

ZrO₂ 对钼铼合金微观组织与性能的影响

王广达^{1,2}, 任雪婷¹, 熊宁², 况春江²

(1. 钢铁研究总院有限公司, 北京 100081)

(2. 安泰科技股份有限公司, 北京 100094)

摘要: 钼铼合金具有优良的力学性能和机加工性能, 是电子、核工业等领域关键的结构材料。在钼铼合金中加入 ZrO₂, 形成弥散强化作用, 并结合形变强化来提高材料的力学性能。研究发现, 合金粉粒度随着 ZrO₂ 含量的增加而减小, 在质量分数为 0.7% 时晶粒尺寸最细小均匀; ZrO₂ 颗粒在合金的变形和断裂过程中表现出钉扎效应, 显著提升合金的抗拉强度、屈服强度和断后延伸率等力学性能; ZrO₂ 强化钼铼合金的抗拉强度和断后延伸率在 ZrO₂ 含量为 0.7% 时达到最高值, 随后减少; ZrO₂ 基本弥散分布在晶界处并与钼基体形成良好结合界面, 可以抑制晶界的迁移, 提高钼合金的变形抗力。

关键词: 钼铼合金; ZrO₂; 弥散强化; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1355-08

在 Mo 中加入 Re, 可以显著改善钼基体材料的室温强度、塑性和高温性能, 降低塑-脆转变温度以及提升加工性能, 即“铼效应”, 拓展了 Mo 材料的使用范围, 可被广泛用作高温、电子、航天及核工业中关键材料^[1-5]。钼铼合金中 Re 的含量一般 < 50% (质量分数), 属于固溶强化合金。文献[4]研究表明, Re 含量为 14% 时, 钼铼合金延伸率接近 40%, 加工性能最好, 且与核燃料具有良好的相容性, 是航天电源的关键材料^[6-13]。

氧化物弥散强化是一种提高钼合金力学性能的有效方法, 均匀分散的氧化物颗粒可以钉扎位错和晶界, 细化晶粒, 进而提高钼合金的高温性能^[14-18]。ZrO₂ 是一种工业上常用的陶瓷氧化物, 具有硬度高、强度大、耐磨性好等优点^[19-20], 在 Mo 中加入 ZrO₂, 综合 ZrO₂ 和 Mo 的优点, 制备的玻璃电极等产品, 可广泛用于太阳能行业用特种玻璃的生产^[20]。

但由于钼铼合金的高温强度低于钛锆钼 (TZM) 合金^[1-3], 同时考虑到 Zr 元素的中子吸收截面较小, 为了提高钼铼合金的高温性能, 本实验通过在钼铼合金 (Mo-14%Re) 中掺杂不同质量分数的 ZrO₂ (0.7%、1% 和 2%) 来强化钼铼合金, 研究 ZrO₂ 含量对粉末性能以及合金的显微组织和力学性能的影响。

1 实验

使用粒度 3.6 μm 及纯度 99.95% 的 Mo 粉和粒度 3.4 μm 及纯度 99.99% 的高纯 Re 粉, 以及粒度 50 nm

及纯度 99.9% 的纳米 ZrO₂ 粉末作为原料。通过 XQM-4 立式行星球磨机进行 300 r/min, 球料比为 4:1, 球磨时间为 12 h 的机械球磨混合制备成合金粉末。将合金粉末模压成形, 坯料在中频感应烧结炉中通入氢气进行高温烧结, 最高烧结温度 2300 °C, 保温 6 h, 烧坯进行轧制变形和热处理, 轧坯厚度 2 mm, 总变形率 83%, 轧坯在 900 °C 进行去应力退火后加工试样, 坯料加热和热处理使用氢气马弗炉。实验制备工艺可参见文献^[21-23]。

通过 WLP-216 平均粒度测定仪和 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪进行粉末性能分析。采用扫描电子显微镜 (SEM) 结合能谱仪 (EDS) 观察粉末形貌及元素分布、金相组织以及拉伸断口形貌。使用电子背散射显微镜 (EBSD) 观察合金的显微组织和晶粒尺寸, 使用透射电子显微镜 (TEM) 分析合金中第二相粒子。使用 SANS-CMT-5205 电子拉力试验机测试室温力学性能, 拉伸速率为 0.2 mm/min。使用 HVS-50 数显维氏硬度计测量合金的显微硬度。

2 结果与分析

2.1 添加含量对合金粉末性能的影响

表 1 为不同 ZrO₂ 添加量的钼铼合金混合粉末性能, 可以看出随着 ZrO₂ 含量的增加混合粉末的费氏粒度逐渐降低。这是由于机械球磨过程中, 粒径细小的纳米级 ZrO₂ 粉末填补了较大颗粒的钼粉和铼粉之间

收稿日期: 2023-10-16

基金项目: 科技部重点研发计划项目 (2022YFB3705400)

作者简介: 王广达, 男, 1979 年生, 博士, 正高级工程师, 安泰科技股份有限公司, 北京 100094, 电话: 010-58717317, E-mail: wangguangda@atmcn.com

的空隙，可以使颗粒之间研磨效率加大，随 ZrO_2 的增加颗粒不断细化^[24-27]。

对合金粉末进行扫描电镜观察如图 1, 2 所示，添加 ZrO_2 的钼铼合金粉末颗粒形貌呈不规则的近球形，粉末粒度大小分布范围扩大，较小颗粒粉末数量增多破碎化效果增强，没有明显聚集粘连现象，Re 与 Zr 元素的分布更加均匀。

2.2 添加含量对显微组织的影响

图 3 为不同 ZrO_2 含量钼铼合金的烧结态金相组织。观察烧结坯料金相，可以发现 ZrO_2 的加入可以明显细化晶粒，减小晶粒尺寸。随着 ZrO_2 含量的增加，晶粒先细化减小而后又变大。在 ZrO_2 含量为 0.7% (MRZ7) 时，晶粒细化效果最好，多数小于 $1\ \mu m$ ，而后晶粒便开始异常长大。其原因是在压制混合 Mo 粉末时，细小的 ZrO_2 颗粒弥散分布在生坯中，减少了 Mo

颗粒之间的接触几率和接触面积，在随后的烧结过程中，阻碍 Mo 原子的迁移，降低晶界迁移和物质迁移速率，从而抑制 Mo 颗粒间烧结颈的进一步长大和颗粒的聚集长大，有利于获得 ZrO_2 颗粒均匀分布且 Mo 晶粒得到细化的显微组织^[25-29]。

图 4 为不同 ZrO_2 含量烧结态钼铼合金的元素面扫描。从图 4 看出，随着 ZrO_2 含量的增加细化晶

表 1 不同 ZrO_2 含量钼铼合金的粉末性能

Table 1 Powder properties of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO_2 contents

Sample	ZrO_2 content, $\omega/\%$	Particle size/ μm	Relative density/ $\%$
MR14	0	3.52	98.43
MRZ7	0.7	3.06	86.50
MRZ10	1	2.84	84.64
MRZ20	2	2.26	84.10

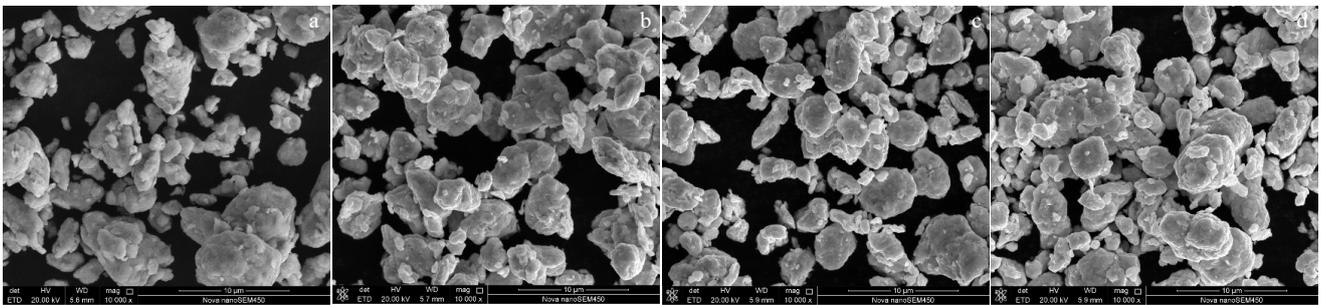


图 1 不同 ZrO_2 含量钼铼合金的粉末形貌

Fig.1 Powder morphologies of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO_2 contents: (a) MR14, (b) MRZ7, (c) MRZ10, and (d) MRZ20

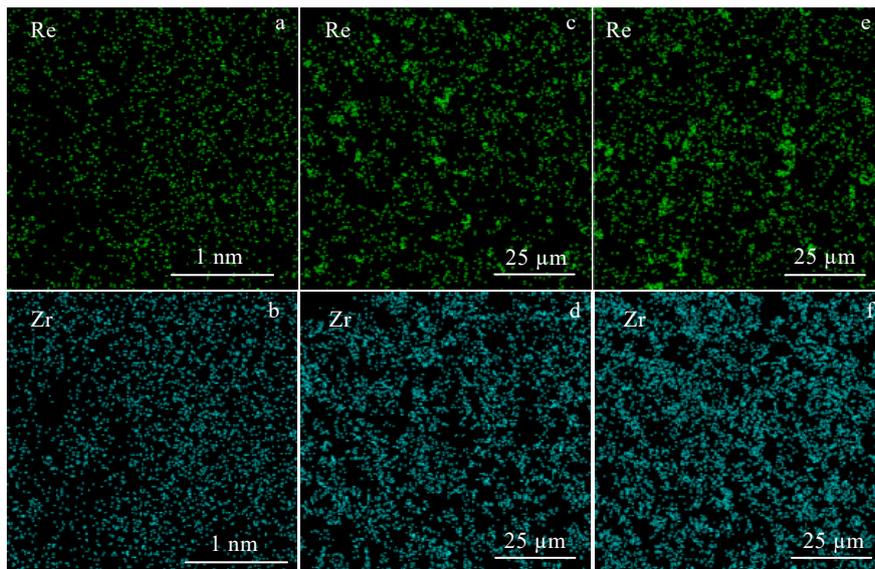


图 2 不同 ZrO_2 含量钼铼合金的元素分布

Fig.2 Element mappings of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO_2 contents: (a, b) MRZ7, (c, d) MRZ10, and (e, f) MRZ20

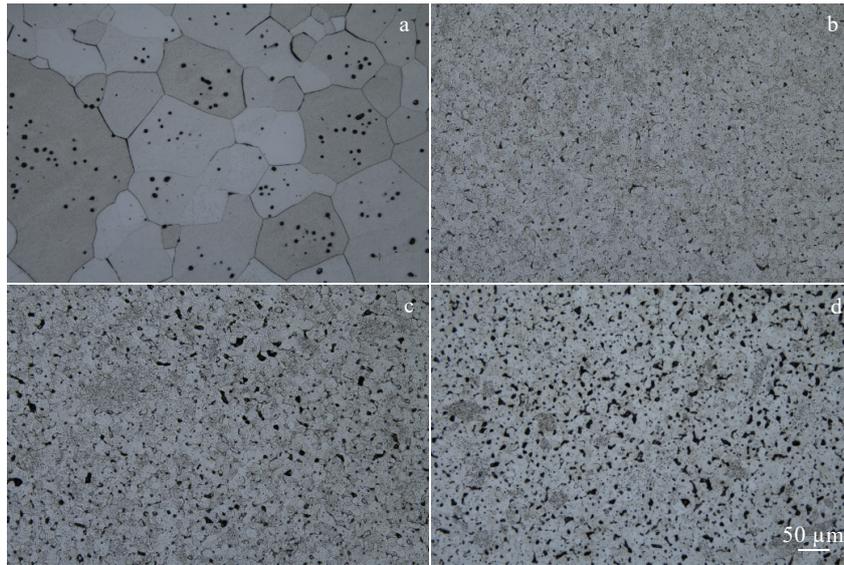


图 3 不同 ZrO₂ 含量钼铼合金的烧结态金相组织

Fig.3 Metallography of as-sintered molybdenum-rhenium alloys with different ZrO₂ contents: (a) MR14, (b) MRZ7, (c) MRZ10, and (d) MRZ20

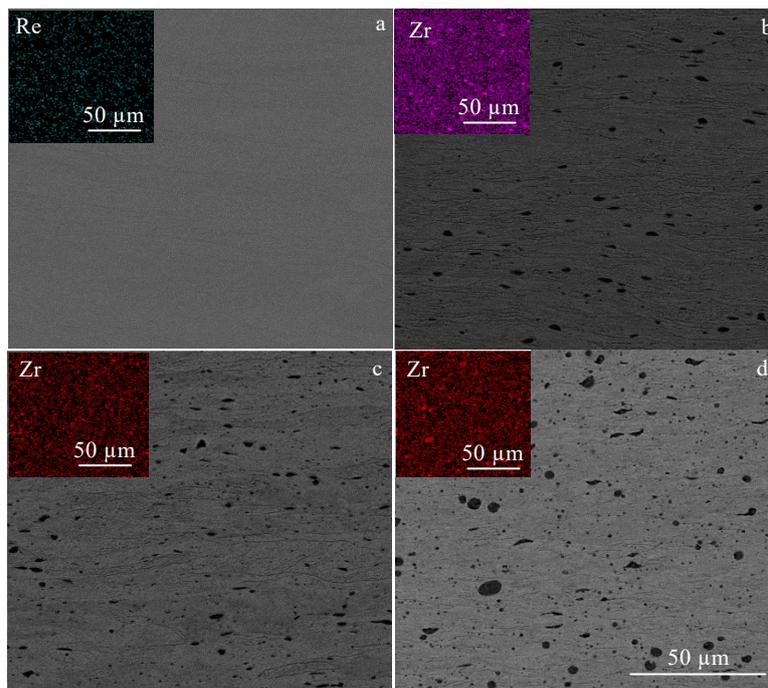


图 4 不同 ZrO₂ 含量烧结态钼铼合金的元素面扫描

Fig.4 Element mappings of as-sintered molybdenum-rhenium alloys with different ZrO₂ contents: (a) MR14, (b) MRZ7, (c) MRZ10, and (d) MRZ20

粒的同时，烧结孔隙也明显增多，ZrO₂ 团聚长大，致密度下降。由于 ZrO₂ 的熔点为 1852 °C，远低于 Mo 与 Re 金属的熔点以及烧结温度，高温下 ZrO₂ 液化，随着含量的增多，液化的 ZrO₂ 倾向于聚集在一起，导致温度降低后 ZrO₂ 颗粒变大，又由于是固相扩散，ZrO₂ 聚集后导致烧结孔隙的出现和增多。在

烧结过程中，ZrO₂ 颗粒可以固定晶界，防止晶界迁移使基体合金颗粒的形态发生改变。而当烧结孔隙出现过多时会对后续变形加工过程产生影响，增大裂纹出现和扩展的可能性^[15, 24, 26, 27]。

将添加 ZrO₂ 颗粒的钼铼合金通过 EBSD 进行微观组织的观察，结果如图 5 和图 6 所示。

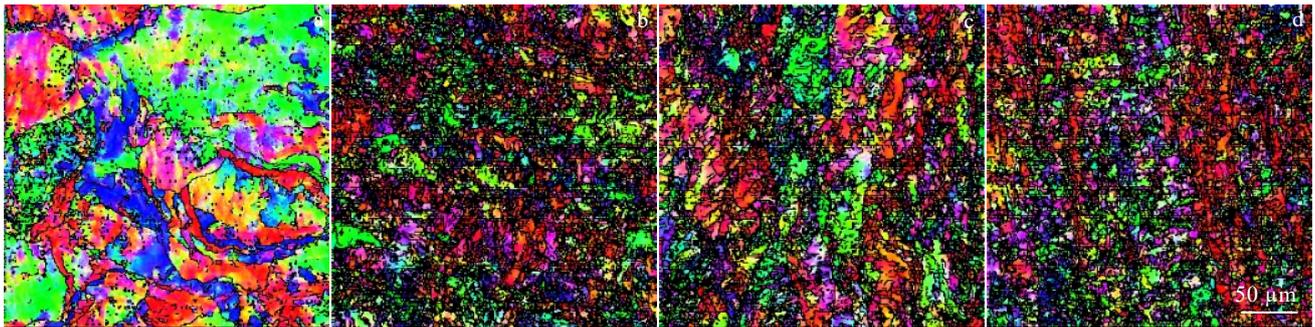


图 5 不同 ZrO₂ 含量钼铼合金的 IPF 图

Fig.5 IPF maps of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO₂ contents: (a) MR14, (b) MRZ7, (c) MRZ10, and (d) MRZ20

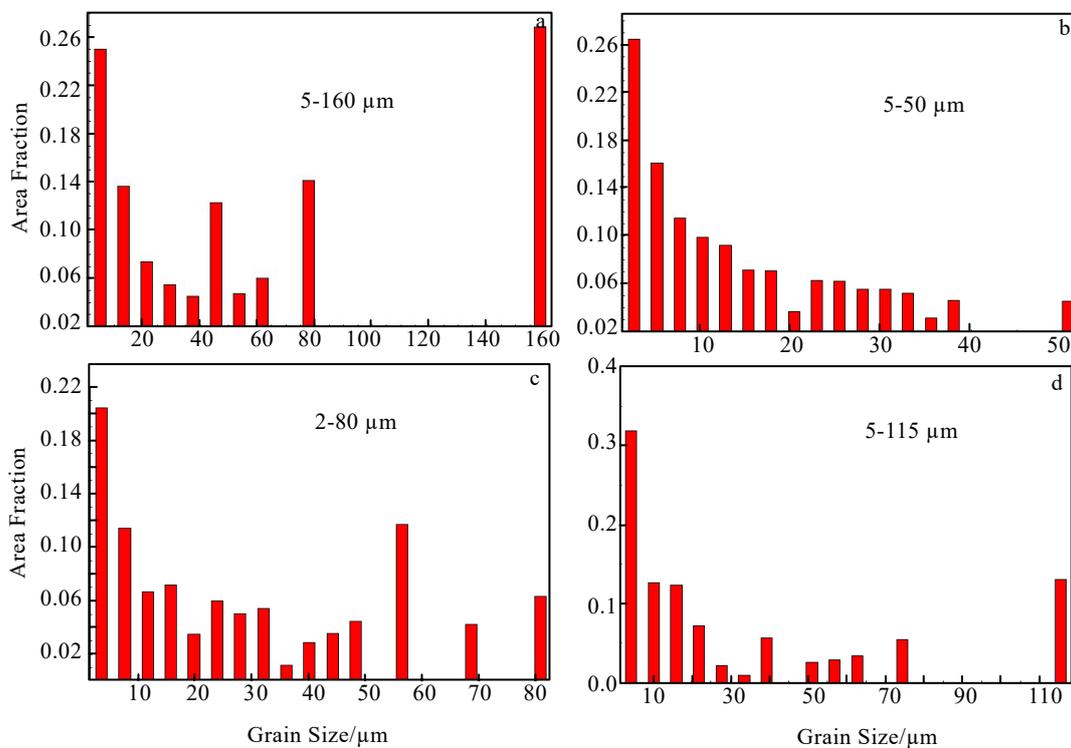


图 6 不同 ZrO₂ 含量钼铼合金的晶粒尺寸

Fig.6 Grain size of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO₂ contents: (a) MR14, (b) MRZ7, (c) MRZ10, and (d) MRZ20

通过图 5 可以看出，添加 ZrO₂ 颗粒的钼铼合金相比于未添加 ZrO₂ 颗粒的钼铼合金晶粒明显细化，但是取向多样性没有发生改变。结合图 6 的晶粒尺寸，可以发现钼铼合金（MR14）的晶粒尺寸在 5~160 μm 之间，较大和较小晶粒占主要构成。而 ZrO₂ 含量为 0.7%（MRZ7）时，晶粒尺寸在 0~50 μm 之间，晶粒大小较为均匀多数为小于 1 μm 的；而 ZrO₂ 含量为 1%（MRZ10）时，晶粒尺寸则增大到 2~80 μm，晶粒大小比较均匀，多数晶粒为 2 μm 左右；当 ZrO₂ 含量为 2%（MRZ20）时，晶粒尺寸继续增大到 5~115 μm，

晶粒尺寸的均匀性降低。

通过透射电镜对 MRZ7 合金显微组织进行观察。如图 7 所示，ZrO₂ 颗粒呈明显的圆形，颗粒尺寸约 200 nm，ZrO₂ 颗粒嵌在晶界处，可以强烈抑制 Mo 晶界的迁移，提高钼合金的变形抗力。结合 EDS 分析确定了选区的组成，其中富含 Mo、Re、Zr 和 O 元素。在图 7a 中右上角的近球形粒子和基质之间的结合处通过 HRTEM 对晶体结构进行了表征其结果如图 7c 所示。可以观察到氧化物颗粒和 Mo 之间良好结合，在一定程度上提升了材料的力学性能。

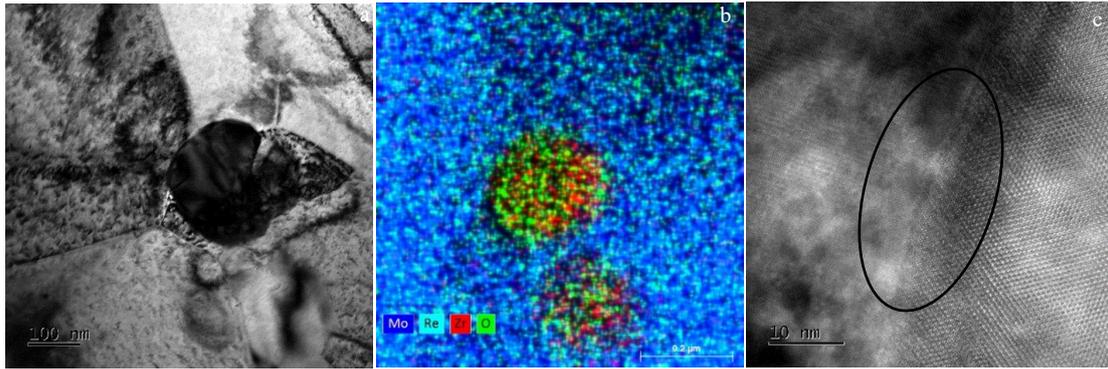


图 7 MRZ7 合金的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of MRZ7 alloy: (a) morphology of ZrO₂ particles, (b) element distribution, and (c) high resolution image of ZrO₂ and matrix interface

2.3 ZrO₂ 对力学性能的影响

2.3.1 维氏硬度

对烧结态和轧制态的合金进行维氏硬度值测量, 取 5 次测量值的平均值, 如图 8 所示。可以发现, 随着 ZrO₂ 含量的增加, 烧结坯料的维氏硬度逐渐减小, 这是由于 ZrO₂ 颗粒的增多易形成烧结缺陷孔洞, 从而造成了烧结坯料硬度的降低^[27-29]。通过轧制变形强化, 添加 ZrO₂ 颗粒的钼铼合金维氏硬度都得以提高, 其中 ZrO₂ 含量为 0.7% (MRZ7) 时维氏硬度最高为

3042.21 MPa, 继续增加 ZrO₂ 的含量, 钼铼合金基体的硬度反而略有下降。

2.3.2 室温拉伸性能

图 9 为不同 ZrO₂ 含量钼铼合金轧制板在室温下抗拉强度、屈服强度和断后延伸率随含量的变化曲线。如图 9 所示, 添加 ZrO₂ 的钼铼合金材料的抗拉强度和屈服强度均比未添加的数值大, 但随着 ZrO₂ 含量的增加而呈下降趋势。钼合金强度的提升主要是细晶强化、弥散强化和形变强化共同作用的结果。掺杂 ZrO₂ 颗粒属于硬质颗粒, 弥散分布在钼基体中, 在合金的烧结和变形过程中表现出钉扎效应, 有效地阻止了位错运动, 因此抗拉强度和屈服强度都有了显著提升。但延伸率和断口收缩率却随着 ZrO₂ 含量的增加, 先增大后减小。抗拉强度和屈服强度都在 ZrO₂ 含量为 0.7% (MRZ7) 时, 达到最高值 990 和 878 MPa, 最高延伸率达 17.8%, 说明此钼基体中 Re 的固溶强化和 ZrO₂ 的弥散强化作用达到了最佳组合, 随着 ZrO₂ 含量的增加, ZrO₂ 与基体之间的微裂纹逐步增多, 在同样的变形工艺条件下, 裂纹扩展形成速度增快, 进而影响力学性能。

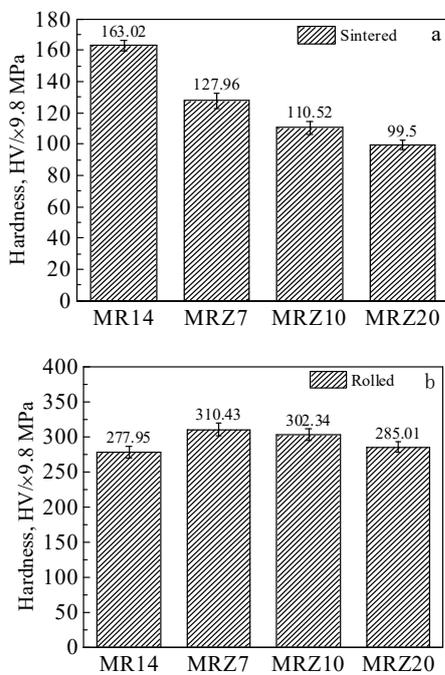


图 8 不同 ZrO₂ 含量钼铼合金的维氏硬度

Fig.8 Vickers hardness of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO₂ contents: (a) as-sintered and (b) as-rolled

对拉伸后的试样断口 (图 10) 观察发现, 未添加 ZrO₂ 颗粒的钼铼合金断口是明显的撕裂形貌, 而添加 ZrO₂ 颗粒的钼铼合金断口则有明显的第二相粒子夹杂其中, 使裂纹绕过第二相粒子, 形成多次撕裂面。在 ZrO₂ 含量为 1% (MRZ10) 时, 断口开始出现少量解理形貌, 在 ZrO₂ 含量为 2% (MRZ20) 时, 呈现出明显的解理断裂形貌, 反映了合金材料的塑性较差。少量 ZrO₂ 的加入可以细化合金晶粒尺寸, 降低位错密度和裂纹密度, 并在一定程度上防止裂纹扩展, 提高强度和延伸率, ZrO₂ 颗粒的增多反而降低了合金的塑性^[15-16, 24, 29]。

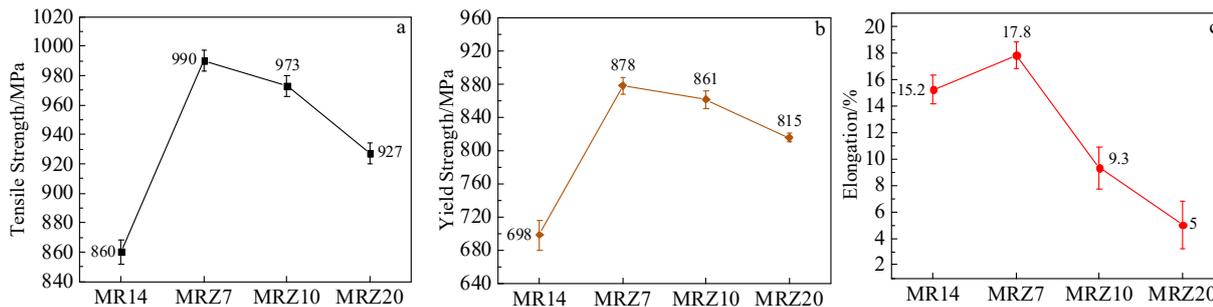


图 9 不同 ZrO₂ 含量钼铼合金的室温性能变化曲线

Fig.9 Mechanical properties curves of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO₂ contents at room temperature: (a) tensile strength, (b) yield strength, and (c) elongation

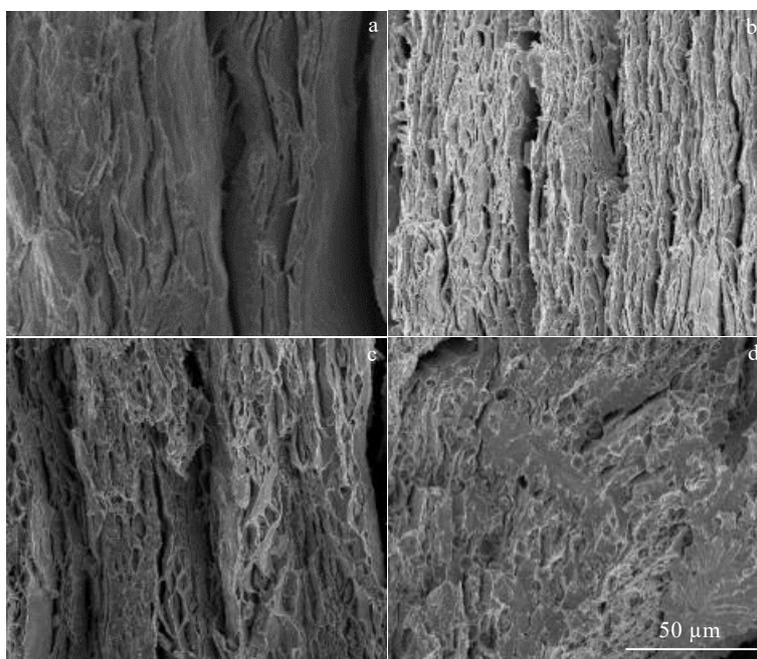


图 10 不同 ZrO₂ 含量钼铼合金的室温拉伸断口

Fig.10 Tensile fracture of molybdenum-rhenium alloys with different ZrO₂ contents at room temperature: (a) MR14, (b) MRZ7, (c) MRZ10, and (d) MRZ20

3 结 论

1) MRZ 合金粉末粒度随着 ZrO₂ 含量的增加而减小, 烧坯晶粒尺寸则先减小后增加, 在 ZrO₂ 添加的质量分数为 0.7% 时晶粒尺寸最细小, 多数小于 1 μm。

2) 添加 ZrO₂ 颗粒能够显著提升合金的抗拉强度、屈服强度和断后延伸率等力学性能, 整体呈现先上升后下降的趋势。ZrO₂ 添加的质量分数为 0.7% 时 MRZ 合金的固溶强化、弥散强化和变形强化达到了最佳组合, 综合力学性能最佳。

3) 透射电镜下的 ZrO₂ 粒子直径约为 200 nm, 弥散分布在三叉晶界处, 高分辨率观察下发现与基体界面形成了强键合界面, 抑制了晶界的迁移, 提高了钼铼合金的力学性能。

参考文献 References

[1] Leonhardt T. *Space Technology and Applications International Forum*[C]. Berlin: Springer Verlag, 1999: 685
 [2] Leichtfried G, Schneibel J H, Heilmaier M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2006, 37: 2955

- [3] El-Genk M S., Tournier J M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 340: 93
- [4] Tan Shuanbin(谭拴斌), Guo Rangmin(郭让民), Yang Sheng-hong(杨升红) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2003, 27(6): 788
- [5] He Chaojun(何朝军), Hu Ping(胡平), Xing Hairui(邢海瑞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2746
- [6] Lundberg L B. *LA-8685-MS.USA*[R]. Los Alamos: Los Alamos Scientific Laboratory, 1981
- [7] Saito J I. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 264: 206
- [8] Huang Hongtao(黄洪涛), Wang Weijun(王卫军), Zhong Wuyue(钟武焯) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2020, 54(3): 505
- [9] Qiu Xi(邱玺), Gao Shixin(高士鑫), Li Quan(李权) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2023, 37(2): 101
- [10] Li Yan(李艳), Chen Wenshuai(陈文帅), Zhou Zenglin(周增林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 433
- [11] Chang Tian(常恬), Gao Xuanqiao(高选乔), Lin Xiaohui(林小辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 388
- [12] Liu Gang(刘刚), Zhang Guojun(张国君), Jiang Feng(江峰) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2016, 35(3): 205
- [13] Chen Chuang(陈闯), Wei Shizhong(魏世忠), Zhang Guoshang(张国赏) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2012, 40(5): 45
- [14] Wang Bin(王宾), Zhou Yucheng(周玉成), Xu Liujie(徐流杰) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2022, 42(9): 1102
- [15] Xu Liujie, Sun Tielong, Zhou Yucheng et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2023, 33(10): 3083
- [16] Mueller A J, Bianco R, Buckman R W. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2000, 18: 205
- [17] Yan S X, Sun G D, Xu J P et al. *Materials Today Communications*[J], 2023, 35: 105
- [18] Xing H R, Hu P, He C J et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 160: 161
- [19] Liu Kangmei(刘康美). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1988, 17(3): 69
- [20] Yao Liying(姚丽莹), Gao Yimin(高义民), Huang Yijie(黄一杰). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2022, 43(6): 423
- [21] Wang Guangda(王广达), Xiong Ning(熊宁), Tang Liangliang(唐亮亮) et al. *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2019, 43(2): 41
- [22] Chen Haifeng(陈海峰), Wang Guangda(王广达), Xiong Ning(熊宁). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2020, 30(4): 42
- [23] Chen Chang(陈畅), Wang Mingpu(汪明朴), Tan Wang(谭望) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2008(5): 74
- [24] Guo Songliang(郭松亮), Zhang Guoshang(张国赏), Wei Shizhong(魏世忠) et al. *Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属)[J], 2014, 42(5): 48
- [25] Cui C P, Zhu X W, Liu S L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 752: 308
- [26] Wang Chengyang(王承阳), Chang Yang(常洋), Zhang Linhai(张林海) et al. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2021, 39(5): 429
- [27] Zhang Xiao(张晓), Bu Chunyang(卜春阳), Wu Zhou(武州) et al. *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2017, 41(4): 46
- [28] Yao L Y, Wei S Z, Zhou Y C et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 75: 202
- [29] Qian Zhao(钱昭), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2144

Effect of ZrO₂ on Microstructure and Properties of Molybdenum-Rhenium Alloy

Wang Guangda^{1,2}, Ren Xueting¹, Xiong Ning², Kuang Chunjiang²

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(2. Advanced Technology & Materials Co., Ltd, Beijing 100094, China)

Abstract: Molybdenum-rhenium alloy has excellent mechanical and machining properties, and is a key structural material in fields such as electronics and nuclear industry. Adding zirconia to molybdenum rhenium alloy forms dispersion strengthening effect; when the effect is combined with deformation strengthening, the mechanical properties of the material can be improved. The particle size of the alloy powder decreases with the increase in ZrO₂ content, with the smallest and most uniform grain size at a content of 0.7wt%. ZrO₂ particles exhibit a pinning effect during the deformation and fracture process of the alloy, significantly improving its mechanical properties such as tensile strength, yield strength, and elongation. The tensile strength and elongation of ZrO₂ strengthened molybdenum-rhenium alloy reach the highest value when the ZrO₂ content is 0.7%, and then decrease; ZrO₂ is basically dispersed at grain boundaries and forms a good bonding interface with the molybdenum matrix, which can inhibit the migration of grain boundaries and improve the deformation resistance of molybdenum alloys.

Key words: molybdenum-rhenium alloy; zirconia, dispersion strengthening; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Wang Guangda, Ph. D., Professor, Advanced Technology & Materials Co., Ltd, Beijing 100094, P. R. China, Tel: 0086-10-58717317, Email: wangguangda@atmcn.com.