

放电等离子烧结技术制备的纳米结构 9Cr-ODS 钢及其微观结构分析

卢晨阳, 吕 铮, 余 亮, 刘春明

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用放电等离子烧结(SPS)技术取代传统热等静压工艺, 制备出具有超细晶粒的纳米结构 9Cr 氧化物弥散强化(ODS)钢。利用 SEM 及阿基米德排水法分析了不同放电烧结温度(900, 950, 1050 °C)对 ODS 钢组织形貌和致密度的影响;通过 HRTEM, STEM-HAADF 及 EDS 分析了 SPS-ODS 钢的微观组织特征等。结果表明:机械合金化粉末在 950 °C 时 SPS 效果最好, 密度可达理论密度的 97.7%; SPS-ODS 钢由超细晶粒(≤ 200 nm)和大晶粒(≥ 1 μm)混合组织构成;基体中弥散分布着高密度纳米尺寸的 Y-Ti-O 团簇及 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相, 在晶界上存在少量尺寸较大(30~100 nm)的尖晶石结构 $\text{Mn}(\text{Ti})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 。

关键词: 放电等离子烧结; ODS 钢; Y-Ti-O 团簇; $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Mn}(\text{Ti})\text{Cr}_2\text{O}_4$

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0454-05

先进核反应堆苛刻的工作环境—高温、高氢、高应力、强烈的腐蚀环境及高能中子的辐照等, 对结构材料的性能提出了极高的要求^[1]。纳米结构氧化物弥散强化(oxide dispersion strengthened, ODS)钢被认为是第 4 代裂变堆及聚变堆的重要候选材料。纳米结构 ODS 钢中超高密度、纳米尺寸的富 Y-Ti-O 弥散强化相能够有效阻碍位错和晶界的运动、促进辐照引起的点缺陷的复合、抑制粗大氢泡在晶界上的形成, 提高了材料的高温强度、降低了辐照损伤、提高了抗氢脆能力^[2]。

纳米结构 ODS 钢通常采用先机械合金化(mechanical alloying, MA)再热等静压(hot isostatic pressing, HIP)或热挤压成型的方式制备。适当的球磨参数将使添加的 Y_2O_3 粒子固溶入铁的基体中形成过饱和固溶体, 在随后的热压程中重新均匀析出纳米尺寸的富 Y-Ti-O 析出相^[3-5]。热等静压技术使材料的致密度达到 98% 以上, 同时不产生明显各向异性。但较高的热压温度(>1000 °C)及较长的保温时间(1~6 h)使晶粒粗大, 纳米析出相尺寸增大、密度降低, 导致材料性能下降。热挤压制备的样品晶粒较小但存在明显的组织和性能各向异性。放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)是基于脉冲放电初期粉体间产生的火花放电现象(瞬间产生高温等离子体), 通过瞬时高温场实现致密化的快速烧结技术。相比于热等静压和热挤压烧结方式, SPS 优势是升温速度快, 加热时间短(3~10 min),

烧结温度低(相对热等静压低 100~200 °C), 因此有利于形成超细晶粒甚至纳米晶粒的材料, 同时无明显各向异性^[6], 这为纳米结构 ODS 钢的微观组织调控提供了新的方法。

SPS 近年才应用于纳米结构 ODS 钢的制备^[7], 烧结温度对材料性能结构的影响仍不完全清楚, 相关报道较少。本实验采用 SPS 取代 HIP 制备纳米结构 ODS 钢, 初步探索了最佳制备工艺, 研究 SPS-ODS 钢的微观结构特征, 特别是对性能起至关重要作用的析出相的种类和特征, 为新型 ODS 钢的制备和组织性能优化提供基础。

1 实 验

将高纯的 Fe、Cr、W 等元素粉与 Y_2O_3 粉按表 1 所示比例称重后混合。采用 FRITSCH 行星式高能球磨机, 在 Ar 气保护下进行机械合金化, 球磨时间 0~70 h, 转速 260 r/min, 球料比为 10:1。通过 X'Per Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)和 LA-920 型激光粒度分析仪研究粉末颗粒尺寸和晶粒尺寸在机械合金化过程中的演化规律, 确定最佳球磨时间。

将机械合金化后的合金粉装入石墨模具, 在不同温度下进行放电等离子烧结成形, 获得 SPS-ODS 钢。烧结温度分别为: 900, 950, 1050 °C; 烧结压力为 40 MPa; 保温时间为 5 min。

SPS 样品采用阿基米德排水法测量密度; 利用

收稿日期: 2015-01-31

基金项目: 国家自然科学基金(51471049, 91026013); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划)(2011CB610405); 教育部项目博士点基金(20130042110014)

作者简介: 卢晨阳, 男, 1985 年生, 博士生, 东北大学, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: chenylu@umich.edu

表 1 ODS 钢的名义合金成分

Table 1 Nominal chemical composition of ODS steel (wt%)

Cr	W	Mn	Ta	V	Ti	Y ₂ O ₃	Fe
9	1.5	0.4	0.1	0.2	0.3	0.3	Bal.

JSM-6510A 扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观组织。本实验所有 TEM、STEM 样品均在 FEI Helios 扫描电镜上利用 Focus Ion Beam 及 Lift out 方法制备, 样品尺寸仅为 10 μm×5 μm×100 nm, 大大减小了铁磁性对透射电镜成像质量的影响^[8]。扫描透射电镜 (STEM) 明场像及高角暗场像(HAADF)拍摄于 200 keV JEOL 2100 球差矫正透射电镜, 利用其搭载的 EDS 能谱进行成分分析; 高分辨晶格像拍摄于 300 keV JEOL 3011 透射电镜。

2 结果与分析

2.1 机械合金化

图 1 为激光粒度分析仪测定的球磨时间与粉末平均粒径的关系图。球磨 50 h 后, 合金粉末颗粒达到最小, 球磨对粉末颗粒的冷焊-破碎作用达到平衡, 继续球磨, 颗粒开始出现团聚现象导致尺寸增大。图 2 为从 X 射线衍射谱计算出的粉末晶粒尺寸随着球磨时间变化的关系曲线, 晶粒尺寸在球磨初期下降迅速, 在 20 h 后趋于平衡。机械合金化时间对粉末颗粒尺寸、固溶、晶粒尺寸等的影响详见文献^[5, 9, 10]。机械合金化工艺的最佳球磨时间为 50 h。

2.2 放电等离子烧结

将 3 种烧结温度制备的 SPS-ODS 钢经阿基米德排水法测量致密度, 结果表明: 1050 °C 样品致密度最佳, 达到理论密度的 99.9%; 950 °C 时为 97.7%; 900 °C 时仅为 83%。但 1050 °C 样品出现过烧现象。

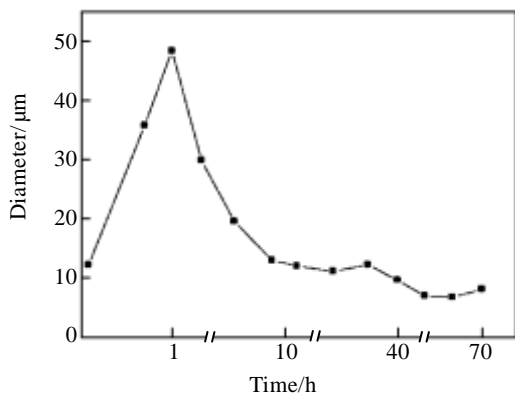


图 1 不同球磨时间与机械合金化粉末平均粒径关系

Fig.1 Relationship between average particle size and milling time

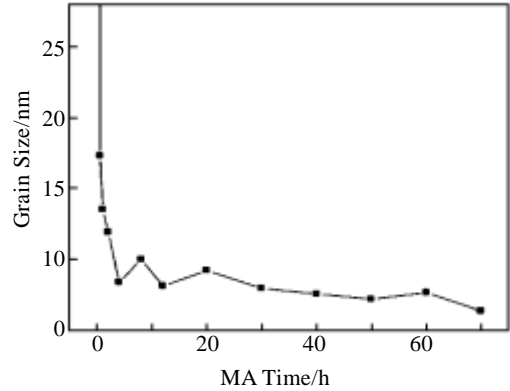


图 2 合金粉末晶粒尺寸随球磨时间的变化

Fig.2 Dependence of grain size on milling time

图 3 为 900, 950 °C 烧结样品表面的 SEM 照片。900 °C 烧结样品表面出现大面积空洞, 原始颗粒界面非常明显, 这是由烧结温度过低, 粉末烧结不充分导致。950 °C 烧结时, 样品表面平滑, 原始颗粒界面消失。说明颗粒之间放电产生高温, 引起溶质原子的扩散迁移, 较好填充了颗粒间的孔隙。SEM 观察与致密度测量结果一致。因此, 放电等离子烧结制备 ODS 钢的最佳温度为 950 °C。

2.3 微观结构分析

图 4 为 950 °C 烧结 ODS 钢的 STEM 明场像。SPS-ODS 钢是铁素体组织, 由超细晶粒 (通常尺寸小于 200 nm) 和大尺寸晶粒 (通常尺寸在 1 μm 左右) 混合构成, 晶粒呈双峰分布, 这种结构与 SPS 特殊的

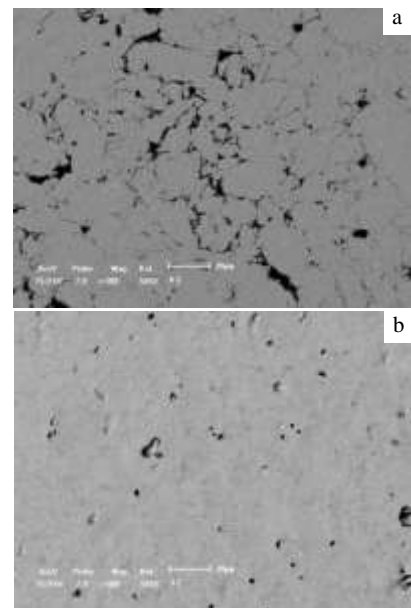


图 3 ODS 钢扫描电镜形貌

Fig.3 SEM images of SPS-ODS steels: (a) 900 °C and (b) 950 °C

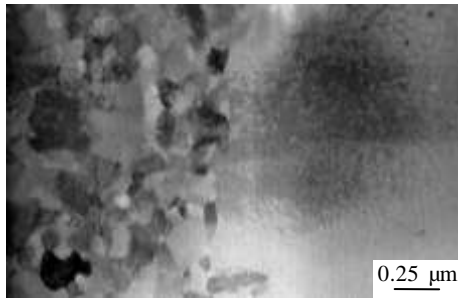


图 4 SPS-ODS 钢扫描透射电镜明场像
Fig.4 STEM bright field image of SPS-ODS steel

烧结机制有关。SPS 使用高频的脉冲电流，烧结中由于粉末颗粒表面的电阻小电流主要沿着粉末颗粒表面运动，因此颗粒表面被快速加热和冷却，相对而言颗粒内部温度较低。因此机械合金化粉末颗粒表面区域的温度较高，晶粒易粗化，形成大晶粒区，而颗粒内部温度较低，加之保温时间短，机械合金化过程中形成的纳米晶粒长大较慢，因此形成超细晶粒区。研究显示 ODS 钢中的超细晶粒能够显著降低材料的高温蠕变速率，提高蠕变强度^[11]。

图 5 所示为 SPS-ODS 钢的扫描透射电镜高角暗场(HAADF)像。图中可见 SPS 样品中存在大量弥散在晶粒内部和晶间的析出相。其中尺寸较大的析出相通常分布在晶界，尤其是三叉晶界，尺寸在 30~100 nm。能谱面扫(EDS mapping)分析显示其富含 Cr、O、Mn、Ti 4 种元素，见图 6。HRTEM 分析显示此种析出相为尖晶石结构的 Mn(Ti)Cr₂O₄，点阵常数 $a=0.859$

nm。图 7 是 Mn(Ti)Cr₂O₄ 的高分辨晶格像，两个相邻原子面为(2 $\bar{2}\bar{1}$)和(212)，夹角为 90°。文献报道在不含 Mn 的 14Cr-ODS 钢存在的大尺寸析出相为 CrTiO₃^[12]，这种大尺寸富 O、N、Ti、Cr 的氧化物钉扎在晶界上，有利于在高温状态下保持晶体结构的稳定^[13]。有研究显示 CrTiO₃ 与基体有一定的取向关系^[14]。本实验中，没有发现 Mn(Ti)Cr₂O₄ 与铁素体基体之间存在特定的取向关系，进一步的研究正在进行中。

SPS-ODS 钢中除了晶界上大尺寸的 MnCr₂O₄ 相外，还存在高密度纳米析出相，这些纳米析出相在晶粒内部和晶界上弥散分布，见图 5。纳米析出相在高角暗场像下衬度较暗，说明析出相含有较轻的元素。纳米析出相的三维原子探针结果^[4]证实这些纳米析出相是富 Y-Ti-O 的纳米析出相。ODS 钢的高温性能及抗辐照性能主要取决于 Y-Ti-O 析出相的类型、尺寸及密度。因此对 Y-Ti-O 纳米析出相的鉴定与分析极为重

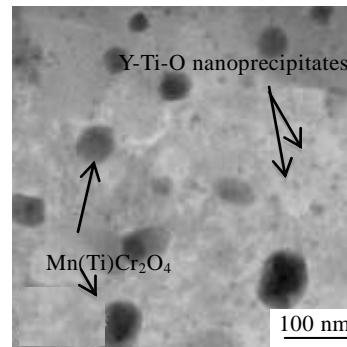


图 5 SPS-ODS 钢的高角暗场相照片
Fig.5 HAADF image of the SPS-ODS steel

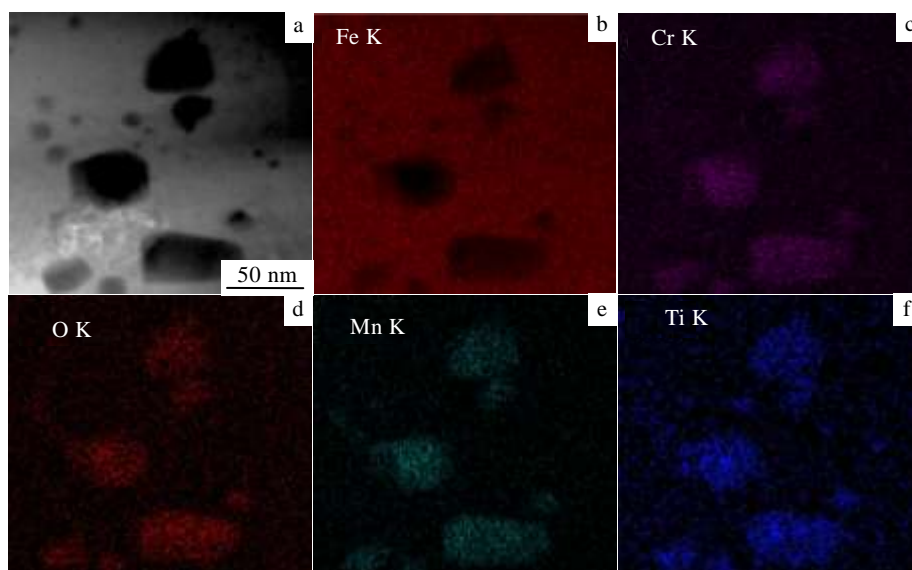


图 6 Mn(Ti)Cr₂O₄ 的 EDS 面扫结果
Fig.6 EDS mapping of the Mn(Ti)Cr₂O₄

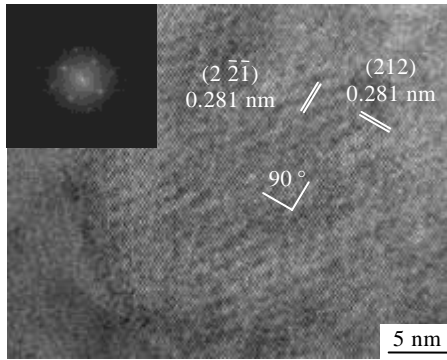


图 7 Mn(Ti)Cr₂O₄ 高分辨照片及 FFT
Fig.7 HRTEM image and FFT of Mn(Ti)Cr₂O₄

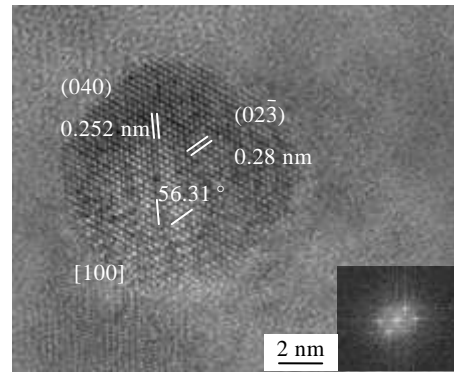


图 9 Y₂Ti₂O₇ 高分辨像及 FFT
Fig.9 HRTEM image and FFT of Y₂Ti₂O₇

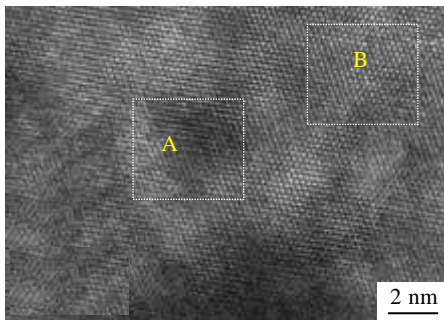


图 8 SPS-ODS 钢微观组织的高分辨像
Fig.8 HRTEM image: (A) nano clusters and (B) ferritic matrix

要。经过统计, 950 °C 等离子放电烧结后的 ODS 钢中, Y-Ti-O 析出相密度约为 1.75×10^{22} 个/m³, 平均尺寸约为 5.9 nm。富 Y-Ti-O 析出相类型主要有两种, 一种是与基体共格, 尺寸 < 4 nm 的 Y-Ti-O 团簇。这些 Y-Ti-O 团簇是非化学计量比的亚稳过渡相, 研究显示其在 1300 °C 仍能保持良好的热稳定性^[5], 是 ODS 钢中主要的弥散强化相之一。图 8 所示为纳米团簇高分辨照片, 与基体共格, 由于原子尺寸的不同会造成晶格畸变, 在 TEM 照片下与基体产生衬度差异, 如图 8 中 A 方框内所示。图 9 为另一种纳米析出相黄绿石 (pyrochlore) 结构 Y₂Ti₂O₇ 的高分辨像, 为面心立方结构, $a=1.009$ nm, 相邻原子面为 (040) 及 (02 $\bar{3}$), 夹角为 56.31°, 带轴为 [100]。Y₂Ti₂O₇ 尺寸比 Y-Ti-O 团簇略大, 为 4~15 nm。一般来说在 ODS 钢中 Y-Ti-O 纳米团簇比 Y₂Ti₂O₇, Y₂TiO₅, TiO₂, Y₂O₃ 等析出相尺寸更小, 密度更高, 界面面积更大, 这些位点有利于促进辐照引起的点缺陷的复合、纳米氦泡的形成和对位错晶界运动的钉扎, 从而提高材料的抗辐照抗氦脆性能及高温强度。从已有的研究结果来说, 成分和热固化温度都对纳米析出相的形成有显著影响, 纳米团簇倾向于在较低温的烧结过程中形成, 在高温烧

结过程中更易形成尺寸较大的 Y₂Ti₂O₇ 及 Y₂TiO₅。因此, 低温烧结的放电等离子烧结工艺对制备高密度的 Y-Ti-O 纳米团簇 ODS 钢提供了条件。

3 结 论

1) 高纯金属粉和 Y₂O₃ 粉经 50 h 机械合金化, 在 950 °C 放电等离子烧结 5 min 制备的 ODS 钢, 致密度达到理论密度的 97.7%; 1050 °C 烧结产生了过烧现象; 900 °C 烧结致密度仅为 83%。

2) 放电等离子烧结法制备的纳米结构 9Cr-ODS 钢由超细晶粒 (通常尺寸小于 200 nm) 和大尺寸晶粒 (通常尺寸在 1 μm 左右) 混合构成, 晶粒呈双峰分布。

3) 放电等离子烧结法制备的 ODS 钢中存在 3 种主要析出相: 大尺寸的尖晶石结构的 Mn(Cr)Ti₂O₄ 相, 尺寸为 4~15 nm 的黄绿石结构 Y₂Ti₂O₇ 相和尺寸小于 4 nm 的 Y-Ti-O 团簇。Mn(Cr)Ti₂O₄ 相主要分布在晶界上, Y-Ti-O 团簇和 Y₂Ti₂O₇ 相在晶内和晶界弥散分布。

参考文献 References

- [1] Zinkel S J, Busby J T. *Mater Today*[J], 2009, 12(11): 12
- [2] Lu Z, Faulkner R G, Riddle N *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2009, 386-388: 445
- [3] Ukai S, Ohtsuka S. *Energy Mater*[J], 2007, 2(1): 26
- [4] Lu C Y, Lu Z, Liu C M. *J Nucl Mater*[J], 2013, 442: S148
- [5] Lü Zheng (吕 铮), Lu Chenyang (卢晨阳), Zhang Shouhui (张守辉) *et al.* *Acta Metall Sin* (金属学报)[J], 2012, 48(6): 649
- [6] Evan K, Yenshan L, Marc A M *et al.* *Scr Mater*[J], 2010, 63(6): 577
- [7] Lü Zheng (吕 铮), Liu Chunming (刘春明). *Chin Patent* (中国专利), ZL201010594163.9[P], 2012
- [8] Krueger R. *Micron*[J], 1999, 30: 221
- [9] Lu C Y, Lu Z, Xie R *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2014, 455: 366
- [10] Xie R, Lu Z, Lu C Y *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2014, 455: 554

- [11] Schneibel J H, Liu C T, Miller M K *et al.* *Scr Mater*[J], 2009, 61(8): 793
- [12] Bhattacharyya D, Dickerson P, Maloy S A *et al.* *Philos Mag*[J], 2012, 92(16): 2089
- [13] Brandes M C, Kovarik L, Miller M K *et al.* *J Mater Sci*[J], 2012, 47(8): 3913
- [14] Ribis J, Carlan Y D. *Acta Mater*[J], 2012, 60(1): 238

Preparation of Nano-structured 9Cr-ODS Steel by Spark Plasma Sintering and Its Microstructure Characterization

Lu Chenyang, Lü Zheng, Yu Liang, Liu Chunming

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Ultra-fine grain 9Cr-oxide dispersion strengthened (ODS) steel was prepared by spark plasma sintering (SPS), instead of the traditional hot isostatic pressing (HIP). The microstructure and density of the SPS-ODS steel with different sintering temperatures (900, 950, 1050 °C) were analyzed by SEM and Archimedes' Principle, respectively. The grain size and precipitates characterization of the SPS-ODS steel were analyzed by HRTEM, STEM-HAADF and EDS. The results show that 950 °C is the optimal SPS temperature and the relative density reaches up to 97.7%. The mixture of ultra-fine nano grains (≤ 200 nm) and coarse grains (≥ 1 μm) is observed in SPS-ODS steel. High-density nano-sized Y-Ti-O clusters and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phases are dispersed homogenously in the ODS steel. Large size spinel structured $\text{Mn}(\text{Ti})\text{Cr}_2\text{O}_4$ precipitates (30~100 nm) are formed mainly at grain boundaries.

Key words: sparking plasma sintering; ODS steel; Y-Ti-O clusters; $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Mn}(\text{Ti})\text{Cr}_2\text{O}_4$

Corresponding author: Lü Zheng, Professor, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83691576, E-mail: luz@atm.neu.edu.cn