NaCl 盐水溶液淬火和高温回火后，抗拉强度由 1554 MPa 下降到 1198 MPa，但延伸率由 1.8%增加到 12.8%。晶粒粗化和晶界析出较多富 Cr、Fe、O 相(见图 5(e))共同导致抗拉强度的下降和塑性的提高。

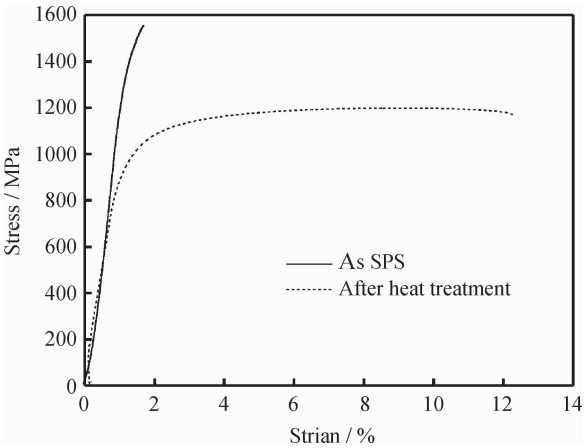


图 6　9CrWTi－0.35% Y_2O_3/FMs 经 10%NaCl 盐水淬火和高温回火热处理前后应力-应变曲线

Fig. 6　Stress－strain curves of 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs steels by SPS before and after heat treatment by 10%NaCl solution quenching and tempering

3　结　论

(1) 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs(铁素-马氏体钢)经机械合金化后进行 SPS 时，存在急剧直线收缩区，表现出液相烧结特征。提高烧结温度和压力，试样孔隙度减少，并且铁素体晶粒变小，密度和强度增加，当烧结温度和烧结压力为 1050 ℃和 50 MPa 时，相对密度、抗拉强度和屈服强度达 99.1%、1554 MPa 和 1430 MPa，但总延伸率仅为 1.8%。在基体上均匀地分布着 5～20 nm 的富 Y—Ti—O 复杂氧化物颗粒。

(2) 对 50 MPa 1050 ℃时烧结的 9CrWTi－0.35%Y_2O_3/FMs 试样进行热处理，结果表明：在 1200 ℃下进行水冷和 10%NaCl 水溶液冷却分别得到铁素体和马氏体的混合组织及细长板条马氏体组织，经盐水溶液淬火和 750 ℃回火空冷后得到等轴铁素体和少量的残余铁素体组织，其晶界分布着较多的富 Cr、Fe、O 相，抗拉强度和延伸率分别为 1198 MPa 和 12.8%。

参考文献：

[1]　Ukai S, Nishida T, Okuda T, et al. R & D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR [J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258-263: 1745-1749.

[2]　Sandim H R Z, Renzetti R A, Padilha A F, et al. Annealing behavior of ferritic－matensitic 9%Cr－ODS－Eurofer steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 3602-3608.

[3]　Li M, Zhou Z J, He P, et al. Microstructure and mechanical property of 12Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel for fusion application [J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85: 1573-1576.

[4]　Singh R, Schneibel J H, Divinski S, et al. Grain boundary diffusion of Fe in ultrafine grained nanocluster strengthened ferritic steel [J]. Acta Materialia, 2011, 59: 1346-1353.

[5]　Kohyama A, Seki M, Abe K, et al. Interactions between fusion materials R & D and other technologies [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 20: 283-287.

[6]　Uehira A, Ukai S, Mizuno T, et al. Tensile properties of 11Cr－0.5Mo－2W－V－Nb stainless steel in LMFBR environment [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2000, 37: 780-786.

[7] Karak S K, Chudoba T, Witczak Z, et al. Effect of Cr content on isothermal oxidation behaviour of nano - Y_2O_3 dispersed ferritic alloys prepared by mechanical alloying and hot isostatic pressing [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528: 7475-7483.

[8] 郭丽娜，贾成厂，胡本芙. 络合溶胶-凝胶法制备氧化物弥散强化 12Cr 钢中氧化物的形成机制 [J]. 复合材料学报，2011，28(4)：124-129.
Guo Lina, Jia Chengchang, Hu Benfu. Oxides formation mechanism of oxide dispersion strengthened 12Cr steel by complex sol-gel method [J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2011, 28(4): 124-129.

[9] Ukai S, Nishida H, Okuda T, et al. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for FBR core application: Ⅰ — Improvement of mechanical properties by recrystallization processing [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1997, 34(3): 256-263.

[10] Ukai S, Nishida H, Okuda T, et al. Development of oxide dispersion strengthened steels for FBR core application: Ⅱ — Morphology improvement by martensite transformation [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1998, 35(4): 294-300.

[11] Balazsi C, Gillemot F, Horvath M, et al. Preparation and structural investigation of nanostructured oxide dispersed strengthened steels [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 4598-4605.

[12] Miller M K, Hoelzer D T, Kenik E A, et al. Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures [J]. Intermetallics, 2005, 13: 387-392.

[13] 李　明，周张健，廖　璐，等. ODS 铁素体钢中弥散氧化物的研究进展 [J]. 材料导报，2010，24(8)：94-98.
Li Ming, Zhou Zhangjian, Liao Lu, et al. Research progress of dispersed oxides in ODS ferritic steels [J]. Materials Review, 2010, 24(8): 94-98.

[14] Okuda T, Fujiwara M. Dispersion behavior of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel [J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14(22): 1600-1603.

[15] Lee J H. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels with and without aluminum [J]. Front Energy, 2012, 6(1): 29-34.

[16] Danon A, Alamo A. Behavior of Eurofer 97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling [J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311: 479-483.

[17] Cayron C, Rath E, Chu I, et al. Microstructural evolution of Y_2O_3 and $MgAl_2O_4$ ODS Eurofer steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 335: 83-102.

[18] Ukai S, Ohtsuka S, Kaito T, et al. High - temperature strength characterization of advanced 9Cr - ODS ferritic steels [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 510 - 511: 115-120.