

14CrODS 铁素体钢的制备及其拉伸性能

Preparation and Tensile Properties of 14CrODS Ferritic Steel

廖璐, 周张健, 李明

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

LIAO Lu, ZHOU Zhang-jian, LI Ming

(School of Materials Science and Engineering, University of

Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 通过机械合金化制备了成分(质量分数/%)为 Fe-14Cr-0.5Ti-0.35Y₂O₃ 的氧化物弥散强化合金粉末, 机械合金化后粉末内部各合金元素分布均匀。采用热等静压的方法制得 14CrODS 铁素体钢, 并对其进行锻造和热处理。与未添加氧化物弥散颗粒的 14CrNA 相比, 14CrODS 钢的强度有明显提高, 但是与 MA957 有一定差距, 抗拉强度有待改进; 与 MA957 相比, 14CrODS 表现出良好的塑性, 锻造可进一步提高 14CrODS 的高温塑性, 但是锻造过程中的残余应力使材料低温拉伸时呈脆性, 退火可去除残余应力, 极大地提高 14CrODS 的塑性, 使其远优于 MA957。

关键词: 氧化物弥散强化; 机械合金化; 热等静压; 拉伸性能

中图分类号: TG115.5⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)04-0042-05

Abstract: A ODS ferritic steel powder with the chemical composition (mass fraction/%) of Fe-14Cr-0.5Ti-0.35Y₂O₃ was prepared by mechanically alloying (MA), and the element distribution was homogenous. The MA powder was consolidated by hot isostatic pressing (HIP), followed by forging and annealing. Compared to 14CrNA steel without ODS particles, the tensile strength of 14CrODS steel was excellent, but not so good compared with MA957, thus need improvement. The ductility of 14CrODS was much better than MA957, and could be enhanced further by forging. However, residual stress existed during forging, making the 14CrODS steel brittle in room temperature tensile tests. Annealing could remove the residual stress and significantly improve the ductility of 14CrODS, which was more excellent than MA957.

Key words: oxide dispersion strengthened(ODS); mechanical alloying; hot isostatic pressing; tensile property

铁素体钢通常是指 Cr 含量在 12%~30% (质量分数, 下同) 范围内的一类不锈钢, 它们在任何温度下基本都是铁素体结构^[1]。对于金属来说, 产生不可恢复的塑性变形主要靠的是位错滑移, 因此凡是能使位错运动受阻的方法都能提高其强度。氧化物弥散强化 (Oxide Dispersion Strengthened, ODS) 铁素体钢一般通过机械合金化 (Mechanical Alloying, MA) 技术使合金基体中弥散分布高稳定性的纳米 Y₂O₃ 颗粒而获得。纳米级的 Y₂O₃ 颗粒不仅可以阻碍位错的运动, 而且可以通过限制阳离子的扩散来阻止合金表面氧化层的生长, 提高合金表面氧化层与基体的结合力。因此, ODS 化除了提高合金的高温强度外, 还可以进一步改善合金的抗氧化、耐腐蚀能力^[2,3]。

与传统的铁素体/马氏体钢相比, ODS 铁素体钢具备两个重要性能: (a) 具有高辐照稳定性、高抗肿胀性及抗辐照蠕变性; (b) 由于纳米氧化物颗粒的均匀分布, 表现出优异的高温强度^[4,5]。因此, ODS 铁素体

钢具有更高的温度适用范围, 适用于更为苛刻的服役环境, 其应用范围也在逐年扩大, 包括先进航空发动机、燃气轮机的耐高温抗氧化部件, 核反应堆包壳管, 冶金、汽车、石化、玻璃等行业的耐高温抗腐蚀材料^[2]。Cr 含量高于 13% 时可有效提高 ODS 钢的抗氧化和耐腐蚀能力, 但是 Cr 含量过高又会引起热老化脆化的问题, 因此, ODS 钢中 Cr 含量的添加有一定限度^[6]。

本工作采用 MA 及热等静压的方法, 结合后续变形加工和热处理制备了 Cr 含量为 14% 的 ODS 铁素体钢, 并对其拉伸性能进行研究。

1 实验方法

以真空感应熔炼和氮气雾化方法制备的预合金粉 (Nitrogen Gas Atomized Pre-alloyed Powder, NA) 为原料, 采用高能球磨, 将雾化粉 ($\leq 74\mu\text{m}$) 与纳米 Y₂O₃ (平均粒度为 30nm) 进行机械合金化混合处理。机械

合金化的参数为球料比 10 : 1,以高纯氩气作保护气氛,在 380r/min 的转速下球磨 30h,得到 14Cr ODS 粉末。实验中所用粉末主要成分如表 1 所示。

表 1 实验中所用粉末主要成分(质量分数/%)

Table 1 Nominal chemical composition of powders (mass fraction/%)

Material	C	Si	Cr	W	Ti	Y ₂ O ₃	Fe
14CrNA	0.06	0.24	14.20	1.80	0.09	0.00	Bal
14CrODS	0.06	0.24	14.20	1.80	0.50	0.35	Bal

采用热等静压的方法对获得的机械合金化粉末进行烧结,HIP 的参数为 1150℃×3h,70MPa。为了进行对比,对雾化粉也进行相同条件的热等静压烧结。对热等静压后的 14CrODS 进行锻造,始锻温度为 1250℃,终锻温度为 1150℃,然后在 1100℃进行 2h 的退火处理。

采用配有能谱仪(EDS)的 LEO-1450 型扫描电镜(SEM)观察粉末的微观表面形貌和内部元素分布情

况,采用惰气脉冲红外热导法(ASTM E1019—2005)测定粉体中的氧含量。根据 GB/T 4338—1995,将热等静压样品加工成 φ4mm 圆形比例试样,分别进行室温,400,600℃和 700℃四个温度的拉伸实验,对强度指标和塑性指标进行分析,比较拉伸性能,并用场发射扫描电镜(FEM)观察拉伸断口的形貌。

2 实验结果及分析

2.1 粉体表征

2.1.1 粉末形貌

图 1 为原始雾化粉和机械合金化所得粉末的形貌照片。可以看出,原始雾化粉 NA 的表面形貌呈圆形,经机械合金化 30h 后,粉末发生明显的破碎现象,未发生团聚。ODS 粉末内部各合金元素分布的均匀程度直接影响材料的力学性能,为探究球磨后 14CrODS 粉末内部元素的分布情况,验证球磨的效果,采用 EDS 对粉末截面进行面扫描分析,如图 2 所示,Fe,Cr,

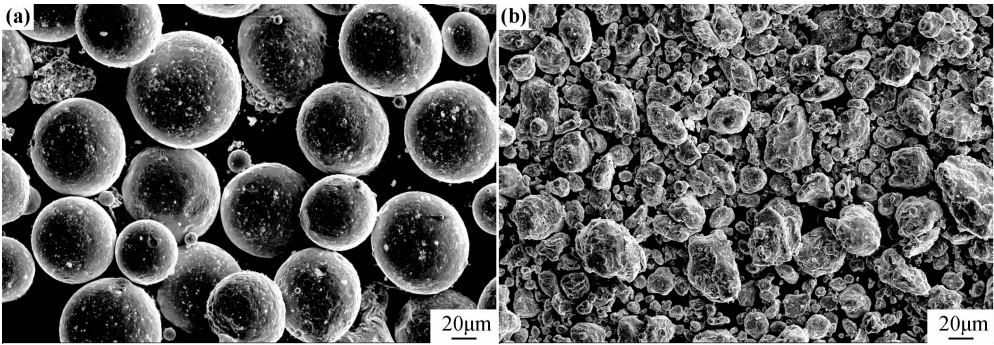


图 1 粉末表面形貌 SEM 图 (a)NA 粉末;(b)ODS 粉末

Fig. 1 SEM micrographs of powders surface (a)NA powders;(b)ODS powders

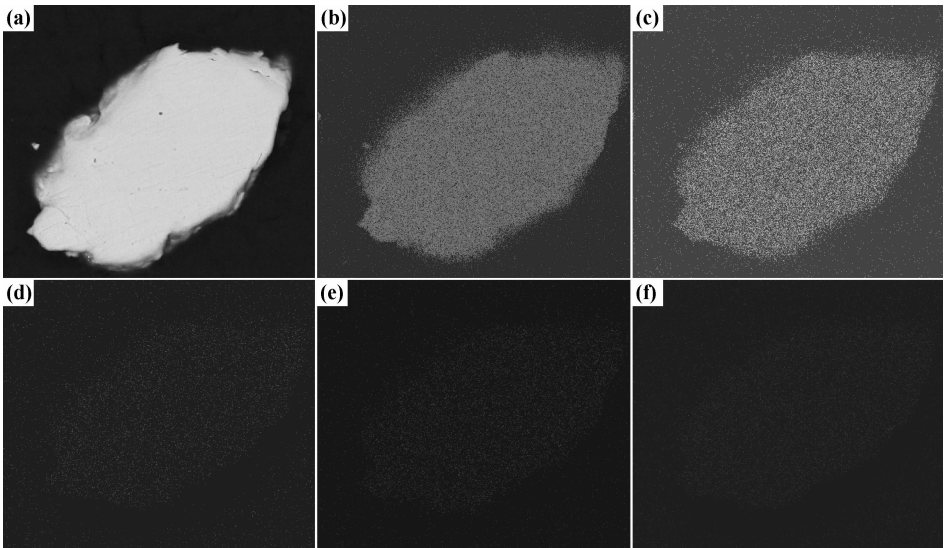


图 2 14CrODS 粉末内部面扫描元素分布 (a)断面形貌;(b)Fe;(c)Cr;(d)W;(e)Ti;(f)Y

Fig. 2 Element distribution analysis by plane scan of 14CrODS powders

(a)cross-section morphology;(b)Fe;(c)Cr;(d)W;(e)Ti;(f)Y

W, Ti, Y 各合金元素在粉体内分布均匀, 未发生明显偏聚现象。

高能球磨过程中, 大量的碰撞现象发生在球-粉末-球之间, 被捕获的粉末在碰撞作用下发生严重的塑性变形, 使粉末受到两个碰撞球的“微型”锻造作用, 强制反复进行粉末的冷焊—断裂—冷焊过程, 实现机械合金化^[7]。结合图 1 和图 2 可知, 采用雾化粉为原料球磨 30h 后, 已经达到机械合金化的效果。

2.1.2 粉体氧含量

粉末中的过量氧含量(即不包括 Y_2O_3 结合的氧)是评价机械合金化效果的一个重要依据, 如果球磨中引入了过多的氧, 所形成的氧的夹杂物对后续的致密

化和力学性能都将产生不利的影响^[8]。对球磨前后的粉末氧含量进行了测定, 原始雾化粉 NA 中氧含量为 0.047%, 球磨后 ODS 粉中氧的总含量为 0.31% (含 Y_2O_3)。通过计算可知, 球磨过程中纯引入氧含量为 0.189%, 因此, 需对粉体采取一定的保护措施, 降低球磨过程中引入的氧含量。

2.2 拉伸实验

2.2.1 拉伸性能分析

热等静压后的 14CrNA 及 14CrODS 的规定非比例延伸强度及抗拉强度如图 3 所示, 断后伸长率如图 4 所示。为进行比较, 给出了商用钢 MA957^[9] 的拉伸数据。

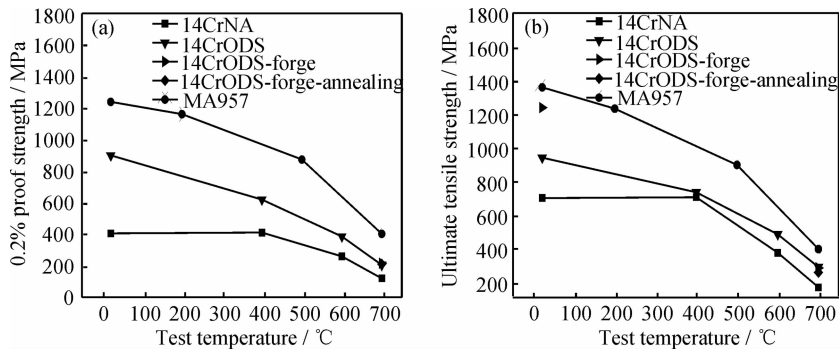


图 3 14Cr 钢的拉伸强度比较 (a)0.2%规定非比例延伸强度;(b)抗拉强度

Fig. 3 Comparison of tensile strength on 14Cr steels (a)0.2% proof strength;(b)ultimate tensile strength

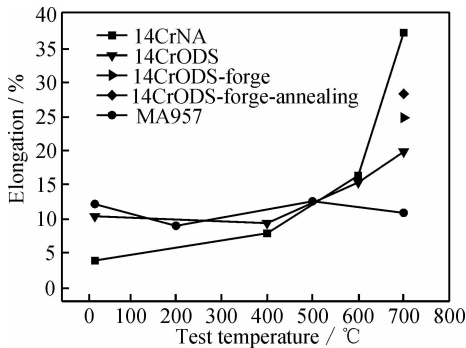


图 4 14Cr 钢的断后伸长率比较

Fig. 4 Results of elongation on 14Cr steels

由图 3 可以看出, 随着温度升高, 两种材料的非比例延伸强度和抗拉强度都呈下降趋势, 在 400℃ 下, NA 样品的规定非比例延伸强度和抗拉强度与室温下基本保持一致, 超过 400℃ 后强度急剧下降, 而 ODS 样品整体下降相对较为稳定, 没有出现骤降趋势。在整个温度测试范围内, ODS 样品的强度明显高于 NA 样品, 在 700℃ 时, 无论是非比例延伸强度还是抗拉强度, ODS 样品均比 NA 样品高出约一倍, 说明纳米氧化物颗粒确实可以起到弥散强化的作用, 使 ODS 钢具

有优异的高温强度。

700℃ 拉伸实验时, 商用钢 MA957 (Fe-14Cr-1Ti-0.25 Y_2O_3) 的规定非比例延伸强度为 402.7MPa, 抗拉强度为 423.4MPa。与未添加氧化物弥散颗粒的 14CrNA 相比, 本实验制备的 14CrODS 钢, 强度有明显提高, 但是与 MA957 有一定差距, 抗拉强度有待改进。

从图 4 中看出, NA 样品的断后伸长率随实验温度升高增加, 且高温拉伸时增长迅速; ODS 样品的断后伸长率随实验温度升高先略微下降, 而后增加, 趋势较为缓慢, 分析得出, ODS 样品室温下塑性优于 NA 样品, 但高温塑性不甚理想。由于 NA 室温下的断后伸长率小于 5%, 表现为脆性断裂, 所以在室温拉伸实验时, NA 的非比例延伸强度明显低于 ODS, 在数值上大约只有 ODS 的一半。

与 MA957 相比, 14CrODS 表现出良好的塑性。500℃ 之前, 14CrODS 钢的断后伸长率与 MA957 基本持平, 而 700℃ 高温拉伸时, 断后伸长率达 19.5%, 明显优于 MA957。

虽然 14CrNA 的塑性优于 MA, 但是与 14CrNA 相比, 高温塑性不甚理想。为进一步提高 14CrODS 的塑性, 对其进行锻造, 将锻造后的 14CrODS 做室温及

700℃拉伸实验。室温时,14CrODS 铁素体钢表现为典型的脆性断裂,因此未有其室温拉伸时非比例延伸强度及断后伸长率的数据。从图 3(b)中可以看出,锻造后 14CrODS 的室温拉伸强度显著提高,比未锻造前增加 34%,如此高的拉伸强度可能源于锻造时的残余应力,致使室温拉伸表现为脆断;700℃时,14CrODS 的强度(图 3)基本没有变化,但是塑性有所提高(图 4)。

由于锻造后的 14CrODS 室温时表现为明显脆性,为去除热加工的残余应力以提高塑性,对其在 1100℃进行 2h 退火处理。锻造并退火后的 14CrODS 只进行了 700℃高温拉伸实验,从图 3 和图 4 中可以看出,退火对 14CrODS 的强度无太大影响,却极大地提高了

14CrODS 铁素体钢的塑性,使之远远超过 MA957,但是仍然低于 14CrNA。

2.2.2 断口形貌分析

图 5 为室温拉伸断口形貌。可以看出,室温拉伸时,ODS 样品为韧性断裂,断口上呈现出三个区域,即纤维区、放射区及剪切唇区,为典型的杯锥状断口形貌。试样在拉伸过程中,裂纹起源于纤维区,经过快速扩展形成放射区,最后扩展到表面时,形成了表面比较平滑的剪切唇,与拉伸应力方向的夹角约为 45°,这是在平面应力条件下裂纹作快速不稳定扩展的结果^[10]。图 5(b)为剪切唇区高倍放大下的形貌,断口上遍布韧窝,韧窝较深,大小不均。

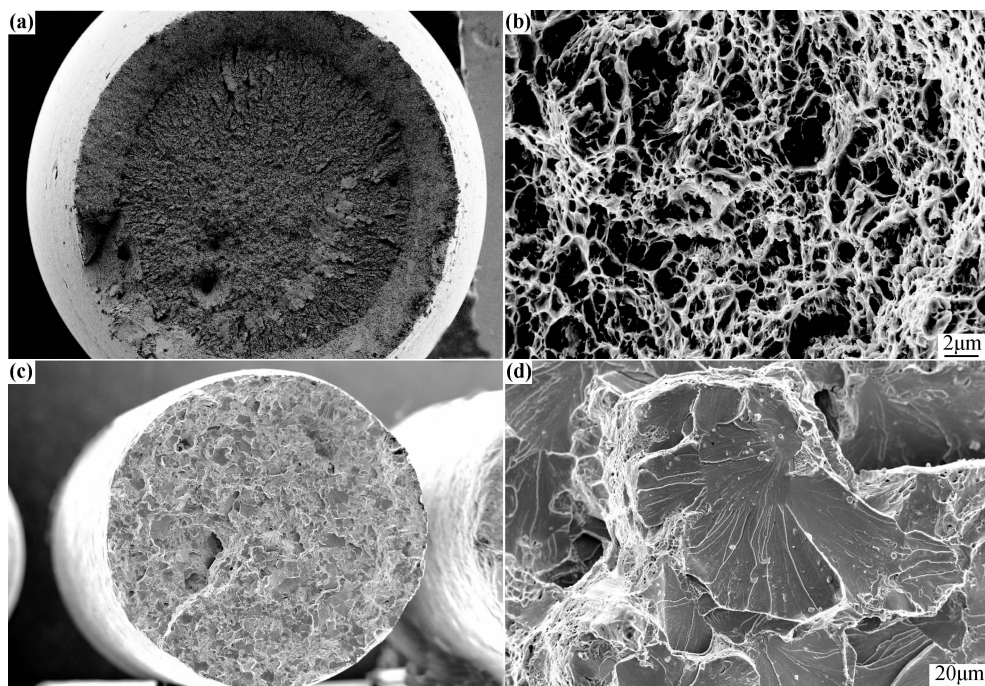


图 5 室温拉伸断口形貌

(a)ODS 宏观形貌;(b)ODS 剪切唇区微观形貌;(c)NA 宏观形貌;(d)NA 微观形貌

Fig. 5 Fracture surface of samples after tensile tests at room temperature

(a)macro-morphology of ODS;(b)micro-morphology of shear lip about ODS;

(c)macro-morphology of NA;(d)micro-morphology of NA

从图 5(c)看出,NA 样品断口没有出现颈缩,颜色比较光亮,局部稍有灰暗,属于脆性断裂。图 5(d)中看出,NA 样品室温拉伸断口上有大量的解理面,具有明显河流状花和解理台阶,此外,解理面上还可见少量塑性变形的韧窝和撕裂岭,因此判断其为穿晶准解理断口^[11]。

图 6 为 700℃拉伸后试样的断口形貌,从图 6(a)看出,ODS 样品断口并未见明显颈缩现象,高倍放大后(图 6(b))可见断口总体上呈现微孔聚集型形貌,韧窝分布比较均匀,尺寸较小。从图 6(c)可看出 NA 样

品断口出现明显的颈缩,疏松多孔,放大后(图 6(d))可见韧窝尺寸大小不均,大韧窝数量明显多于 ODS 样品,有的韧窝尺寸可达 30μm。

韧窝的大小和深度取决于材料断裂时微孔生核数量与材料形变硬化指数值的大小,即取决于析出相质点及夹杂物的形状、大小、分布和数量,以及材料塑性变形能力和晶粒度^[10]。形成图 6(b)中小而多的韧窝花样,可能缘于促进韧窝成核的第二相粒子尺寸较小且分布密集。而图 6(d)中大小不均的韧窝可能缘于 NA 的硬化指数大,形变过程中引发更多的小粒子形

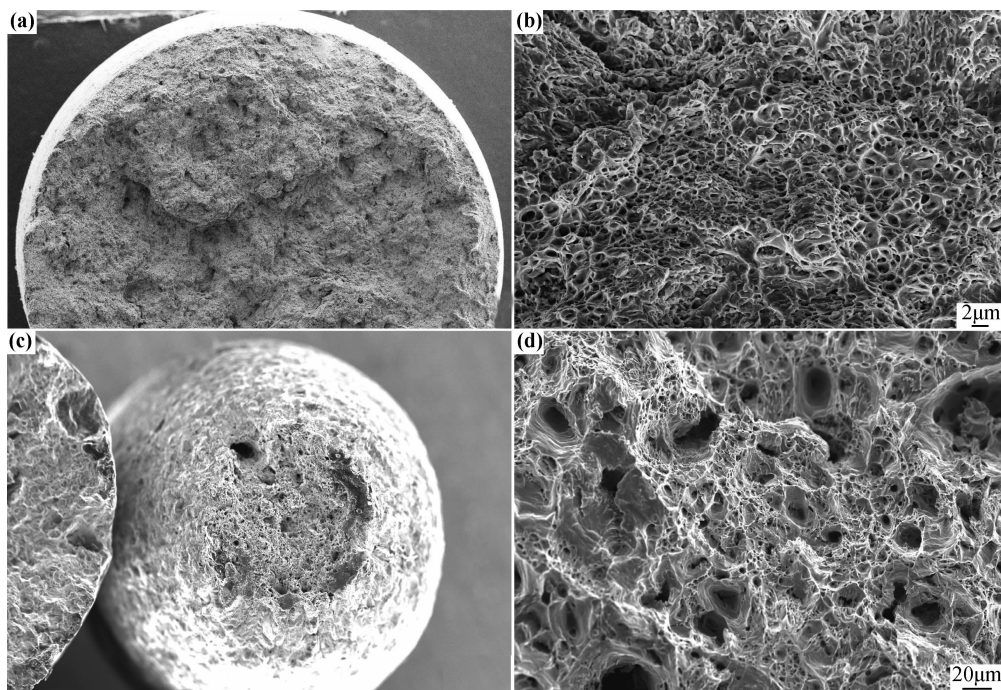


图 6 700℃拉伸断口形貌

(a)ODS 宏观形貌;(b)ODS 微观形貌;(c)NA 宏观形貌;(d)NA 微观形貌

Fig. 6 Fracture surface of samples after tensile tests at 700℃

(a)macro-morphology of ODS;(b)micro-morphology of ODS;

(c)macro-morphology of NA;(d)micro-morphology of NA

核,导致先长大的和后长大的韧窝尺寸差别较大。

综上所述,室温拉伸时,NA 表现为脆断,ODS 为韧断,因此 ODS 样品塑韧性明显优于 NA;700℃拉伸时,NA 和 ODS 均表现为韧性断裂,但是 NA 样品的韧性更好。以上结果与断后伸长率的数据一致。

3 结论

(1)采用雾化粉为原料,在 380r/min 的转速下球磨 30h 后,14CrODS 粉末内部各合金元素分布均匀,已经达到机械合金化的效果,球磨中引入的氧含量为 0.189%,需对粉体进行保护以降低球磨过程中引入的氧含量。

(2)通过机械合金化添加纳米 Y_2O_3 颗粒,确实可以起到弥散强化的作用。与未添加氧化物弥散颗粒的 14CrNA 相比,14CrODS 钢的强度有明显提高。

(3)与 MA957 相比,14CrODS 表现出良好的塑性,但是高温塑性不及 14CrNA。锻造可提高 14CrODS 的高温塑性,且对强度基本没有影响,但是锻造过程中的残余应力使材料低温拉伸时呈脆性。

(4)退火可去除锻造过程中的残余应力,极大地提高 14CrODS 的塑性,使其远优于 MA957。

参考文献

- [1] OKSIUTA Z, BALUC N. Microstructure and Charpy impact properties of 12-14Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steels [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 374(1-2): 178-184.
- [2] 柳光祖, 田耘, 单秉权, 等. ODS 高温合金[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(增刊): 25-28.
- [3] SOKOLOV M A, HOELZER D T, STOLLER R E, et al. Fracture toughness and tensile properties of nano-structured ferritic steel 12YWT [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367-370: 213-216.
- [4] ALAMO A, LAMBARD V, AVERTY X, et al. Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-330: 333-337.
- [5] HENRY J, AVERTY X, DAI Y, et al. Tensile properties of ODS-14%Cr ferritic alloy irradiated in a spallation environment [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386-388: 345-348.
- [6] CHO H S, KIMURA A. Corrosion resistance of high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels in super-critical pressurized water [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367-370: 1180-1184.
- [7] 陈振华, 陈鼎. 机械合金化与固液反应球磨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 66-68.
- [8] 何培, 周张健, 李明, 等. 机械合金化对 ODS 铁素体钢粉末的微观形貌和结构的影响[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(7): 836-841.