

Sviluppi recenti di acciai rinforzati per dispersione di nano-ossidi

Alessandra Fava

Gli acciai rinforzati per dispersione di ossidi (ODS) sono dei materiali avanzati utilizzati come componenti strutturali nei reattori a fissione di IV generazione e a fusione nucleare. La matrice acciaiata viene rafforzata con una dispersione di nano-ossidi (in genere Y_2O_3) con dimensione di pochi nanometri (1-10 nm) ed una struttura fine di grani dell'ordine di centinaia di nanometri. In genere, questi acciai vengono prodotti tramite un processo di alligazione meccanica ad alta energia (HEMA), consolidati tramite estrusione a caldo (HE) o pressatura isostatica a caldo (HIP) e sottoposti ad un ulteriore trattamento termico di ricottura (a circa 1100 °C per 1-2 ore) per far precipitare gli ossidi Y-Ti-O. In questo lavoro vengono confrontate le proprietà meccaniche e microstrutturali di acciai ODS presi da letteratura e prodotti tramite il processo convenzionale di HEMA con quelle di un acciaio ODS e di un acciaio non rinforzato realizzati con alligazione meccanica a bassa energia (LEMA). L'analisi viene svolta attraverso lo studio dei meccanismi di rafforzamento coinvolti.

PAROLE CHIAVE: ACCIAI ODS - NANO-OSSIDI - ALLIGAZIONE MECCANICA - MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO

INTRODUZIONE

Gli acciai rinforzati per dispersione di ossidi (ODS) sono dei materiali avanzati e sono considerati dei candidati promettenti per i componenti strutturali nei reattori a fissione di IV generazione e nei reattori a fusione nucleare (1,2). Questi acciai possiedono una buona resistenza alla trazione anche alle alte temperature e al *creep*, nonché un'eccellente resistenza alla corrosione e all'infragilimento causato dai fenomeni di irraggiamento (3,4). Tali eccellenti proprietà sono dovute in primo luogo da una fine dispersione di ossidi di dimensioni nanometriche nella matrice acciaiata che hanno lo scopo di ostacolare il movimento delle dislocazioni ed inibire i processi di *recovery* e di ricristallizzazione (5,6); in secondo luogo dall'affinamento del grano cristallino che possiede dimensioni sub-micrometriche (7). Gli ossidi dispersi sono in genere particelle di Y_2O_3 che insieme all'aggiunta di piccole percentuali di titanio portano alla formazione di ossidi misti Y-Ti-O (1-10 nm) con differenti stechiometrie ed ossidi non stechiometrici (8).

Gli acciai ODS sono in genere preparati attraverso un processo di alligazione meccanica ad alta energia (HEMA) partendo da polveri contenenti diversi elementi di lega (es: Cr, W, Ti, Al, V etc.) con una percentuale in peso variabile e da particelle di Y_2O_3 (con percentuali che possono andare dallo 0.1 allo 0.6% in peso) (4). Successivamente alla macinazione, la polvere viene consolidata tramite estrusione a caldo (HE) o pressatura isostatica a caldo (HIP). In seguito, viene effettuato un ulteriore trattamento termico ad alta temperatura (a ~1100 °C per 1-2 ore) con lo scopo di far precipitare gli ossidi Y-Ti-O. Questo processo produce, però, una dimensione bimodale del grano cristallino portando ad una diminuzione della durezza, della

tensione di snervamento e del carico di rottura oltre che a proprietà meccaniche fortemente anisotrope (9).

Con lo scopo di evitare la formazione di una distribuzione bimodale del grano cristallino, in precedenti lavori è stato studiato un acciaio ODS Fe-14Cr-1W-0.4Ti rinforzato con 0.3% Y_2O_3 prodotto tramite un processo di alligazione meccanica a bassa energia (LEMA) e consolidato tramite estrusione a caldo (10). Poiché i valori delle tensioni di snervamento degli acciai ODS variano profondamente in base alla distribuzione e alla densità

Alessandra Fava

Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università di Roma "Tor Vergata",
Via del Politecnico 1,
00133 Roma, Italia

degli ossidi dispersi ed in base alla forma e alla dimensione dei grani cristallini, in questo lavoro vengono confrontate le proprietà meccaniche e microstrutturali di un acciaio non rinforzato con quelle di acciai ODS prodotti tramite il processo convenzionale di HEMA e quello di LEMA attraverso un'analisi dei meccanismi di rafforzamento coinvolti a diverse temperature.

MATERIALI E METODI

L'acciaio ODS è stato prodotto con un processo di alligazione meccanica a bassa energia a partire da polveri di Fe-14Cr-1W-0.4Ti ottenute per gas atomizzazione in vuoto e aventi una forma sferica ed una distribuzione bimodale (con dimensione media di 4 e 20 μm). Il rinforzo è ottenuto con l'aggiunta dello 0.3% di particelle di Y_2O_3 con dimensioni di partenze inferiori a 50 nm. Le polveri sono state miscelate attraverso un processo di alligazione meccanica a bassa energia per 300 ore a 60 rpm. Il mezzo macinante è costituito da sfere di acciaio AISI 316 di diverso diametro (2.5 e 10 mm) in rapporto 1:8 con la polvere da miscelare. Tutte le operazioni di manipolazione sono state effettuate in glove box e in atmosfera di Ar-2% H_2 per evitare contaminazioni con l'ossigeno. Dopo il processo di LEMA, le polveri sono state densificate tramite estrusione a caldo a 1100 $^\circ\text{C}$ per ottenere il materiale consolidato. Lo stesso processo è stato impiegato per produrre l'acciaio non rinforzato.

La caratterizzazione microstrutturale dell'acciaio ODS (nominato LEMA-ODS) è riportata in dettaglio in (10, 11). Il processo di alligazione meccanica a bassa energia ha permesso di avere una distribuzione equiassica del grano cristallino (con dimensione media di ~ 400 nm) con una dispersione fine di particelle di ossidi misti Y-Ti-O che però non sono omogeneamente distribuiti nella matrice acciaiata.

Le prove di trazione sono state effettuate a diverse temperature (25 $^\circ\text{C}$, 400 $^\circ\text{C}$, 500 $^\circ\text{C}$, 600 $^\circ\text{C}$ e 700 $^\circ\text{C}$) e con una velocità $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. I provini di trazione possiedono un diametro di 4 mm ed una lunghezza del tratto utile di 16.5 mm.

MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO

Per comprendere meglio il comportamento degli acciai ODS a diverse temperature (da temperatura ambiente a 700 $^\circ\text{C}$) e come questo possa dipendere dalle proprietà microstrutturali del campione in esame, sono stati presi in considerazione i seguenti meccanismi di rafforzamento: i) il rafforzamento da soluzione solida (σ_{SS}); ii) il rafforzamento di Bailey-Hirsch (σ_{BH}); iii) il rafforzamento di Hall-Petch (σ_{HP}); iv) il rafforzamento di Orowan (σ_K); v) il creep di Coble (σ_{CC}) ed vi) il rafforzamento di Arzt-Rosler-Wilkinson (σ_{ARW}).

i) Il rafforzamento da soluzione solida è descritto dall'equazione:

$$\sigma_{SS} = 0.00689kC^n \quad [1]$$

dove C è la concentrazione (in at%) degli elementi di lega cromo e tungsteno ed è pari a $C_{Cr} = 14.15$, $C_W = 0.29$ per l'acciaio ODS e $C_{Cr} = 11$, $C_W = 0.1$ per l'acciaio non rinforzato, k è un parametro pari a 1400 e 11000 rispettivamente per Cr e W (12) ed infine la costante $n = 0.75$ (13).

ii) Il rafforzamento di Bailey-Hirsch che dipende principalmente dalla densità delle dislocazioni ρ (valutata tramite diffrazione a raggi-X) è espresso come (14):

$$\sigma_{BH} = M\alpha Gb\rho^{1/2} \quad [2]$$

con $M = 2.9$ il fattore di Taylor per un metallo bcc, $\alpha = 0.24$ una costante (15), G è il modulo di torsione valutato tramite misure di spettroscopia meccanica, $b = 0.25$ nm è il modulo del vettore di Burgers e ρ pari a $4 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ e $2.5 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ rispettivamente per l'acciaio LEMA-ODS e la matrice.

iii) Il contributo di Hall-Petch, che è la somma dello stress di frizione σ_0 e σ_D , è dato da:

$$\sigma_{HP}(T) = \sigma_0 + \sigma_D = \sigma_0 + [G(T)/G(300K)]^{1/2} KD^{-1/2} \quad [3]$$

dove $\sigma_0 = 13$ MPa (16) e σ_D dipende a sua volta dalla dimensione del grano D valutata tramite le micrografie effettuate con il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) e $K = 1/5 (G \cdot b^{1/2})$ (17). La dimensione media del grano per l'acciaio ODS è ~400 nm mentre è ~2 μ m per quello non rinforzato.

iv) Il rafforzamento di Orowan che dipende dalla distribuzione delle particelle di ossido assunte come impenetrabili dal movimento delle dislocazione è descritto come (18):

$$\sigma_K = 0.9M \frac{[\ln(\pi d / b)]^{3/2} [Gb / 4\pi(1-\nu)]}{[\ln(L / b)]^{1/2} [L - (\pi d / 4)]} \quad [4]$$

essendo $d = 18$ nm e $L = 63$ nm rispettivamente la dimensione media delle particelle e la distanza media tra le particelle determinate dalle osservazioni TEM e $\nu = 0.3$ il coefficiente di Poisson.

v) Alle alte temperature (in genere sopra i 400-500 °C), il contributo di Hall-Petch non è più efficace ed è sostituito dal *creep* di Coble che considera il *creep* diffusionale lungo i bordi di grano. Il *creep* di Coble può essere valutato dalla relazione (19):

$$\sigma_{CC} = \frac{k_b T D^3 \dot{\epsilon}}{47 \Omega \delta_B D_B} \exp(Q_B / RT) \quad [5]$$

con $k_b = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K la costante di Boltzmann, $\dot{\epsilon}$ la velocità di trazione, Ω il volume atomico pari a 1.18×10^{-29} m³, $\delta_B D_B = 1.1 \times 10^{-12}$ m³/s il prodotto tra la larghezza del bordo di grano ed il fattore preesponenziale, Q_B l'energia di attivazione per la diffusione lungo il bordo grano pari a 174 kJ/mol e 137 kJ/mol rispettivamente per l'ODS e la matrice ed R la costante dei gas (8.31 J/mol K).

vi) Il rafforzamento di Arzt-Rösler-Wilkinson è legato al fenomeno del climb delle dislocazioni (20):

$$\sigma_{ARW} = 0.9M \frac{R_d^{3/2}}{2\sqrt{2} + R_d^{3/2}} \frac{Gb}{L} \quad [6]$$

dove $R_d = 0.77$ è la riduzione della tensione di linea di un segmento di dislocazione ancorato tra due particelle.

Il rafforzamento totale è la somma di tutti i contributi e sarà pari a:

$$\sigma_Y = \sigma_{SS} + \sigma_{BH} + \sigma_0 + \sigma_D + \sigma_K + \sigma_{ARW} + \sigma_{CC} \quad [7]$$

Il relativo contributo di ogni meccanismo di rafforzamento gioca un ruolo differente a seconda dei diversi intervalli di temperatura considerati.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I meccanismi di rafforzamento coinvolti nell'acciaio non rinforzato e nell'acciaio ODS prodotti tramite alligazione meccanica a bassa energia (LEMA-ODS) sono stati valutati utilizzando le

equazioni (1-7) ed i parametri descritti in precedenza. I valori sperimentali delle tensioni di snervamento (σ_y) alle diverse temperature sono riportati in Fig. 1.

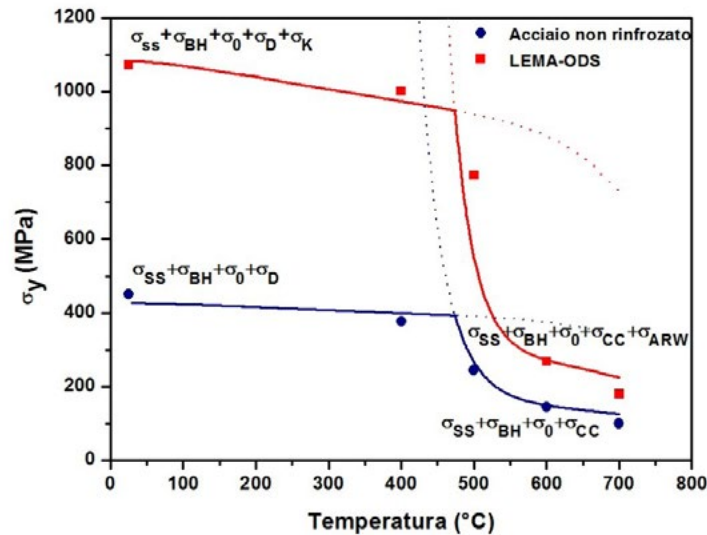


Fig. 1 – Le tensioni di snervamento (σ_y) a diverse temperature dell'acciaio ODS e dell'acciaio non rinforzato sono comparate con i diversi meccanismi di rafforzamento: soluzione solida (σ_{ss}), Bailey-Hirsch (σ_{BH}), Hall-Petch (σ_{HP}), rafforzamento di Orowan (σ_K), creep di Coble (σ_{CC}) e Arzt-Rösler-Wilkinson (σ_{ARW}) / The yield stress data of LEMA-ODS and unreinforced steel are compared with different strengthening mechanisms: solid solution (σ_{ss}), Bailey-Hirsch (σ_{BH}), Hall-Petch (σ_{HP}), Orowan (σ_K), Coble creep (σ_{CC}) and Arzt-Rösler-Wilkinson (σ_{ARW}).

I valori delle tensioni di snervamento dell'acciaio LEMA-ODS sono circa il 40% superiore rispetto a quelli della sola matrice da temperatura ambiente fino a ~500 °C mentre a temperature superiori questa differenza tende a diminuire. La differenza tra i due campioni è dovuta sostanzialmente dal meccanismo di Orowan (σ_K) valido fino a ~500 °C e da quello di Arzt-Rösler-Wilkinson (σ_{ARW}) che entra in gioco sopra i ~500 °C.

Inoltre è stato fatto un confronto tra le proprietà meccaniche a diverse temperature del campione LEMA-ODS con quelle di campioni simili preparati tramite il metodo convenzionale di alligazione meccanica ad alta energia (Fig. 2). La composizione ed il processo di produzione dei campioni presi come confronto sono riportati in Tab. 1.

Tab. 1 – Composizione, processo di consolidamento e parametri del trattamento termico di acciai ODS preparati attraverso HEMA / Nominal composition, consolidation process and annealing conditions of ODS steels prepared through HEMA.

	Composizione (wt%)	Consolidamento	Trattamento termico
Steckmeyer et al. [21]	Fe-14Cr-1W-0.3Ti-0.3Y ₂ O ₃	HE (1100 °C)	1050 °C/ 1 ora
Serrano et al. [22]	Fe-14Cr-1W-0.4Ti-0.3Y ₂ O ₃	HE (1100 °C)	1050 °C/ 1.5 ora

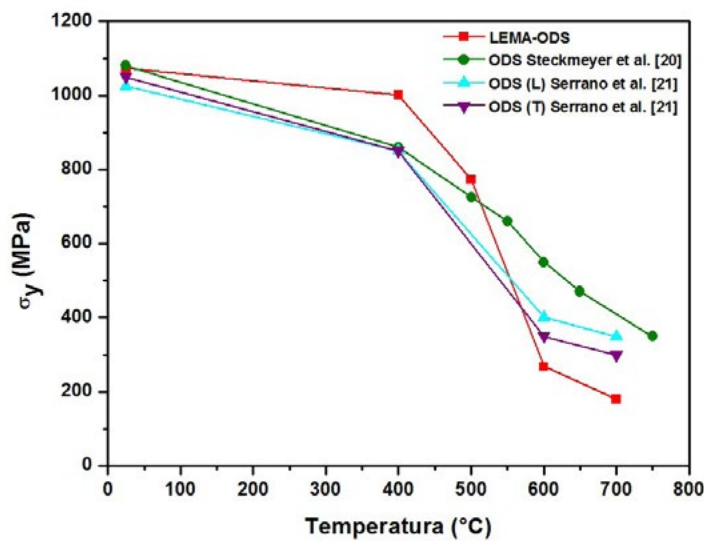


Fig. 2 – Tensione di snervamento (σ_y) a temperature crescenti del campione LEMA-ODS in confronto con altri materiali preparati con il metodo tradizionale di alligazione meccanica ad alta energia / Yield strength at increasing temperatures of the LEMA-ODS steel is compared with that of other materials manufactured through the conventional route.

Gli acciai HEMA-ODS mostrano dei grani allungati nella direzione di estrusione e con una distribuzione bimodale delle dimensioni del grano con conseguenti proprietà meccaniche anisotrope. Da temperatura ambiente a ~ 500 °C, la tensione di snervamento degli acciai HEMA-ODS sono inferiori o poco inferiori rispetto al materiale preparato con alligazione meccanica a bassa energia, mentre essi diventano di poco superiori a partire dai 600 °C.

Infatti, da temperatura ambiente a ~500 °C, la tensione di snervamento è dovuta dal rafforzamento per soluzione solida (σ_{ss}), dal termine che dipende dalle dislocazioni (σ_{BH}), da Hall-Petch (σ_{HP}) e dal contributo di Orowan. Nell'intervallo di temperatura 500-600 °C, la componente σ_D ha un progressivo crollo (19) e viene sostituita dal *creep* di Coble. Inoltre, a temperature inferiori ai 500 °C, le dislocazioni sono costrette a superare le particelle impenetrabili (meccanismo di Orowan) ma con l'aumento della temperatura, il disancoraggio delle dislocazioni dalle nano-particelle diventa rilevante e pertanto σ_k perde la sua efficacia (21) e da ~500 °C è sostituito dal meccanismo di Arzt-Rösler-Wilkinson (σ_{ARW}).

Rispetto all'alligazione meccanica ad alta energia, il LEMA porta ad una struttura equiassica e nanometrica dei grani cristallini invece che ad una distribuzione bimodale con grani di alcune decine di micron. Questa caratteristica è fondamentale nel determinare le migliori proprietà meccaniche nelle temperature fino a 500 °C. Comunque, la distribuzione dei precipitati nella matrice non è così omogenea come quella ottenuta dall'HEMA, pertanto a temperature maggiori, dove la componente σ_D crolla ed il ruolo giocato dai precipitati è dominante, le proprietà meccaniche (σ_y) diminuiscono e diventano inferiori rispetto al materiale prodotto con il metodo convenzionale.

CONCLUSIONI

Un acciaio Fe-14Cr-11W-0.4-Ti rinforzato con particelle di Y_2O_3 (0.3%) ed un acciaio non rinforzato sono stati prodotti tramite alligazione meccanica ad alta energia e successiva estrusione a caldo. Sono state confrontate le proprietà meccaniche di questi acciai con quelle di acciai preparati con alligazione meccanica ad alta energia tramite l'analisi dei meccanismi di rafforzamento. L'acciaio LEMA-ODS possiede delle proprietà meccaniche superiori rispetto al materiale non rinforzato e tale differenza è dovuta sostanzialmente dal meccanismo di Orowan (σ_k) valido fino a ~500 °C e da quello di Arzt-Rösler-Wilkinson (σ_{ARW}) che entra in gioco sopra i ~500 °C.

Rispetto al metodo tradizionale di alligazione meccanica ad alta energia che porta ad una distribuzione bimodale delle dimensioni dei grani cristallini, il LEMA porta ad una distribuzione fine (~400 nm) ed equiassica dei grani che ne determinano le migliori proprietà meccaniche fino a 500 °C. Poiché la distribuzione dei precipitati, però, non è così omogenea come quella ottenuta tramite alligazione meccanica ad alta energia, alle alte temperature, quando il termine σ_D di Hall-Petch crolla e il ruolo dei precipitati nel rafforzamento è dominante, il valore della tensione di snervamento diminuisce fino a diventare di poco inferiore rispetto agli acciai preparati con il metodo tradizionale. Pertanto il metodo di alligazione meccanica a bassa energia sembra essere promettente ma dei tempi di alligazione meccanica più lunghi sono necessari al fine di ottenere una distribuzione più omogenea dei nano-precipitati e portare di conseguenza ad un miglioramento delle proprietà meccaniche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kim TK, Noh S, Kang SH, Park JJ, Jin HJ, Lee MK, Jang J, Rhee CK. Current Status and Future Prospective of Advanced Radiation Resistant Oxide Dispersion Strengthened Steel (ARROS) Development for Nuclear Reactor System Applications. *Nuclear Engineering and Technology*. 2016;48:572-594.
- [2] Odette GR. On the status and prospects for nanostructured ferritic alloys for nuclear fission and fusion application with emphasis on the underlying science. *Scripta Materialia*. 2018;143:142-14
- [3] Zinkle SJ, Boutard JL, Hoelzer DT, Kimura A, Lindau R, Odette GR, Rieth M, Tan L, Tanigawa H. Development of next generation tempered and ODS reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications. *Nucl. Fusion*. 2017;57.
- [4] Kimura A, Han W, Je H, Yabuuchi K, Kasada R. Oxide Dispersion Strengthened Steels for Advanced Blanket Systems. *Plasma and Fusion Research: Overview Articles*. 2016;11.
- [5] Ijiri Y, Oono N, Ukai S, Ohtsuka S, Kaito T, Matsukawa Y. Oxide particle–dislocation interaction in 9Cr-ODS steel. *Nuclear Materials and Energy*. 2016;9:378–382.
- [6] Aydogan E, El-Atwani O, Takajo S, Vogel SC, Maloy SA. High temperature microstructural stability and recrystallization mechanisms in 14YWT alloys. *Acta Materialia*. 2018;148:467-481.
- [7] Auger MA, Leguey T, Muñoz A, Monge MA, de Castro V, Fernández P, Garcés G, Pareja R. Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained Fe–14Cr and ODS Fe–14Cr model alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2011;417:213–216.
- [8] Williams CA, Unifantowicz P, Baluc N, Smith GDW, Marquis EA. The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing. *Acta Materialia*. 2013;61:2219–2235.
- [9] Kasada R, Lee SG, Isselin J, Lee JH, Omura T, Kimura A et al. Anisotropy in tensile and ductile-brittle transition behavior of ODS ferritic steels. *J. Nucl. Mater.* 2011;417:180–184.
- [10] De Sanctis M, Fava A, Lovicu G, Montanari R, Richetta M, Testani C, Varone A. Mechanical Characterization of a Nano-ODS Steel Prepared by Low-Energy Mechanical Alloying, *Metals*. 2017;7:1-12.
- [11] Lovicu G, Fava A, Montanari R, Pizzoferrato R, Richetta M, Varone A, Testani C. ODS ferritic steel for nuclear reactors. *Metallurgia Italiana*. 2017;109:59-67.
- [12] Li Q. Modeling the microstructure-mechanical property relationship for a 12Cr-2W-V-Mo-Ni power plant steel. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003;361:385–391.
- [13] Shen J, Li Y, Li F, Yang H, Zhao Z, Kano S, Matsukawa Y, Satoh Y, Abe H. Microstructural characterization and strengthening mechanisms of a 12Cr-ODS steel. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016;673:624–632.
- [14] Bailey JE, Hirsch PB. The dislocation distribution, flow, stress, and stored energy in cold-worked polycrystalline silver. *Philos. Mag.* 1960;5:485-497.
- [15] Kocks UF, Mecking H. Physics and phenomenology of strain hardening: The FCC case. *Prog. Mater. Sci.* 2003;48:171–273.
- [16] Takaki S, Akama D, Nakada N, Tsuchiyama T. Effect of grain boundary segregation of interstitial elements on Hall-Petch coefficient in steels. *Mater. Trans.* 2014;55:28-34
- [17] Praud M, Momprou F, Malaplate J, Caillard D, Garnier J, Steckmeyer A, Fournier B. Study of the deformation mechanisms in a Fe-14% Cr ODS alloy. *J. Nucl. Mater.* 2012;428:90-97.
- [18] Kocks UF. The theory of an obstacle-controlled yield strength-Report after an international workshop. *Mater. Sci. Eng. A*. 1977;27:291–298.
- [19] Schneibel JH, Heilmaier M. Hall-petch breakdown at elevated temperatures. *Mater. Trans.* 2015;55:44–51.

Recent developments of oxide dispersion strengthened steels

The oxide dispersion strengthened (ODS) steels are next-generation materials employed as structural materials in IVth generation fission nuclear reactors and in fusion nuclear reactors. These steels are reinforced by a dispersion of nano-oxides (in general Y_2O_3) with size of few nano-meters (1-10 nm) and a fine grain structure in the order of hundreds of nano-meters. In general, the ODS steels are manufactured by an high energy mechanical alloying (HEMA), consolidated by hot extrusion (HE) or hot isostatic pressing (HIP) and then annealed at ~ 1100 °C for 1-2 hours in order to precipitate Y-Ti-O oxides. In this work, the microstructural and mechanical properties of ODS steels taken from literature and produced by the conventional route, namely HEMA, are compared with those ones of an ODS steel and an unreinforced steel produced by low energy mechanical alloying (LEMA). The analysis is carried out through the study of the involved strengthening mechanisms.

KEYWORDS: ODS STEEL – NANO-OXIDES – MECHANICAL ALLOYING – STRENGTHENING MECHANISMS