



高含量 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 对钼合金微观组织与性能的影响

陈大军* 吴护林 李忠盛 张隆平 付扬帆

(中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

摘 要: 采用粉末冶金方法制备了不同质量分数 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合稀土氧化物掺杂的钼合金, 观察了钼合金物相组成、显微组织和断口形貌, 测试了其力学性能。结果表明: 掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 钼合金的物相组成为 La_2O_3 、 Y_2O_3 和 Mo; 锻造态钼合金横截面的晶粒尺寸随 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量增加而减小, 锻造态钼合金纵截面的显微组织为明显的纤维状组织形态; 锻造态 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金的横截面断口为韧窝断裂和少量解理断裂, 纵截面断口为沿晶脆性断裂; 合金抗弯强度和弯曲角随 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量的增加先增加后降低, $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金抗弯强度达到 1133 MPa, 弯曲角达到 38° 。

关键词: 钼合金; 稀土氧化物; 微观组织; 性能

Effects of the high content $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ on microstructure and mechanical properties of Mo-alloy

Chen Dajun, Wu Hulin, Li Zhongsheng, Zhang Longping, Fu Yangfan

(No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

Abstract: Molybdenum alloys doped with different mass fraction of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ have been produced by powder metallurgical processing in this paper. The results were concluded based on the analysis of the alloys phase composition, microstructure, fracture surface photograph and mechanical property. Results show that the main crystal phases are La_2O_3 , Y_2O_3 and Mo. The grain size of the forged molybdenum alloy decrease as the mass fraction of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ increasing. And the longitudinal section microstructure of the forged molybdenum is fibrous deformation texture. It is proved that the forged $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ alloy fracture surface of cross section characterize with dimple fracture and a small mount of cleavage fracture, longitudinal section shows evident characteristic of intergranular brittle rupture. The flexural strength curve and flexural angles curve of the alloy exhibits a mountain shape when the content of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ increases, the peak flexural strength and flexural angles of $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ alloy in the experiment is 1133 MPa and 38° .

Key words: molybdenum alloy; rare earth oxide; microstructure; mechanical properties

钼金属及其合金具有熔点高、高温力学性能好、热膨胀系数低以及导电导热系数高等诸多优良特性, 已在航空/航天、核能、冶金、汽车、电子和兵器等领域得到广泛应用^[1-6]。但钼及钼合金的室温韧性差、低温脆性大^[7], 特别是受强冲击载荷作用后, 极易开裂, 严重限制了钼合金在结构材料方面的应用,

因此, 国内外材料专家十分重视高强钼合金材料的研究、开发和应用。稀土钼合金材料是近年来难熔材料领域重点研究方向之一^[8-13], 通过向钼中添加微量稀土氧化物, 能显著改善钼的组织性能, 研究表明: 添加 0.8% (质量分数, 下同) 的 Y_2O_3 可使钼的塑—脆转变温度下降 200 $^\circ\text{C}$, 并改善钼的塑性与

* 陈大军 (1978 -), 男, 硕士, 高级工程师, Email: chendajun734@sina.com。

收稿日期: 2015 - 06 - 01

加工性能;添加微量 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ($\leq 0.6\%$) 二元复合稀土氧化物的钼合金室温抗拉强度达到 960 MPa 以上,延伸率达到 16% 以上;但迄今为止,国内对添加高质量分数 ($\geq 2.5\%$) 稀土氧化物钼合金的组织性能研究较少,本文采用粉末冶金技术制备出不同高含量稀土氧化物的钼合金棒材,分析了掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 钼合金的物相构成、显微组织和力学性能。

1 试验

采用粉末冶金技术制备了 5 组不同质量分数的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合稀土氧化物掺杂的钼合金(如表 1 所示)。采用液/固掺杂工艺,将硝酸镧、硝酸钇混合溶液通过雾化法均匀添加到二氧化钼粉体中,经真空干燥和氢气还原处理,对得到的合金粉体进行球磨混合处理,然后采用冷等静压得到 $\Phi 70$ mm 预制坯体,在 $1\,850\text{ }^\circ\text{C} \sim 1\,950\text{ }^\circ\text{C}$ 中频感应烧结炉内烧结,随后经模锻、旋锻致密化后机加至 $\Phi 26\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 的钼合金棒。

表 1 合金的成分配比(质量分数/%)

Table1 Alloy compositions(%)

编号	Mo	La_2O_3	Y_2O_3
M1	余量	1	0.5
M2	余量	2	0.5
M3	余量	3	0.5
M4	余量	4	0.5
M5	余量	5	0.5

采用 DX-2500 全自动 X 射线衍射仪(XRD)分析合金物相构成(参数:CuK α 、管压 35kv、扫描速度 $0.08^\circ/\text{s}$ 、扫描范围 $10^\circ \sim 140^\circ$);采用 Zeiss Observer. A1m 金相显微镜(OM)观察合金显微组织;采用带 INCA OXFORD 能谱仪的 Quanta200 型环境扫描电子显微镜(SEM)观察合金断口形貌,并进行合金成分分析;采用 AG-5000A 万能材料试验机测试合金的抗弯强度。

2 结果与讨论

2.1 合金的物相组成与分布

图 1 为 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金的 X 射线衍射谱。由图看出, $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金的 XRD 衍射谱含有 Mo 峰、 La_2O_3 峰和 Y_2O_3 峰,由于 Mo 含量高,其峰值最大;钼合金中未见 MoO_2 峰,

说明粉体制备过程中, MoO_2 粉全部被氢还原成 Mo, 复合粉体还原度高。

图 2 为 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金的面能谱图。可见, La、Y、O 等元素在钼粉中弥散分布,说明还原粉体经球磨混合后, La_2O_3 、 Y_2O_3 稀土氧化物已弥散分布在钼-稀土氧化物复合粉体中。

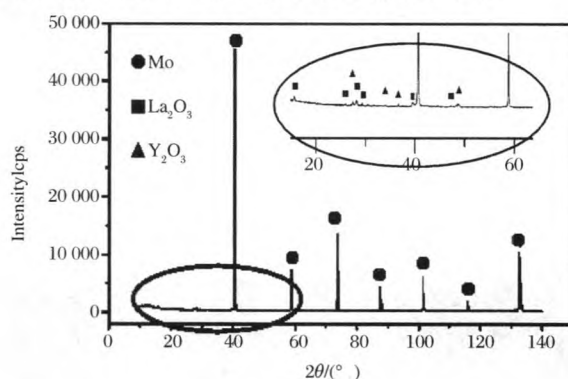


图 1 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of the $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ alloy

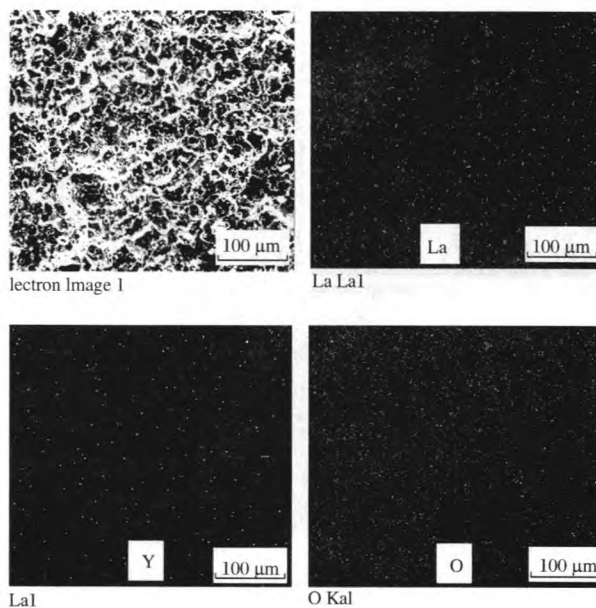


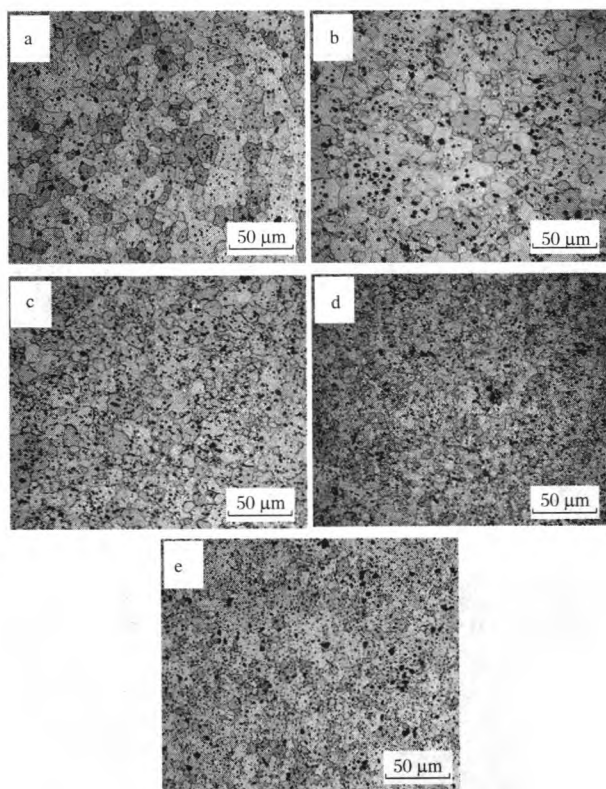
图 2 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金的元素分布图

Fig. 2 Element distributions of the $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ alloy

2.2 合金的显微组织

图 3 为 5 组不同质量分数钼合金棒材横截面对应的显微组织。可见, 5 组钼合金的晶间和晶内分布着大量黑色第二相粒子, 尺寸约 $1 \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$, 通过能谱分析得知, 第二相粒子的主要组成元素为 Mo、

La、Y、O(见图4),分析认为黑色第二相颗粒为 La_2O_3 、 Y_2O_3 稀土氧化物,从图中可知,稀土氧化物在制备过程中尺寸基本不变,但随着含量增多会发生聚集。从图3还看出,钼合金的晶粒尺寸随着 La_2O_3 含量的增加而逐渐减小,这是由于随着 La_2O_3 等第二相颗粒的增加,对抑制晶粒长大的效果越强,同时大量分散的细小第二相颗粒数量使晶界迁移所受的阻碍力显著增大,也抑制了晶粒长大,当 La_2O_3 百分含量 3.0% 时,晶粒细小均匀,平均晶粒尺寸小于 12 μm ,当百分含量超过 3.0% 后,细晶效果已不明显,当 La_2O_3 百分含量 5.0% 后, La_2O_3 等第二相颗粒在钼颗粒内或晶界上出现严重的聚集现象。



(a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4; (e) M5

图3 不同质量分数钼合金棒材横截面的显微组织

Fig. 3 Cross section microstructure of the Mo-alloys doped with different mass fraction of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

图5为4组不同质量分数钼合金棒材纵截面对应的显微组织。可见,4组钼合金的组织形态均为明显沿纵向伸长的纤维组织,晶粒间相互穿插和搭接。随着 La_2O_3 等第二相颗粒的增加,大长宽比的纤维组织逐渐变短变细,这主要是由于第二相颗粒增多,在晶粒长大初期,晶界迁移所受的阻力大,有

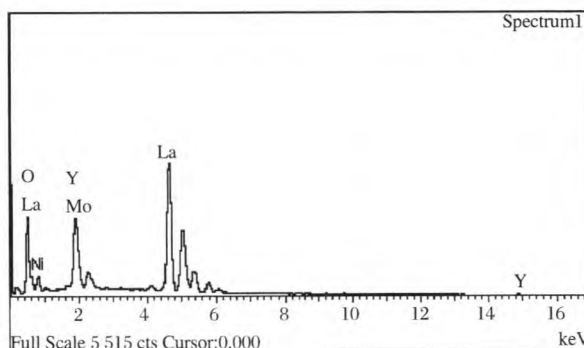


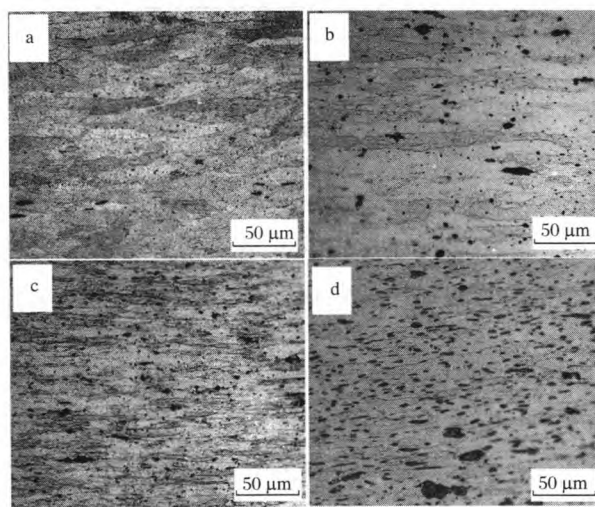
图4 颗粒能谱分析结果

Fig. 4 EDS result of the particles

效阻碍晶界运动,抑制晶粒长大,这与棒材横截面上的晶粒长大趋势一致。

2.3 合金的断口分析

图6为 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 烧结态钼合金的断口 SEM 照片和能谱分析结果。从图6(a)可知,细小颗粒为 La_2O_3 、 Y_2O_3 稀土氧化物颗粒,从图6(b)可知,粗大晶粒为钼晶粒,可见,烧结态钼合金断裂面上 La_2O_3 、 Y_2O_3 稀土氧化物颗粒弥散分布在钼晶界或钼晶粒内,且断面晶界平直,三重晶粒交界基本呈 120° ,为典型沿晶断裂脆性断口。

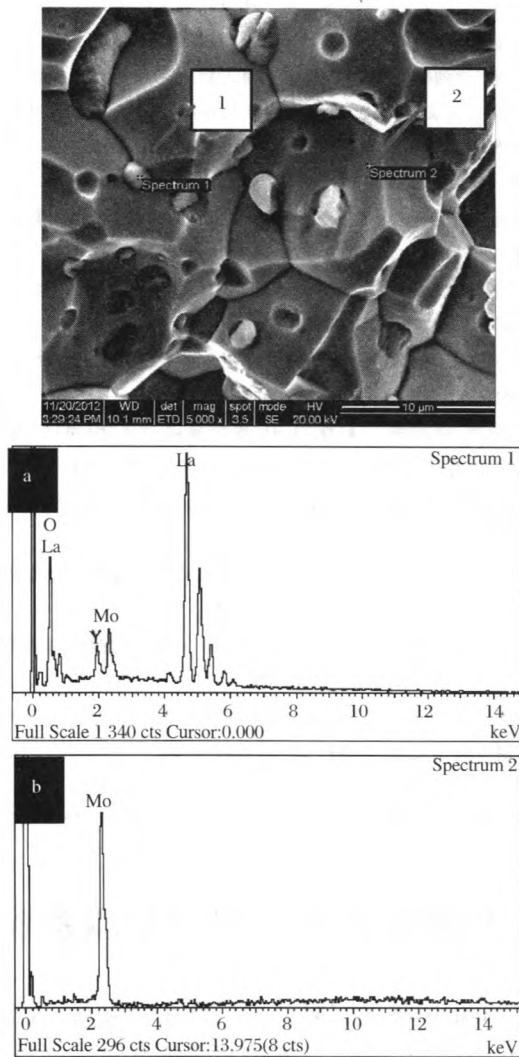


(a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M5

图5 不同质量分数钼合金棒材纵截面的显微组织

Fig. 5 Longitudinal section microstructure of the Mo-alloys doped with different mass fraction of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

图7为 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 锻造态钼合金的断口 SEM 照片。从图7(a)可知,锻造态钼合金纵截面为沿晶脆性断裂,表明 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金材料沿垂直纤维方向的韧性较差。从



(a) EDS result of the zone one; (b) EDS result of the zone two

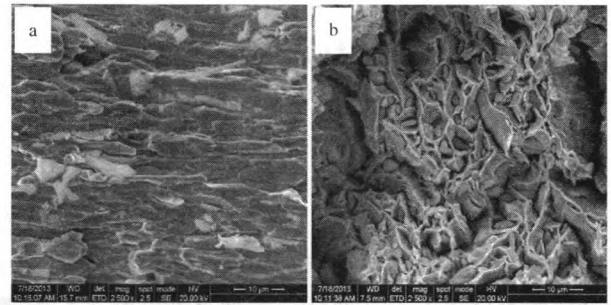
图 6 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 烧结态钼合金的断口 SEM 照片和能谱分析结果

Fig. 6 SEM photographs and EDS result of the sintered $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ alloy

图 7(b) 可知, 锻造态钼合金横截面除存在少量解理断裂外, 其它为韧窝断裂, 且颗粒间出现二次裂纹, 表明 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金材料沿平行纤维方向的韧性较好。

2.4 合金的力学性能

图 8 为 5 组不同质量分数钼合金的抗弯强度和弯曲角值。可见, 钼合金的抗弯强度和弯曲角随 La_2O_3 含量的增加先急剧增加后显著降低, 当含量为 3% 时, 抗弯强度达到 1 133 MPa, 弯曲角达到 38° , 均达到最高值, 超过 3% 后, 合金的抗弯强度和弯曲角均下降, 当 La_2O_3 含量为 6% 时, 抗弯强度降至 1



(a) The direction parallel with fibre;

(b) The direction vertical to fibre

图 7 $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 锻造态钼合金的断口 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of the forged $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ alloy

026 MPa, 弯曲角降低 24° 。这主要是由于 La_2O_3 、 Y_2O_3 等稀土氧化物以第二相粒子形式存在于钼合金的晶内或晶界上, 有效地细化了钼晶粒, 且随着稀土含量的增加, 细晶强化效果越好, 合金的强韧性越高。但是, 随着含量继续增加, 这些聚集在晶界的第二相颗粒数越多, 降低了钼晶粒间的结合强度, 致使裂纹优先在此处萌生成为裂纹源, 从而使合金的强人性能显著下降。故细晶强化与第二相颗粒聚集恶化钼合金共同作用的结果, 正好符合了图 8 所示抗弯强度和弯曲角的变化趋势。

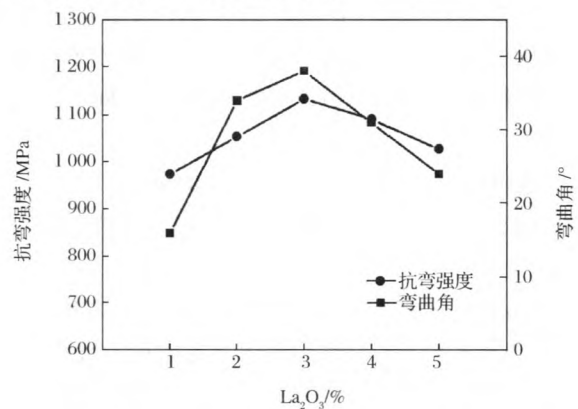


图 8 不同质量分数钼合金的抗弯强度和弯曲角值

Fig. 8 Flexural strengths and flexural angles of the Mo-alloys doped with different mass fraction of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

3 结论

1) 采用液/固掺杂-还原-球磨方法制备出含 La_2O_3 、 Y_2O_3 和 Mo 的复合粉体, La_2O_3 、 Y_2O_3 弥散分

布在复合粉体中。

2) 随着 La_2O_3 含量的增加, 锻造态钼合金横截面的晶粒尺寸逐渐减小, 锻造态钼合金纵截面的显微组织为明显沿纵向伸长的纤维状织构组织形态, 晶粒间相互穿插和搭接。

3) $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 烧结态钼合金的断口为脆性特征的沿晶断裂; $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 锻造态钼合金的横截面断口为韧窝断裂和少量解理断裂, 横截面断口为沿晶脆性断裂。

4) 合金抗弯强度和弯曲角随 La_2O_3 含量的增加先增加后降低, $\text{Mo}(\text{La}_2\text{O}_3)_{3.0}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}$ 钼合金抗弯强度达到 1133 MPa, 弯曲角达到 38° 。

参考文献

- [1] Zhang Guojun, Sun Yuanjun, Chao Zuo. Microstructure and mechanical properties of multi-components rare earth oxide-doped molybdenum alloys. Materials Science and Engineering A-22887, 2007, 1-3.
- [2] 韩强. 钼及其合金的氧化、防护与高温应用. 中国钼业, 2002, 26(4):32-34.

- [3] 王东辉, 袁晓波, 李中奎, 等. 钼及钼合金研究与应用进展. 稀有金属快报, 2006, 25(3):30-33.
- [4] 吕忠, 殷劲松. 难熔金属科学与工程. 第8届全国难熔金属学术交流会文集. 上海: 上海科学技术出版社, 1998, 234-236.
- [5] 居炎鹏, 王爱琴. 钼合金研究现状. 粉末冶金工业, 2015, 25(4): 58-61.
- [6] 章凯, 李萍, 王成, 等. 钼粉末温压扭成形致密化行为模拟研究. 粉末冶金工业, 2010, 20(5):31-34.
- [7] 谭望, 陈畅, 汪明朴, 等. 不同因素对钼及钼合金塑性性能影响的研究. 材料导报, 2007, 21(8):81-87.
- [8] 王艳, 王国栋, 武宇, 等. 钼钨合金中稀土相的研究. 稀有金属, 2007, 31:50-53.
- [9] 易永鹏, 高积强. $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 复合强化钼合金(MYC)丝的研究. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2):271-274.
- [10] 刘拼拼, 范景莲, 成会朝, 等. 稀土 La 对钼合金组织和性能的影响. 粉末冶金技术, 2009, 27(3):185-188.
- [9] 张久兴, 刘燕琴, 周美玲, 等. 微量 La_2O_3 对钼的韧化作用. 有色金属学报, 2004, 14(1):13-17.
- [10] 杨晓青, 贺跃辉, 罗振中, 等. 掺杂 La 对钼丝组织和性能的影响. 稀有金属快报, 2006, 25(3):30-33.
- [11] 李淑霞, 魏光明, 王思清. 钼钨合金丝的组织及性能. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(3):186-188.

Avure 技术公司更名 Quintus 技术公司供应美国高速热等静压系统

总部设在瑞典 Västerås 的 Avure 技术有限改变其名称为 Quintus 技术有限公司。设在美国俄亥俄州哥伦布的子公司也已经命名为 Quintus 技术有限责任公司。在美国的 Avure 技术公司将继续关注高压工艺 (HPP) 食品加工机械, 而在瑞典及美国的 Quintus 技术将继续关注制造行业的高压金属加工与材料致密化设备。

Quintus 技术公司总裁 Söderström 说: “Quintus 技术在高压技术领域是无可置疑的领先者。源于瑞典电子机械公司 ABB 之始, 我们有 60 多年的为汽车, 宇航和一般行业广大客户开发, 建立, 安装系统的经验”。

Quintus 压机是世界上第一台高压压力机, 一设计是用于制造人造金刚石和其它产品。Soderstrom 又补充道: “命名 Quintus 技术所强调的是我们继续关注行业客户对板材金属成形所需系统, 或冷或热等静压系统。重新命名是我们重大努力的一小部分, 现在着重于强化从欧洲到美洲, 特别是亚洲整个所有市场上我们的出价和地位。Quintus 名字的给力的历史, 将帮助我们释放出全部潜能”。

译自: Metal AM Vol. 1 No. 4 WINTER 2015 P. 6

敬爱的读者如对译文或对 Metal AM 《金属增材制造》杂志感兴趣, 可直接链接此网站: www.metal-am.com/magazine.

译者: 萧玉麟 ylx93@aliyun.com; xiaoyulin123@126.com