

真空处理和 Ti 含量对 Mo-0.1Zr 合金性能与显微组织的影响

范景莲, 成会朝, 卢明园, 田家敏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 将粉末高能球磨, 经压制、预烧、高温烧结和真空处理, 制备 Mo-0.1Zr(质量分数, 下同)和含有不同 Ti 含量的 Mo-0.1Zr-nTi(n 分别为 0.4, 0.55, 0.7, 0.9)合金。研究真空处理和 Ti 含量对 Mo-0.1Zr 合金性能和组织结构的影响。结果表明, 真空处理能够使 Mo-0.1Zr 合金的性能大大提高, 尤其使合金的延伸率达到 25.6%, 达到甚至超过了锻造态合金的延伸率, 合金的断口也由真空处理前的沿晶断裂特征转变为明显的穿晶断裂。Ti 的添加, 使 Mo-0.1Zr 合金生成了 $(\text{Mo}_x\text{Ti}_y)\text{O}_z$ 第二相粒子, 第二相粒子存在于晶界之间, 并随着 Ti 添加量的增加而增加, 从而使合金的力学性能随 Ti 添加量的增加而下降。

关键词: Mo-Zr 合金; 沿晶断裂; 穿晶断裂; 真空处理

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0338-05

钼具有高熔点、良好的导电导热性、低的热膨胀系数、极好的抗热震性能以及耐热疲劳性能, 被广泛地用做高温材料^[1-3]。但纯钼脆性大(室温下延伸率通常不到 5%)和再结晶温度低^[4-6], 限制了其使用范围。造成钼脆性大的原因主要是氮、氧等杂质原子在晶界的偏聚以及钼的本征脆性^[7,8]。在 Mo 中添加微量元素 Zr 和 Ti, 可以对 Mo 基体起到固溶强化效果^[9], 同时可以净化晶界上的 N、O 元素^[10], 从而使合金的强度和韧性提高。

目前, 在制备含有 Ti 或 Zr 的钼合金时, 大多采用真空熔炼法, 但该方法所得合金晶粒粗大, 制成产品加工量大、成品率较低、生产成本非常高^[11]。粉末冶金方法不仅可以制备形状复杂的零部件, 而且合金的显微组织均匀, 晶粒较细小。本实验将原料粉末高能球磨, 经压制, 在氢气气氛中进行预烧和高温烧结, 对烧结态合金进行真空后处理以消除氢脆影响, 研究真空处理和 Ti 添加量对 Mo-Zr 合金性能和组织结构的影响。

1 实验

将 Zr 粉和 TiH_2 粉按成分配比添加到 Mo 粉中, 采用机械球磨制备出 Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-nTiH₂(n 分别为 0.4, 0.55, 0.7, 0.9)混合粉末。混合粉在 300 MPa 压力下压制成拉伸试样, 然后在氢气气氛中进行预烧,

预烧温度为 1000 , 保温 2 h。预烧样品在氢气气氛下进行 1920 高温烧 3 h。最后, 将烧结样品在 1300 进行真空处理保温 1 h。

采用 LJ-3000A 型机械式拉力试验机测定烧结样的拉伸性能。用 JSM-5600LV 型扫描电镜对粉末形貌和样品的断口组织进行研究。

2 结果与讨论

2.1 Ti 添加量对 Mo-0.1Zr 合金力学性能和显微组织的影响

表 1 给出了纯 Mo、Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-nTi 合金烧结后未经真空处理的力学性能数据。纯 Mo 的力学性能较低, 添加合金元素 Zr 和 Ti 后, 合金的力学性能明显提高, 尤其是延伸率有较大提高, 这是由于 Ti 和 Zr 固溶到 Mo 基体后, 对合金起到固溶强化效果, 同时 Ti 和 Zr 还可以净化晶界氧、减少孔隙, 因而合金的性能优于纯 Mo。对比 Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-nTi 合金, 发现在 Mo-0.1Zr 合金中添加合金元素 Ti 使得合金的性能下降, 并且随着 Ti 的添加量增多, 合金的性能下降越明显。

图 1~图 4 分别为纯 Mo、Mo-0.1Zr、Mo-0.1Zr-0.55Ti 和 Mo-0.1Zr-0.9Ti 合金的拉伸断口 SEM 照片。图 1、图 3 和图 4 呈现的拉伸断口形貌基本为沿晶断裂, 图 2 拉伸断口中极少数晶粒发生穿晶断裂。

收稿日期: 2009-03-26

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(50721003)

作者简介: 范景莲, 女, 1967 年生, 博士, 教授, 博导, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8836652, E-mail: nanotung@mail.pmworl.d.cn

表 1 Ti 含量对烧结态 Mo-0.1Zr 合金力学性能的影响

Table1 Effect of Ti content on mechanical properties of Mo-0.1Zr alloy

Samples	Tensile-strength/MPa	Elongation/%
Pure Mo	415	3.9
Mo-0.1Zr	475	7.3
Mo-0.1Zr-0.4Ti	455	5.3
Mo-0.1Zr-0.55Ti	465	5.7
Mo-0.1Zr-0.7Ti	450	5.1
Mo-0.1Zr-0.9Ti	432	4.9

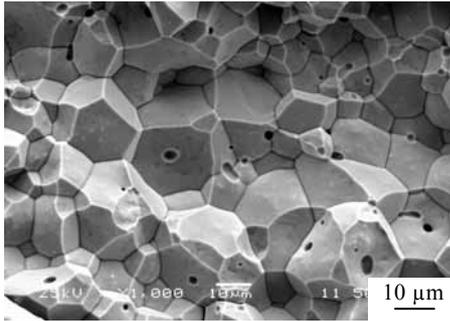


图 1 纯 Mo 断口 SEM 照片
Fig.1 Fractograph of pure Mo

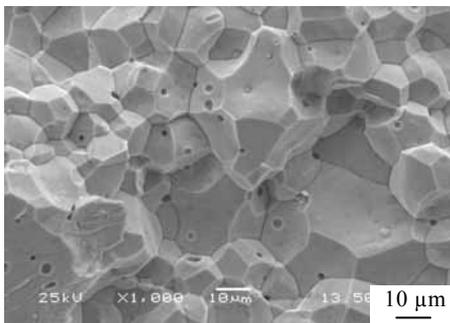


图 2 Mo-0.1Zr 合金断口 SEM 照片
Fig.2 Fractograph of Mo-0.1Zr alloy

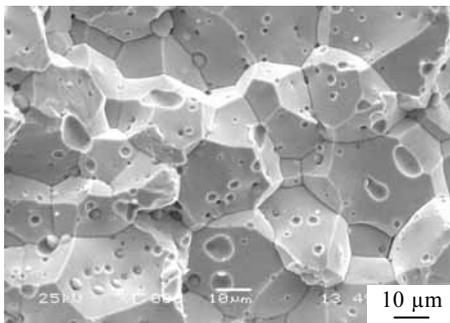


图 3 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金断口 SEM 照片
Fig.3 Fractograph of Mo-0.1Zr-0.55Ti alloy

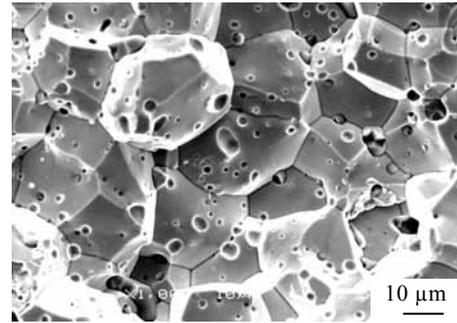


图 4 Mo-0.1Zr-0.90Ti 合金断口 SEM 照片
Fig.4 Fractograph of Mo-0.1Zr-0.90Ti alloy

只有当晶粒之间的结合能力增强，并在晶界强度大于晶内强度时合金才能发生穿晶断裂，Mo-0.1Zr 合金的个别晶粒发生穿晶断裂，说明 Zr 元素起到明显的晶界强化作用。

仔细观察图 2~图 4，可以发现在 Mo-0.1Zr、Mo-0.1Zr-0.55Ti 和 Mo-0.1Zr-0.9Ti 合金晶粒之间存在一些球形颗粒，并且这些球形颗粒的数量随着合金中 Ti 含量的增多而增多。图 5 为 Mo-0.1Zr 合金球形粒子的能谱分析图。可以看到球形颗粒由 Mo、Zr 和 O 组成，即 $(Mo,Zr)_xO_y$ 颗粒。图 6 和图 7 为 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金的两个不同球形颗粒的能谱分析图，在图 6 中，球形颗粒由 Mo、Ti 和 O 元素构成，而图 7 中的球形颗粒由 Mo、Zr、和 O 元素构成，因此，Mo-0.1Zr-nTi 合金的球形颗粒是由 $(Mo,Ti)_xO_y$ 颗粒和 $(Mo,Zr)_xO_y$ 颗粒组成。

对于纯 Mo 或 Mo 合金，O 是造成金属或合金晶粒间孔隙的主要原因^[12]，并且孔隙的数量随高温烧结前的氧含量成正增长关系。Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-nTi 合金的球形颗粒都含有 O 元素，它们的存在，从某种程度上说减少了晶粒间的孔隙数量，使晶粒间的结合能力有所增强，因此，Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-nTi 合金与纯 Mo 相比，性能有一定提高。

但是，Mo-0.1Zr-nTi 合金相比 Mo-0.1Zr 合金具有更多的球形颗粒，而且球形颗粒的数量随 Ti 含量的增多而增大。球形颗粒虽然说减少了晶粒间的孔隙数量，但它毕竟为不同的相组成，相界面差异使它与 Mo 晶粒的结合能力弱于 Mo 晶粒间的结合能力，因此，向 Mo-0.1Zr 合金添加 Ti 后，合金的力学性能出现了下降，并且 Ti 添加量越多，合金的性能下降越明显。

虽然 Mo-0.1Zr-nTi 合金相比 Mo-0.1Zr 合金性能有一定下降，但 Mo-0.1Zr-nTi 合金较多数量的二次球形颗粒对合金再结晶温度的提高有利。在高温烧结前，

孔隙是阻止晶粒长大的主要阻力，但烧结后大部分孔隙的消失和球化缩小，使得晶粒长大的阻力大大减少，此时第二相粒子成为晶粒长大的主要阻力^[13]，它们钉

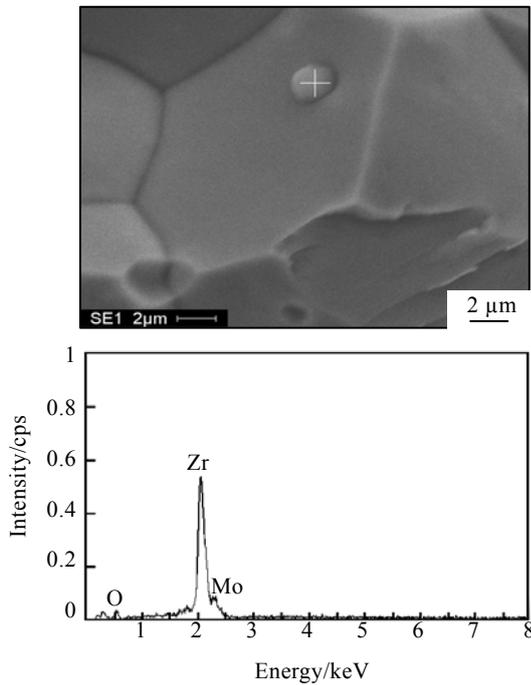


图 5 Mo-0.1Zr 合金球形颗粒的能谱分析图

Fig.5 EDX analysis of second-phase particle of Mo-0.1Zr alloy

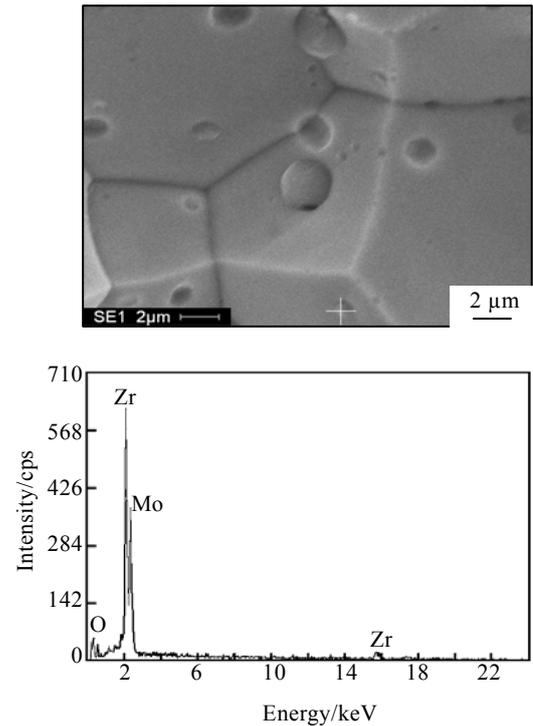


图 7 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金球形颗粒的能谱分析图

Fig.7 EDX analysis of second-phase particle of Mo-0.1Zr -0.55Ti alloy

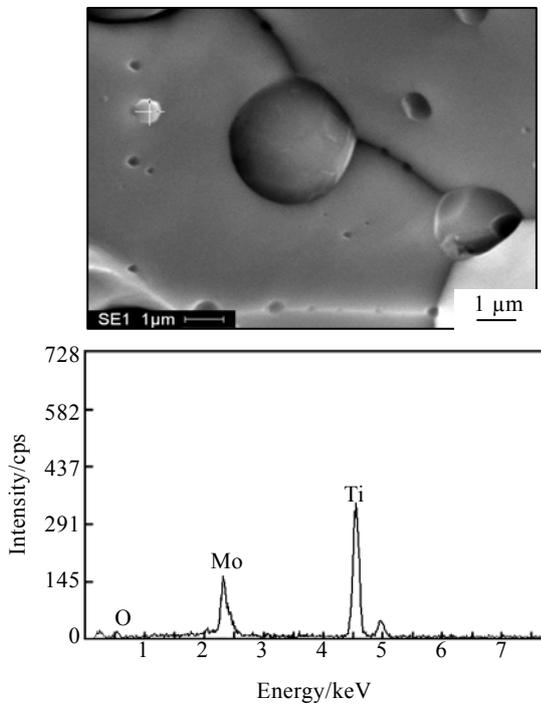


图 6 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金球形颗粒的能谱分析图

Fig.6 EDX analysis of second-phase particle of Mo-0.1 Zr -0.55Ti alloy

扎在晶界之间，阻碍晶界的迁移和长大，从而使合金的再结晶温度提高，再结晶温度的提高有利于合金工作温度的进一步提高。

2.2 真空处理对合金性能和显微组织的影响

表 2 为纯 Mo、Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金真空处理前后的力学性能变化。从表 2 中可以看到，纯 Mo 经真空处理后，其抗拉强度和延伸率得到了提高，但提高的幅度不大，说明真空处理对纯 Mo 影响不大。但 Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金经真空处理后，合金的性能都发生了很大变化，尤其是 Mo-0.1Zr 合金的抗拉强度由 475 提高到 595 MPa，延伸率也由最初的 7.3% 提高到 25.6%。

图 8~ 图 10 分别为纯 Mo、Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金经真空处理的断口 SEM 照片。从 8 中可以看到，纯 Mo 金属经真空处理后，断口仍然是沿晶断裂。但 Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金经真空处理后(如图 9 和图 10)，断口中出现了 Mo 晶粒穿晶断裂特征，Mo-0.1Zr 合金尤其明显，说明 Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金经真空处理后，晶界得到极大强化。当晶界结合强度大于晶内强度时，合金就发生穿晶断裂。

Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金在未真空处理前并未比纯 Mo 金属具有明显的性能优势，但真空处理后，合金的性能发生了很大变化，其原因可能与真空处理消除“氢脆”的影响有关。

由于预烧和烧结都在氢气气氛中进行，同时氢在 Ti 和 Zr 中的固溶量非常大，当 Ti 和 Zr 固溶到 Mo 基体时，就可能造成氢在合金中的固溶。同时，当 Ti 和 Zr 固溶到 Mo 基体时，由于原子半径差，尤其是 Zr 元素，它与 Mo 的原子半径差非常大($\Delta R = |R_{Zr} - R_{Mo}| = |2.15 - 2.01| = 0.14$)，必然引起晶体内的晶格畸

表 2 真空处理对 Mo 合金性能的影响

Table2 Effect of vacuum treatment on properties of Mo alloys

Samples		Tensile strength/ MPa	Elongation/ %
Pure Mo	Non-vacuum	415	3.9
	Vacuum	465	4.6
Mo-0.1Zr	Non-vacuum	475	7.3
	Vacuum	595	25.6
Mo-0.1Zr-0.55Ti	Non-vacuum	465	5.7
	Vacuum	545	12.8

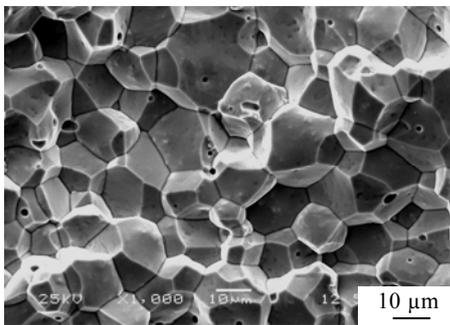


图 8 纯 Mo 真空处理断口 SEM 照片

Fig.8 Fracture SEM images of pure Mo after vacuum treatment

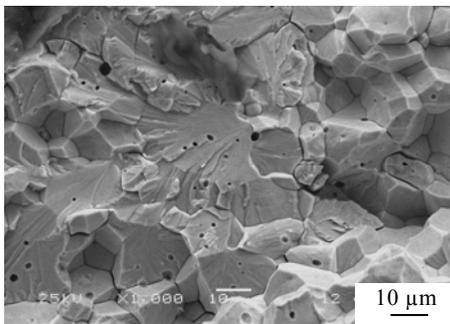


图 9 Mo-0.1Zr 合金真空处理断口 SEM 照片

Fig.9 Fracture SEM image of Mo-0.1Zr alloy after vacuum treatment

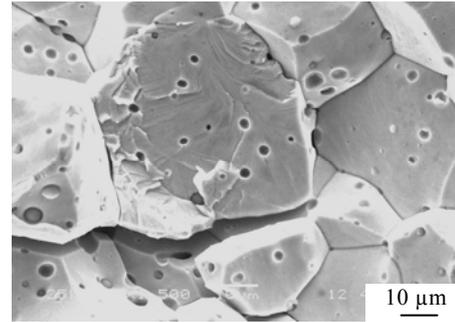


图 10 Mo-0.1Zr-0.55Ti 合金真空处理断口 SEM 照片

Fig.10 Fracture SEM image of Mo-0.1Zr-0.55Ti alloy after vacuum treatment

变，晶格畸变必然引起晶体内的缺陷(如空位、位错等)增多，而这种晶体缺陷非常有利于氢的溶入^[14]。因此，烧结的 Mo-0.1Zr 和 Mo-Zr-0.55Ti 就吸附了较多的氢原子，但真空保温可以有效将合金中的氢脱除掉^[15]，同时，真空保温也可以消除部分晶体缺陷(如位错、空位等)，从而使合金的性能大大提高。氢在 Mo 中的溶解量非常小^[16]，烧结的纯 Mo 中固溶的氢就非常少，因此真空处理对纯 Mo 的性能影响不大。

3 结 论

1) Mo-0.1Zr 合金中添加 Ti 后，在合金内部生成了(Mo, Ti)_xO_y 第二相粒子，这些第二相粒子随 Ti 添加量的增加而增多，由于第二相粒子存在于晶界之间，使得晶界强度有所弱化，因而使合金的力学性能随 Ti 添加量的增大而下降，但第二相的生成有利于合金再结晶温度的提高。

2) 真空处理消除了“氢脆”，使 Mo-0.1Zr 和 Mo-0.1Zr-Ti 合金的晶界强度得到提高，从而使合金的强度和延伸率得到极大提高，合金的断口形貌也由真空处理前的沿晶断裂特征转变为穿晶断裂。

参考文献 References

[1] Zheng J H, Bogaerts W F, Vancoillie I *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1991, 18: 179
 [2] Mrotzek T, Hoffmann A, Martin U. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2006, 24: 298
 [3] Cockeram B V. *Materials Science and Engineering*[J], 2006, 418: 120
 [4] Calderon H A, Kostorz G G. *Materials Science and Engineering A*[J], 1993, 160(2): 189
 [5] Cockeram B V. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 2002, 33A: 3685

- [6] Cao Weicheng(曹维成), Liu Jing(刘 静), Ren Yixia(任宜霞). *Rare Metals Letters(稀有金属快报)*[J], 2006, 25(8): 29
- [7] Zhang Deya(张德尧). *China Molybdenum Industry(中国钼业)*[J], 2003, 27(2): 20
- [8] Zhang Jiuxing, Liu Lu, Zhou Meiling *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1999, 17: 405
- [9] Cockeram B V, Smith R W, Snead L L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 346: 165
- [10] Miller M K, Kenik E A, Mousa M S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2002, 46: 299
- [11] Sharma I G, Chakraborty S P, Suri A K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 393: 122
- [12] Takanori Kadokura, Yutaka Hiraoka, Seiji Nakabayashi *et al.* 2006 *Powder Metallurgy World Congress, Part()*[C]. Busan, Korea: Korean Powder Metallurgy Institute, 1153
- [13] Huang Peiyun(黄培云). *The Principle on Powder Metallurgy(粉末冶金原理)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997
- [14] Chu Wuyang(褚武扬). *Hydrogen Damage & Lag Fracture(氢损伤和滞后断裂)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988
- [15] Tan Xiaohua(谭晓华), Cheng Xiaying(程晓英), Xu Hui(徐辉). *Materials Science & Technology(材料科学与工艺)*[J], 2006, 14(5): 532
- [16] Moerkurova H H. *Molybdenum Metallurgy(钼冶金)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984

Effect of Vacuum Treatment and Ti Content on the Properties and Microstructure of Mo-0.1Zr Alloy

Fan Jinglian, Cheng Huichao, Lu Mingyuan, Tian Jiamin

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to reveal the effect of vacuum treatment and Ti content on the properties and microstructure of Mo-0.1Zr alloy, Mo-0.1Zr and Mo-0.1Zr- n Ti ($n=0.4, 0.55, 0.7$ and 0.9) alloys were prepared via powder metallurgy processes and final vacuum treatment was adopted. The result shows that the mechanical properties of Mo-0.1Zr alloy were enhanced greatly by the vacuum treatment, especially the elongation of the alloy (25.6%), much higher than that of the forged Mo alloys. Simultaneously, obvious transgranular fracture was observed on the fracture surface after vacuum treatment instead of the intergranular fracture. It induces the generation of $(\text{Mo,Ti})_x\text{O}_y$ second-phase particles by adding element Ti into the Mo-0.1Zr alloy, which exists in the grain boundaries. With the increase of Ti content, the amount of second-phase particles increases and leads to the reduction of mechanical properties of the alloys.

Key words: Mo-Zr alloy; intercrystalline fracture; transcrystalline fracture; vacuum treating

Corresponding author: Fan Jinglian, Ph.D., Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8836652, E-mail: fjl@mail.csu.edu.cn