

分类号 \_\_\_\_\_

密级 \_\_\_\_\_

U D C \_\_\_\_\_

编号 \_\_\_\_\_

# 中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

## 硕士学位论文

论文题目

铁基高温合金 Fe13CrWTiY 的热挤  
压成形与微观结构演化

学科、专业  
研究生姓名

材料学

张宁一

导师姓名及

黄伯云 院士, 刘咏 教授

专业技术职务

## 摘要

近年来, 多种氧化物弥散强化(ODS)铁基高温合金表现出优良的高温力学性能尤其是高温蠕变性能, 并且可以比传统铁基高温合金应用于更高的温度。

本研究采用粉末冶金方法制备铁基高温合金 Fe13CrWTiY。讨论了粉末不同温度与不同氧化时间的氧化行为中, 氧含量的变化以及含氧相的变化情况。分析了氧在合金粉末中的可能的存在形式。采用扫描电镜和金相显微镜观察预合金粉末的形貌并结合粉末与挤压块体的断面能谱, 分析了不同氧化条件下氧及其它合金元素的分布情况。在 3: 1, 6: 1 和 9: 1 三种不同挤压比情况下对合金粉末进行了热挤压。通过金相显微镜、扫描电镜和透射电镜观察了材料经挤压后的微观组织。通过透射电镜对挤压后的颗粒界面, 晶界与孔隙进行了观察。结合透射电镜中新生的三叉晶界以及挤压组织对于挤压过程中合金的再结晶行为进行了探讨。对致密化的合金块体进行了热处理, 研究其在 700—1250℃范围内不同温度下真空退火两小时空冷后, 合金显微硬度的变化。并结合物相分析及显微组织分析, 研究了合金在不同温度退火时组织和相的变化情况。得到的结论如下:

(1) 在 500℃左右氧化时, 粉末含氧量与氧化时间大体呈线性关系。氧化物的形态受氧化时间影响明显。当氧化时间超过 8 小时, 合金中的氧主要以  $Fe_2O_3$  形式存在, 这种氧化物主要以氧化层的形式包覆在粉末颗粒表面。提高氧化温度而缩短氧化时间, 可以抑制  $Fe_2O_3$  氧化层的形成。氧化可以造成合金基体中 Ti、Y 原子的偏析, 这两种原子倾向于向氧含量高的区域扩散, 并很可能与氧原子结合形成细小的氧化物或复合离子。

(2) 对氧化处理的粉末进行 3: 1 挤压时, 通过颗粒的塑性变形, 相邻颗粒间达到完全接触, 可以观察到清晰的颗粒边界。Ti、Y 氧化物有在颗粒边界偏聚的现象。挤压比对致密化过程具有重要影响。当挤压比达到 6: 1 以上时, 颗粒边界消失。原有的边界位置可以观察到链状分布的孔隙。这些孔隙大小一般都为  $0.5\mu m$ 。挤压过程伴随有明显的再结晶。

(3) 合金在 1100℃以下的范围内退火 2 小时能够有效抵抗再结晶并保持稳定的力学性能与组织形态。在更高温度下退火, 会发生

一种显微硬度急剧上升的现象，并在 1250℃下发生  $\alpha \rightarrow \gamma$  相变。这种相变在微观结构上表现为合金纤维状组织的等轴化。

**关键词** 铁基高温合金，内氧化，热挤压，氧化物弥散强化，再结晶，相变

## ABSTRACT

In recent years, some mechanically alloyed (MA), oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic alloy have exhibited dramatically improved high temperature creep properties at high temperatures. This temperature is significantly higher than the traditionally accepted operating range of ferritic alloys. Therefore, there appears to be considerable potential for developing ferritic and possibly other alloys with significantly improved high temperature properties for a number of different applications.

In the investigation, a Fe13CrWTiY alloy was prepared using powder metallurgy method. The effects of the oxide temperature and oxide time on the content and state of oxide atoms were researched. The possible forms of oxide atoms to exist in the alloy were analysed. The distribution of O and other elements was analysed using SEM, optical microscopy and EDS. The alloy powders were extrusioned under the different extrusion ratio of 3:1, 6:1 and 9:1. The microstructures of the material were observed by optical microscopy and SEM. The granule interfaces, grain boundaries and voids in the as-processed alloy were observed by TEM. The recrystallization behaviour in the process of extrusion was discussed via the TEM observation of newly-birth trifurcate grain boundary and the metallurgical structure. The consolidated alloy bulks were heat treated. They experienced vacuum annealing for 2 hours under the annealing temperature from 700—1250°C respectively, then cooled in air. The change of microhardness under these different temperatures was researched. The change of the metallurgical microstructures and the phases were researched by the analysis of XRD and optical microscopy. It is believed that under the annealing temperature of 700—1100°C, like the ODS alloy, the alloy showed an ability to resist recrystallization. But when annealed under a temperature higher than 1100°C, the alloy would come across a exceptional hardness effect. The effect intensified as annealing temperature rised. A ferrite to austenite phase transformation was found when the annealing

temperature arrived 1250°C. It is discussed that a kind of precipitate phase which has a high Cr content is the cause of the hardening effect. It also has a connection with the phase transformation at 1250°C. The major conclusions are listed as follows:

(1) When the powder was oxidized at 500°C, the oxygen content and oxidation time showed a linear relationship. The shape of oxide is evidently influenced by the oxidation time. When the powder is oxidized longer than 8 hours, the oxygen in the alloy will exist in the form of  $Fe_2O_3$  scale coating the surface of the particle. Increasing the oxidation temperature and shortening the oxidation time could inhibit the formation of  $Fe_2O_3$  scale. Oxidation could lead to the segregation of the Ti and Y atom in the alloy matrix for these two kinds of atoms was apt to diffuse towards direction of oxygen where tiny oxide and compound ion formed.。

(2) When the oxidized powder were extrusioned at the extrusion ratio of 3:1, the neighboring particles could get full contact through plastic deformation and the particle interface could be observed distinctly. It is observed that O, Ti and Y atoms segregated on the particle interface. The extrusion ratio has an important influence on the process of consolidation. When it reached 6:1 or higher, the particle interface would vanish. At the location of original particle interface, voids distributed like a chain could be observed. Most of their size are around 0.5 $\mu$ m. There appeared obvious recrystallization behaviour during the extrusion process

(3) When annealed below 1100°C, the alloy could resist the recrystallization as well as hold a steady mechanical property and microstructure. When the annealing temperature exceeded 1100°C, the microhardness of alloy enhanced dramatically; and when the annealing temperature reached 1250°C, a  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation happened. The transformation is presented in the microstructure as equalization of the fibrous metallurgical structure.

**Key words** Fe-based superalloy, internal oxidation, hot extrusion, ODS, recrystallization, phase transformation

## 目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 文献综述.....	1
1. 1 粉末冶金高温合金发展概况.....	1
1. 2 粉末铁基高温合金的制备工艺简介.....	2
1. 2. 1 铁基高温合金粉末制备 .....	2
1. 2. 2 铁基高温合金粉末的致密化工艺 .....	4
1. 3 机械合金化方法.....	6
1. 3. 1 机械合金化技术发展概况 .....	6
1. 3. 2 机械合金化过程 .....	7
1. 3. 3 机械合金化的特点 .....	7
1. 3. 4 机械合金化的过程理论研究 .....	8
1. 4 粉末铁基高温合金的组织和性能.....	8
1. 4. 1 微观组织与缺陷 .....	8
1. 4. 2 铁基高温合金中的合金元素与第二相 .....	9
1. 4. 3 铁基高温合金的性能 .....	11
1. 5 铁基高温合金的研究现状.....	13
1. 6 铁基高温合金的强化机理.....	14
1. 6. 1 固溶强化 .....	14
1. 6. 2 第二相强化 .....	15
1. 6. 3 晶界强化 .....	16
1. 7 铁基高温合金的热处理.....	16
1. 8 研究的目的, 内容和意义.....	18
第二章 试验过程与方案.....	19
2. 1 试验方案的选择与依据.....	19
2. 2 试验过程.....	19
2. 3 原料.....	20
2. 4 制粉.....	21
2. 5 挤压.....	22
2. 6 热处理.....	23
2. 7 性能测试及组织分析.....	24
2. 7. 1 氧含量分析.....	24
2. 7. 2 成分分析.....	24
2. 7. 3 显微硬度.....	24
2. 7. 4 密度测试.....	24
2. 7. 5 X 射线衍射 .....	24
2. 7. 6 扫描电子显微镜.....	24
2. 7. 7 金相观察 .....	24
2. 7. 8 透射电镜观察 .....	25
第三章 Fe 基合金粉体氧化行为研究 .....	26
3. 1 引言.....	26
3. 2 试验过程.....	26

3.3 试验结果与讨论.....	26
3.3.1 氧化时间的影响。 .....	26
3.3.2 氧化温度的影响.....	29
3.4 对粉体中氧元素存在状态的分析.....	31
3.5 本章小结 .....	31
第四章 Fe 基合金粉体的热挤压行为研究 .....	34
4.1 引言.....	34
4.2 试验过程.....	34
4.3 试验结果与讨论 .....	35
4.3.1 挤压比对合金致密化影响 .....	35
4.3.2 颗粒界的消失与空隙演化.....	37
4.3.3 挤压过程后的组织与再结晶.....	39
4.4 本章小节 .....	43
第五章 合金的高温热处理研究.....	44
5.1 引言.....	44
5.2 试验过程.....	44
5.3 试验结果.....	44
5.3.1 退火对块体显微硬度的影响.....	44
5.3.2 相结构分析 .....	45
5.3.3 合金组织的变化 .....	46
5.4 讨论.....	48
5.5 本章小结.....	50
第六章 结论.....	52
参考文献.....	54
致谢.....	58
硕士研究生期间公开发表学术论文.....	59

# 第一章 文献综述

## 1.1 粉末冶金高温合金发展概况

随着科学技术的迅猛发展,航空航天工业对高温合金的高温高强度、轻质(低密度)、高耐腐蚀等性能要求越来越高。然而,老一代的高温合金材料已经达到其使用温度极限,如图 1-1 所示<sup>[1]</sup>。已经发展的镍基高温合金主要靠固溶强化及  $\gamma'$  相的沉淀强化来保证材料的高温强度。但是当材料的工作温度达到 1000 °C 以上,  $\gamma'$  相就会发生聚集、长大及溶解从而大大降低材料的高温强度。因此人们提出通过粉末冶金在合金基体中均匀加入在高温状态下具有高稳定性的细小氧化物 (<50nm) 来提高材料的高温强度。70 年代初 INCONEL 公司 Benjamin 率先采用机械合金化(MA) 工艺解决了氧化物弥散强化(Oxide Dispersion Strengthened, ODS) 合金氧化物均匀分布的问题,并成功地开发出 INCONEL Alloy MA 系列高温合金,使 ODS 合金得到快速发展。氧化物弥散强化铁基高温合金在接近熔点附近仍然具有很高的高温强度、高温蠕变性能和抗氧化性能,目前已经广泛应用于先进的飞机发动机、燃气轮机耐高温抗氧化部件、核反应包壳材料、可重复使用的航天运载器热防护面板、钢铁、汽车、玻璃等行业的耐高温材料等领域<sup>[2-4]</sup>。目前对 ODS 铁基合金的研究主要集中在抗氧化性能<sup>[5,6]</sup>、退火行为<sup>[7]</sup>、抗辐照<sup>[8]</sup>、蠕变性能的影响<sup>[9]</sup>等方面。ODS 合金的研制生产主要集中在美国、英国、日本和德国等几个发达工业化国家,其产量也在逐年扩大。但是目前国内尚无工业化生产的 ODS 合金的先例。关于 ODS 合金的组织性能、加工工艺等方面的研究也日益受到材料界的关注<sup>[10]</sup>。

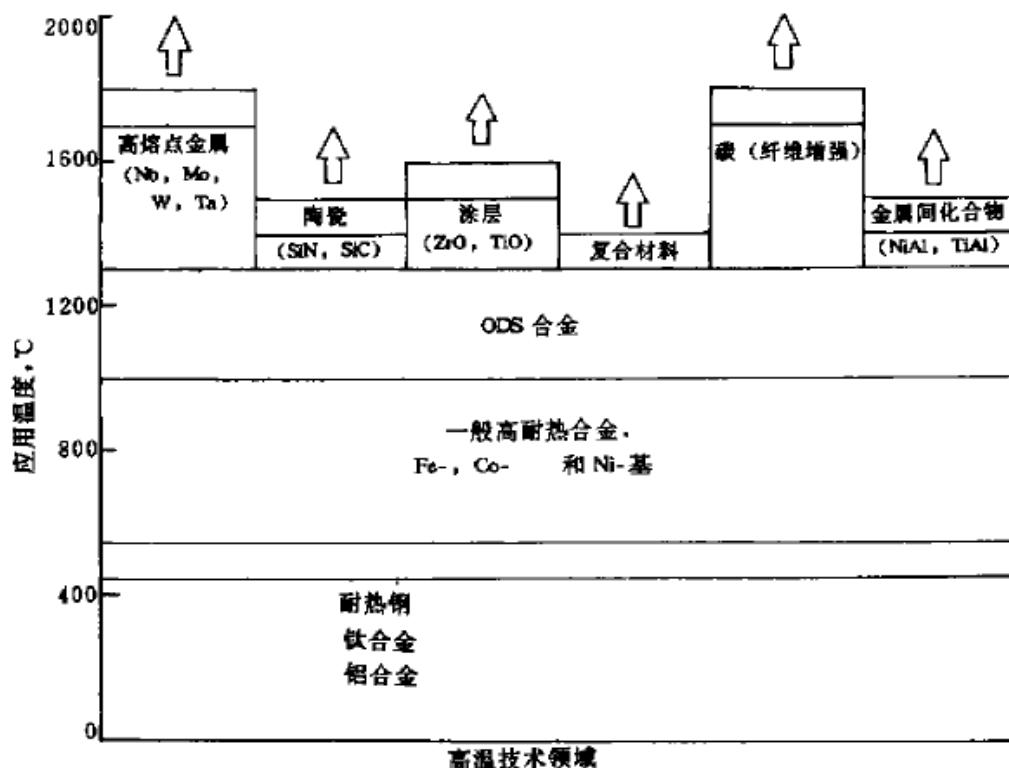


图 1-1 高温合金的应用温度范围  
**Fig1-1** The temperature field of superalloys in application

## 1.2 粉末铁基高温合金的制备工艺简介

目前粉末高温合金的制备工艺流程大致如下:预合金粉末的制造—固结(热压、热等静压)—热加工变形(模锻、轧制、挤压、等温锻造等)—机加工、无损检测—热处理。每一步对于高温合金的最终性能都有非常关键的作用。

### 1.2.1 铁基高温合金粉末制备

制粉工艺的目的是制备具有一定粒度组成和形态好的预合金粉末,这也是决定粉末高温合金质量的关键。一般来说,高温合金的粉末制备工艺主要有惰性气体雾化和可溶气体雾化(IGA 和 SGA)、旋转电极工艺(REP 和 PREP)及离心雾化<sup>[11,12]</sup>工艺。惰性气体雾化和可溶气体雾化法是粉末生产中应用最广泛的工艺<sup>[13-15]</sup>。惰性气体雾化法是指经真空熔炼的合金料在雾化设备的真空室中熔化,母合金冶炼用于粉末雾化的坯料是已经经过合金元素配比、熔炼的母合金锭。

母合金锭要求具有高的纯洁度，否则其中的杂质会被引入粉末中从而影响最终性能。制备母合金锭的方法主要有真空感应熔炼、电渣重熔(ESR)、真空自耗(VAR)或电子束冷腔重熔(EBCHR)等几种工艺的组合<sup>[16]</sup>。钢液经浇口流下在高压惰性气流中雾化成粉末。氧含量为 0.004-0.020wt%，粉末形状主要是球状，有空心粉和星状粉，粉末粒度为 6-300μm。这种方法在美国的高温合金粉末制备中使用最普遍。一般粉末的这两种雾化工艺都利用难熔耐火材料来进行金属的熔炼以及熔融金属的传输，它们是引入夹杂物污染的主要来源，而且是充分实现最高性能的限制因素<sup>[17-20]</sup>。等离子旋转电极<sup>[21,22]</sup>制粉工艺的原理是把氢气经电离作为等离子体，然后用等离子束熔化旋转自耗电极，在氢、氦混合气体介质中，液滴以大于 1049°C/s 的冷速凝固成粉末。通过对电极棒直径、转速、等离子枪参数和熔化速度等的匹配研究，最后确定普遍采用  $\Phi 75 \times 700\text{mm}$  的电极棒，对应的转速范围为 9000-12000r/min。因此开发新的细粉制粉工艺也受到粉末高温合金研究人员的高度重视。对于等离子旋转电极制粉工艺，如果过度提高旋转速度会带来震动和噪声的加剧，同时也会加速设备的损坏；而如果在转速不变的情况下提高电极棒直径可以提高熔化液滴飞出的线速度，也能减小粉末颗粒的尺寸。在现有的设备条件下，使用  $\Phi 75\text{mm}$  直径的电极棒，可使小于  $100\text{ }\mu\text{m}$  粉末的收得率达到 50-70%；而使用  $\Phi 50\text{mm}$  的电极棒，小于  $100\text{ }\mu\text{m}$  粉末的收得率仅为 35-40%<sup>[23]</sup>。等离子旋转电极制粉通常所采用的粉末处理手段主要是筛分和静电分离，整个过程都是在真空和惰性气体保护下进行的。在工艺上的发展主要是对静电分离工艺参数的研究方面。确定了氨、氦的混合气体比例为 8:2 时，静电场的作用最强，并且通过理论计算和实验结果确定，在最优化工艺参数组合下可去除的最大非金属夹杂的尺寸为  $500\text{ }\mu\text{m}$ 。在粉末处理工艺方面还研究了气体浮选，气流磨及滚筒磨去除非金属夹杂方法，设计制造了装粉、真空脱气和电子束封焊三功能一体设备。离心雾化(RSP)工艺由 Prat 和 Whitney 首创，用于有限的高温合金产品的粉末生产。这一工艺的冷却速度非常快。而且其产品中颗粒尺寸分布特别窄。在离心雾化工艺中，通常将感应熔炼的熔融金属流非常仔细的计量供给到快速旋转的转盘上，熔融金属在转盘上形成液态薄膜，当其加速离开周边时，形成球状颗粒，并被通过垂直方向的惰性气体(氦气)射流进一步雾化。雾化粉末一般呈球形，其氧含量与颗粒尺寸有关，通常大约为 100ppm 的氧(与表面积成正比)。较高的碳氧含量共同作用会通过原始颗粒边界(PPB)而显著降低固结产品的塑性和韧性。氧化的粉末颗粒对塑性和低周疲劳寿命等性能有损害。外部空气可能进入系统从而使雾化过程中产生氧化颗粒，这些氧化粉末的发生率比较低，因此难于在雾化粉中将它们区分开。粉末雾化中也会发现空心颗粒，这是由于包留氮气或是由于凝固收缩造成

的<sup>[24]</sup>。这些空洞在烧结过程中一般都会闭合，而因保留氮气而形成的空洞在随后的高温服役条件下仍存在。通过淘洗办法可以确认或定量确定粉末的无机物或氧化物以及有机物污染。粉末样品用去离子水进行淘洗，并将低密度的颗粒收集起来，进行定性的分析和计数，建立夹杂物污染类型及污染量的允许标准。ODS 高温合金粉末的制备方法与上述的制粉方法有着本质的区别，其目的是将超细的氧化物质点均匀的分散于合金粉末中。采用普通的粉末冶金工艺或熔炼工艺几乎不可能的，有三种常用的方法用于制备 ODS 高温合金的粉末<sup>[4]</sup>。

内氧化法：利用合金中含量较少，并且对氧有很强亲和力的合金元素和氧反应，生成氧化物质点作为弥散相。此方法。对于那些特殊金属或成分简单的合金是可行的，对于大多数合金来说，内氧化法受到很大限制。因为很难保证其他合金元素不被氧化，此外很难控制氧化进行的程度。

化学共沉淀法：将合金组成元素的水溶性盐溶液混合，然后与沉淀剂反应生成共沉淀物，经过洗涤、干燥、分解还原成金属粉末，不能被还原的氧化物弥散在金属粉末中，作为弥散相质点。TD-Ni, TD-NiCr, TD-NiCrM。都是用此法制备的，该方法有很大的局限性，对于那些不能被还原的金属元素就无法成为合金化元素，如高温合金中常用的 Al, Ti，它们的氧化物在合金的熔点以下很难被 H<sub>2</sub> 还原。

机械合金化法<sup>[27]</sup>：MA 工艺的发明是 ODS 高温合金发展史上一个里程碑。机械合金化是在高能球磨机内完成的，常用的高能球磨机有搅拌式、振动式和滚筒式，将合金成分所要求的各种金属元素的粉末、中间合金粉末、超细氧化物粉末(一般小于 50 μm)装入球磨桶内，按照一定的球料比装入钢球，在惰性气体的保护下进行长时间的干式球磨。在球磨过程中，由于钢球高能量的碰撞和碾压，金属粉末会发生塑性变形并产生冷焊现象，氧化物颗粒被镶嵌在冷焊界面上。随着球磨时间的延长，金属粉末因严重的加工硬化而破碎，新鲜的破碎表面又会产生新的冷焊并发生原子扩散，如此反复的冷焊—破碎—再冷焊—再破碎过程，使合金元素粉末完全固溶在基体粉末颗粒之中，氧化物颗粒也均匀的分散在基体粉末颗粒内，最终得到含有均匀分布的氧化物质点、成分和合金成分完全相同的合金粉末。MA 工艺是目前最常用，又是最适用于生产使用的方法，美国最大的高能球磨机一次可处理 2 吨重的粉末。MA 工艺除了用于制备 ODS 高温合金外，还有更广泛的用途，如用于研制非晶、纳米晶、过饱和固溶体、液相不相溶合金、金属间化合物、复合材料等。

## 1.2.2 铁基高温合金粉末的致密化工艺

目前对高温合金中比较常用的致密化手段主要有热等静压与热挤压两种

[12]。

HIP 是指在充满高压气体的压缸内，粉末在高温和各向相等的均匀高压同时作用下压实成型，HIP 工艺参数主要包括温度、压力和保压时间。HIP 压力应高于相应温度下的屈服应力，使颗粒尤其是小颗粒产生一定的变形，HIP 的保压时间应足以消除残余孔隙，保证完全致密，改变 HIP 固结工艺参数会影响塑性变形或蠕变起主导作用的致密化模式，并进一步影响到显微组织。因此，为了得到预想的组织和性能的产品，必须对 HIP 工艺进行严格的控制。通过 HIP 及热处理制成的高温合金构件只有成功应用的先例。目前有关 HIP 制度对组织及性能的影响研究很多，目的是找到最佳的粉末成型工艺。

另一种高温合金的成型工艺是热挤压，热挤压是一种较好的致密化工艺，它综合了热压缩和热加工变形的特点，由此可以获得完全致密的材料，挤压锭的组织沿径向是不均匀的，中心组织粗大，边缘组织细小，挤压时合金晶粒尺寸受控于挤压温度、挤压比等参数。在挤压过程中大的形变量及切剪效应可碎化夹杂物，因此挤压件的组织结构与原颗粒尺寸的关系不大，挤压后细晶组织，可以实现超塑性成型，形变抗力低，有利于后续的锻造工艺。

铁基高温合金一般采用热挤压工艺固结<sup>[25]</sup>，可以将粉末包套直接挤压成形，也可以将合金化粉末密实后再进行二次挤压成形。挤压温度、挤压比和挤压速度是影响合金性能的重要因素，通常希望在低的挤压温度、大的挤压比和高的挤压速度下挤压，以便在合金内建立足够的储能，经二次再结晶处理后得到粗大的柱状晶组织，有利于提高合金的高温蠕变性能、挤压温度、挤压比和挤压速度三者之间是相互影响的，在一定的挤压温度下，挤压比越大，则挤压速度越小，有时还会造成“闷车”现象，所以在选择工艺参数时，必须考虑上述三者的综合影响。形变加工过程中，工艺参数的选择原则与上述相似，否则就得不到理想的组织和性能。随着航空航天技术的迅速发展，对涡轮盘用高温合金的性能要求越来越高如高温屈服强度、抗蠕变、抗蠕变疲劳及蠕变、疲劳交互作用，此外还有更高的抗氧化、抗热腐蚀性能和长期使用条件下的组织和性能稳定性等。为了满足不断提高的高温合金工作温度和强度及综合性能不断改善的要求，高温合金的合金化程度越来越高，成分越来越复杂，加入合金元素种类越来越多，含量逐渐增高。强化机制有固溶强化、第二相析出强化、晶界强化及多种强化机制的良好配合。

原则上说，热挤压和热等静压相差无几，它们最大的区别在于粉末颗粒所经受的宏观变形量的大小。热挤压工艺的优点是通过调节工艺参数如压缩比，挤压速率和挤压温度可以实现对材料显微组织的控制。

## 1.3 机械合金化方法

### 1.3.1 机械合金化技术发展概况

机械合金化(Mechanical Alloying, 简称 MA)是指在室温下, 使两种或两种以上不同颗粒材料在机械力作用下, 通过固相反应生成具有纳米晶、准晶、或非晶合金的方法, 其过程通常由惰性气体保护<sup>[26]</sup>。该方法是上世纪 60 年代末美国国际镍公司(International Nickel Company, 简称 INCO)的 Paul Dyer Merica 实验室的 Benjamin 和他的同事首先提出的一种新的合金化方法。当时主要用于制备在室温和高温下都具有较高强度的氧化物弥散强化(ODS)超合金, 并成功地开发出一系列 MA 合金, 且得到了应用。80 年代初, MA 法的应用仍然集中于弥散强化合金。1981 年 Yermakov 等人用机械合金化法球磨 Y-Co 系金属间化合物时发现了非晶相的形成。随后, Koch 及其同事于 1983 年, 利用 MA 获得了 Ni-Nb 非晶合金粉, 并认识到 MA 是一种非常有前途的非平衡过程技术, 标志着 MA 的研究进入了一个新的发展阶段。随即在世界范围内形成了研究 MA 的热潮。近年来机械合金化理论和技术发展迅速, 在理论研究和新材料的研制中显示了非常诱人的前景。随着对 MA 研究的不断深化, 其应用范围也得到了大大的拓展。MA 不仅应用于制备高性能的结构材料还应用于制备其他各种先进材料, 例如:高性能磁性材料、超导材料、功能陶瓷、纳米复合材料、形状记忆合金以及储氢材料, 等等。目前的 ODS 铁基高温合金的制备大多采用了机械合金化方法, 如图 1-2 所示<sup>[27]</sup>。

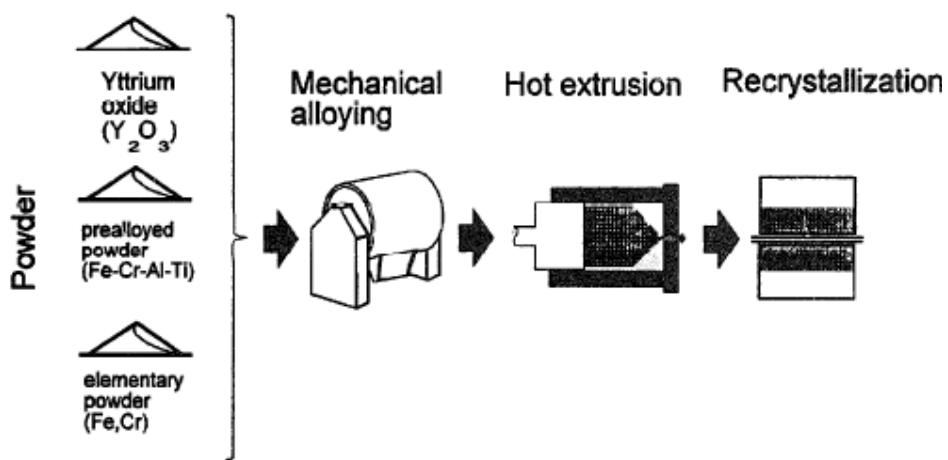


图 1-2 制备铁基 ODS 合金的过程, 从原材料到最终产品

Fig1-2 Processing of ferritic ODS alloys, from raw material to final product

### 1.3.2 机械合金化过程

高能球磨是一个高能量干式球磨过程。简单地说，它是在高能量磨球的撞击研磨作用下，使研磨的粉末之间发生反复的冷焊和断裂，形成细化的复合颗粒，发生固态反应形成新材料的过程。原材料可以是元素粉末、元素与合金粉末和金属间化合物、氧化物粉末等的混合物。磨球一般采用轴承钢球。球—粉末—球的碰撞引起塑性粉末的压扁和加工硬化，当被压扁的金属粒子重叠时，原子级洁净的表面紧密地接触，发生冷焊，形成由各组分组成的多层的复合粉末粒子，同时发生加工硬化的组分及复合粒子的断裂。冷焊与断裂不断重复，有效地“揉混”复合粉末的内部结构，其不断细化并越来越均匀，形成均匀细化的复合颗粒。由于复合颗粒内有大量的缺陷和纳米微结构，进一步高能球磨时发生固态反应形成新的合金材料。材料在高能球磨过程中，界面及其它晶体缺陷的增加是其共性，而元素本身的性质、不同元素之间的交互作用及外界条件的影响等，则决定了高能球磨的最终结果<sup>[28]</sup>。为了提供高能球磨所需要的能量，在碰撞之前，磨球的速度至少应达到每秒几米的水平。

### 1.3.3 机械合金化的特点

与传统的熔炼合金化法相比，MA 具有以下特点：(1)工艺条件简单，成本低；(2)操作程序连续可调，且产品晶粒细小；(3)能涵盖熔炼合金化法所形成的合金范围，且对那些不能或很难通过熔炼合金化的系统实现合金化、并能获得常规方法难以获得的非晶合金、金属间化合物、超饱和固溶体等材料；(4)在制备非晶或其它亚稳态材料(如：准晶相，纳米晶材料、无序金属间化合物等)方面极具特色<sup>[29]</sup>；(5)可在室温下实现合金化。虽然 MA 有以上优异的特点，但作为一种新颖的工艺技术，其发展还不够成熟，还存在着一些问题，其中最突出的就是材料的氧化和污染。一般原始粉末的含氧量较高，在装粉和取粉的过程中也容易吸附氧，特别是在取粉时，由于此时粉末已特别细小，表面活性大，更容易吸附氧气而发生氧化。在研磨过程中，由于磨球、粉体、球磨罐之间的交互作用，在粉末被研磨的同时，磨球及磨罐中的物质或多或少要进入粉体中造成污染。现行的机械合金化大多数采用长周期球磨法<sup>[30]</sup>，其研磨周期可达十几小时。颗粒制备的实践证明，磨球的冲击作用对塑性变形并非有利，而长周期球磨易于使材料发生冷焊接。一般来说，参与机械合金的颗粒材料的性质具有很大不同。长期球磨的另一个弊端在于，如果把具有较好延展性的材料与脆性颗粒混磨，前者就会包覆于后者的表面，进而使颗粒粘结在磨腔的内壁或磨球的表面上，使反应过程无法继续，这是一种有害的临界状态。此外，长期研

磨会使材料受到磨耗污染，影响材料的性能。从经济方面来看，长期研磨还使系统效益下降，功耗上升。因此机械合金应该向高效率塑性变形和连续化生产发展

### 1.3.4 机械合金化的过程理论研究

MA 过程中的温升效应模型大多只讨论了能量传输引起粉末组织结构变化。粉末的球磨温度影响粉末原子的扩散性能和位错密度，因而影响球磨过程中的相变过程，在较高温度下球磨易形成金属间化合物，在较低温度下易形成非晶相，低温球磨还会促使纳米晶相的形成。球磨过程中粉末的温升主要来自两个方面<sup>[31-33]</sup>:球磨过程中的碰撞能转化为热量和放热反应产生的热量。MA 可以通过机械力作用来诱导原始组元发生化学反应，是固相反应的一种新方法。粉末在球磨介质的反复冲撞下，承受冲压、剪切、摩擦和压缩等多种力的作用，经历反复的挤压、破碎和冷焊使粉磨颗粒不断细化，产生毫微米级的微细组织<sup>[34]</sup>，形成了高密度位错，这就为不同组元之间原子的相互扩散提供了快速通道。而且大多数新生的颗粒表面上的原子处于不饱和状态而具有极高的活性，再加上由于机械碰撞和摩擦作用，使颗粒产生局部的瞬时高温，这些都促进了化学反应的发生。M.K.Miller<sup>[26]</sup>认为，在使用 MA 方法制备铁基高温合金预合金粉末时， $Y_2O_3$  粉末在高能球磨的作用下被完全打碎，其中的 Y 与 O 原子完全以原子的形式进入铁素体基体中。

## 1.4 粉末铁基高温合金的组织和性能

### 1.4.1 微观组织与缺陷

粉末高温合金与传统的铸锻高温合金的缺陷有所不同，它主要是由粉末冶金工艺带来的，其主要类型有:氧化物夹杂、异金属夹杂、热诱导空洞和原始颗粒边界等。氧化物夹杂主要来源于耐火材料、中间包、喷嘴等，在制粉的各个工艺过程中应严格控制母合金的清洁度。热诱导空洞是由于不溶于合金的氩气、氦气引起的，在热成形和热处理过程，这些残留气体在粉末颗粒间膨胀，致使合金中产生不连续的孔洞，会使合金的性能下降。合金中存在的氩气、氦气等惰性气体有三个来源:首先是氩气雾化制粉时，一些粉末颗粒内部包含着氩气泡，形成空心粉;第二是粉末脱气不完全，粉末颗粒表面存在着吸附的氩气、氦气;第三是包套存在的细小裂纹，在 HIP 过程中，高压氩气会压入包套中。孔隙形成的原因还有：由于原子在氧化铝晶粒中的低扩散率以及 Y, O, Al 在晶

界扩散速率不同，使得 Y, O, Al 发生反应形成复合氧化物造成的体积变化不能马上被平衡掉；Y 跟氧的扩散速率的不同产生 Kirkendall 效应从而在晶界于氧化物层之间产生孔隙。这样明显的，合金块体至少存在有两类孔隙。对于 ODS 铁基高温合金的孔隙，Hedrich<sup>[35]</sup>与 Chen<sup>[36]</sup>等人认为，它们来源于粉末制备过程中（MA 过程）所吸收的 Ar 气。而 Bennett<sup>[37]</sup>等认为它们来自氧化的过程或是粉末表面吸附的水蒸气。Korb<sup>[38]</sup>考察了 MA956 以及一些铸造合金，认为 Ar 气不会是唯一的原因。

对合金微观结构的研究发现，其位错分布很不均匀，存在明显的剪切带，随着变形温度提高，这种不均匀性加剧，并伴随亚晶等回复现象的产生，到 800 °C 以上，有再结晶的趋势，这时候氧化物弥散相开始发生明显的钉扎作用。针对上述来源，应该在装包套前把空心粉去除；选择合适的除气温度和时间；HIP 之前仔细检查包套是否有微漏，这样便可以消除热诱导空洞。

原始颗粒边界的形成是在热等静压或热挤压之前的加热过程中，合金粉末表面由于氧化形成了碳一氮一氧化物薄膜，阻碍了粉末颗粒之间的扩散连接，从而降低了合金的性能。可采用粉末预处理、调整热等静压工艺、调整合金元素、降低碳含量、加入铌、铪等强碳化物形成元素来消除原始颗粒边界。粉末冶金的工艺复杂，粉末高温合金制造的涡轮盘、轴等又是发动机的关键部件，为确保发动机部件的绝对可靠和稳定，对每个工艺环节都必须建立严格的质量控制规范，制定相应的检验方法和标准，实行严格的监控。

#### 1.4.2 铁基高温合金中的合金元素与第二相

铁基高温合金通常含许多合金元素，它们是铬、钨、钛、钇等，它们各自起着不同的作用，铬是使铁基高温合金在常温下具有铁素体组织并具有良好耐蚀性的主要元素。随铬量的增加对钢的组织和主要影响是加速  $\alpha$  相和  $\sigma$  相的形成和沉淀并使钢的铁素体晶粒更加粗大。这些因素反映在对不锈钢性能的影响上，主要是脆化倾向的增加。在正常退火态，随着铬含量的增加，钢的韧性下降，脆性转变温度上升。铬是使铁基合金获得耐蚀性的最主要元素。在氧化性介质中，铬能使不锈钢表面迅速生成氧化铬的钝化膜。铁基高温合金在常温下基体为铁素体相。由于原子半径远大于铁素体基体点阵中的四面体空隙，氧在铁素体中的固溶度极低，一般认为<7ppm。但也有文献<sup>[39]</sup>认为：在存在 Ti, Y, W 等元素的铁基高温合金体系中，氧的固溶度被低估了，它实际上要远大于 ppm 数量级。对于这一现象的原因。M.K. Miller<sup>[21]</sup>认为，氧原子与基体中的 Cr、W、Y 等具有很高的结合能，会在基体中结合形成  $\text{CrO}$ 、 $\text{WO}$  和  $\text{YO}$  等复合离子，这些离子扩散速度很慢，在基体中能够相对稳定的存在。并且这一结合过程会

释放能量，从而抵消一部分氧在铁素体中过饱和固溶所产生的畸变能。从而使氧在合金基体表现出较高的固溶度。W 与 Mo 在合金中可以作为固溶强化元素。除此以外 W 还可阻止合金晶粒的退火长大。而 Mo 却没有类似的作用，M.K.Miller<sup>[21]</sup>认为，这也与 W—O 复合离子的形成有关。铁基高温合金体系中可以形成多种氧化相。对 INCOLOY MA 956 以及 PM 2000 合金的系统研究表明，在其中存在四方的  $(\text{YATi})_3\text{Y}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以及单斜的  $(\text{YAM})_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ 。平均尺寸为 9nm 左右。这些弥散相在高温下并不稳定，高于 1150°C 时就开始粗化。这两种合金的氧化层的长大通过晶界扩散方式。通过控制合金成分与工艺，可以得到一些更细小的氧化物。M.K. Miller<sup>[10,26]</sup>用原子探针研究了 Fe - 14 wt% Cr - 3% W - 0.4% Ti - 0.3% -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (14YWT) 的微观稳定性。结果发现在合金 14YWT 在挤压过后含有大量富含 Ti, Y, O 元素的纳米团簇。这种团簇结构至少在 1000°C 保持稳定不粗化。当在 500°C 时，合金屈服于高中子剂量辐照会表现出孔隙生长，位错发展(phase evolution)，相或结构的不稳定以及晶界脆化。理论上这种效应只有依靠高密度的纳米尺度特征的吸收阱来控制。14YWT 维氏硬度略高于 12YWT。比 14WT 高 40%。1000°C 退火一小时后有一定程度软化。14WT 的 TEM 图象显示了均匀分布的晶粒以及分布不太均匀的尺寸在 10—50nm 范围分布的氧化钛。而在 14YWT 中只有少量这种粗化的氧化物被发现。两种合金都沿着挤压方向发生了伸长。经过挤压后，14WT 与 14YWT 的晶粒尺寸分别为 1—2nm 和 0.2—0.5nm。1000°C 下退火一小时对晶粒和弥散相尺寸并未造成太大影响。原子探针结果表明挤压态 14WT 中弥散相尺寸为 4nm 左右，浓度为  $6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ；退火后长大到 10nm，浓度减少为  $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 。发现 C 原子与本体系的弥散相存在一定的关联。在 14YWT 的挤压态和时效态中都发现有 Y-Ti-O 纳米团簇。这种纳米团簇分布并不均匀，浓度为  $1-7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ 。同时在团簇中发现了一定量 Cr 的富集，可能是粉末表面氧化铬加入了弥散相中。观察到了层状分布的纳米团簇，这种局部差异可能是由于粉末表面氧化和机械合金化过程造成成的不均匀的氧分布，这暗示了在球磨过程中，均匀化的不完全。纳米团簇也可能优先在晶界处优先形核并且原子容易沿晶界扩散。14YWT 纳米团簇浓度高于 14WT 可能是由于更高的氧浓度与 Y 的存在。一些化学成分的关系显示 14YWT 中的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在机械合金化时完全溶于铁素体基体中了。在有些团簇中还发现有 C 和 N 的存在。退火后团簇没有发生明显粗化。这与 12YWT 和 MA957 合金的情况类似。铸造铁合金中仅仅含有很少量的以氧化物夹杂形式存在的氧原子。而在这种 MA/ODS 合金中却可以存在大浓度的氧含量。在 14WT 中出现的 Ti—O 纳米团簇说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉并不是合金中氧的唯一来源。氧是通过合金化过程中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末溶解，金属粉末表面从气氛中吸氧以及金属粉末内部的氧

化物夹杂。因此才能有比传统铁合金多得多的氧来参与反应和析出。团簇的不均匀分布表明表面氧化物局部地增加氧浓度，氧原子的扩散路径相当的短。为了使团簇形核并长大，相关的元素必须通过晶格的扩散。然而，其缓慢的长大速度表明这其中至少有一种元素扩散得远比预想中慢。钛和钇都要比铁原子大得多，因此都可能是那个扩散慢的元素。然而，通过 Y—空位，Ti—空位的形式，可以大大改善它们的扩散速度。由于属于空位扩散，认为氧原子在其中可能有很高的扩散速度。但是，由于体系中还含有 W, Ti, Y 等会与 O 发生反应形成 M—O 复合物从而降低了氧的扩散速度。这种机理的一个证据是相当一部分组成团簇的 Ti 和 O 被发现是以  $TiO^{++}$  离子形式扩散的，从而表明了两种元素间很强的亲和性。团簇中相对较低的 Y 含量暗示 Y 的扩散不像 Ti 那么快。这也许就是由于 Y 和 O 会发生强烈的作用形成稳定的复合体，从而使许多 Y 跟 O 无法参与团簇的形核与粗化过程。这一机理也可用来解释 14WT(不含 Y) 中团簇较易粗化的原因。如图 1-3<sup>[26]</sup> 是通过原子探针手段观察到的铁基高温合金 12YWT 中的 Ti—Y—O 团簇。这种团簇在高温下能保持稳定。

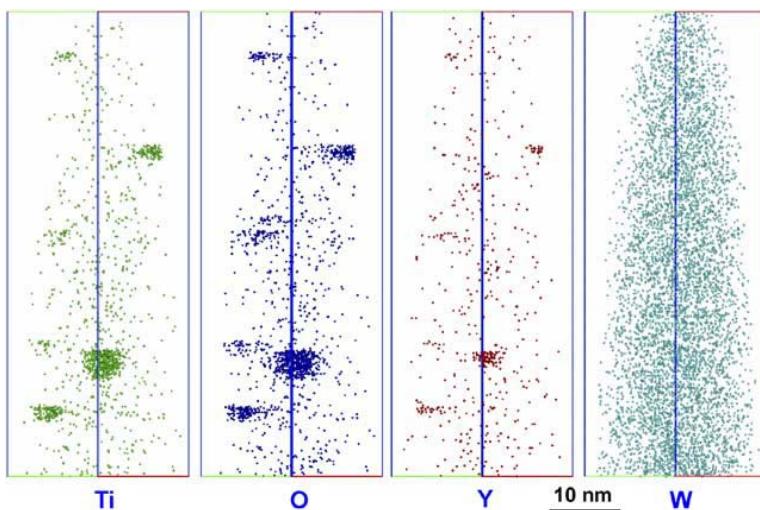


图 1-3 1300℃退火 10 小时后用原子探针所观察到的 Ti—Y—O 微粒

**Fig. 1-3** Atom maps showing titanium-, oxygen- and yttrium-enriched particles in the 12YWT alloy after 10 h at 1300°C

### 1.4.3 铁基高温合金的性能

由于体心立方晶格的模量低，滑移系少和其它元素的扩散系数高。ODS 合金在高温下具有良好的强度和抗腐蚀性能，这是基于：它含有合适组织的粗晶粒；横截面上较低的晶界密度；均匀分布的氧化钇弥散相；表面的氧化铝层中影响抗蠕变性能的弥散相，其尺寸主要分布在 3-60nm 范围内。ODS 铁基合

金在高温下 ( $T > 500^\circ\text{C}$ ) 具有优异的抗蠕变性能<sup>[40,44]</sup>, 可用来代替减速马氏体钢 (RAFM)。ODS 铁基高温合金同时具有辐照下的几何稳定性和高温时可观的力学性能以及捕捉嬗变氦原子的能力。是目前已知的唯一一种同时具备上述性能的材料, 因此在核聚变反应堆的应用有着诱人的前景<sup>[45]</sup>。图 1-4(a)中, 显示了两种 Fe 基高温合金从室温到  $900^\circ\text{C}$  的屈服强度。作为比较, 还列出了 9Cr-2WVTA 钢从室温到  $700^\circ\text{C}$  的数据。这两种合金到  $600^\circ\text{C}$  以上时, 屈服强度均大幅下降。但这之前, 12YWT 的屈服强度远高于 12Y1。其原因是 12YWT 中分布的弥散氧化物比 12Y1 中的强化相  $\text{Y}_2\text{O}_3$  更为细小和均匀。从图 1-4(b)中可以看出, 总体而言 12Y1 的塑性略高于 12YWT。然而, 在得到大幅度强化的同时, 12YWT 依然保持了不错的塑性。

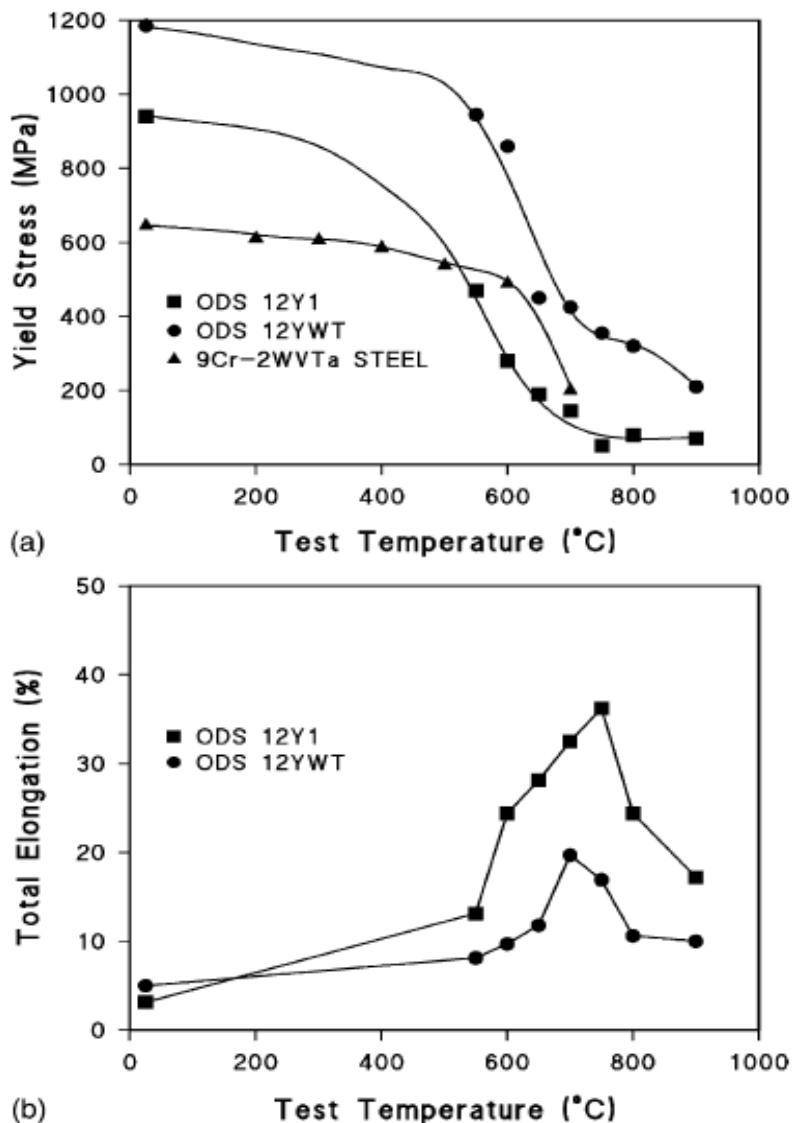


图 1-4 (a)ODS 铁基高温合金 12Y1, 12YWT 和 9Cr-2WVTA 钢的 0.2% 屈服强度。(b)12Y1 与 12YWT 的延伸率与温度的关系<sup>[45]</sup>

**Fig1-4** (a)The 0.2% yield stress of the 12Y1 and 12YWT ODS steels and the reduced-activation 9Cr-2WVTA steel and (b)the effect of temperature on total elongation of the 12Y1 and 12YWT<sup>[45]</sup>

图 1-5 显示合金 12YWT 拥有比其它合金大的多的蠕变断裂强度。

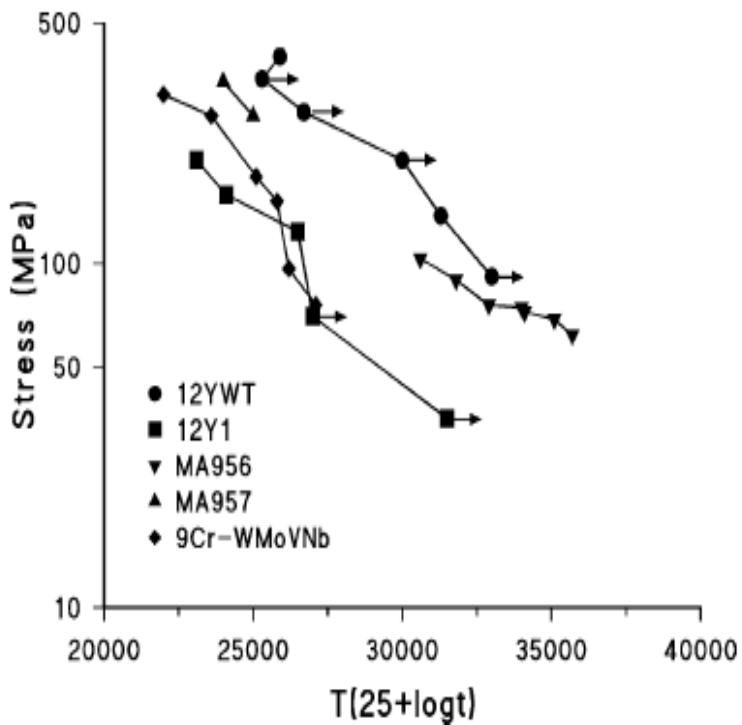


图 1-5 Larson-Miller 图显示了四种 ODS 铁基高温合金及一种常用铁素体/马氏体钢的蠕变断裂强度。图中箭头表示检测尚在进行中<sup>[45]</sup>

**Fig.1-5** Larson-Miller diagram for the creep-rupture strength of four ODS steels and a conventional ferritic/martensitic steel. The arrows indicate that the test is still in progress<sup>[45]</sup>

## 1.5 铁基高温合金的研究现状

目前研究较多的铁基高温合金体系有 12YWT, 14YWT, MA956, MA957 等。对合金中纳米弥散相稳定性及形成机理的研究, 是这些合金体系研究工作的热点<sup>[47-50]</sup>。

最近开发出的包含 9—16% 纳米复合弥散强化铁素体/马氏体合金钢提供了最高的使用温度<sup>[46]</sup>。这种具有革命性意义的合金与传统 ODS 合金相比, 弥散相更细小 ( $\sim 2\text{nm}$ ) 密度更高, 分布更加均匀。另一个重要的要素是这种弥散强化合金钢中的弥散颗粒不再是简单的氧化物而代之以复合氧化物。ODS 合金钢有两个主要选择: 铁基 ODS 合金钢 (12—16%Cr) 有更好的高温抗氧化性能和热蠕变强度, 因此可达到最高的使用温度。它的主要缺点是力学性能上的各向异性及相对较低的断裂韧性 (尤其对于沿挤压方向的裂纹扩展)。含有 9%Cr

的马氏体合金钢经过热处理后显示出了近似于各向同性的力学性能及更好的断裂韧性。不过它的应用范围较窄，仅限于 650—700℃附近，高温下抗氧化能力十分有限。

研究铁素体/马氏体合金钢的关键性问题还包括：

- (1) 确保铁磁性结构能被限制磁性的反应堆所接受；
- (2) 提高合金抗低温脆化能力，从而扩展合金的低温应用温度范围；
- (3) 提高合金抗高温蠕变和高温氢脆化能力以扩展高温应用温度范围<sup>[42,43]</sup>；
- (4) 检查核聚变相关氢生成速率对结构稳定性的影响(如肿胀效应，等等)；
- (5) 解决系统特性稳定性问题。

为进一步提高 ODS 合金钢的使用性能，还需要研究连接技术，提高均匀性以及纳米尺度颗粒在中子照射下的长期稳定性。

一般地，为提高抗辐射性能而对合金微观组织的改善同时也提高了总体的抗辐照性能。从而使材料有可能运用于与平时生活更为接近的商业用途。

对不锈钢高温辐照下相变的观察以及这些观察所得出的动力学知识为这些高温力学性能大大提高了的合金的进一步发展提供了基础。许多合金现已用于商业用途。

## 1.6 铁基高温合金的强化机理

高温合金必须保证有高的高温强度，从合金晶体结构的强度观点出发，高温强化的三个基本特点是：

- (1) 提高位错在滑移面运动的阻力，也即是增加滑移时变形机构的形变抗力；
- (2) 减少位错的扩散型运动过程，以抑制扩散型形变机构的进行；
- (3) 改善晶界结构状态，以增加晶界强化作用，或是取消晶界，以消除晶界在高温时的薄弱环节。

从上述三个基本特点出发，铁基高温合金中常采用的强化手段有固溶强化、第二相强化和晶界强化。

### 1.6.1 固溶强化

在合金中，加入的合金元素以溶质原子的形式存在于基体中，并通过与基体原子的相互作用来进行合金的强化。主要以共格错配的方式进行强化。在溶质原子浓度较高时，也以短程有序方式进行强化。对镍基合金中单个固溶元素，

虽然流变应力与点阵常数的变化

服从线性关系，但各种溶质原子在铁中的屈服应力变化不是点阵常数的单值函数，而是取决于溶质元素在周期表中的位置。在相同晶格应变下，溶质原子和溶剂原子的电子空位数相差越大，强化效果越好。典型的固溶强化元素是 Al, Fe, Ti, W, Co 和 Mo。显然原子直径相差越大的元素强化效果越明显。因此 W, Mo 和 Cr 的强化作用最强，而 Co, Ni 和 Ti 的强化效果最弱。虽然原子直径相差越大，强化效果越大，但是它们的加入使合金不稳定。因此，它们的加入量受到一定的限制。当然，影响合金固溶强化的决不仅仅是原子半径的相对大小，还有其它因素，其中最重要的是缺陷的存在，对于高温合金而言，层错的作用非常重要。因为层错可以看作是扩展了的位错，不管是产生交滑移或交割，就要作功，表现为强度的提高。Kim I-S 等<sup>[51-53]</sup>研究了 W 在 Fe 基高温合金中的固溶强化作用，认为 W 的固溶强化是 Fe 基高温合金的一种重要的强化方式。

### 1.6.2 第二相强化

在铁基合金中广泛使用的第二相析出强化(如析出碳化物或金属间化合物  $\gamma$  等)，从相图与组织关系的观点来看须具备以下基本条件<sup>[1]</sup>：

- (1)在相图上具有固溶体溶解度随温度改变的曲线，同时合金的成分处于两相区内；
- (2)第二相本身具有良好的热强性，能产生第二相强化的效果，第二相的最高稳定温度限制了析出相强化的极限温度；
- (3)第二相应该是均匀弥散地分布在基体上，且在高温长期使用中具有一定的稳定性。

高温合金主要依赖于第二相强化，强化相主要是  $Y_2O_3$  相、 $Y_2Ti_2O_7$  相和  $TiO_2$  相等。第二相质点与位错交互作用是合金中第二相强化的本质，其作用机理可归纳如下：

- (1)弹性应力场作用：第二相与基体之间的晶格错配，产生的弹性应力场对位错运动具有阻碍作用，其作用机理与溶质原子尺寸效应引起的弹性应力场相似。
- (2)位错切割第二相质点：当第二相本身较软，强度较低，特别是第二相与基体保持共格界面时，位错可切割第二相，其中位错切割第二相的阻力与如下因素有关：1)第二相质点与基体之间的弹性应力场一格格强化；2)切割第二相质点后形成反相畴界一反相畴界强化；3)形变产生的层错可阻碍位错运动一层错强化；4)第二相与基体的弹性模量不匹配度一模量强化。
- (3)位错绕过第二相质点的 Orowan 机制：当第二相质点强度较高，或第二相

为非共格析出，运动位错难以切割该质点，则位错若以 Orowan 机制绕过第二相质点时，可使屈服强度增加。

(4)在高温蠕变条件下，位错可以通过交滑移或攀移越过第二相。当螺位错运动至第二相质点受阻，可通过交滑移方式越过第二相。而刃位错运动至第二相受阻，可通过攀移机制越过第二相。

M.K.Miller 等<sup>[26]</sup>发现，在铁基高温合金体系 12YWT 中，经过 MA 与致密化后，基体中有尺寸大约 4nm 的颗粒析出，这种颗粒富含 Y, Ti 和 O，而 Cr 与 W 含量很低。这种颗粒在 850℃及 800℃分别可以稳定存在 4000 小时和 14500 小时。这种颗粒被发现在位错附近大量富集。可以作为弥散强化的有力证据。

### 1.6.3 晶界强化

晶界在高温下表现为薄弱环节。在高温和应力的长时间作用下，首先在晶界产生裂纹，因而提高晶界强度有重要意义<sup>[1]</sup>。

周期表中有许多元素易分布于晶界，严重影响晶界特性。从元素对高温合金的作用来说，可以分为两类：

(1)有害杂质，这些元素往往是低熔点的，并与基体元素生成低熔点化合物或共晶体。它们使合金的热加工及高温力学性能显著下降。美国宇航材料标准严格控制的有害元素有 39 种。主要有 O、N、S、P 等元素。

(2)有益的微合金化元素，主要包括稀土元素，Mg、La、B、Zr 及 Hf 等元素。这些元素往往通过净化合金及微合金化两个方面来改善合金。其中稀土元素主要是净化合金，而 Mg、La、B、Zr 等元素主要起强化晶界作用。合金化元素含量过高，反而恶化性能，因此必须控制最佳含量范围。

另外，通过一些特殊的途径获得弯曲晶界也是一种强化晶界的有效方法。

## 1.7 铁基高温合金的热处理

热处理可以合理调整合金强化相的数量、形态、尺寸及分布，进一步发挥合金的性能潜力，可获得良好的综合力学性能，高温合金的热处理包括固溶处理和时效处理。固溶处理和时效对改善合金的组织和性能有很重要的影响，经过固溶处理和时效后合金的性能会有很大程度的提高。下面对固溶处理和时效的原理作一介绍。(1)固溶处理：对第二相在基体相中的固溶度随温度降低而显著减小的合金，可将它们加热至第二相能全部或最大限度地溶入固溶体的温度，保持一定时间后，以快于第二相自固溶体中析出的速度冷却(淬火)，即可获得

过饱和固溶体。这种获得过饱和固溶体的热处理过程称为固溶处理或淬火。固溶处理是有色金属合金强化热处理的第一个步骤。固溶处理后，随即进行第二个步骤时效，合金即可得到显著强化。有色金属合金固溶处理后，塑性和抗蚀性一般都显著提高，强度变化则不一样，大多数有所增加。有色金属合金淬火的目的，是把合金在高温的固溶体组织固定到室温，获得过饱和固溶体，以便在随后的时效中使合金强化。影响固溶处理的主要因素是加热温度，保温时间和冷却速度。加热温度一般也称淬火温度。淬火温度越高，保温时间越长，则强化相溶解越充分，合金元素在晶格中的分布也越均匀，同时晶格中空位浓度增加也越多。这些因素结合起来，能较好地促进时效效果的提高。最佳的淬火加热温度是能够保证最大数量的强化相溶入基体，但又不引起过烧及晶粒长大的温度。保温时间要保证能溶入固溶体的强化相充分溶入，以得到最大的过饱和度。因此，铸造合金，特别是成分复杂，强化相粗大的铸态合金的保温时间要比变形合金长得多。但是保温时间过长对变形合金和某些铸造过程中形成强烈内应力的多相铸造合金，会引起晶粒长大。冷却速度不够快时，固溶体中的空位浓度会减小，从而使时效效果降低。淬火冷速小于过饱和固溶体发生分解的“临界冷速”时，不仅晶格中的空位浓度会更多地减小，而且固溶体还会发生不同程度的分解，使时效效果降低得更多。冷却速度过快，又会产生强大的内应力，使塑性较低的合金发生开裂，形成废品。高温合金的固溶处理主要有两个目的：一是 $\gamma'$ 析出相的重新溶解，形成过饱和固溶体，为合金的时效处理做准备，二是铸件的均匀化。随温度的降低合金的固溶度减小是固溶处理的前提条件。为了获得最大的固溶效果，通常将固溶温度升到共晶温度附近，但不能发生过烧<sup>[54-56]</sup>。

(2)时效处理：淬火获得的过饱和固溶体处于不平衡状态，因而有发生分解和析出过剩溶质原子(呈第二相形式析出)的自发趋势，有的合金在常温下即开始进行这种析出过程，但由于温度低，一般只能完成析出的初始阶段。有的合金则要在温度升高，原子活动能力增大以后，才开始这种析出。前者称为自然时效，后者称为人工时效或回火。高温合金的时效硬化是一个相当复杂的过程，它不仅取决于合金的组成、时效工艺，还取决于合金在生产过程中所造成的缺陷，特别是空位、位错的数量和分布等。目前普遍认为时效硬化是溶质原子偏聚形成硬化区的结果。高温合金在加热后，合金中形成了空位，在淬火时，由于冷速快，这些空位来不及移出，便被“固定”在晶体内。这些在过饱和固溶体内的空位大多与溶质原子结合在一起。由于过饱和固溶体处于不稳定状态，必然向平衡状态转变，空位的存在，加速了溶质原子的扩散速度，因而加速了溶质原子的偏聚。从而进一步延长时间或升高温度，生成弥散第二相。

## 1.8 研究的目的, 内容和意义

本课题在前人工作的基础上结合国家自然科学基金项目—“粉末冶金铁基高温合金超微结构控制”开始对粉末冶金铁基高温合金挤压成形及合金在致密化过程中微观组织的演化进行研究。旨在通过粉末冶金工艺制备含有氧化物成分的铁基高温合金, 探索制备过程中合金微观组织的演化规律, 寻求强强化合金基体和改善合金组织的途径。力图得到氧化物析出相弥散分布, 晶粒均匀细小, 能在高温下保持力学性能稳定的致密化合金块体。

具体工作内容如下:

- 1、研究粉末的氧化规律, 氧在预合金粉中的分布与存在形式以及氧化对于其它合金元素的影响。
- 2、研究不同挤压比对合金致密化程度以及合金组织的影响, 讨论挤压过程中颗粒边界与孔隙的演化以及合金的再结晶行为。
- 3、研究不同退火温度对 Fe 基高温合金显微硬度的影响, 并分析微观组织及合金物相的变化情况。

## 第二章 试验过程与方案

### 2.1 试验方案的选择与依据

Fe基高温合金的强化是一个复杂的问题。既可以通过添加W等固溶体元素造成合金基体晶格畸变形成的固溶强化，也能通过在粉末制备过程中尽可能降低N, S, P等元素消除有害元素并加入一些有益的稀土元素而造成晶界强化。但通过第二相强化，尤其是氧化物弥散强化(ODS)无疑是最经济与有效的。因为氧在铁素体中的溶解度极低(<7ppm)，普通熔炼方法只会在合金锭中造成宏观的氧化物偏析，而无法使氧化物均匀分布，所以通过熔炼铸造是无法获得ODS铁基合金的，采用粉末冶金方法是目前得到ODS铁基合金的唯一手段。而研究粉末氧化及氧化产物的分布情况，是获得弥散氧化物强化的关键。

### 2.2 试验过程

本试验的实验过程如图2-1所示。

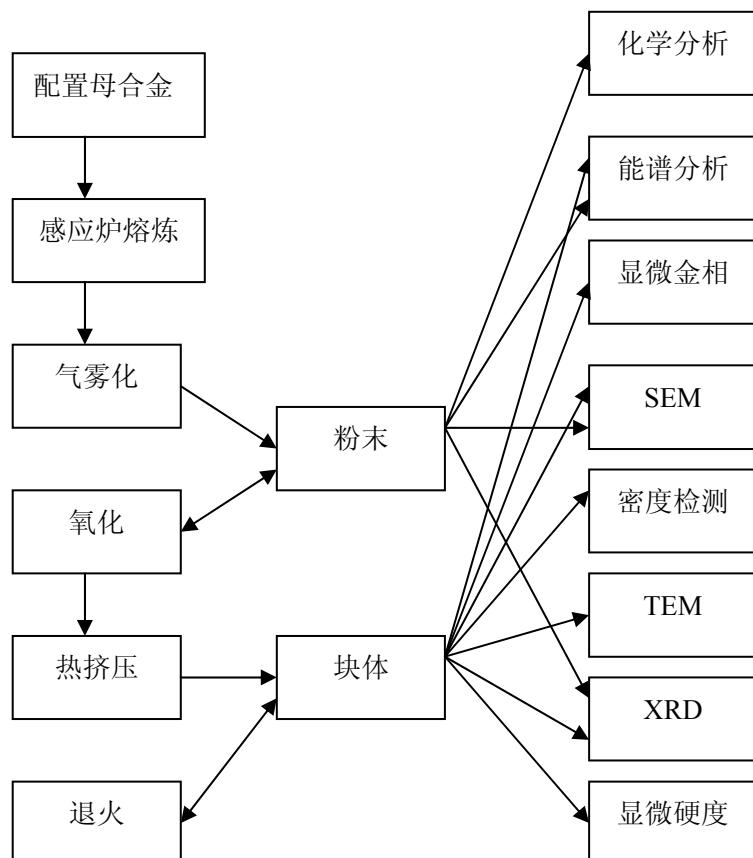


图 2-1 试验流程图

Fig.2-1 Process chart of works

## 2.3 原料

所采用的体系为 Fe-Cr-W-Ti-Y，最佳成分如下：

表 2-1 合金成分范围  
Table 2-1 The composition of sample

元 素	Cr	W	Ti	Y	Fe
最佳范围	13-15	2-4	0.5-0.6	0.25-0.4	余量
计算成分	14.0	3.0	0.55	0.3	余量

将纯铁（纯度：99.8%），钨铁中间合金（含钨：75%），海绵钛（纯度：99.9%）和金属钇（纯度 99.9%）按原子百分比 Fe13W3Ti0.55Y0.3 在氩气（纯度大于 99.95%）保护下感应熔炼（GP-30 高频感应炉）两次制成母合金。具体进行母合金熔炼时采用的原料成分如下：

表 2-2 合金原料及纯度  
Table 2-2 The composition of raw materials

	Fe	Cr	W	Ti	Y	C	Si	Mn	Al
纯铁	99.88	0.01	—	—	—	0.002	0.01	0.05	0.01
金属铬	0.18	99.25	—	—	—	0.012	0.19	—	0.098
钨铁合 金	25	—	74.6	—	—	0.15	0.30	0.20	—
海绵钛	0.08	—	—	99.65	—	0.03	0.03	0.01	—
金属钇	0.03	—	—	—	99.96	0.015	0.02	—	—

通过熔炼制得母合金 8kg，经检测母合金成分达到上述要求。雾化得 Fe 合金粉。合金元素 Y 的成分控制是一个难点，目前存在两套方案。

方案 1：将所有合金元素在雾化过程中直接熔化，然后进行粉末的雾化。通过雾化参数的控制获得要求的粉末粒度。

方案 2：分别将钛和钇配制成中间合金，然后再与其它合金元素配料，其它工序与方案 1 相同。钛的中间合金是将钛与钇在小型真空熔炼炉熔化成成分均

匀的合金，钛含量为 11.79%；钇的中间合金制备方法同钛的合金，钇的含量为 4.58%。采用方案 2 可以更好地控制 Y, Ti 成分。

## 2.4 制粉

本研究采用的是雾化法制取粉末。雾化法属于机械制粉法，是直接击碎液体金属或合金而制得粉末的方法。应用较为广泛，生产规模仅次于还原法。雾化法又称喷雾法，可以制取铅、锡、铝、锌、铜、镍、铁等金属粉末，也可制取黄铜、青铜、合金钢、高速钢、不锈钢等预合金粉末。雾化法包括：（1）二流雾化法，分气雾化和水雾化；（2）离心雾化法，分旋转圆盘雾化、旋转电极雾化、旋转坩埚雾化等；（3）其它雾化法，如转辊雾化、真空雾化、油雾化等。这里采用的是二流雾化中的气雾化。二流雾化法是用高速气流或高压水击碎金属液流的。需要克服液体金属原子间的键合力使之分散成为粉末，它在雾化过程中消耗的外力比机械粉碎法小得多。从能量消耗角度上说，雾化法是一种简便经济的粉末生产方法。雾化过程是复杂的，影响因素很多。气流和金属液流的动力交互作用越显著，雾化过程越强烈。金属液流的破碎程度取决于气流的动能，特别是气流对金属液滴的相对速度以及金属液流的表面张力和运动粘度。在其它条件不变时，金属液的表面张力愈大，粉末成球形的愈多，粉末粒度也较粗。金属液过热温度愈高，细粉末产出率愈高，愈容易得到球形粉末。金属液流股直径越细，所得细粉末也越多。为控制粉末的粒度与形状，除了上述主要参数外，还要考虑喷射参数，聚粉装置参数的影响。综合考虑了以上因素，本研究采用英国 PSI 公司生产的紧耦合惰性气体雾化设备制备 Fe 基高温合金粉末。相比于非限制式喷嘴的结构设计，紧耦合喷嘴传递气体到金属液流的能量更大，能更有效地将液流破碎成细小液滴，因此细粉的产出率高。将母合金置于刚玉坩埚内，在雾化前重熔，熔液达到一定过热度之后进行氩气雾化，喷嘴直径 2.5mm。雾化温度为 1650℃，氩气压力为 3.5MPa。粉末在充满惰性气体的密闭环境中收集和筛分。得到的粉末形貌如图 2-2 所示：粉末的形貌特征为球形，表面光滑，存在卫星粉末结构，粒度多在 20-70 微米之间。

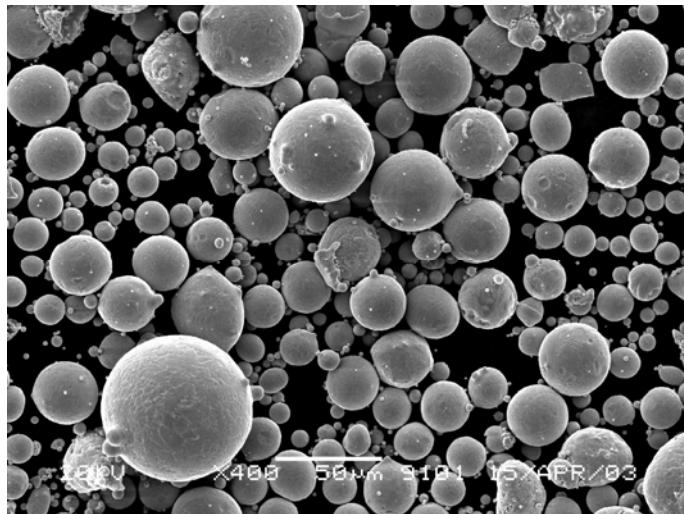


图 2-2 雾化粉末的表面形貌

Fig.2-2 Surface morphology of as-atomized powder

采用 2.4 节所提到的两种方案所得粉末颗粒的粒度分布如表 2.3 所示：

表 2-3 两种方案所得粉末的粒度分布

Table 2-3 Particle size distribution of powder using different method

粒度组成(目)	-20+100	-100+200	-200+325	-325
方案 1	22.5	17.6	25.0	34.9
方案 2	20.1	19.3	27.1	33.5

## 2.5 挤压

压挤工艺是金属压力加工业中采用已久的一项加工技术。压挤工艺在粉末冶金中的应用已有 50 多年历史。应用在粉末冶金中的压挤技术通常称为挤压成形。粉末挤压成形是指粉末体或者粉末压坯在压力的作用下，通过规定的挤压模嘴挤成坯块或制品的一种成形方法。按照挤压条件的不同，可分为冷挤法和热挤法。粉末热挤是指金属粉末压坯或粉末装入包套内加热在较高温度下压挤。热挤法能够制取形状复杂性能优良的制品和材料。

粉末挤压法的特点是能挤出壁很薄直径很小的微型管；能挤压形状复杂，物理、力学性能优良的致密粉末材料；在挤压过程中压坯横断面不变，因此在一定的挤压速度下制品纵向密度均匀，在合理地控制挤压比时制品的横向密度也是较均匀的；挤压制品的长度几乎不受挤压设备的限制，生产过程具有高度

的连续性；挤压不同形状的异形制品有较大的灵活性，在挤压比不变的情况下可以更换挤压嘴；增塑粉末混合料的挤压反料可以继续使用。

热挤法可分为非包套热挤和包套热挤两种形式。粉末热挤把成形与烧结，热加工处理结合在一起，从而直接获得物理力学性能较佳的制品。热挤法能够准确地控制制品的成分和合金的内部组织。

本研究中的包套高 50mm、外径 30mm、内径 26mm，采用 45#钢作为包套材料。粉末装入包套后在真空度  $10^{-2}$ pa 下抽气 2 小时。挤压模具材料为 H13 耐热钢。挤压时采用的挤压设备为 500 吨水压机，采用石墨作为润滑剂。挤压之前，包套需要在 1250℃下加热半小时，同时模具也需要加热至 400℃左右以抑制挤压过程中包套的过快散热。

## 2.6 热处理

本实验中，在真空下的热处理部分，需待炉温降至 10℃左右后才允许出炉，这样会由于冷却时间过长，从而影响实验的效果。因此，采用了石英封管的装置(图 2-3)，进行了合金真空下的热处理实验。

首先，将试样放在预先定做的耐高温石英管内，用专门的抽真空设备对石英管内抽真空，真空度达到  $3.7 \times 10^{-4}$ pa 后，在高温下将管口封合。再按照正常的热处理程序进行热处理。

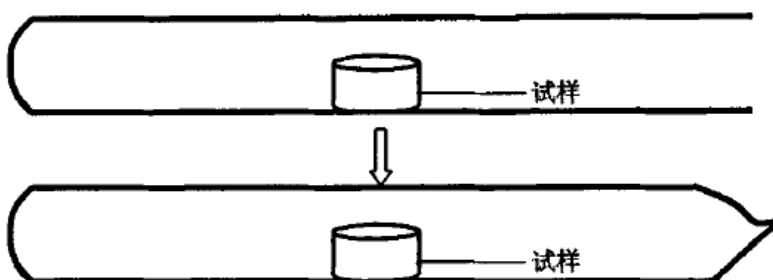


图 2-3 石英封管装置

Fig2-3 a device using sealed quartz glass

## 2.7 性能测试及组织分析

### 2.7.1 氧含量分析

用美国LECO公司生产的TC-436氮氧测定仪对母合金进行氧含量分析。

### 2.7.2 成分分析

用美国热电IRIS Advantage 1000等离子体发射光谱仪 (ICP) 检测母合金的成分。

### 2.7.3 显微硬度

采用日本岛津HMV-2显微硬度仪对合金薄带样品的显微硬度进行分析检测。

### 2.7.4 密度测试

采用阿基米德法测试了合金的密度。测量密度的最可信赖的方法就是将试样在空气中和在已知密度的液体中称量，应用阿基米德原理，采用排水法测量由测得的试样重量求得密度  $\rho$  及致密度。

### 2.7.5 X射线衍射

采用日本理学公司生产的Rigaku D/max 2550VB<sup>+</sup> X-ray衍射仪对试样进行物相结构组成分析。

### 2.7.6 扫描电子显微镜

采用JSM-6360 LV扫描电子显微镜观察试样的微观组织结构，并用附带的能量谱仪进行微区能谱分析。

### 2.7.7 金相观察

可按图 2-4 所示步骤制备金相试样。实验所采用的腐蚀液为:70%酒精+20%HCl+10%HNO<sub>3</sub>，腐蚀时间为 50 — 60s。

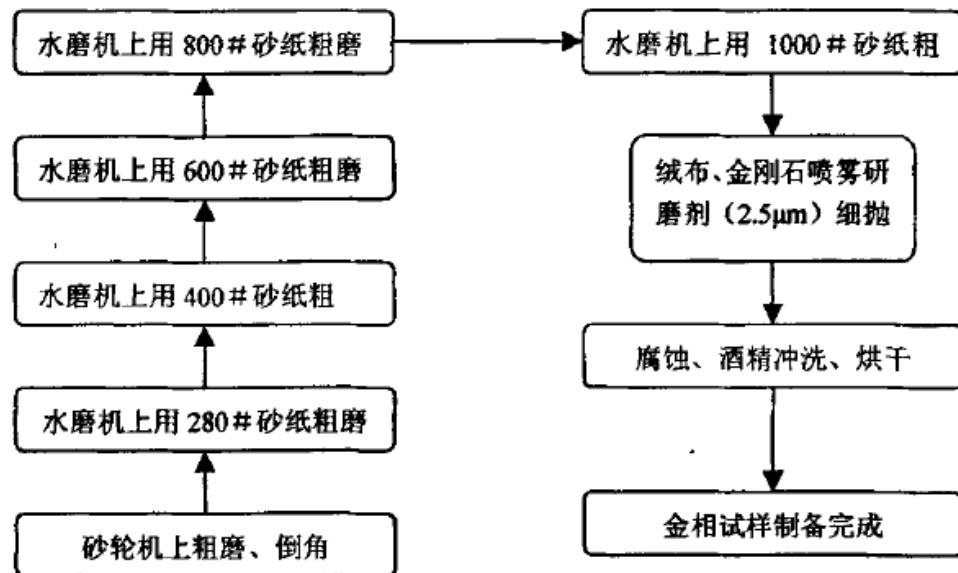


图 2-4 金相制样流程

Fig2-4 Flow chart of preparation of metallographic specimen

## 2.7.8 透射电镜观察

透射电镜重点观察铁基合金孔隙, 位错, 晶界及弥散相等微观结构。透射电子显微镜样品的制备过程是, 经线切割切取 0.4mm 厚的薄片, 在用丙酮或酒精去除试样表面的油污后, 用机械方法研磨至  $100\text{ }\mu\text{m}$  左右, 用金相砂纸磨至  $50-60\text{ }\mu\text{m}$ , 然后将研磨好的样品切成直径为 4mm 的小圆片, 在 GATAN 离子减薄仪上进行离子减薄。减薄参数为: 电压 6kV, 电流 0.2mA, 入射角为  $7-15^\circ$ 。借助 JEM-3010 型透射电子显微镜对合金中的缺陷, 晶界与第二相等微观组织进行观察。

## 第三章 Fe 基合金粉体氧化行为研究

### 3.1 引言

Fe 基粉末冶金高温合金的主要强化方式为合金中 Ti, Y 氧化物的弥散强化。这些氧化物一般是通过 MA 方法后, 在致密化过程中引入合金基体的。M.J. Alinger<sup>[57]</sup>等认为, 在球磨过程中, 氧化物弥散相的主要成分, O, Ti, Y 等元素主要是以原子形式存在于合金基体中。而在进一步的致密化过程中, 它们会发生结合并且从基体中析出。MA 方法的实质是通过氧化物的破碎和基体中大量缺陷的产生, 使氧原子在基体内部产生过饱和固溶, 并在进一步的致密化成形过程中与某些合金元素作用生成氧化物, 从而弥散在基体中。M. K. Miller<sup>[35]</sup>认为, 氧在合金基体中与 Ti, Y 等结合, 可以产生  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{YO}^{+}$  等以离子形式存在, 从而表现出更大的固溶度。利用这一点, 通过氧化手段, 在含 Y, Ti 的合金中适当控制温度, 时间等参数可能会使 O 原子通过扩散大量进入合金基体中, 形成过饱和固溶体。将会为下一步的弥散强化创造条件。

### 3.2 试验过程

将纯铁 (纯度: 99.8%), 钨铁中间合金 (含钨: 75%), 海绵钛 (纯度: 99.9%) 和金属钇 (纯度 99.9%) 按原子百分比 Fe13CrW3Ti0.55Y0.3 在氩气 (纯度大于 99.95%) 保护下感应熔炼 (GP-30 高频感应炉) 两次制成母合金。为降低合金杂质含量, 炉膛预先抽真空至  $1 \times 10^{-2}$  Pa。将母合金进行氩气雾化, 雾化温度为 1650°C, 氩气压力为 3.5 MPa。粉末在充满惰性气体的密闭环境中收集和筛分。在 500°C 下, 空气中对粉末进行取不同时间 (2—16 小时) 进行氧化处理。在 650—750°C 下, 进行 2 小时氧化处理。对雾化粉末的表面形貌及内部显微组织和物相结构进行了检测。对经氧化的粉末进行了氧含量检测及物相分析并对粉末断面进行了能谱分析。

### 3.3 试验结果与讨论

#### 3.3.1 氧化时间的影响。

##### (1) 试验结果

图 3-1 为原始粉末在 500℃下的氧化曲线。由图中看出，在此条件下，合金粉末的氧含量与氧化时间大体呈线性关系。要使粉末中氧含量达到 0.3wt%左右，需氧化 6 小时以上。

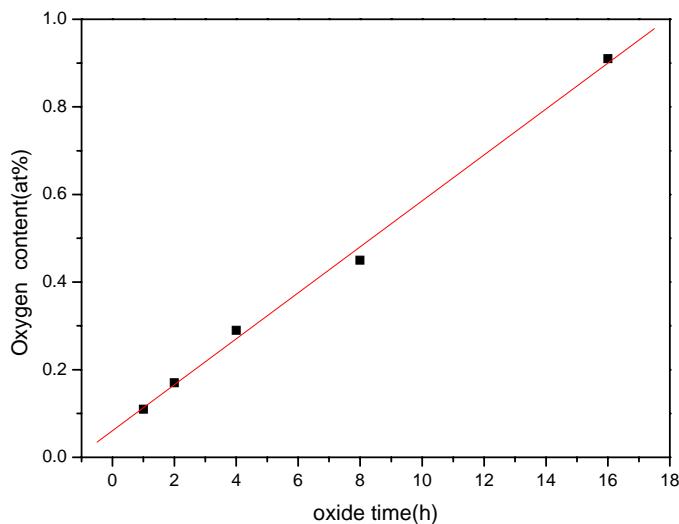


图 3-1 粉末 500℃下，氧化时间与含氧量的关系

**Fig.3-1** Effect of oxidation time on oxygen content of the powder heated at 500℃.

图 3-2 是对样品进行的物相分析。由本图看出当氧化时间在 2 小时以下时，粉末物相为较为纯的铁素体相，当氧化时间达到 4 小时后，开始出现一个小小的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  峰。随着时间进一步延长，此峰开始变得明显。

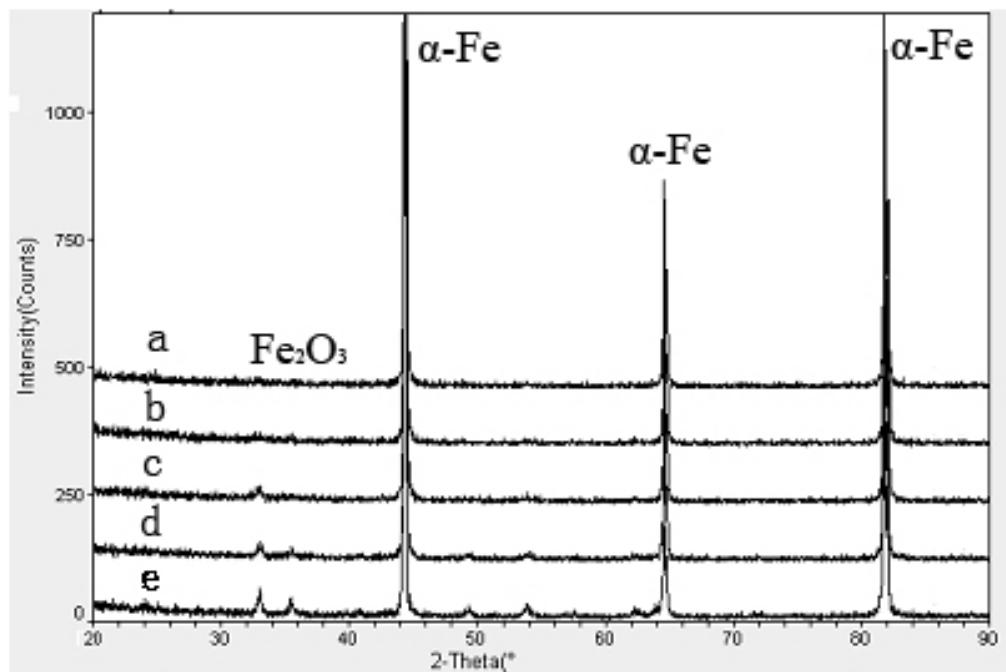


图 3-2 500℃下, 氧化粉末 XRD 物相分析 (氧化时间:a—1 小时, b—2 小时, c—4 小时, d—8 小时, e—16 小时)

**Fig.3-2** X-ray diffraction patterns for the powder oxidized at 500°C  
(oxide time: a-1h, b-2h, c-4h, d-8h, e-16h)

图 3.3 是氧化 4 小时后, 粉末颗粒的断面形貌。由图中可以观察到某些颗粒的边缘出现了一圈细碎的区域将整个颗粒包围。这是由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组成的疏松氧化层。

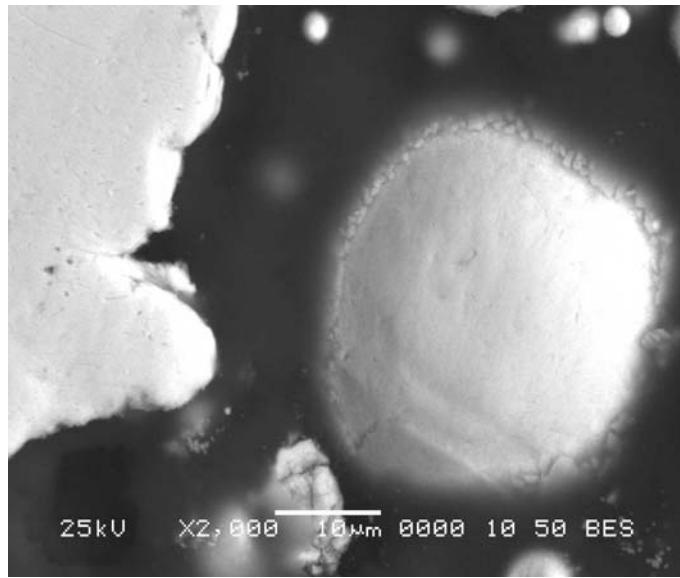


图 3-3 500℃氧化 4 小时后粉末的断面形貌  
**Fig3-3** cross-section patterns of the powder oxidized under 500°C for 4 hours.

图 3-4 就是在 500℃下氧化 8 小时后的粉末颗粒剖面图。比较氧化 4 小时的情况。粉末氧化的趋势更为明显。颗粒边界出现了明显的氧化层并伴随剥离的趋势。

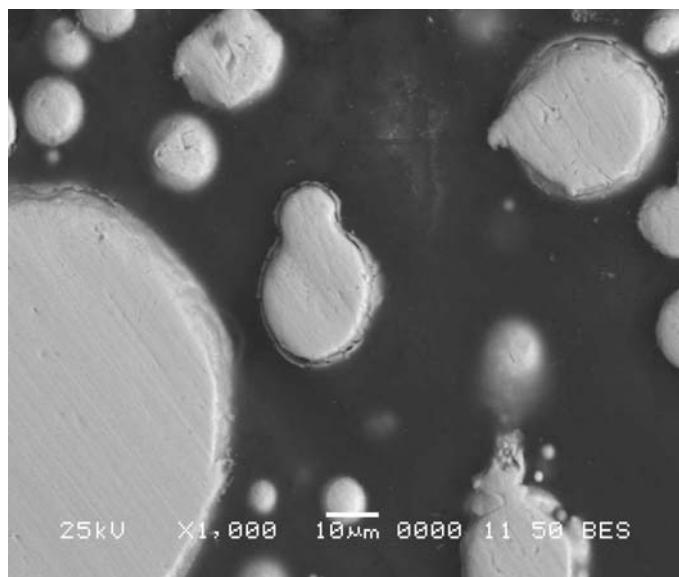


图 3-4 500℃氧化 8 小时后粉末的断面形貌

**Fig3-4** cross-section patterns of the powder  
oxidized under 500°C for 8 hours.

## (2) 讨论

在合金体系 12YWT 中，氧化物弥散相的大小与分布情况对于合金的力学性能起了关键性的作用。氧化时间与氧化温度是这一过程最重要的两个参数。氧原子在铁素体基体中是以间隙固溶体形式存在的，其机制也属于典型的间隙机制，即处在间隙位置的原子从一个间隙位置跳到邻近的另一个间隙位置上去。因此提高氧化温度和延长氧化时间都会有利于扩散的充分进行。通常间隙原子的扩散激活能是很低的。因此控制合适的氧化温度及时间能够使基体中氧原子实现均匀扩散。氧化 2 小时左右，合金内氧成分达到 0.2%，已经远高于它在铁素体的固溶度。而在此情况下观察不到氧化物衍射峰。可能的原因是，氧在基体内与 Y, Ti 等原子结合形成了复合离子或细小氧化物，从而表现出较大的固溶度。

### 3.3.2 氧化温度的影响

#### (1) 试验结果

进行粉末内氧化处理的中心任务就是控制参数在尽可能使氧原子扩散均匀的同时严格控制粗大氧化层的产生。经过尝试，发现适当提高温度并严格控制

氧化时间可以有效抑制氧化层的产生。将氧化时间缩短为 0.5h, 研究不同温度的氧化情况。如下表所示,

表 2-1 氧化温度与氧含量的关系。

Tab.2-1 Effect of oxidation temperature on the oxygen content.

氧化温度 (°C)	650	700	750
氧含量 (wt%)	0.27	0.32	0.39

选取在 700°C 经过 30min 氧化后得到氧含量 0.32wt% 的粉末。图 3-5 是氧化后粉末颗粒的剖面扫描电镜照片。从本图可以看出, 粉末颗粒边界清晰, 未产生明显的氧化层。

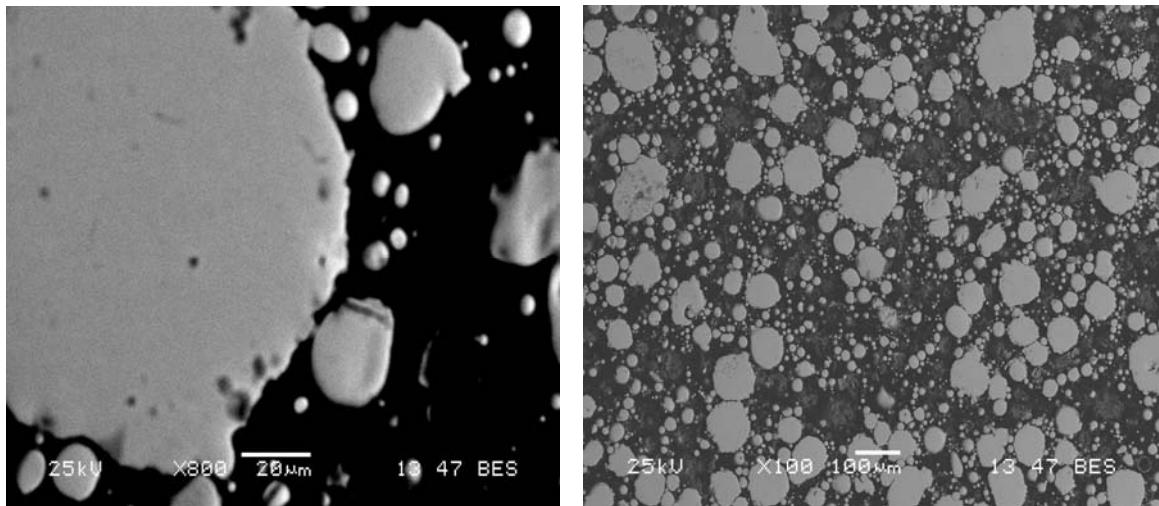


图 3-5 粉末断面形貌  
Fig3-5 cross-section patterns of the powder

通过进一步的能谱实验表明, 颗粒内部与边界处 O 含量接近, 氧原子得到了均匀的扩散。颗粒抛面的显微硬度为 180HV, 这与未渗氧之前的颗粒显微硬度接近。反映出颗粒内部虽然引入了固溶体形式存在的氧原子, 但很可能并未析出弥散相从而以弥散强化的形式表现出更高的硬度。

### 3.4 对粉体中氧元素存在状态的分析

根据 Fe—O 相图, 常温下 O 在铁素体中的溶解度小于 7ppm。固溶度如此低的原因来自于晶体结构的匹配问题。非金属在金属中的固溶不可能以置换固溶体形式存在而只可能是间隙式固溶。氧原子的半径为 0.060nm, 而  $\alpha$  铁的四面体空隙半径为 0.037nm, 错配度  $\delta = 0.62$ 。两者存在较大偏差, 因此氧固溶于铁素体基体中会产生较大的晶格畸变能。由式 (3.1) [57] 可估算氧原子固溶所产生的晶格畸变能。

$$W = 8\pi G R_0^3 \delta^2 \quad (3.1)$$

其中  $G$  为基体剪切模量,  $R_0$  为溶剂原子半径,  $\delta$  为固溶原子错配度。在铁素体中  $G = 4.3 \times 10^{10}$  pa,  $R_0 = 1.24 \times 10^{-10}$  m。代入上式可算得晶格畸变能  $W$  为 9.5eV。考虑到已经进入基体四面体空隙的氧原子, 会与相邻的 Fe 原子结合, 释放出结合能并以此补偿 O 原子固溶所产生的晶格畸变能。其结合能可以用 Fe—O 键能估算。查阅相关物理化学手册可得 Fe—O 键能为 4.2eV, 由化学价态可知, 一个氧原子可与周边的两个铁原子键合, 因此总的结合能  $E_{\text{结合}}$  为 8.4eV。很明显, 在此情况下, 氧与铁的结合能并不能抵消氧原子固溶所造成的晶格畸变能。因此, 在平衡状态下, 含量 0.1wt% 以上的氧原子是不可能溶于铁素体基体中的。在某些特殊条件下, 如经过高能球磨, 氧能以原子形式作为过饱和固溶体存在于合金基体, 这一点也正是 MA 能够在合金中引入氧化物弥散相的基础。而不同于 MA 中, 合金基体的高能状态, 在普通状态的铁素体中, 过饱和状态理应是难以长期存在的, 它必然倾向于与合金中的金属元素形成氧化物。

直接对雾化粉末进行氧化 2 小时左右, 合金内氧成分达到 0.2wt%, 已经远高于它在铁素体的固溶度。而在此情况下观察不到氧化物衍射峰。这一试验现象暗示氧在这种情况下依然是以一种固溶体的形式进入合金基体中。仿照上面的分析, 假设在氧原子周围的四个原子中, 一个铁原子被钛原子所置换。由于结合能的因素, 氧原子自然倾向于与这个钛原子键合, 而 Ti—O 键的键能为 6.9eV。此时总的  $E_{\text{结合}} = 6.9 + 4.2 = 11.1$  eV > W。此时 O 原子固溶所产生的晶格畸变能已经可以完全为原子的结合能补偿。氧原子的固溶因此可以顺利进行。同样地, 可以讨论氧原子周围四个原子中, 一个铁原子被钇原子所置换的情况。Y—O 键的键能为 7.4eV。此时总的  $E_{\text{结合}} = 7.4 + 4.2 = 11.6$  eV > W。同样地, 氧原子固溶所造成的晶格畸变能在此时得到完全补偿。

通过上述分析,可以得出结论:当 $\alpha$ 铁素体基体中任意一个四面体空隙的顶角包含一个Y或Ti原子,氧原子进入此四面体后所造成的晶格畸变可以得到完全补偿。因此,理论上说此时,氧在铁素体基体中的最大溶解度可以达到合金中所含Y, Ti原子百分比的总和。在本体系合金中, Y、Ti的原子百分比分别为0.20at%和0.65at%。所以氧在理论上的最高固溶度可达0.85at%,相当于质量分数0.24wt%。

由于氧原子与Y、Ti之间较大的结合能,当原子进行扩散时,需要破坏Y—O键与Ti—O键,从而要消耗巨大的能量。事实上,这样一种扩散方式可以说是不可能的,Ti—O或者Y—O作为一个整体进行扩散在能量上甚至更有利。这一扩散形式的结果就是,氧在基体内与Y、Ti等原子结合形成了M. K. Miller<sup>[35]</sup>所提到过的复合离子。即使不需要破坏Y—O键与Ti—O键而进行复合离子的扩散,毫无疑问由于这种扩散涉及到两个原子的共同运动,扩散的进行也是困难的。因此,虽然 $Y_2O_3$ 与 $TiO_2$ 都具有很高的标准生成吉布斯自由能(—434.19KJ/mol与—221.4KJ/mol),这种复合离子式的固溶状态却可以长时间稳定存在。这一分析与氧化颗粒内部并未出现弥散强化的试验结果符合得很好。

氧化时间进一步增加,氧的这种存在形式将会被更稳定的 $Fe_2O_3$ 等形式取代甚至有可能形成 $Cr_2O_3$ 致密氧化层。在500℃长时间氧化,最终会形成 $Fe_2O_3$ ,这种氧化物粗大稳定,形成后会作为一种疏松的氧化层包在粉末颗粒外部。而氧化时间较短,氧将有可能与合金中其它元素结合,并可能以固溶体形式分布于粉末颗粒内部。

事实上,不仅通过雾化粉的氧化处理,可以在合金基体中引入弥散分布的氧原子。在雾化过程中通过在惰性气体气氛中掺入一定浓度的氧气,并合理控制其它雾化参数,同样有可能在合金基体中引入氧原子。并且可以预见的是,由于雾化过程更为迅速,其它气体杂质较少,通过雾化手段能够得到过饱和氧含量更高,氧原子分布更为弥散的预合金粉。

通过上述分析,为使固溶形式的氧原子以Ti、Y氧化物的形式析出,从而使合金获得弥散强化。就必须 a) 合理控制温度和氧化时间,防止铁、铬氧化物的形成,促进氧原子扩散; b) 降低氧原子的扩散激活能,使以固溶复合离子形式存在的氧原子能够发生一定程度的富集,从而为第二相的析出创造条件。在随后将要进行的包套热挤压成形过程中。较高的挤压温度有利于氧原子的扩散;密封的包套限制铁、铬的氧化;大的塑性变形产生高密度的位错为氧原子的扩散提供快速通道;回复与再结晶过程增加基体中的晶界与亚晶界的数量,同样可以促进氧原子的扩散。因此,进行包套热挤压,是获得氧化物弥散强化相的一种可能途径。

### 3.5 本章小结

1 在 500℃左右氧化时，粉末含氧量与氧化时间大体呈线性关系。氧化物的形态受氧化时间影响明显。当氧化时间超过 8 小时，合金中的氧主要以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式存在，这种氧化物主要以氧化层的形式包覆在粉末颗粒表面。

2 提高氧化温度而缩短氧化时间，可以抑制  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  氧化层的形成。在 700℃ 氧化半小时就可以得到氧含量 0.3wt% 并且分布于颗粒基体内部。

3 氧化可以造成粉末中 Ti, Y 原子的偏析，这两种原子倾向于向氧含量高的区域扩散，并可能与氧原子结合形成了细小的氧化物。

## 第四章 Fe 基合金粉体的热挤压行为研究

### 4.1 引言

热挤压是决定 Fe 基高温合金的组织与性能的关键过程。本章主要分析了不同挤压比对于合金致密化的影响。得到了充分致密化的挤压块体。讨论了挤压过程中，合金微观组织的变化情况。从而为制备得到组织致密、性能优异的 Fe 基高温合金奠定基础。

热挤压等致密化是指 ODS 高温合金一般采用热挤压工艺固结手段，通过将粉末包套直接挤压成形，或将合金化粉末密实后再进行二次挤压成形。挤压温度、挤压比和挤压速度是影响合金性能的重要因素，通常希望在低的挤压温度、大的挤压比和高的挤压速度下挤压，以便在合金内建立足够高的储能，经二次再结晶处理后得到粗大的柱状晶组织，有利于提高合金的高温蠕变性能。挤压温度、挤压比和挤压速度三者之间是相互影响的，在一定的挤压温度下，挤压比越大，则挤压速度越小，有时还会造成“闷车”现象，所以在选择工艺参数时，必须综合考虑上述三者的影响。形变加工过程中，工艺参数的选择原则与上述相似，否则就得不到理想的组织和性能。再结晶退火处理是 ODS 高温合金必须的工艺，一般是为了消除形变加工的残余应力和得到粗大的柱状晶组织。由于挤压成形所得块体一般致密化程度较高，密度基本接近理论密度。所以改善挤压后合金的组织形态，是致密化研究的重点。

### 4.2 试验过程

实验用粉末成分为 (wt%): Cr13.15, W3.30, Ti0.43, Y0.44, O0.3, Fe 余量。是将纯铁 (纯度: 99.8%), 钨铁中间合金 (含钨: 75%), 海绵钛 (纯度: 99.9%) 和金属钇 (纯度 99.9%) 按原子百分比 Fe13W3Ti0.55Y0.3 在氩气 (纯度大于 99.95%) 保护下感应熔炼 (GP-30 高频感应炉) 两次制成母合金。通过惰性气体雾化而成。对铁合金粉进行了 700°C, 0.5 小时在空气中的氧化处理后，将粉末装入  $\Phi 30 \times 50$  包套中，先在真空度  $10^{-2}$  pa 下抽真空 2 小时。1250°C 下加热半小时后，在 150kN 挤压力作用下通过热挤压成形。挤压时，模具采用石墨

润滑，并加热到 300℃。分别在 750—1250℃ 取不同温度对试样进行 2 小时真空退火，并空冷。在此基础上对所得样品进行了显微硬度测试。通过金相显微分析及扫描电镜等手段对所得材料的组织结构进行了观察。

### 4.3 试验结果与讨论

#### 4.3.1 挤压比对合金致密化影响

##### (1) 实验结果

测得挤压比 3:1、6:1 与 9:1 所得块体密度分别为  $7.57 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、 $7.75 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、 $7.75 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。图 4-1 (a, b) 分别为挤压比 6:1 与 3:1 时挤压后块体的横截面显微电镜照片。图 a 可以观察到清晰的颗粒边界。而在图 b 中，已经看不到连续的颗粒边界，而是在原先颗粒边界附近出现一些连续排列的孔隙。表明致密化已经进行到了较高的程度。对挤压比 3:1 所得块体颗粒界面处用能谱分析还可发现有 Ti、Y 氧化物富集。而 6:1 挤压比的块体中与原颗粒界面相对应的孔隙附近的能谱分析也观察到了这种 Ti、Y 氧化物的富集。

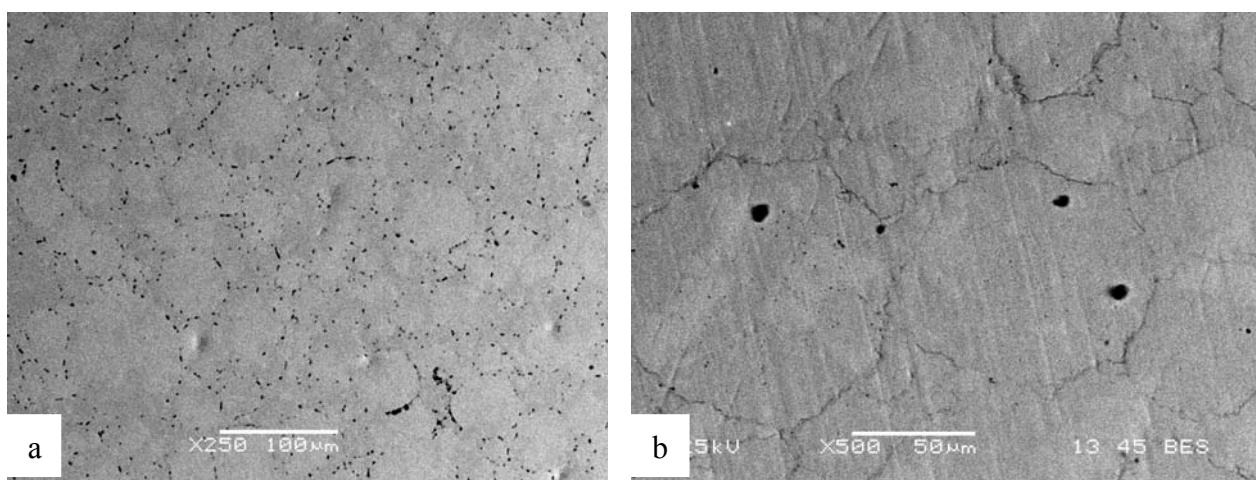


图 4-1 挤压态横向组织的 SEM 照片 (a 挤压比 6:1, b 挤压比 3:1)  
**Fig4-1** stereoscan photograph of as-extrusioned alloy in transverse direction (of a 6:1 and b 3:1 extrusion ratio ratio)

图 4-2 是挤压比 3:1 得到块体的金相图片，由图中还可以清楚地观察到原有的粉末颗粒，且呈比较标准的球形。在颗粒内部还可以看见比较大的晶粒以及孔隙。

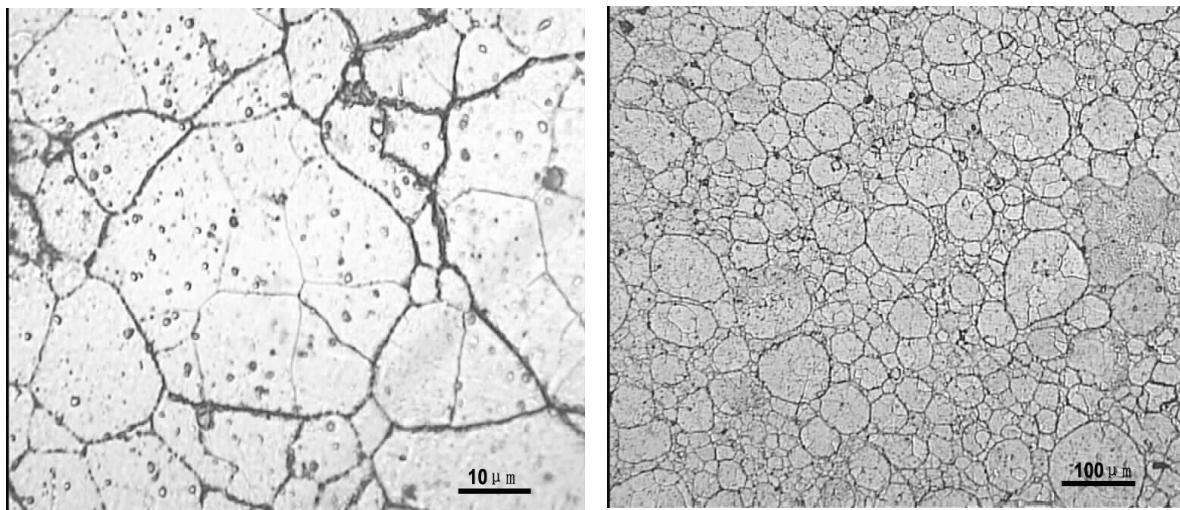


图 4-2 合金挤压态横切面金相组织 (3:1 挤压比)

**Fig.4-2** Metallurgic structure of as-extrusioned alloy in transverse direction(of 3:1 extrusion ratio)

图 4-3 为挤压比 6: 1 时块体横切面的金相照片, 图中观察不到一种规则的粉末颗粒。球形的颗粒状组织在挤压过程中遭到完全破坏。取而代之的是块状的细小颗粒。颗粒的形状极其不规则。

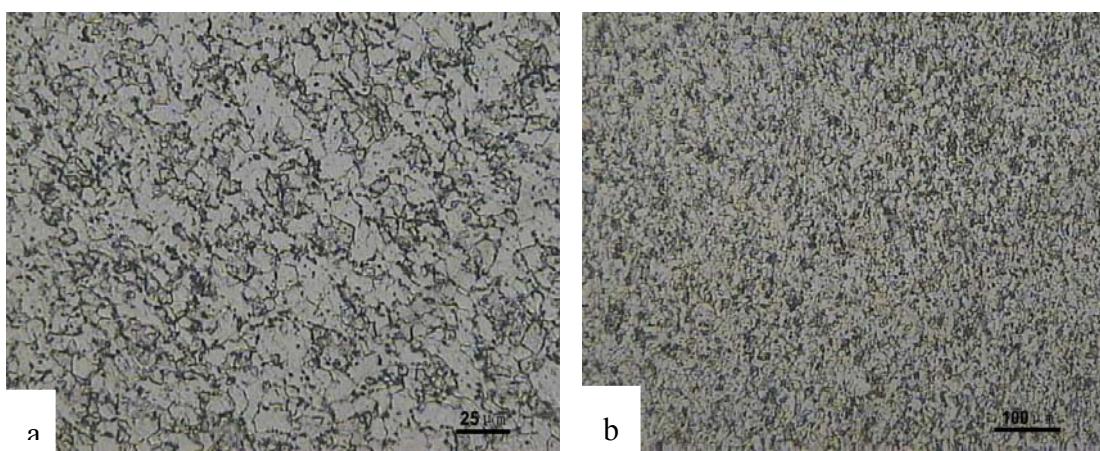


图 4-3 合金挤压态横切面金相组织

**Fig.4-3** Metallurgic structure of as-extrusioned alloy in transverse direction

## (2) 讨论

从不同挤压比挤压出的块体显微组织的对比可以看出, 挤压比的大小对于合金致密化具有重要的影响。从颗粒边界的消失这一点来看, 只有当挤压比达到一定程度, 粉末颗粒边界才能消失, 从而真正实现致密化。热挤压的过程与烧结过程不同。对于典型的烧结过程, 在烧结后, 烧结体的强度增大, 首先是颗粒间的联结强度增大。在粉末或粉末压坯内, 颗粒间接触面上能达到原子引力作用范围内的原子数目有限。但是在高温下, 由于原子振动的振幅加大, 发生扩散, 接触面上才能有更多的原子进入原子作用力范围, 形成粘结面, 并且随着粘结面的扩大, 烧结体强度增加, 密度增大。粘结面扩大进而形成烧结颈, 使原来的颗粒界面形成晶粒界面。由于烧结颈长大, 颗粒间原来相互连通的孔隙逐渐收缩成闭孔。热挤压与烧结过程的差别主要在于施加了一个大的三向压应力。作用时间的减少, 没有充分的时间进行扩散。大的压应力, 对于烧结的作用主要有两点: 首先, 它可以使颗粒发生塑性变形, 从而大大增加颗粒间的接触面积, 这一点在图 4-4 中表现得很明显。接触面的增大, 使得原子的扩散更加容易, 从而在动力学上促进了界面消失过程。另外, 粉末颗粒界面原子扩散的一个重要驱动力是粉末颗粒内部晶格畸变的消除。挤压时巨大的压应力, 将极大地加剧粉末基体的晶格畸变, 从而使得扩散的驱动力增加。因此挤压压力的大小必然要超过一个值, 从而可以使它抵消时间缩短的不利影响。而挤压比的增大, 可以增加热挤压过程中压坯所受的三向压应力。因此, 只有当挤压比足够大, 才能使扩散充分发生, 从而使颗粒边界消失。通过颗粒界面的消失, 原来偏聚于此处的 Y, Ti, O 等元素有可能重新进入基体内, 并且将会较为均匀地分布。这将有可能提高块体的力学性能。

### 4.3.2 颗粒界的消失与空隙演化

#### (1) 实验结果

图 4.4 是块体中孔隙的形貌。由图中可以看出大部分孔隙直径在  $0.5 \mu\text{m}$  左右。这些孔隙大体可以分为两类: 一类排列较为规律, 呈现链状结构。另一类排列较为杂乱无序。

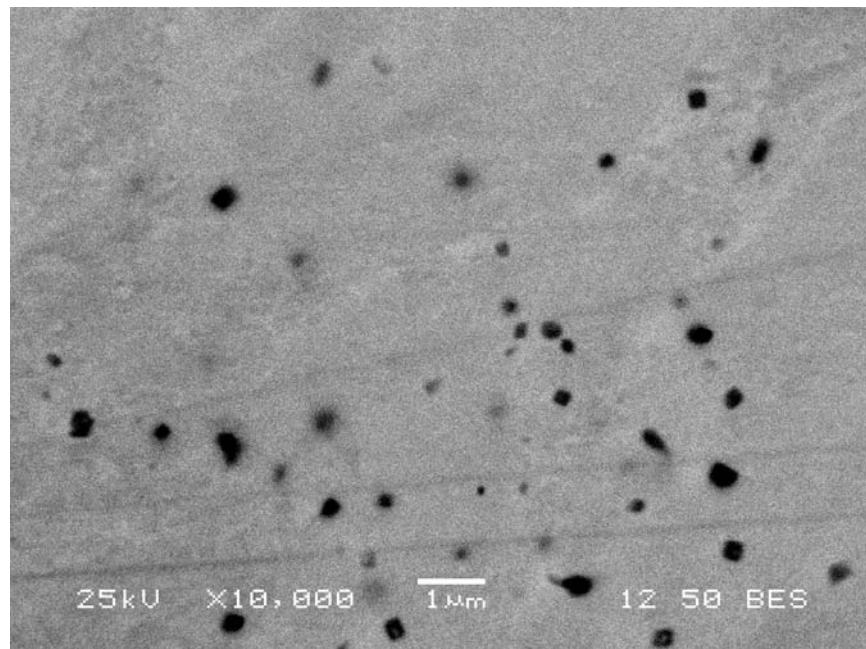


图 4-4 挤压比 9: 1 所得块体横切面上的孔隙

**Fig.4-4** Void on the cross section of the bulk extrusion at the extrusion ratio 9:1.

图 4-6 是用 TEM 观察到排列得十分紧密的一组孔隙。这里也可以反映出链状分布的孔隙与原来颗粒边界的一种“遗传”关系。

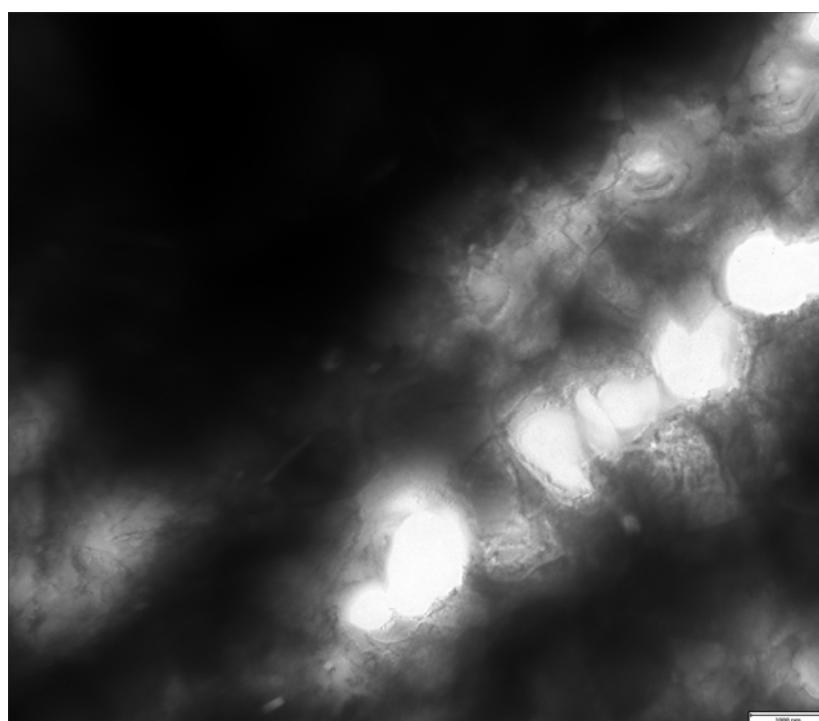


图 4-5 用透射电镜观察到的由许多孔隙组成的孔隙列

**Fig.4-5** An arrow consists of many voids observed by TEM

## (2) 讨论

对于 ODS 合金中存在的孔隙, Hedrich<sup>[62]</sup>与 Chen<sup>[63]</sup>等人认为, 它们来源于粉末制备过程中 (MA 过程) 所吸收的 Ar 气。而 Bennett<sup>[64]</sup>等认为它们来自氧化的过程或是粉末表面吸附的水蒸气。

本研究中得到的挤压块体中的孔隙具有显著的“遗传性”。结合之前对挤压比 3: 1 所得块体颗粒界面与 6: 1 挤压比的块体中与原颗粒界面相对应的孔隙附近的能谱分析都观察到了类似的 Ti、Y 氧化物富集。进一步反映出很多是由原来的颗粒边界直接转变而来。这样转化而来的孔隙一般大小都为  $0.5 \mu\text{m}$ , 形状为比较规则的球状, 并且沿着原来边界的位置呈链状分布。这与烧结得到的孔隙不同。在烧结过程中, 孔隙随时都在变化, 由孔隙网络逐渐形成隔离的闭孔, 孔隙球化收缩, 少数闭孔长大。连通孔隙的不断消失与隔离闭孔的收缩是贯穿烧结过程中组织变化的特征。前者主要靠体积扩散和塑性流动, 表面扩散和蒸发凝聚也起一定的作用; 闭孔生成后, 表面扩散和由一般是先形成烧结颈, 再通过烧结颈的长大, 颗粒表面的空位向颗粒内部晶界处扩散而使合金致密化, 使孔隙闭合并缩小。这样得到的孔隙大小会很不均匀, 在排列方位上也不会有很明显的规律性。而通过热挤压形成的孔隙, 与之明显不同。在热挤压过程中, 颗粒首先发生变形, 颗粒之间充分接触, 从而形成一层大小均匀的界面层。烧结颈只需通过原子沿着颗粒界面的二维扩散而长大, 而不再需要经历一个蒸发—凝聚的过程。这将使致密化速度大大加快。

这样明显的合金块体至少存在两类孔隙。第一种是在致密化过程中, 通过颗粒界面消失而残留下来的一部分所产生的孔隙; 第二种是粉末雾化与氧化过程中产生的, 曾经分布于粉末颗粒内部的孔隙。

### 4.3.3 挤压过程后的组织与再结晶

#### (1) 实验结果

图 4-7 为一个清晰的三叉晶界, 它的出现是动态再结晶的典型标志。

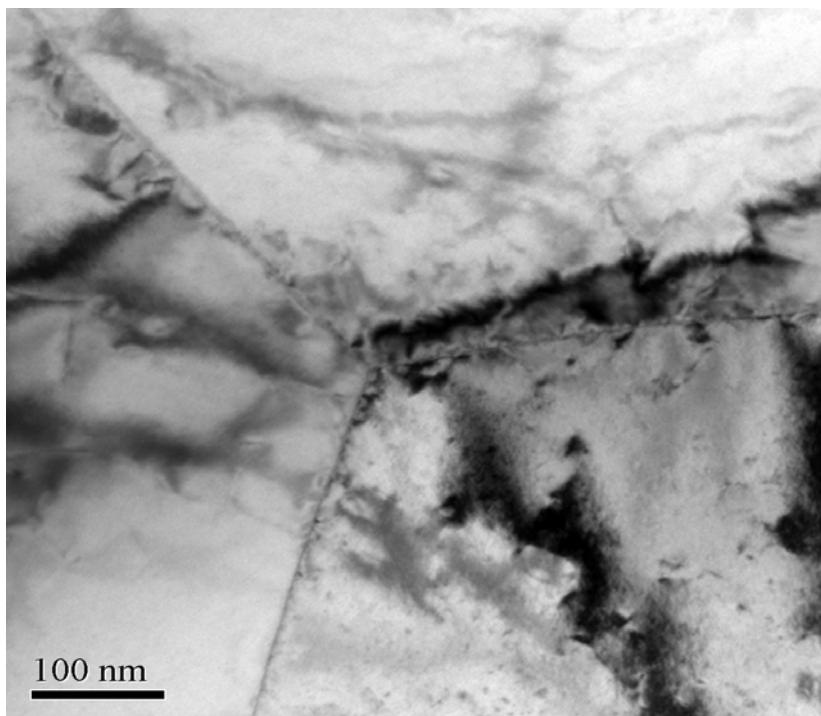


图 4-7 透射电镜观察到的合金块体中的三叉晶界 (挤压比 9: 1)。

**Fig.4-7** The trifurcate grain in the alloy bulk observed by TEM(extrusion ratio 9:1).

图 4-8 显示的是再结晶所产生的新晶粒, 晶粒尺寸在  $2 \mu\text{m}$  左右。晶界平直, 晶粒排列整齐。与正六边形相比较, 晶粒延挤压方向稍有拉长, 但仍结晶等轴晶。

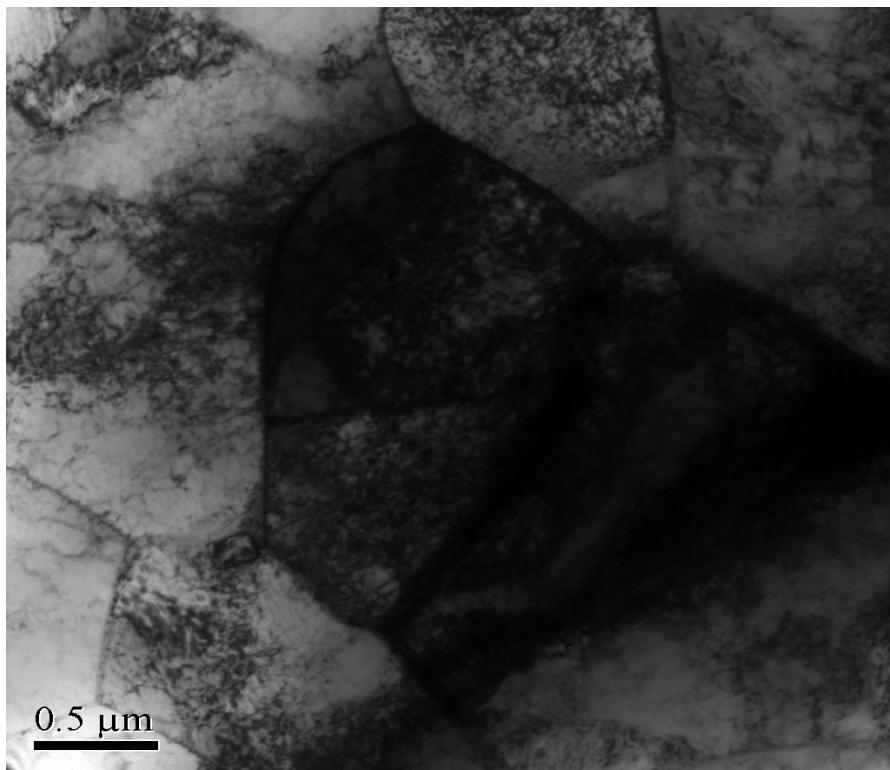


图 4-8 挤压态合金中通过再结晶生成的晶粒(挤压比 9: 1)

**Fig.4-8**Grains produced by recrystallization in the  
as-extrusion alloy(extrusion ratio 9:1)

图 4-9 是挤压比 9: 1 的中心部位的块体纵向组织。可以清楚的发生再结晶的区域与普通显微状晶粒明显不同。其颜色较浅，长径比小得多。边缘处的组织，与中心处不同的是，浅色区域晶粒的长径比较大。在最靠近边缘处有大范围且连续的浅色带出现。

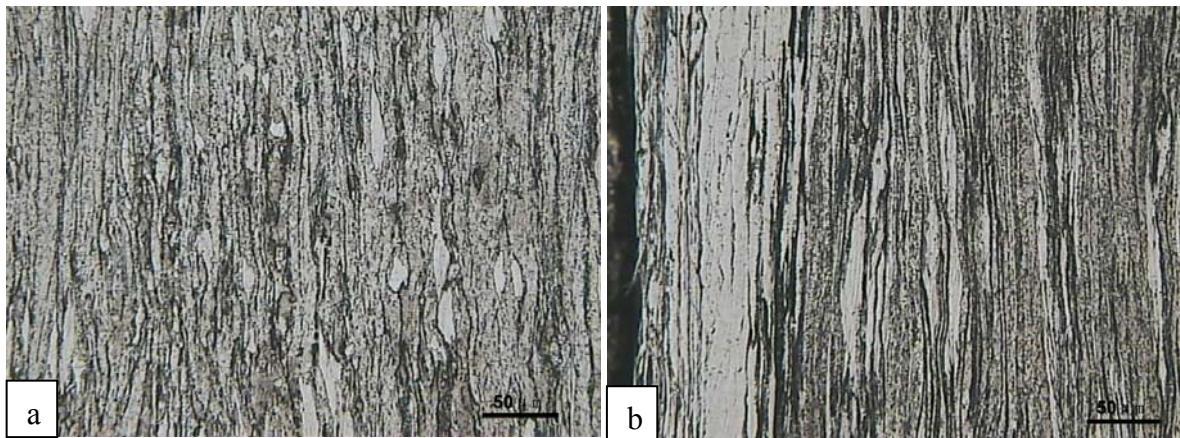


图 4-8 合金金相组织 (a 中间, b 边缘)  
**Fig.4-8** metallurgic microstructure of alloy(a: at cental, b:at margin)

## (2) 讨论

再结晶是通过形核和长大来消除型变和回复基体的过程。一般而言，这个过程包括一段孕育期，然后在某些有利位置形成基本上无应变的晶核。晶核通过大角度界面迁徙而长大。再结晶的驱动力是回复后还没有释放的那部分储存能。再结晶的动力学与相变动力学相似，再结晶的等温动力学曲线具有典型的 S 型特征。即在再结晶退火开始时有一段孕育期，然后再结晶速度逐渐增加，一直增至某一近似恒定的速度，最后速度又逐渐下降。T.S.Chou<sup>[16]</sup>认为，通常冷加工状态的金属发生再结晶是由于加热到一个足够高的温度使得高能晶界能够发生移动，并且扫过合金点阵从而得到等轴晶。但是在某些特殊情况下，也可能获得具有方向性的再结晶颗粒。这种具有方向性的再结晶组织与定向凝固组织相类似。通常用机械合金化得到的 ODS 铁基合金在再结晶方面的特性有：再结晶温度很高，可达到  $0.9T_m$ ，而普通合金一般是  $0.6T_m$ ，再结晶一旦开始就会很快完成<sup>[17]</sup>。粗大的柱状晶对于材料的高温抗蠕变性能是有利的，而在某些情况下，又需要得到等轴状的组织。

由透射电镜可以直接观察到刚发生再结晶的晶粒。它的典型特征是晶界平直。在金相中所观察到的颜色较浅的颗粒应该正是发生了再结晶的晶粒，主要的判断依据是：第一，其长径比与其他纤维状颗粒组织相比小了很多，这一点在中心处表现得更加明显；第二，其尺寸较纤维状颗粒大；第三，再结晶后的晶粒由于位错等缺陷密度的减小，其抗腐蚀液腐蚀的能力增强，因此在金相照片中会呈现较浅的颜色。

在中部与边缘处金相组织的差异是由再结晶的特性决定的。由于再结晶过

程的驱动力是基体中位错等缺陷的消除所释放的内能。因此，再结晶对应力状态十分敏感，应力越大就会产生越多的位错，从而增大再结晶的驱动力。在挤压过程中应力分布是不均匀的，靠近边缘会受到更大的压应力，因此再结晶更容易发生。这也许是在边缘部位出现粗大而连续的再结晶区域的原因。

#### 4.4 本章小节

(1) 对进行过氧化处理的粉末进行挤压比为 3: 1 的挤压时，通过颗粒的塑性变形，相邻颗粒间达到完全接触，可以观察到清晰的颗粒边界。Ti、Y 氧化物有在颗粒边界偏聚的现象。

(2) 挤压比对致密化过程具有重要影响。当挤压比达到 6: 1 以上时，颗粒边界消失。原有的边界位置可以观察到链状分布的孔隙。这些孔隙大小一般都为  $0.5 \mu m$ ，形状规则。

(3) 挤压过程伴随有明显的再结晶。这种挤压中的动态再结晶，所得到的晶粒并不是完全的等轴晶，部分晶粒会延挤压方向产生伸长。

## 第五章 合金的高温热处理研究

### 5.1 引言

经过热挤压，可以得到致密的铁基高温合金 Fe12CrWTiY。要使合金应用于更广泛的领域，就必须进一步研究它在高温下的力学性能以及位错、晶界等微观组织在高温下的演化情况，通过改善组织与控制第二相的析出等方式来获得更优异的性能。

### 5.2 试验过程

实验用粉末成分为(wt%): Cr13.15, W3.30, Ti0.43, Y0.44, O0.3 Fe 余量通过惰性气体雾化而成。铁合金粉进行了氧化处理后，将粉末装入  $\Phi 30 \times 50\text{mm}$  包套中，先在真空度  $10^{-2}\text{pa}$  下抽真空 2 小时，然后在  $1250^\circ\text{C}$  下以 6: 1 挤压比热挤成形，得到  $\Phi 10$  的棒材，在  $750-1250^\circ\text{C}$  进行 2 小时真空退火，并空冷。对所得样品进行了显微硬度测试，通过金相显微分析及扫描电镜等手段对所得材料的组织结构进行观察。

### 5.3 试验结果

#### 5.3.1 退火温度对块体显微硬度的影响

在不同温度下真空退火并空冷，检测所得试样在纵向上的显微硬度。图 5-1 显示了退火温度对显微硬度的影响。由图 5.1 中可以看出，样品在  $1100^\circ\text{C}$  以下，显微硬度稳定保持在  $250-300\text{HV}$  左右，与挤压态时合金的显微硬度  $260\text{HV}$  接近。然而从  $1100^\circ\text{C}$  开始，显微硬度急剧上升，到  $1250^\circ\text{C}$  达到  $650\text{HV}$ 。而普通的 Fe 基合金在这一温度通常会发生强烈的再结晶，造成晶粒长大从而使合金基体的软化。因此，这一现象显然与普通合金的热处理温度与力学性能关系不符。

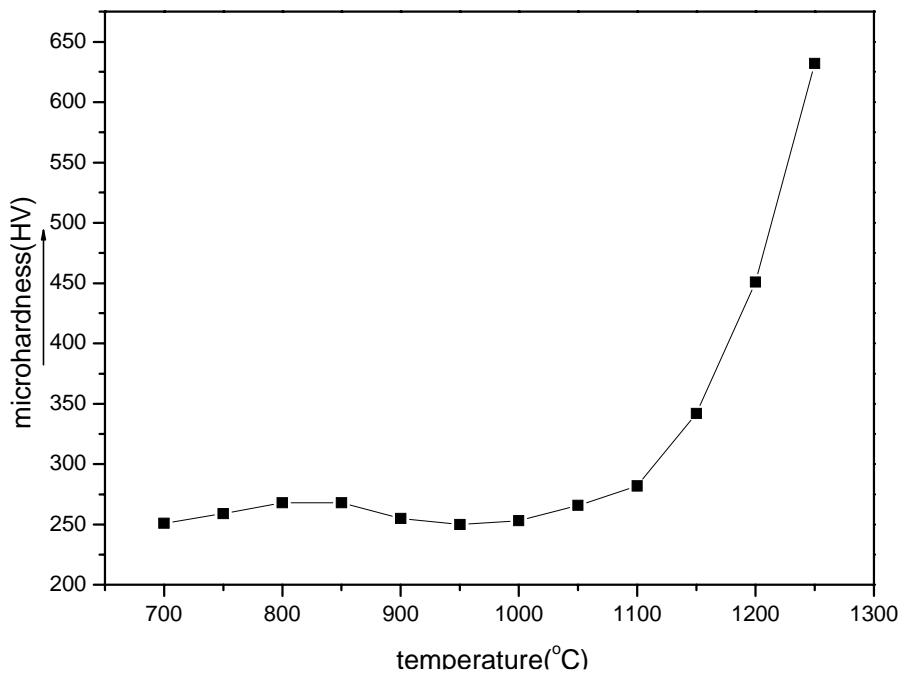


图 5-1 退火温度对试样显微硬度的影响

Fig.5-1 effect of the annealing temperature on microhardness

### 5.3.2 相结构分析

对经过 1100°C, 1200°C 和 1250°C 退火后的样品进行相结构分析。如图 5-2 所示

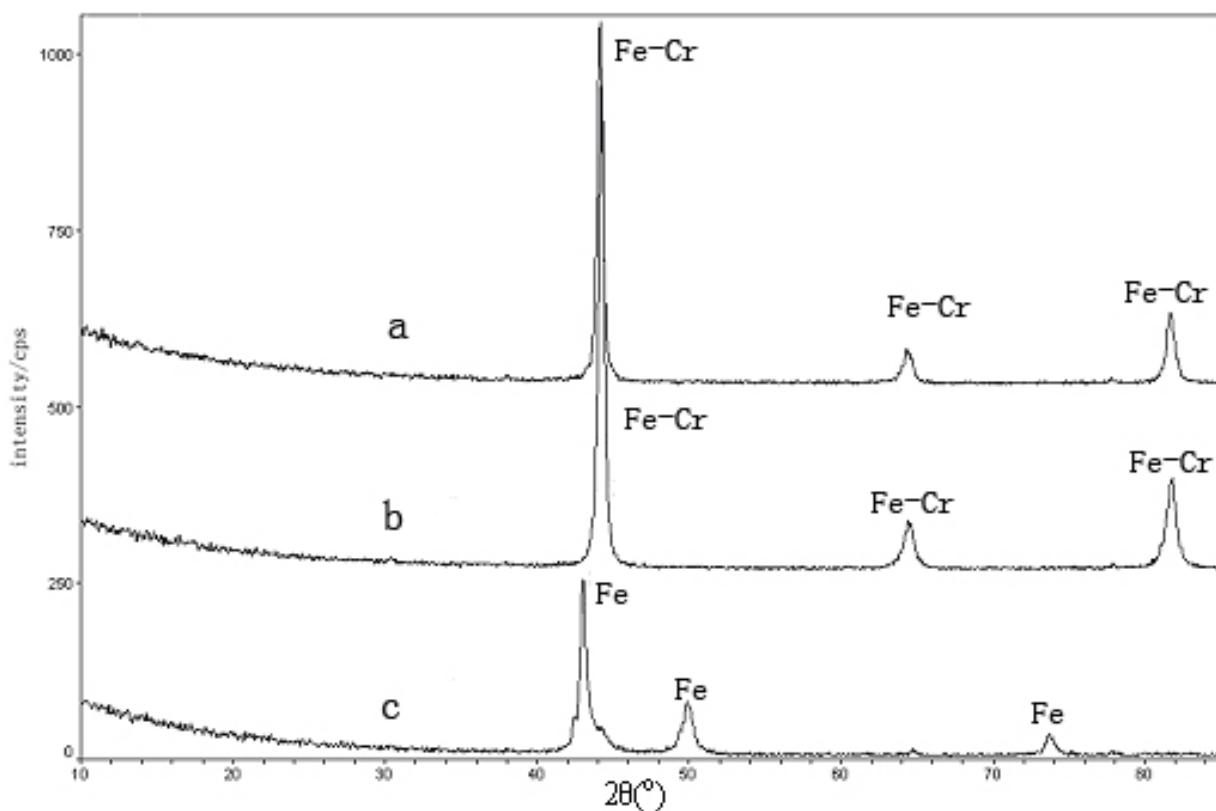


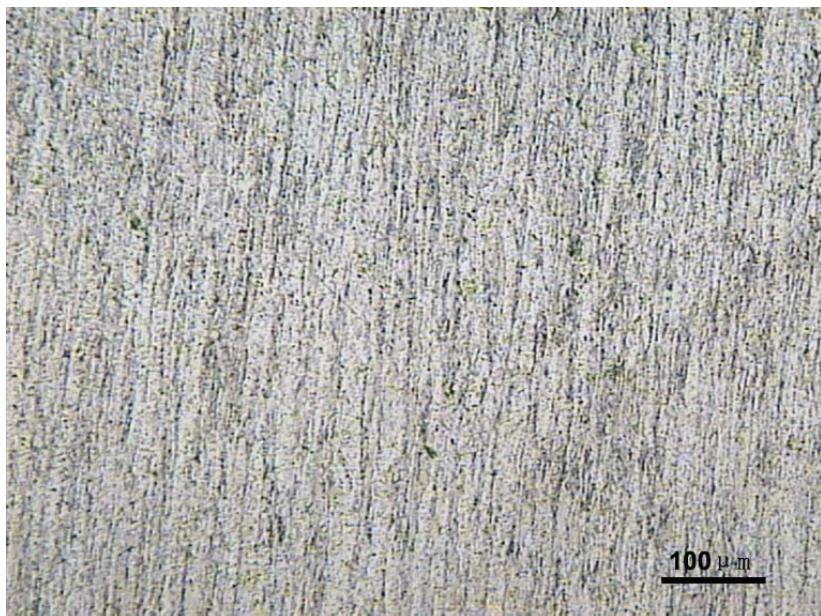
图 5-2 合金在不同退火温度下退火 2 小时后的物相分析结果(退火温度: a-1100 °C, b-1200 °C, c-1250 °C)

Fig.5-2 X-ray diffraction patterns for the alloys anneal under different temperature for 2 hours( annealing temperature: a-1100°C, b-1200°C, c-1250°C)

在 1100°C 和 1200°C 退火后的样品中, 合金基体相为铁铬铁素体  $\alpha$  相, 其衍射峰基本上保持一致。而在 1250°C 退火后的样品, 衍射峰发生明显变化, 基体相为奥氏体  $\gamma$  相。从本图可以看出, 经过两个小时的退火后, 原有的铁素体相峰几乎已经完全消失。

### 5.3.3 合金组织的变化

图 5-3 为经过 6: 1 挤压比的热挤压显微组织。从图中可以看出, 晶粒经过挤压变形呈现细长条形纤维状结构, 其横向直径  $10 \mu\text{m}$ , 而长度都远大于  $300 \mu\text{m}$ , 因此长径比在 30: 1 以上。经过热挤压, 材料基本达到了致密化。



**图 5-3** 试样挤压态的显微组织  
**Fig5-3** Microstructure of the as-extrusion sample

图 5-4 中 a—d 分别为样品经过 1100℃, 1150℃, 1200℃, 1250℃下退火 2 小时后的显微组织。从图中可以看出, 在随之进行的退火过程中, 一方面, 在垂直于挤压方向上颗粒发生粗化, 而平行于挤压方向变化不大。然而当到达 1250℃时, 在平行于挤压方向, 发生了晶粒的等轴化与粗化, 原先的纤维状和柱状的晶粒体系遭到完全破坏。

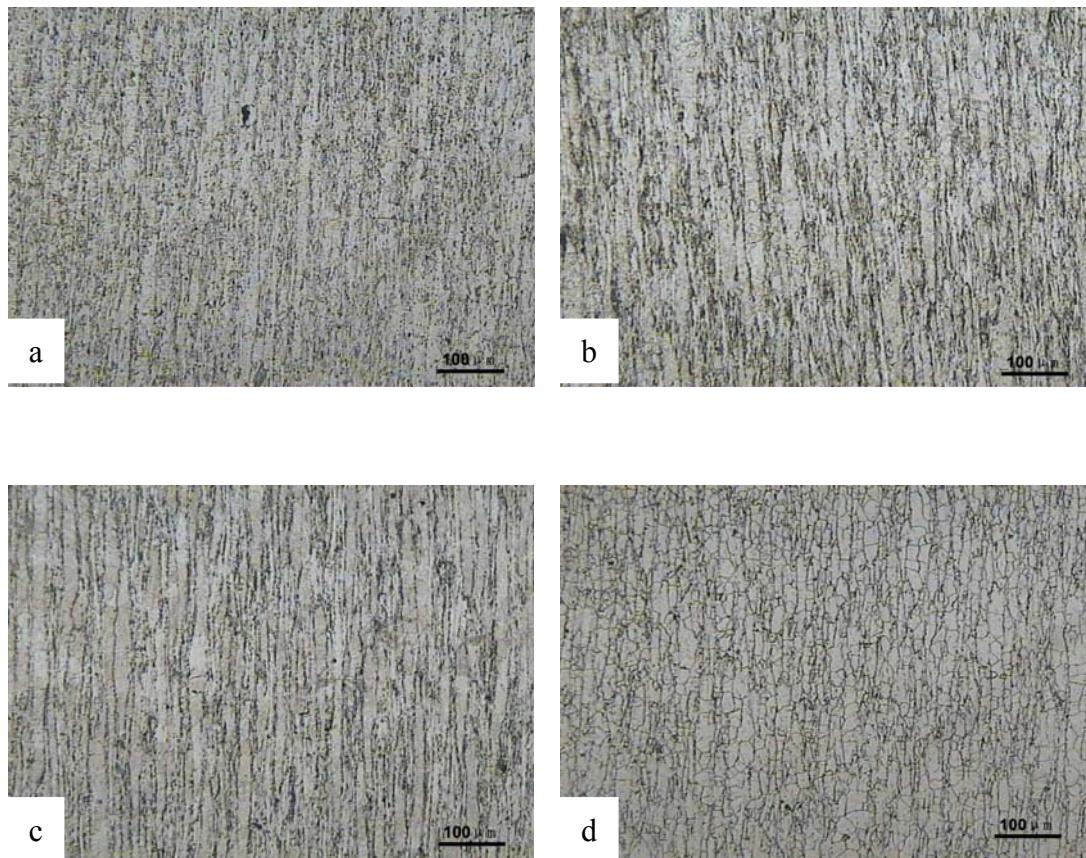


图 5-4 退火态样品的显微组织 (a 1100℃退火态组织 b 1150℃退火态组织 c 1200℃退火态组织 d 1250℃退火态组织)

**Fig.5-4** X-ray diffraction patterns for three samples(a Microstructure of the sample annealed at 1100; b Microstructure of the sample annealed at 1150°C; c Microstructure of the sample annealed at 1200°C; d Microstructure of the sample annealed at 1250°C)

## 5.4 讨论

众多文献报道过 ODS 铁素体合金在 700—800℃附近能够抵抗再结晶软化 [13,14]，一般超过 1100℃，屈服强度开始大幅度下降。这与本实验中观察到的显微硬度的变化规律相反。这一现象，显然无法用普通的回复—再结晶行为来理解：即使合金中的某些弥散相能够通过对位错的钉扎效应来延缓回复与再结晶的发生，这一般也只能使合金屈服强度等机械性能指标在一定温度范围内维持

在一个比较稳定的水平，而使的它随温度升高而升高的可能性较低。

在 1100℃以下时，随着退火温度升高，细小纤维状组织保持良好，未发生强烈粗化。在这一阶段的合金显微硬度保持在一个稳定的状态，并未发生退火软化。这表明本合金与 ODS 合金类似，在高温下能够有效地抵抗退火软化。从侧面反映出，本合金内部可能也具有与 ODS 合金类似的弥散相，从而对高温下位错的运动产生钉扎作用。

然而当温度进一步升高到 1250℃以上时，一般的 ODS 合金中氧化物弥散相开始粗化，钉扎作用减弱，从而开始软化。而在本实验中，与这种趋势相反，合金显微硬度出现了急剧上升。

相结构分析的结果证实了在 1200℃以上退火会产生一个相变过程。这一相变的产生温度，恰好与微观组织的大幅度等轴化相吻合。在金相观察中，可以发现，当 1250℃组织的大规模等轴化倾向。从这一现象，可以推测这一相变作为一种形核长大的动力学过程。

但是，详细考察显微硬度与退火温度的关系可以发现：显微硬度的大幅上升开始于 1100℃。而在这一温度下，相变与微观组织等轴化都尚未开始。一般而言奥氏体相属于密排结构，其硬度会稍大于铁素体相，但基本上相差不大，并不可能产生如图 1 所示的剧增。同时，新相的形核与长大类似于一个再结晶的过程，它会使晶粒内部位错消失，从而发生一定程度的再结晶软化，这样相变本身的硬化会在一定程度被抵消。

从 Fe—Cr 相图上看，当合金基体中的含 Cr 量大于 13at% 时，在高温下无法生成奥氏体相，将会一直保持铁素体直到熔点。而本合金中 Cr 含量 13.5wt % 相当于 15at%。因此理论上说相变是无法产生的。一种可能是在 1100℃左右，开始从基体中析出一种类似于  $\sigma$  相的高铬金属间化合物。随着析出相的增加，合金硬度增大，基体中 Cr 含量降低。从而可以达到满足奥氏体析出的条件。这类金属间化合物通常具有很高的硬度，这也解释了合金显微硬度的大幅度升高。其 X 衍射峰与铁素体重合而被遮盖，因而很难通过物相分析观察到。

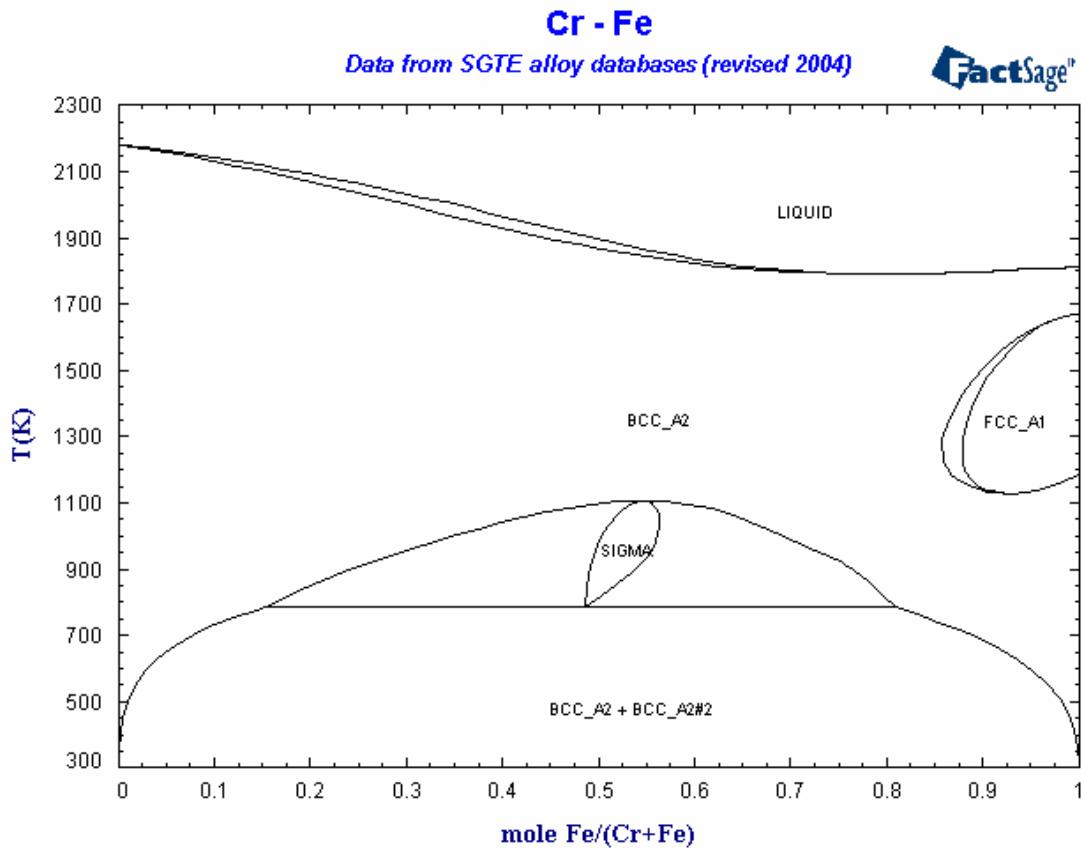


图 5-5 Cr-Fe 相图  
Fig.5-5 Cr-Fe phase diagram

这一解释在理论上的困难之处在于：(1) 这种高温析出相的产生通常需要长时间保温，而 2 小时退火时间太短；(2) 相图上看  $\sigma$  相在超过 925℃ 时就会溶于基体中，这与实验观察到硬度大幅增加的温度不符。对于这两点，首先，目前仅仅还是从 Fe—Cr 二元相图进行的分析。其它合金元素如 W，可能会对  $\sigma$  相有一种稳定化的作用，使其在更高温度下存在。而在这种更高的温度下，析出相产生所需要的保温时间有可能会缩短。

## 5.5 本章小结

采用雾化—热挤工艺制备的 13CrWTiY 块体，在 1200℃ 以下的范围内能够有效抵抗再结晶并保持稳定的机械性能与组织形态。在更高温度下退火，会发生一种异常的硬化行为并伴随  $\alpha \rightarrow \gamma$  相变。这种相变在微观结构上表现为合金纤维状组织的等轴晶化。这种显微硬度的剧烈上升与相变行为的产生原因都可能是  $\sigma$  相的大量析出造成的。这种  $\sigma$  相本身是一种高硬度相，其 X-射线衍射峰

刚好与  $\alpha$  铁素体的衍射峰重合。因此在进行物相分析时，衍射峰仅仅显示出强度上稍有偏差的  $\alpha$  铁素体单相。 $\sigma$  相含有近 50at%的 Cr, 它的析出会使合金基体中 Cr 含量降低，进而使 Cr 的浓度达到相图上允许发生  $\alpha \rightarrow \gamma$  相变的成分范围。

## 第六章 结论

本课题采用雾化—氧化—包套热挤压方法，制备铁基高温合金。测试了材料的，观察了材料的微观组织结构。对材料制备工艺和材料的进行了分析，得到结论如下：

1) 在空气中700℃下，对雾化预合金粉氧化0.5小时后，置入包套中抽真空，并加热至1250℃，在150KN挤压压力作用下热挤成形。可以得到密度 $7.75 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>，显微硬度260HV，致密化程度较为完全，组织呈纤维状，内部有Ti、Y氧化物分部的Fe基合金块体。

2) 粉末颗粒在500℃左右氧化时，其含氧量与氧化时间大体呈线性关系。氧化物的形态受氧化时间影响明显。当氧化时间超过8小时，合金中的氧主要以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式存在，这种氧化物主要以氧化层的形式包覆在粉末周边。提高氧化温度而缩短氧化时间，可以抑制Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层的形成。氧化可以造成粉末中Ti、Y原子的偏析，这两种原子倾向于向氧含量高的区域扩散。并很可能与氧原子结合形成了细小的氧化物与复合离子。因此通过适当的氧化温度与时间的控制能够在粉末基体中引入分散良好的过饱和氧元素。

3) 对进行过氧化处理的粉末进行挤压比为3:1挤压时，通过颗粒的塑性变形，相邻颗粒间达到完全接触，可以观察到清晰的颗粒边界。Ti、Y氧化物有在颗粒边界偏聚的现象。挤压比对致密化过程具有重要影响。当挤压比达到6:1以上时，颗粒边界消失。原有的边界位置可以观察到链状分布的孔隙。这些孔隙大小一般都为0.5 μm，形状规则。并且由于颗粒边界的消失，原来富集于该处的O、Ti、Y等元素在基体中的含量增加，但仍然在某些孔隙处存在这些原子的富集。通过这种富集以及对孔隙形态的观察发现，某些空隙与原颗粒边界存在很强的遗传性，极有可能本身就是颗粒边界消失后的残留物。

4) 挤压过程伴随有明显的再结晶。但在温度低于1100℃退火时，合金能够有效抵抗再结晶并保持稳定的与组织形态。在更高温度下退火，会发生一种异常的硬化行为并伴随 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变。这种相变在微观结构上表现为合金纤维状组织的等轴晶化。造成这一现象的原因可能是高温下析出脆性的金属间化合物 $\sigma$ 相。

5) 根据以上结果，通过对粉末氧化处理并随后进行热挤压致密化，能够在粉末冶金高温合金Fe13CrWTiY基体中引入足够多的过饱和氧原子。这种氧原子与合金中的Y、Ti存在较强的亲和力。得到的致密化合金在组织与性能上与(MA)氧化物弥散强化合金具有一定的相似之处。但是，对于是否得到了弥散的氧化

物强化相，这种强化相的具体结构与成分目前尚不清楚。

## 参考文献

- [1]陈国良, 高温合金学, 北京: 冶金工业出版社, 1988, P.3-10.
- [2]U.S. Patent 2972529, 1958.
- [3]Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying (Superalloys dispersion strengthening and age hardening by mechanical alloying). Metal Trans 1970, 1: 2943.
- [4]柳光祖, 田耘, 单秉权. 氧化物弥散强化高温合金. 粉末冶金技术, 19(2001)1: 20-23.
- [5]M.C Garcia-Alonso, J.L. Gonzalez-Carrasco, M.L. Escudero, Comparative study of the corrosion behavior of MA-956 and conventional metallic biomaterials, Oxidation of Metals, 53(2000)77-98.
- [6]B.A. Pint, I.G. Wright, Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. J Nucl. Mater. 307-311(2002)763-768.
- [7]T. Grosdidier, E. Suzon, F. Wagner. Primary recrystallization in an ODS FeAl alloy: an effective way to modify texture and microstructure Mechanics of Materials 12(2004) 645-654.
- [8]Mohamed S. El-Genk, Jean-Michel Tournier, A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear power systems. J Nucl. Mater. 340(2005)93-112.
- [9]A. Wasilkowska, M. Bartsch, U. Messerschmidt, Creep mechanisms of ferritic oxide dispersion strengthened alloys. Journal of Materials Processing Technology 133(2003)218-224
- [10]吴卫东, 柳祖光, 李华林, 材料工程, 4(1995), 6-9.
- [11]张莹, 俄罗斯粉末高温合金涡轮盘的生产工艺. 钢铁研究学报, 2000, 12(3):63-69.
- [12]国为民, 俄罗斯粉末高温合金工艺的研究和发展. 粉末冶金工业, 2000, 10(1):20-27
- [13]Bruce S J, Johnston G H. Interactions between nitrogen jets and liquid lead and tin streams. Powder Technology, 1978, 21(1): 119-133.
- [14]Schmit H. Mathematical-physical considerations regarding the production of metalpowders for powder metallurgy. Powder Metallurgy International, 1979, 11(2):68—71.
- [15]Liu Huimin, Dandy D S. Modeling of liquid metal flow and heat transfer in d

- elivery tube during gas atomization. *Materials Science and Engineering A* ,1995, 97(2):199-208.
- [16] 张义文. 俄罗斯粉末冶金高温合金. *钢铁研究学报*, 1998,10(3):74-76
- [17] 沈军, 崔成松, 蒋祖龄, 等. 气体雾化过程几个重要参量的计算. *粉末冶金技术*, 1994, 12(4):255-257.
- [18] 杨留拴, 杨根仓, 周饶和. 金属雾化过程中液流非稳定流动的理论探讨. *粉末冶金技术*, 1994,12(3):186-190.
- [19] Schmidt O , Kubie J. An experimental investigation of outflow of liquids from single outlet vessels. *International Journal of Multiphase Flow*, 1995, 21(6): 1163—1168.
- [20] Rizk N K, Lefebvre A H. Airblast atomization: studies on drop-size distribution. *Journal of Energy*, 1982,6 (5): 323—327.
- [21] Pietsch W H, Feuerstein S A, Heimerd J, et al . Atomization of reactive and refractory metals by the electron beam rotating disc process. *Powder Metallurgy International*,1983 ,15(2):77—83.
- [22] Champagne B, Angers R . Fabrication of powder by the rotating electrode process. *International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*,1980, 16( 4): 359-367.
- [23] 陈焕铭, 胡本英, 李慧英, 等. 等离子旋转电极雾化 FGH95 高温合金粉末的预热处理. *中国有色金属学报*, 2003,13(3):554-559.
- [24] Zhang M C, Luo Z J, Zeng F C. Dynamic behavior modeling for Powder Metallurgy superalloys during hot isolatec pressing. *Materials Science and Engineering A* ,1997, 72(2): 262-264.
- [25] Merrick H F. Efect of heat treatment on the structure and properties of extruded P/M alloy 718 . *Metallurgical Transactions A*,1976, 7(4):505-514.
- [26] M.K.Miller, E.A.Kenik, K.F.Russell,et al. Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys. *Mater.Sci.Eng.A* 353(2003)140-145.
- [27] J.S.Benjamin. Mechanical alloying . *Scientific American*, 234 (1976) 40.
- [28] 李凤生等. 超细粉体技术. 北京:国防工业出版社, 2000.
- [29] D.L. Zhang. Processing of advanced materials using high energy-mechanical milling. *Progress in Materials Science* 2004,49:537-560
- [30] 韩凤麟. 世界粉末冶金趋势, *粉末冶金技术*.2002, 20(6):369-370.
- [31] 林文松. 机械合金化过程中的金属相变. *粉末冶金技术*, 2001,19(3):178-181.
- [32] 张同俊. 高能球磨过程机械合金化特点. *粉末冶金技术*, 1996,14(1):3

- [33]张伟, 王树林. 机械合金化的研究和发展. 矿山机械, 2003,8:50-5
- [34]沙维. 机械合金化氧化物弥散强化镍基超合金. 有色金属, 1994,46(2):67-74.
- [35]M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A Kenik, et al, Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures. *Intermetallics* 13(2005)387-392.
- [36]H.D. HENDRICH, in *Proceedings of Conference on New Materials by MA Techniques*, edited by E. Artz and L. Schultz (Calw-Hirasu, 1988) p. 217.
- [37]Y.L. CHEN, A.R. JONES, U. MILLER, The microstructure and recrystallization of flow-formed oxide-dispersion-strengthened ferritic alloy: Recrystallization behavior. *Mater. Trans. A* **32A** (2002) 2713.
- [38]M.J. BENNETT, H. ROMARY and J. B. PRICE, in *Proceedings of Conference on Heat Resistance Materials* (Fortana, Wisconsin, September 1991)p. 95.
- [39]G. Korb, in *Proceedings of Conference on New Materials by MA Techniques*, edited by E. Artz and L. Schultz (Calw-Hirasu, 1989) p. 175.
- [40]Swisher JH, Turkdogan ET. Solubility permeability and diffusivity of oxygen in solid iron. *Trans Met Soc AIME* 1967;239:426.
- [41]Kenik EA, Hoelzer DT, Maziasz PJ, et al. *Microsc Microanal* 2001;7:550.
- [42]I.-S.Kim, J.D.Hunn, N.Hashimoto, D.J.Larson, P.J.Maziasz, K.Miyahara, E.H.Lee, Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV  $Fe^+$  ion irradiation with simultaneous helium injection. *Journal of Nuclear Materials*. 280(2000) 264-274.
- [43]I-S.Kim, T.Okuda, C.-Y.Kang, J.-H.Sung, P.J.Maziasz, R.L.Klueh, K. Miyahara, Effect of oxide species and thermomechanical treatments on the strength properties of mechanically alloyed Fe-17%Cr ferritic ODS materials. *Met. Mater.* 6(2000)513.
- [44]R.L. Klueh, P.J. Maziasz, I.S. Kim, et al., *J Nucl. Mater.* Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel. 307-311(2002)773-777.
- [45] Steven J. Zinkle. Advanced materials for fusion technology. *Fusion Engineering and Design* 74 (2005) 31–40.
- [46]G.D. Smith, J.J. deBarbadillo, in: J.J. deBarbadillo, et al.(Eds.), *Structural Applications of Mechanical Alloying*, ASM-International,Materials Park, OH, 1994, pp.117 – 123.
- [47]S.Ukai, M.Harada, H.Okada, et al. Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials. *J. Nucl. Mater.* 204(1993)65.
- [48]S.Ukai, M.Harada, H.Okada, et al. Tube manufacturing and mechanical

- properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel. *J. Nucl. Mater.* 204(1993)74.
- [49] S.Ukai, T.Nishida, H.Okada, et al. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for FBR core application Improvement of mechanical properties by recrystallization processing. *J.Nucl.Sci.Technol.* 34 (1997)256.
- [50] D. T. Hoelzer, B. A. Pint, I. G. Wright A microstructural study of the oxide scale formation on ODS Fe–13Cr steel. 283-287(2000) 1306-1310.
- [51] Ick-Soo Kim, Byung-Young Choi, Chang-Yong Kang, et al. Effect of Ti and W on the Mechanical Properties and Microstructure of 12% Cr Base Mechanical-alloyed Nano-sized ODS Ferritic Alloys. *ISIJ Int.*, 10(2003) 1640-1646.
- [52] I-S. Kim, B-Y. Choi, C-Y. Kang, et al. Effects of Ti and W Addition on the Cavity Formation by Ion Irradiation in Fe-12-17% Cr Base MA-Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Alloys. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials (South Korea)*. 9(2001) 983-989.
- [53] 李月珠. 快速凝固技术和材料, 北京: 国防工业出版社, 1993
- [54] He L Z, Zheng Q, Sun X F. Efect of heat treatment on microstructures and tensile properties of Ni-base superalloy M963. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 398: 128-136.
- [55] Rao Appa G, Srinivas M, Sarma D S. Efect of thermomechanical working on the micorstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718 . *M aterials Science and Engineering A* , 2004,383:201-212
- [56] M.J.Alinger,G.R.Odette,D.T.Hoelzer. The development and stability of Y–Ti–O nanoclusters in mechanically alloyed Fe–Cr based ferritic alloys. *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 293.
- [57] 肖纪美. 合金能量学. 上海: 上海科学技术出版社, 1985, P.274.

## 致谢

本论文是在黄伯云院士与刘咏教授的悉心指导下完成的，从选题、试验安排到论文完成都融入了他们的谆谆的教诲和细致的关怀。两位老师高屋建瓴的学术思想、严谨求实的工作作风使我深深受益；广博的知识和宽厚的胸怀更是我人生学习的楷模。这样一笔厚重的精神财富将使我在将来的人生中受用不尽。在此，向他们致以最诚挚的谢意！

还要感谢 C. T. Liu 院士的亲切关怀。没有他理论上的指导与宏观方向上的把握，本工作的开展是难以想象的！

在论文研究工作期间，得到刘祖铭老师和李慧中老师的热心指导。陈仕奇老师、贺跃辉老师、刘志坚老师和龚伟平老师在试验思路、试验原料和设备上给予了极大帮助。在此表示由衷的感谢！

同时要感谢课题组各位兄弟姐妹何世文、刘彬、张伟、向其军、李占涛、吴宏、李大建、刘东华、谭彦妮、何晓宇、方京华、刘峰、刘延斌、刘锐锋、温玉仁、朱艺添、韩云娟等，你们在学习、研究、生活上给予了我无数点点滴滴的关心与帮助，为我这两年的人生增添了靓丽的一笔。衷心感谢你们！

张宁一

2008 年 5 月

## 硕士研究生期间公开发表学术论文

1. 张宁一, 刘咏, 刘峰等. 粉末冶金铁基高温合金 Fe13CrWTiY 的显微硬度研究. 粉末冶金材料科学与工程 (已接收).