



钼基材料的强韧化技术研究现状和发展趋势

罗来马^{1,3}, 周宇芬¹, 章宇翔¹, 咎祥^{1,3}, 刘家琴^{2,3}, 朱晓勇^{3,4}, 吴玉程^{1,3,4}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2. 合肥工业大学 工业与装备技术研究院, 合肥 230009;

3. 安徽省有色金属材料与加工工程实验室, 合肥 230009;

4. 有色金属与加工技术国家地方联合工程研究中心, 合肥 230009)

摘 要: 钼材料具有导热导电性能好、高强度、高熔点等优点, 广泛应用于诸多领域, 例如, 在核能和航空航天工业中用于制造聚变反应器转向器部件和导弹燃烧室等, 在机械工业中用做刀具等零件。但是, 当钼材料在高温条件下时, 其抗蠕变性能、高温强度以及抗氧化性能都会显著下降, 很大程度上影响了材料在诸多领域中的应用。本文主要综述了用不同的方法来提高钼基材料的强韧性, 包括合金化、第二相弥散和大塑性变形, 介绍了这些方法的机理和对钼材料的改善效果, 并对未来钼基材料强韧化研究方向做出了展望。

关键词: 钼基材料; 强韧性; 合金化; 第二相弥散; 大塑性变形

文章编号: 1004-0609(2019)-03-0525-13

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

钼材料因具有较高熔点、强度、导热导电性、低热膨胀系数等优点^[1-3], 在冶金、机械、航空航天、核工业等许多领域有广泛的应用^[4]。例如, 在核能和航空航天工业中用于制造聚变反应器转向器部件和导弹燃烧室等; 在机械工业中用做刀具等零件。但是, 钼具有体心立方金属所固有的低温脆性和韧脆转变温度(Ductile-brittle transition temperature, DBTT)高的特点^[5-6], 表现为在低温条件下钼晶粒间结合强度低, 裂纹沿晶界产生并扩展, 从而产生脆性断裂。而且高温抗氧化性能和焊接性能差, 限制了钼作为结构材料的广泛应用, 并面临被取代的危险。在聚变研究早期, 钼与钨作为高原子序数金属用作面对等离子体第一壁材料(Plasma facing materials, PFMs), 其中钼材料最大的特点是熔点高、抗溅射能力强、不与 H 反应, 以及低的氚滞留、寿命长等, 与钨相似且被认为是未来托卡马克聚变堆中最合适的面向等离子体第一壁材料^[7-8]。但是存在低温脆性等一系列缺点。因此, 在早期研究的基础上进一步研究钼合金强韧化机理, 开发性能优异的钼合金是广大科研人员的当务之急。目前, 改善钼的性能的途径是通过钼基材料的结构和成分的设计来完成的, 包括合金化、第二相弥散和大塑性变

形等手段。本文重点介绍以上三种改善钼基材料手段的研究现状和发展趋势。

1 合金化增韧钼基材料

合金化法是为常见的固溶强化的一种方法, 是合金元素固溶于基体金属中造成一定程度的晶格畸变从而提高合金强韧性的方法。向钼中加入硅元素可以固溶强化钼合金。ZHANG 等^[9]用粉末冶金和热机械加工方法制得含有不同质量分数的 Mo-Si 合金。发现加入 Si 之后不仅促进合金晶粒的成核而且阻止晶界移动, 钼合金的晶粒尺寸得到了明显的改善, 而且 Si 含量越高晶粒尺寸越小(见表 1)。通过维氏硬度测试结果表明随着 Si 含量的增加钼合金的硬度不断增加。在热机械加工过程中, 变形后的钼合金孔隙率显著降低, 大量缠结位错的存在导致钼合金进一步的塑性变形更加困难, 这是导致材料韧性提高的原因。另外, 热机械加工在材料内部产生了残余应力。这些因素有助于提高合金的维氏硬度。因此与烧结后的钼合金相比, 变形处理后的钼合金表现的更突出(如图 1)。

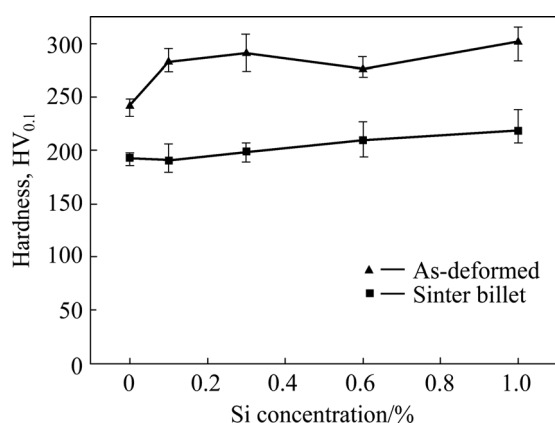
基金项目: 国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项(2014GB121001); 国家自然科学基金资助项目(51474083, 51574101)。

收稿日期: 2018-01-25; **修订日期:** 2018-05-08

通信作者: 吴玉程, 教授, 博士; 电话: 0551-62901012; E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

表1 Mo-Si 合金烧结和变形处理后的晶粒尺寸^[9]Table 1 Grain sizes in sinter billet and as-deformed sheet of Mo-Si alloys^[9]

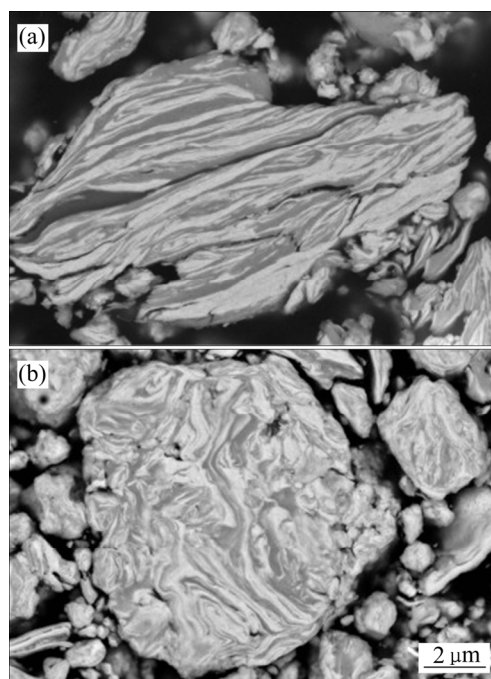
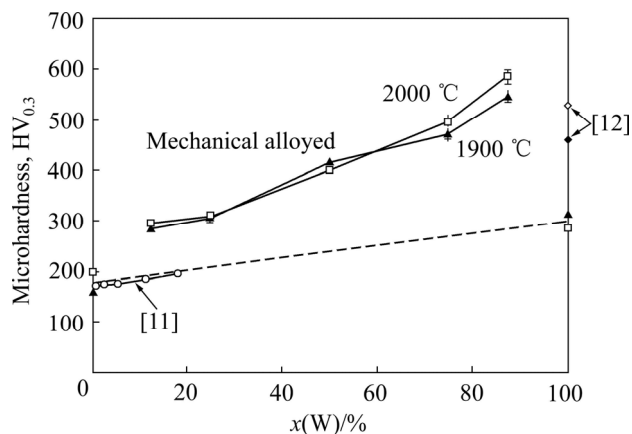
Material	Sinter billet/ μm	As-deformed sheet/ μm
Pure Mo	24.83	11.72
Mo-0.1Si	23.35	11.42
Mo-0.3Si	22.08	6.99
Mo-0.6Si	14.11	5.17
Mo-1.0Si	11.82	4.25

图1 烧结后的 Mo-Si 合金和变形处理后的 Mo-Si 合金的维氏硬度^[9]Fig. 1 Vickers hardness for sinter billets and as-deformed of Mo-Si alloys^[9]

在钼中加入钨也可以有效的提高钼合金的性能。OHSEER-WIEDEMANN 等^[10]用高能球磨法制备 Mo-W 粉末,与混合法制备粉末不同,球磨会在晶粒内部产生很高的缺陷密度,促使粉末中的 Mo、W 元素在烧结过程中相互扩散,从而达到固溶效果。如图 2 所示,Mo-50%W(摩尔分数)横截面的扫描电子显微镜图片显示了晶粒内部薄片状的显微结构,随着球磨时间的增加,这些薄片变得越来越细密,与高缺陷密度共同增强了两种元素的相互扩散。随着 W 含量的增加,晶粒尺寸大幅度减少,合金显微硬度增加。钼和钨具有相同的原子半径,所以假设由固溶强化引起硬度的线性上升。该关系由图 3 中的虚线示出,并且这种关系的准确性由文献[11]中的测量值给予支持。Mo-W 合金的显微硬度随着钨含量的增加而增加,两种烧结温度下所得合金的硬度没有明显差异。实验所得的合金硬度与计算硬度值(见图 3 中的虚线)有所差异,是因为在球磨过程中粉末颗粒发生应变硬化。在钨含量最高时,显微硬度与文献[12]中 10 h 球磨所得的超细钨粉制成的等温烧结样品相媲美。在钼中加入铼亦可以有效的提高钼合金的性能。大量固溶元素 Re,一方面

能大幅度降低钼合金的脆性转变温度,使 Mo-Re 合金具有很好的常温性能;另一方面还可以提高钼合金的焊接性能以及抗辐射性能等^[13-14]。但这种合金的价格比较昂贵,目前已被其他性价比更高的产品所替代。

在钼中添加少量的钛或锆元素可提高钼合金的力学性能^[15]。FAN 等^[16]用两种合金添加剂来制备 Mo-Zr

图2 Mo-50%W 颗粒微观结构的 SEM 背散射图像^[10]Fig. 2 SEM backscattered images of microstructure of Mo-50%W composite particles^[10]: (a) High-energy ball milling for 20 h; (b) High-energy ball milling for 40 h图3 烧结样品的显微硬度(钨含量为 0 和 100% 的样品由未研磨的粉末烧结)^[10]Fig. 3 Microhardness versus composition of sintered specimens (Specimens at 0 and 100% tungsten sintered from unmilled powders)^[10]

和 Mo-Ti 合金, 分别是元素 Zr(Ti) 和 $ZrH_2(TiH_2)$ 粉末。实验结果表明, Mo-Zr 和 Mo-Ti 合金比纯烧结钼具有更高的力学性能。添加 Zr 粉末比添加 ZrH_2 粉末对 Mo-Zr 合金的拉伸强度的影响更大。因为在球磨过程中连续的冷焊和粉碎使 Zr 容易扩散到钼基材料中形成固溶体。相反的, 对于 Mo-Ti 合金, 添加 TiH_2 粉末比添加 Ti 粉末对合金的拉伸强度影响更大。因为在高能球磨过程中, 大部分 TiH_2 脆性分解为更小的颗粒在 Mo 粉中均匀分布, 在随后的烧结过程中分解为 Ti, 加速了 Mo-Ti 固溶体的形成。但是, 由于 Mo 和 Zr 元素之间存在原子尺寸较大的问题, 所以 Zr 很少扩散到 Mo 中形成固溶体, 大部分被氧化, 生成的氧化物分布在晶粒内部和晶界处(见图 4(a)); 而从 TiH_2 中脱氢的 Ti 比较容易扩散到 Mo 基体中形成固溶体, 并且只有一部分被氧化生成 $Mo_xTi_yO_z$ 复合氧化物分布在晶界处(见图 4(b))。氧化物降低合金的拉伸强度导致合金脆性增加, 因此合金添加剂含量不易过高。

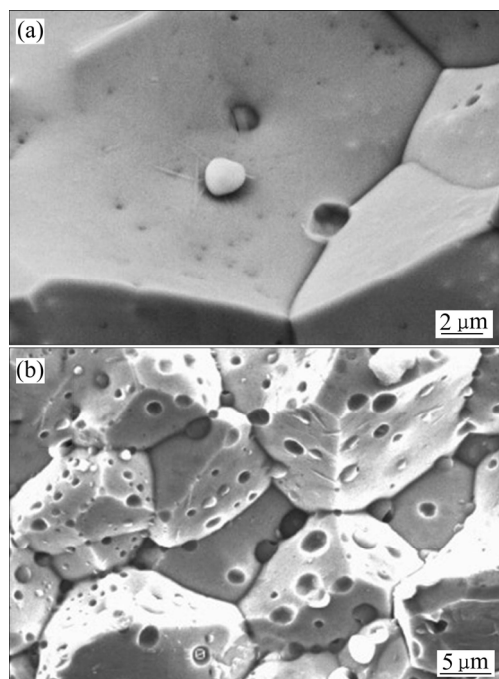


图4 合金的 SEM 像^[16]

Fig. 4 SEM images of alloys^[16]: (a) Mo-0.1Zr; (b) Mo-0.8Ti

对多元钼合金 Mo-12Si-8.5B 来说, 具有耐高温、抗氧化、易加工等优异的性能, 但是该合金在环境温度下表现出比较差的强韧性, 不能满足对结构材料力学性能的要求。LI 等^[17]通过机械合金化和热压烧结技术制备不同 Zr 含量的 Mo-12Si-8.5B-xZr 合金, 发现添加 Zr 元素可以有效的改善合金的强韧性。Mo-12Si-8.5B 合金中加入 Zr 促进了位于晶界以及部

分晶粒内的球形纳米级金属间化合物 Mo_2Zr 和 ZrO_2 颗粒的形成, ZrO_2 颗粒主要分布在晶界中, Mo_2Zr 颗粒主要分布在晶粒内部(见图 5), 并且对合金中的晶相尺寸有很大影响。其中 α -Mo、 Mo_3Si 和 $Mo_5SiB_2(T2)$ 晶粒尺寸随着 Zr 添加量的增加而减小。特别地, α -Mo 的晶粒尺寸在添加 Zr 之后, 由微米级减小为亚微米

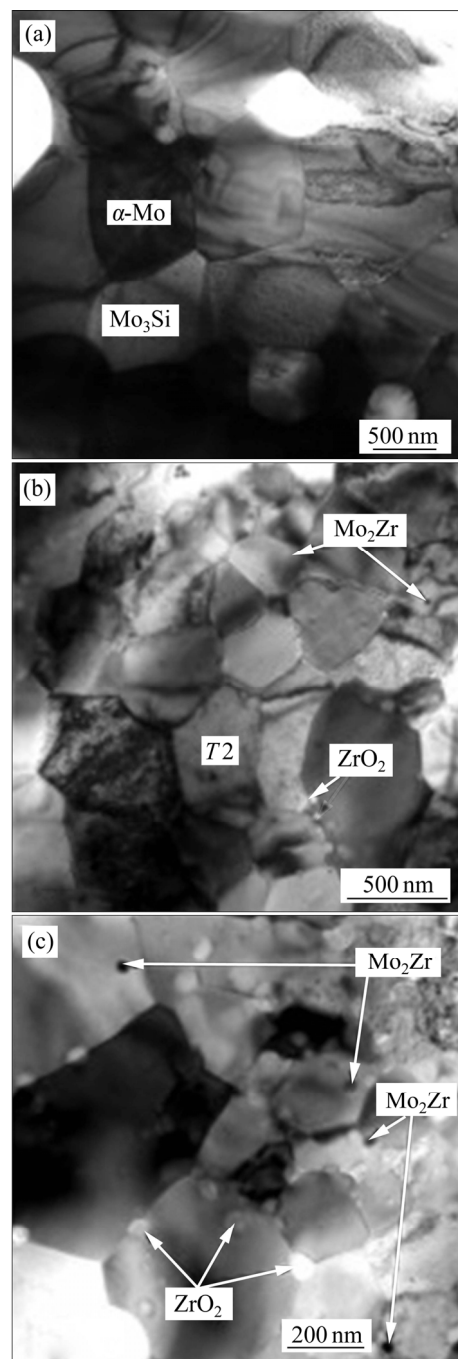


图5 合金的 TEM 像^[17]

Fig. 5 TEM images of alloys^[17]: (a) Mo-12Si-8.5B alloy; (b), (c) ZrO_2 and Mo_2Zr particles at grain boundaries and inside grains of Mo-12Si-8.5B-1Zr and Mo-12Si-8.5B-4Zr alloy, respectively

级。细晶强化是合金强化的机制之一且处于主要地位；颗粒强化是指 $\text{ZrO}_2/\text{Mo}_2\text{Zr}$ 颗粒通过钉扎效应阻止晶界移动，并且使位错聚集，对 Mo-12Si-8.5B-xZr 合金起到强化作用。此外，由于 MSB 合金的断裂机制是晶间断裂为主，在晶界中的氧等杂质偏析会减弱晶界的内聚力，而加入合金中的 Zr 与氧结合生成 ZrO_2 分布在晶界处，增加了晶界的内聚力，Mo-12Si-8.5B-xZr 合金主要表现为穿晶断裂。晶内裂纹扩展需要克服许多阻力，所以合金的抗弯强度得到了改善。

2 第二相弥散增韧钼基材料

通过在钼基材料中掺杂氧化物可以促进晶粒成核和阻碍晶粒长大来达到细化晶粒的目的，有效地提高合金强度并改善合金塑性^[18-19]。其中对添加 La_2O_3 的研究比较成熟。CHENG 等^[20]用固-固掺杂法制备不同 La_2O_3 含量的钼合金，发现合金晶粒尺寸随 La_2O_3 的增加而显著减小，因为 La_2O_3 的加入促进了异相成核。随着第二相粒子的加入，晶粒成核的异相位点显著增加。另外，第二相粒子对位错的钉扎作用阻碍晶界的移动从而减小晶粒尺寸。对合金力学性能的测试分别在室温和高温条件下进行。在室温条件下，加入 0.5%~1.0% La_2O_3 (质量分数)的 Mo- La_2O_3 合金具有较高的强度(比纯 Mo 高 100 MPa)，同时具有较高的伸长率(为纯 Mo 的 2 倍)。强化过程分为晶内强化和晶间强化，韧性断裂主要由晶粒间的微裂纹成核控制。在高温条件下，加入 1.0%~1.5% La_2O_3 (质量分数)的 Mo- La_2O_3 合金具有优异的强韧性，纯 Mo 及 Mo- La_2O_3 合金在高温条件下的断裂过程如图 6 所示，韧性断裂取决于晶内微孔聚结和晶间微裂纹扩展之间的竞争。

因此，综合比较可知， La_2O_3 含量为 1.0%的合金具有理想的力学性能。

LIU 等^[21]用液相掺杂法同样获得了理想状态的 Mo 合金。液-固掺杂和液-液掺杂示意图如图 7 所示，对于图 7(a)中的液-固掺杂，Mo 最初存在于 MoO_3 粉末中，La 作为溶液中离子存在，通过液-固转化得到 Mo 粉末和 La_2O_3 粒子，小的 La_2O_3 粒子作为第二相，可以通过物理结合附在 Mo 上；图 7(b)中的在液-液掺杂，Mo 存在于液体溶液中，促进 Mo 和 La 离子的均匀分布，反应从 $\text{NH}_4\text{La}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2$ 生成沉淀开始，随后 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 被诱导在 $\text{NH}_4\text{La}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2$ 上不均匀成核，形成 La_2O_3 在钼晶粒内部的核壳结构，阻止 La_2O_3 颗粒聚集并且将 La_2O_3 颗粒的尺寸限制到纳米级。通过调控晶粒内部和晶界处第二相的组成和分布，晶界处细小的第二相阻碍烧结过程中产生的晶粒长大，从而减小沿晶断裂的趋势；同时，晶粒内部细小弥散分布的第二相颗粒在拉伸过程中可有效的积累位错，进而提高材料拉伸过程中的加工硬化能力(真应力-真应变曲线)，避免过早出现局部软化。两种效果的联合作用导致材料在室温拉伸时具有超高的伸长率。(如图 8 所示，图中符号 D 为钼合金晶粒尺寸， d 为氧化物晶粒尺寸，CP-Mo(Commercial-purity Mo alloy)为商业纯钼，ODS-Mo(Oxide dispersion-strengthened Mo alloy)为氧化物弥散增强钼合金，NS-Mo(Nanostructured Mo alloy)为纳米结构钼合金)。

Mo- La_2O_3 -ZrB₂ 合金是利用两种氧化物共同弥散作用来提高材料的力学性能，这比单一的一种效果要好。CHENG 等^[22]用固-固掺杂法将 ZrB₂ 合金加入 Mo- La_2O_3 中，合金的晶粒尺寸明显减小，其中晶间 La_2O_3 粒子尺寸明显减小，晶内 La_2O_3 粒子几乎不受影响。是因为在 Mo- La_2O_3 -ZrB₂ 合金中，ZrB₂ 和氧

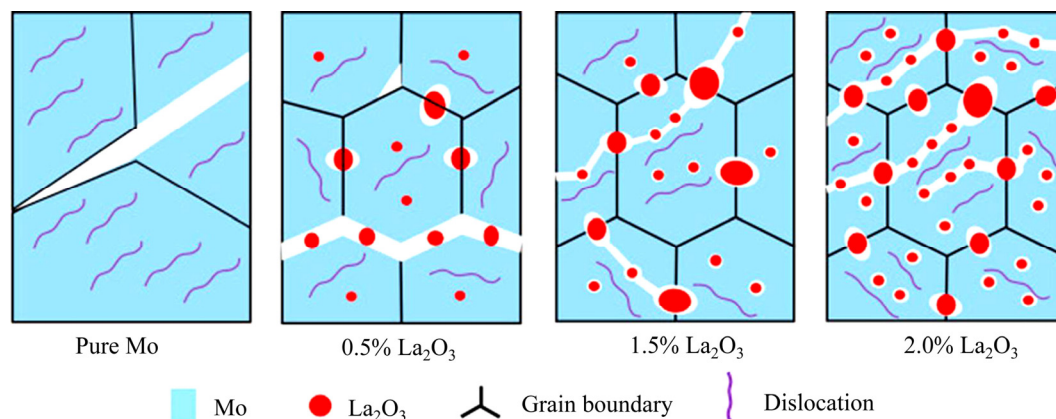
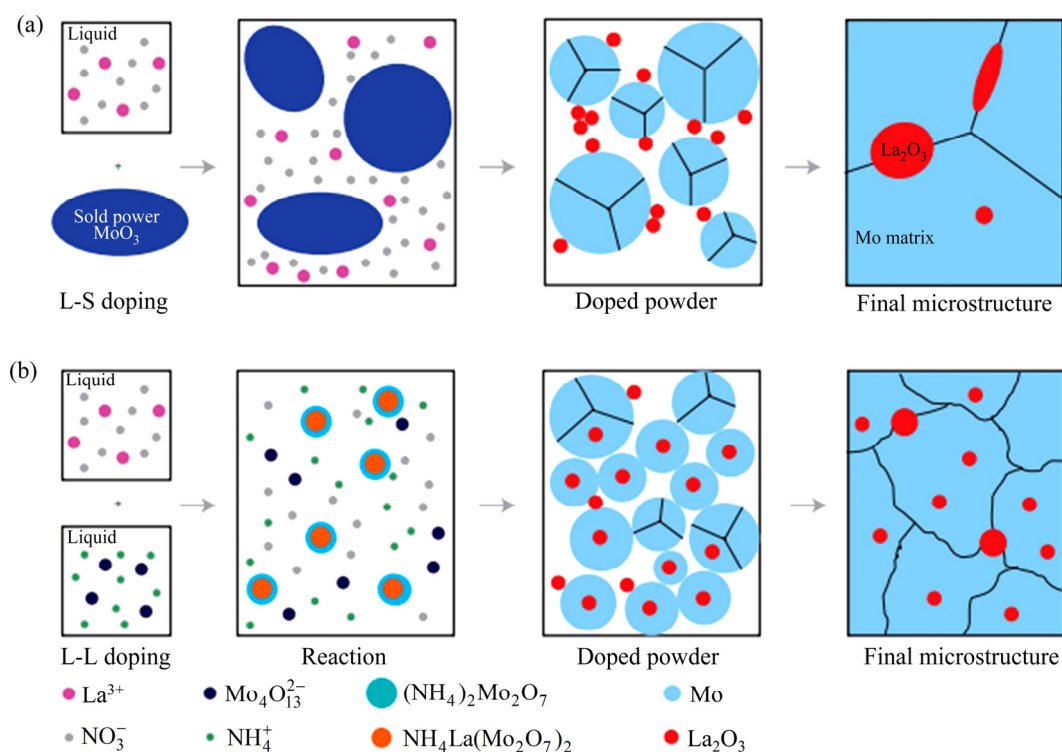
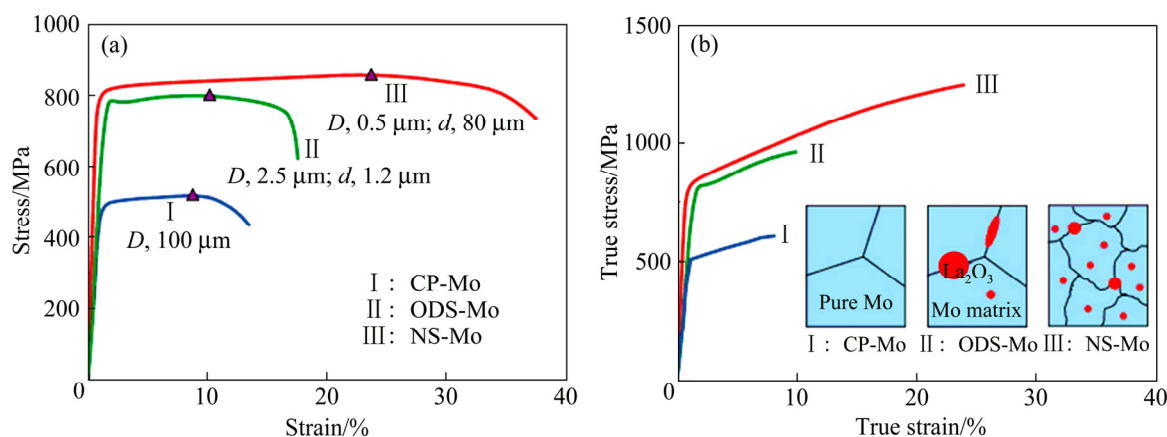


图 6 在高温下纯 Mo、Mo-0.5% La_2O_3 、Mo-1.5% La_2O_3 和 Mo-2.0% La_2O_3 的断裂过程^[20]

Fig. 6 Sketches illustrating fracture process of pure Mo, Mo-0.5% La_2O_3 , Mo-1.5% La_2O_3 and Mo-2.0% La_2O_3 (mass fraction), tested at high temperatures^[20]

图 7 液-液掺杂和液-固掺杂示意图^[21]Fig. 7 Schematic diagrams of liquid-liquid doping(a) and liquid-solid doping(b)^[21]图 8 CP-Mo、ODS-Mo 和 NS-Mo 合金的工程应力-应变曲线和真应力-真应变曲线^[21]Fig. 8 Tensile engineering(a) and true stress-strain(b) curves of CP-Mo, ODS-Mo and NS-Mo alloy^[21]

之间反应将产生 ZrO_2 , ZrO_2 主要分布在晶界中, 与 La_2O_3 共同存在, ZrO_2 的存在严重阻碍了促进晶间 La_2O_3 粒子粗化的晶界原子扩散过程, 所以减小了晶间 La_2O_3 粒子的尺寸, 达到了细化晶粒的效果。另外, ZrO_2 的大量生成增加了晶界第二相粒子的体积分数, 同时也降低了晶界的氧气浓度, 对晶界起到了净化的效果, 也消除了晶间粒子对合金延展性的弱化作用。拉伸试验结果表明(见图 9), 由于 La_2O_3 粒子的强化作

用, Mo- La_2O_3 合金与纯 Mo 相比, 合金的屈服强度和延展性得到了显著的提高。Mo- La_2O_3 -1.5% ZrB_2 (质量分数)合金与 Mo- La_2O_3 合金相比, 保持了相同的屈服强度, 但是延展性提高了 40% 以上。以上结果表明了两种氧化物弥散作用可以减小晶粒尺寸, 进而提高合金的延展性, 这为改变晶界来提高体心立方(Body-centered cubic, BCC)合金的延展性提供了一个可能的方法。

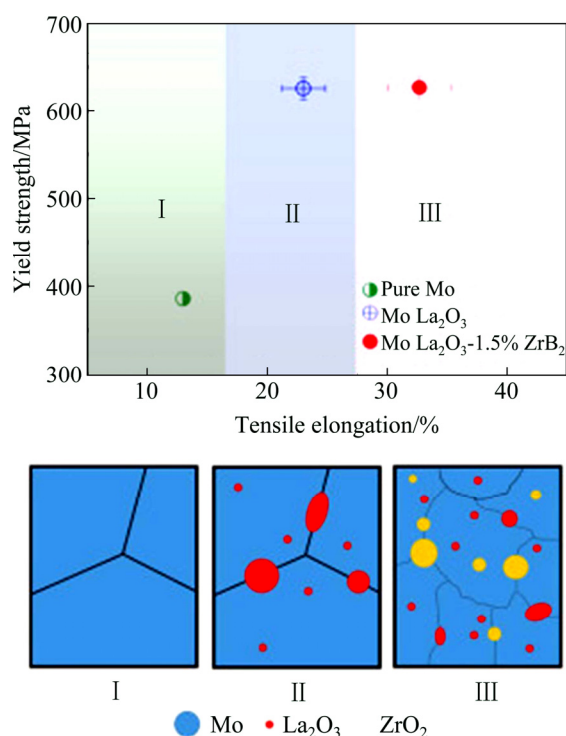


图9 不同微观组织结构的纯 Mo、Mo-La₂O₃ 和 Mo-La₂O₃-1.5%ZrB₂ 合金屈服强度的比较^[22]

Fig. 9 Comparisons in yield strength among pure Mo, Mo-La₂O₃ and Mo-La₂O₃-1.5%ZrB₂ alloys with different characteristic microstructures^[22]

众所周知, Mo-12Si-8.5B 合金主要 α -Mo、Mo₃Si 和 Mo₅SiB₂(T2)组成, 由对于纯 Mo 来说, 具有比较优异的力学性能。但是相对其他钼合金来说, 还存在些许的不足。目前研究人员发现掺杂氧化物对 Mo-12Si-8.5B 合金的力学性能有所改善^[23]。ZHANG 等^[24]通过用电弧熔化和放电等离子体烧结(Spark plasma sintering, SPS)技术在 Mo-12Si-8.5B 合金中加入 La₂O₃, 随着 La₂O₃ 的增加, 合金的屈服强度和断裂韧性均增加, 主要的强化机制为细晶强化和弥散强化。La₂O₃ 的加入使合金尺寸减小这毋庸置疑。此外, 金属间化合物分散的更均匀, 分散在 α -Mo 晶粒中的 La₂O₃ 粒子和金属间化合物形成内部晶体结构。一般认为, 内部晶体结构对合金力学性能的改善是由于它削弱了晶界的作用, 释放了 Mo-12Si-8.5B 合金晶粒内部的应力。图 10(a)所示为内部晶体结构中穿晶和微裂纹的扩展。La₂O₃ 粒子会钉扎住 Mo-12Si-8.5B 合金中 α -Mo 晶粒内产生的位错, 所以裂纹的扩展受到阻碍或改变方向, 形成大量微裂纹, 断裂形式由原来的沿晶断裂变为可以吸收更多能量的穿晶断裂, 断裂韧性得到了很大的改善。图 10(b)显示在三点弯曲测试之后的

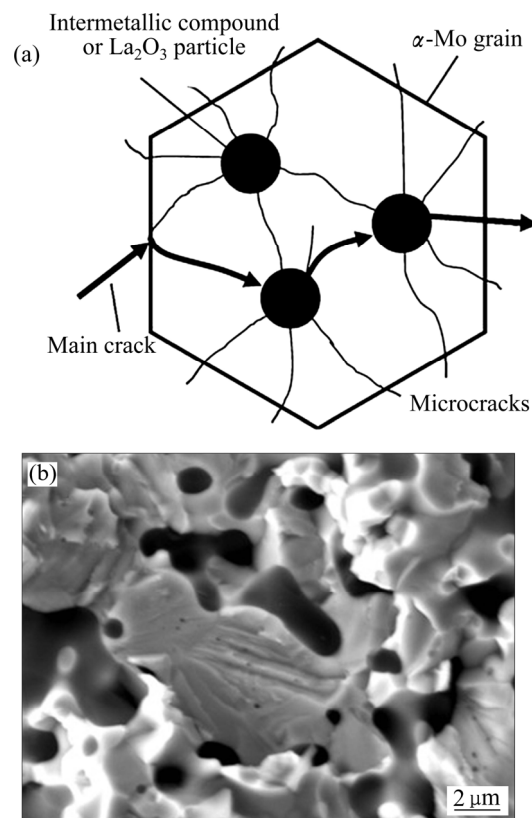


图10 穿晶和微裂纹的扩展以及在环境温度下三点弯曲测试后 Mo-12Si-8.5B+1.2%La₂O₃ 合金的断口结构^[24]

Fig. 10 Schematic diagram of expansion of transgranular and microcracks(a) and fracture texture of Mo-12Si-8.5B+1.2%La₂O₃ alloy(b) after three-point bending test at ambient temperature^[24]

穿晶断裂面, 大量的孔洞由晶粒脱落产生, 类似于河流的花样具有不同的方向, 是因为 α -Mo 晶粒内的应力作用, 裂纹会绕过粒子而改变方向。

常规的钼合金缺乏增强磨损性能的硬质颗粒, 具有相对较差的耐磨性。为了解决上述问题, 在钼基材料中加入 Al₂O₃, 不仅可以提高材料的强韧性, 而且可以提高其耐磨性^[25-27]。XU 等^[28]采用粉末冶金法制备了原位 Al₂O₃ 粒子增强的 Mo 合金。MnO₂ 和 Al(NO₃)₃ 水溶液液固结合后, 通过硝酸铝分解得到钼基体中的原位 α -Al₂O₃ 晶粒。与 Mo 结合良好的 α -Al₂O₃ 晶粒在钼合金基体中均匀分布, 界面中没有孔隙和裂纹。随着 Al₂O₃ 含量的增加, 钼合金晶粒变细, 绝对密度先增大后有所减小, 相对密度不断增加。原因是 Al₂O₃ 在还原过程中不仅使钼粉的形态发生改变, 尺寸也变得均匀(见图 11)。另外在烧结过程中, Al₂O₃ 晶粒对晶界起到钉扎作用, 并阻止晶粒生长, 从而细化晶粒。如图 12 所示, 钼基体的硬度随着 Al₂O₃ 体积分数的增加而增加。一方面, 加入 Al₂O₃ 导致晶粒细

化是合金强化机制的一种。另一方面, Al_2O_3 的加入增加了钼基体的位错密度, 提高了钼基体的强度, 同样也增加了硬度。另外, 合金的摩擦因数受 Al_2O_3 含量的影响较小。但合金的磨损性能明显受 Al_2O_3 含量的影响。随着 Al_2O_3 含量的增加, 摩擦因数约为 0.5, 磨损量有降低的趋势, 当 Al_2O_3 含量(体积分数)大于 5% 时, 降低的趋势变得更加明显, 耐磨性迅速上升。随着 Al_2O_3 含量的增加, 合金摩擦面的硬支撑点增加,

从而减少合金的磨损。同时, Al_2O_3 作为硬质粒子增加了钼基体的显微硬度, 这也是增加耐磨性的一个重要原因。

在钼基材料中加入碳化物也可以显著改善材料力学性能。TiC 具有高熔点、高硬度、低密度等特点, 因此可以采用 TiC 弥散增韧钼基材料^[29-32]。为了提高钼的再结晶强度和力学性能, OHSER-WIEDEMANN 等^[33]采用球磨法和放电等离子体烧结制备 TiC 晶粒增

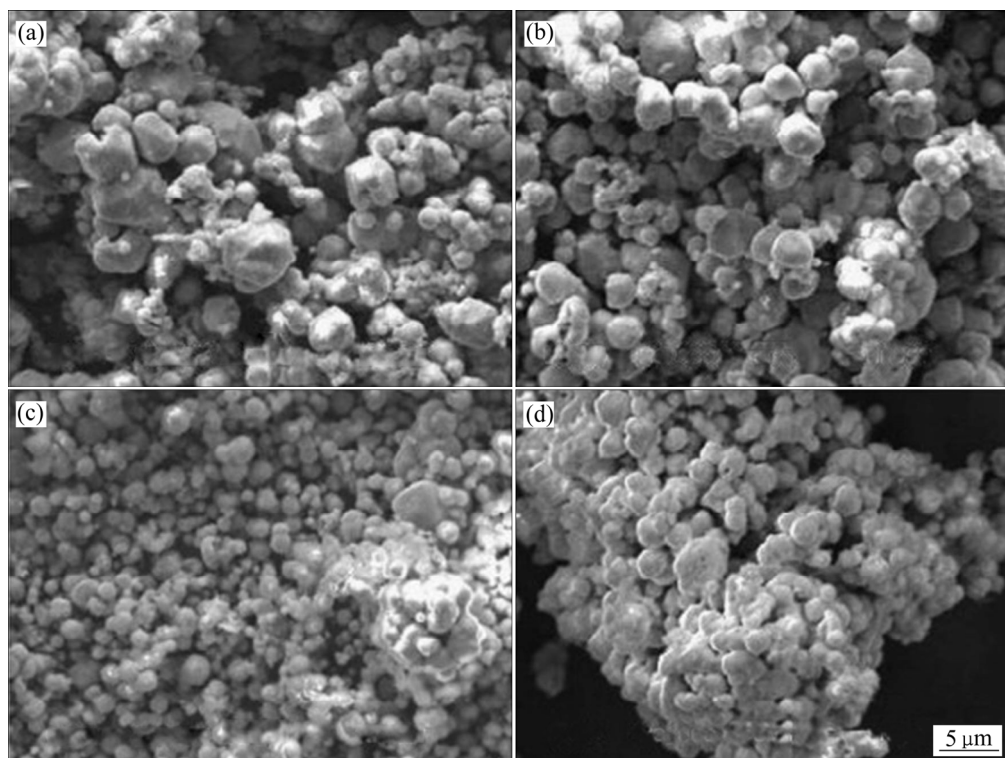


图 11 含有不同 Al_2O_3 体积分数钼粉的 SEM 像^[28]

Fig. 11 SEM images of molybdenum powders with different Al_2O_3 volume fractions^[28]: (a) $\varphi(\text{Al}_2\text{O}_3)=3\%$; (b) $\varphi(\text{Al}_2\text{O}_3)=5\%$; (c) $\varphi(\text{Al}_2\text{O}_3)=7\%$; (d) $\varphi(\text{Al}_2\text{O}_3)=10\%$

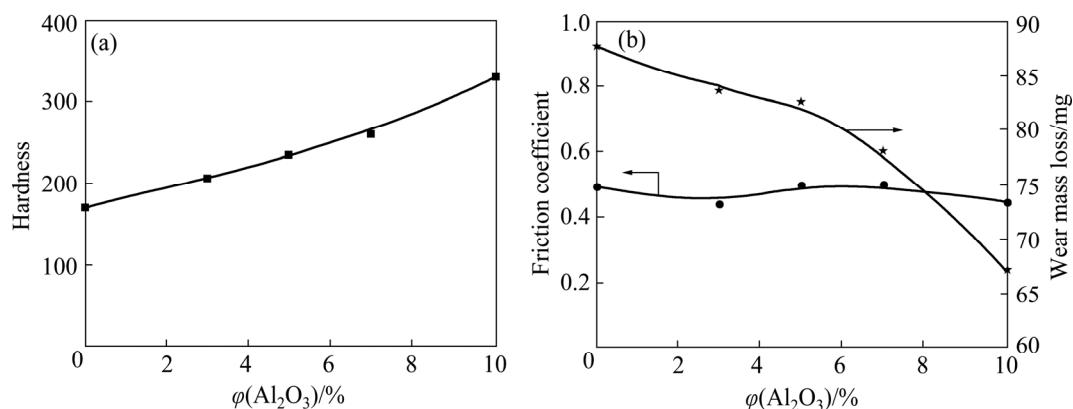


图 12 Al_2O_3 的体积分数对 Mo 合金强度、摩擦因数和磨损量的影响^[28]

Fig. 12 Effects of Al_2O_3 volume fraction on matrix hardness, friction coefficient and wear mass loss of Mo alloy^[28]

强钼基复合材料。经过研究发现块体样品致密度和显微硬度取决于 TiC 的质量分数和研磨参数(见表 2)。如图 13 所示,由高能球磨粉末 B 和 C 在 1800 ℃下烧结后制得的复合材料的显微结构。烧结后复合材料中 Mo 粒子的形状与球磨后未烧结的 Mo 粒子相似,是因为加入的 TiC 阻止 Mo 在烧结以及退火过程中的再结晶和晶粒长大。Mo 和 TiC 之间的相互扩散形成了由 $(Ti_{1-x}Mo_x)C_y$ 碳化物组成的固溶过渡区(见图 13(b)),改善了钼基体和 TiC 之间的结合,提高了合金的致密度,所以图中样品表面几乎没有裂纹,孔隙也非常小。球磨参数也会改善粉末的微结构和缺陷结构,很大程度上提高了块体的致密度。此外,样品的位错密度随着球粉比例(Ball powder ratio)和旋转速度(Rotationspeed)

表 2 制备 Mo-TiC 合金粉末的研磨条件^[33]

Table 2 Milling conditions and marking of prepared Mo-TiC powders (total milling time 5 h)^[33]

Ball powder ratio	Rotation speed/ min ⁻¹	Powder identification marks		
		Mo-25%TiC	Mo-12.5%TiC	Mo-6%TiC
5:1	200	A	—	—
10:1	200	B	D	E
10:1	300	C	—	—

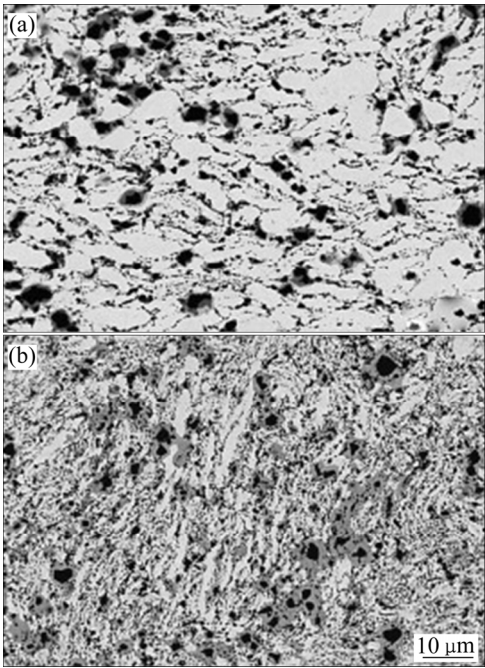


图 13 1800 ℃等离子体烧结后 Mo-TiC 的 SEM 像^[33]

Fig. 13 SEM images of Mo-TiC after plasma sintering at 1800 ℃ (Bright: molybdenum; Dark: TiC with core-rim structure)^[33]. (a) Specimen B, 1800 ℃; (b) Specimen C, 1800 ℃

增加而增大,导致合金显微硬度增加。这种硬化是由球磨过程中粒子增强和钼的应变硬化相结合引起的。如图 14 所示,与加入的 TiC 相比,球磨参数对合金显微硬度的影响占主导地位,但是这种传统的试验方法与以上讨论过的液相掺杂法相比会影响合金相的组成等缺点,因此还需要对实验方法做进一步完善。

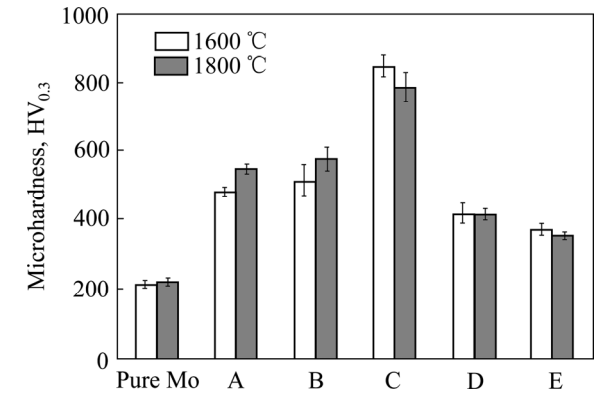


图 14 所有烧结的 Mo-TiC 复合材料显微硬度的实验结果^[33]

Fig. 14 Results of micro hardness measurements of all SPS Mo-TiC composites^[33]

TZM 合金(Titanium-zirconium-molybdenum alloy)是商业上一种重要的钼合金,因为它们具有比纯钼高得多的强度,以及高温下仍然保持较好的力学性能。但是以往的经验证明通过烧结 TZM 合金获得较高的相对密度是比较困难的。因此,研究人员发现将 TiC 加入 TZM 合金中,不仅得到高的相对密度,力学性能也得到了改善。BROWNING 等^[34]采用现场辅助烧结(Field assisted sintering, FAST)技术,在 1800~2000 ℃,55 MPa 的压力下得到如图 15 所示的密度曲线。在 TZM 合金中加入 5%TiC 和 10%TiC(体积分数)可以很大程度上提高合金相对密度,孔隙率也就随之降低,是因为在烧结期间部分 TiC 与周围基质发生固溶反应,增加了合金的致密度。并且在较低烧结温度下(低于 2000 ℃),改善合金的相对密度。加入 TiC 之后晶粒尺寸减小,TZM-10%TiC 合金获得优异的硬度值。这是与纯 TZM 合金相比,TZM-TiC 合金的硬度得到了很大改善的原因之一。研究发现合金硬度随烧结温度的升高而降低,这种情况发生的原因是由于样品退火导致位错密度降低,从而降低了合金硬度,所以 TZM-TiC 的烧结温度要比 TZM 要低。合金的弯曲试验结果显示,TZM-5%TiC 合金的抗弯强度最高,TZM-10%TiC 显示出相对的脆性破坏,抗弯强度略低,从断口组织有较明显的晶粒被拉伸现象可以证明这一结论(见图 16(b))。但两者都比纯 TZM 合金的抗弯强

度要高。另外, 从图 16 可以看出, 除了穿晶断裂方式外的晶间断裂, 即断口表面可以观察到河流状的花样, 这是脆性断裂的特征, 表明 TZM 合金的 DBTT 通过使用 TiC 而增加。从以上结果可知, 加入碳化物改善材料性能的同时也会带来一些缺点^[35], 这是需要科研工作者在接下来的工作中积极解决的问题。

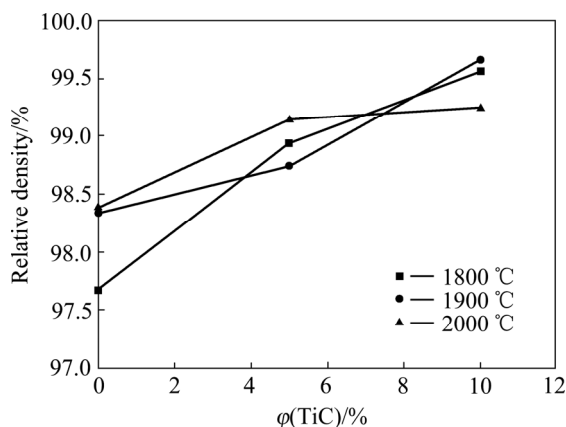


图 15 在 55 MPa 压力下不同温度烧结 15 min 的 TZM 样品的相对密度与 TiC 体积分数的关系^[34]

Fig. 15 Relationship between relative density and TiC volume fraction of TZM samples sintered at varying temperatures under 55 MPa for 15 min^[34]

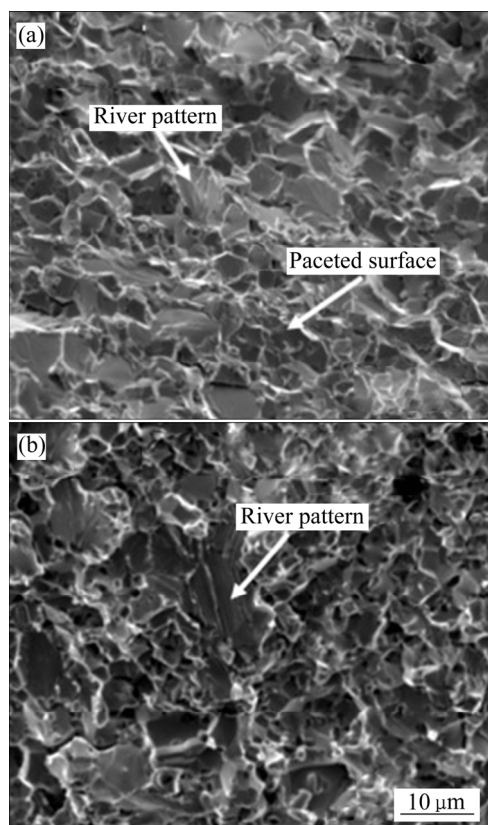


图 16 TZM-5%TiC 和 TZM-10%TiC 样品的断裂表面^[34]

Fig. 16 Fracture surfaces of TZM-5%TiC(a) and TZM-10%TiC(b) samples^[34]

3 大塑性变形强韧钼基材料

与以上研究方法不同, 通过大塑性变形(Severe plastic deformation, SPD)得到超细晶粒的钼合金, 从而改善了合金的强韧性。其中应用较广的两种方法是等径弯曲通道挤压(Equal-channel angular pressing, ECAP)^[36]和高压扭转(High-pressure torsion, HPT)^[37]。

ROSALIE 等^[38]发现对液态金属渗透的 $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ 和 $\text{Cu}_{30}\text{Mo}_{70}$ 合金在室温下通过两个阶段的高压扭转(HPT)可得到纳米级的 Mo-Cu 复合材料。在 HPT 变形的第一阶段, 铜和钼相都经历变形, 产生层状组织, 两种合金的硬度增加。如图 17(a)所示, 两种合金有相似的硬度-应变曲线, 并且在外加应变条件下硬度增加。其中 $\text{Cu}_{30}\text{Mo}_{70}$ 合金在同等应变条件下硬度略高。在 HPT 变形的第二阶段, $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ 合金的层状结构破

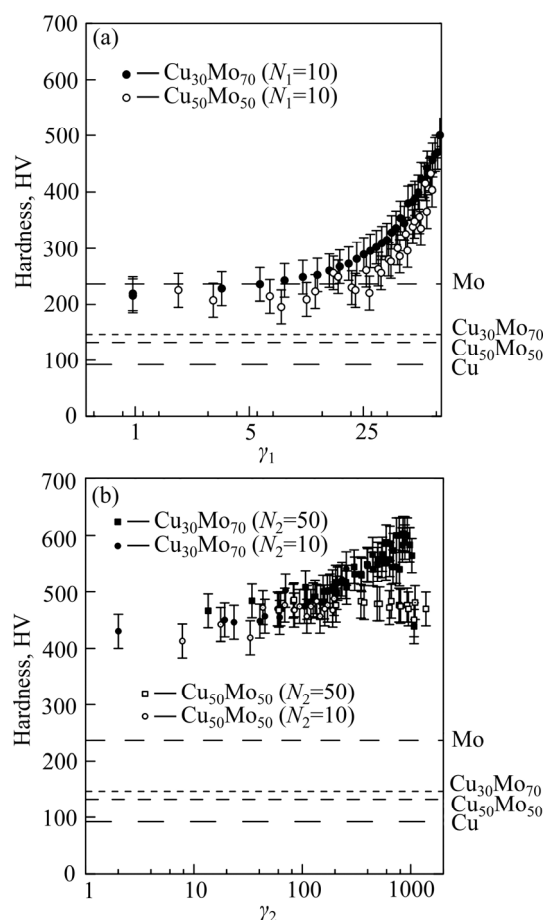


图 17 在阶段 1 和阶段 2 的 HIP 变形处理后, $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ 和 $\text{Cu}_{30}\text{Mo}_{70}$ 合金维氏压痕硬度和剪切应力的关系^[38]

Fig. 17 Vicker's indentation hardness of HPT $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ and $\text{Cu}_{30}\text{Mo}_{70}$ alloys as function of shear strain after step 1(a) and step 2(b) HPT deformation^[38]

裂,形成被 Cu 包围的等轴 Mo 纳米晶粒的微观结构。这种行为与 Cu-Cr 复合材料和液态金属渗透 Cu-W 复合材料在 HPT 后的行为类似,并且与应变饱和时硬度达到稳定值有关。然而, $\text{Cu}_{30}\text{Mo}_{70}$ 合金的层状结构被保留,并且在第二次变形阶段之后所得复合材料具有更细密的层状结构。由于不使用烧结工艺,避免了变形后晶粒的生长,细密的层状结构和无孔隙导致合金硬度增加。如图 17(b)所示,在变形第二阶段,两种合金之间差异变得更加明显。最小的应变区域显示 $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ 合金的硬度值没有增加,而硬度显著增加,说明 $\text{Cu}_{30}\text{Mo}_{70}$ 合金还没有达到应变饱和状态。高强度和细密层状结构的组合非常适用于热电材料,因此还需对 HPT 变形后的 Mo-Cu 复合材料作这方面的进一步研究。另外,采用 HPT 工艺研究热锻合金 Co-Cr-Mo 的组织演变,发现高硬度 Co-Cr-Mo 合金广泛应用于生物医疗^[39]。

WANG 等^[40]通过等通道角挤压(EACP)工艺,在 673 K 温度下对中心立方晶格的纯钼粉进行多次道加工,随后进行相对密度和维氏显微硬度试验。结果表明,经过两道次 EACP 处理后,获得了具有超细晶组织的钼样品,其相对密度增加。图 18(a)所示为 EACP

变形后的钼样品的密度水平直方图和相对密度曲线。由图 18 可见, EACP 变形前样品的相对密度为 0.75 g/cm^3 , 两道次 EACP 变形后钼样品的相对密度达到 0.93, 与初始粉末的相比增加了 24%。相对密度曲线表明,随着 EACP 变形道次的增加,相对密度增加,但增加幅度似乎有所减少,是因为一道次变形后产生粒子重排和剪切变形对粉末材料的致密和细化效果比二道次显著^[41]。经过两道次 EACP 变形后,位错密度增加(见图 18(b)),因此晶粒细化和位错密度增加有助于钼粉显微硬度的提高。

4 总结与展望

1) 钼及其合金具有优异的高温力学性能。向钼中添加合金元素形成合金强化,添加碳化物、氧化物形成弥散强化以及通过大塑性变形工艺来强化合金都是可行的。其中采用合金化制备了单元以及多元钼合金,结果显示,多元钼合金的强韧化效果要比单元钼合金好一些,这是因为在细化晶粒的基础上,加入的金属元素共同作用增加了晶界内聚力,提高了合金的断裂韧性。第二相弥散增韧钼基材料可以添加氧化物或碳化物作为第二相,也可以通过两种第二相共同作用来提高钼合金强韧性,例如钼合金中 La_2O_3 和 ZrO_2 共同作用减小了晶粒尺寸,增加了合金的屈服强度和延展性。

2) 从目前来看,钼材料仍然具有广阔的发展空间。单一地添加合金元素、碳化物和氧化物对材料性能的改善可能有限,钼基材料的多组元复合掺杂进而综合考虑多种添加成分的协同效应或许是可行的方案,对添加成分的多少也需要严格的把控。此外,合金的掺杂方式较多采取的是球磨法和机械合金,与液相法相比,会对实验结果产生一定的影响。因此,进一步寻找改善钼及钼合金强韧性能的最佳组成与设计方案对科研工作者来说是个严峻的挑战。

REFERENCES

- [1] EL-GENK M S, TOURNIER J M. A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear power systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 340(1): 93-112.
- [2] PEREPEZKO J H. The hotter the engine, the better[J]. Science, 2009, 326(5956): 1068-1069.
- [3] FAN J L, LU M Y, CHENG H C, TIAN J M, HUANG B Y.

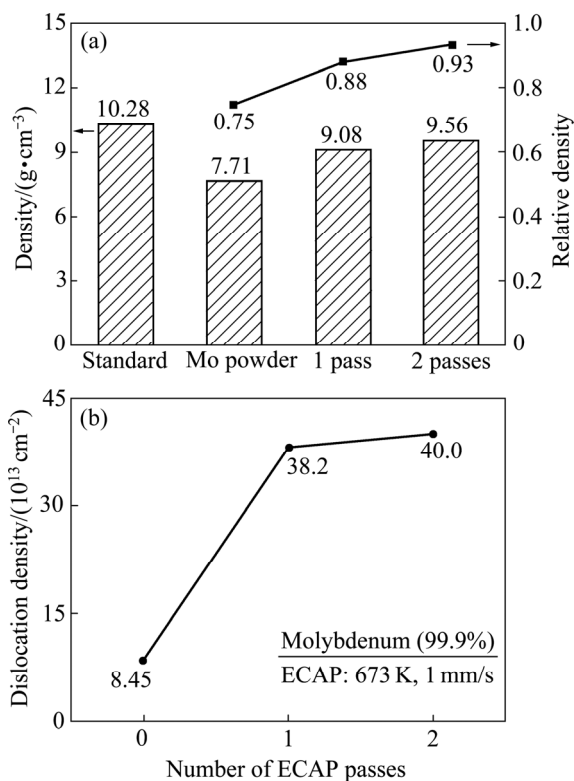


图 18 通过不同道次 EACP 变形后的钼样品的密度变化^[40]

Fig. 18 Variations of density for molybdenum samples processed by EACP with different passes^[40]: (a) Density and relative density; (b) Dislocation density

- Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27(1): 78–82.
- [4] TABERNIG B, REHEIS N. Joining of molybdenum and its application[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(6): 728–733.
- [5] COCKERAM B V. The fracture toughness and toughening mechanism of commercially available unalloyed molybdenum and oxide dispersion strengthened molybdenum with an equiaxed, large grain structure[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2009, 40(12): 2843–2860.
- [6] COCKERAM B V, SMITH R W, HASHIMOTO N, SNEAD L L. The swelling, microstructure, and hardening of wrought LCAC, TZM, and ODS molybdenum following neutron irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 418(1/3): 121–136.
- [7] CLEMENTSON J, BEIERSDORFER P, LENNARTSSON T. Atomic data of tungsten for current and future uses in fusion and plasma science[J]. *Atoms*, 2012, 1525(1): 78–83.
- [8] RIETH M, DUDAREV S L, GONZALEZ DE VICENTE S M, AKTAA J, AHLGREN T, ANTUSCH S, et al. Recent progress in research on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 432(1/3): 482–500.
- [9] ZHANG G J, LIN X H, LIU G, ZHANG N N, SUN J. The influence of silicon content on microstructure and hardness of Mo-Si alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2011, 29(1): 96–103.
- [10] OHSER-WIEDEMANN R, MARTIN U, MÜLLER A, SCHREIBER G. Spark plasma sintering of Mo-W powders prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 560(3): 27–32.
- [11] WESEMANN I, HOFFMANN A, MROTZEK T, MARTIN U. Investigation of solid solution hardening in molybdenum alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(6): 709–715.
- [12] HAN Y, FAN J L, LIU T, CHENG H C, TIAN J M. The effects of ball-milling treatment on the densification behavior of ultra-fine tungsten powder[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2011, 29(6): 743–750.
- [13] LEICHTFRIED G, SCHNEIBEL J H, HEILMAIER M. Ductility and impact resistance of powder-metallurgical molybdenum-rhenium alloys[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2006, 37(10): 2955–2961.
- [14] JÖRG T, MUSIC D, HAUSER F, CORDILL M J, FRANZ R, KÖSTENBAUER H, WINKLER J, SCHNEIDER J M, MITTERER C. Deformation behavior of Re alloyed Mo thin films on flexible substrates: In situ fragmentation analysis supported by first-principles calculations[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 7374.
- [15] 成会朝, 范景莲, 卢明园, 李鹏飞, 田家敏. 强韧 Mo-0.1Zr 合金的制备、性能及组织[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 114–120.
- CHENG Hui-chao, FAN Jing-lian, LU Ming-yuan, LI Peng-fei, TIAN Jia-min. Preparation, performance and structure of high tenacious Mo-0.1Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(1): 114–120.
- [16] FAN J L, LU M Y, CHENG H C, TIAN J M, HUANG B Y. Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27(1): 78–82.
- [17] LI R, ZHANG G J, LI B, CHEN X, REN S, WANG J, SUN J. The multi-scale microstructure and strengthening mechanisms of Mo-12Si-8.5BxZr (at.%) alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2017, 68: 65–74.
- [18] HU P, HU B L, WANG K S, SONG R, YANG F, YU Z T, TAN J F, CAO W C, LIU D X, AN G, GUO L, YU H L. Strengthening and elongation mechanism of lanthanum-doped titanium-zirconium-molybdenum alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 678: 315–319.
- [19] CUI C P, GAO Y M, WEI S Z, ZHANG G S, ZHOU Y C, ZHU X W. Microstructure and high temperature deformation behavior of the Mo-ZrO₂ alloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 716(8): 321–329.
- [20] CHENG P M, ZHANG G J, ZHANG J Y, LIU G, SUN J. Coupling effect of intergranular and intragranular particles on ductile fracture of Mo-La₂O₃ alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 640: 320–329.
- [21] LIU G, ZHANG G J, JIANG F, DING X D, SUN Y J, SUN J, MA E. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 344–350.
- [22] CHENG P M, LI S L, ZHANG G J, ZHANG J Y, LIU G, SUN J. Ductilizing Mo-La₂O₃ alloys with ZrB₂ addition[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 619: 345–353.
- [23] ZHANG G J, ZHA Y, LI B, HE W, SUN J. Effects of lanthanum oxide content on mechanical properties of mechanical alloying Mo-12Si-8.5B(at.%) alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2013, 41: 585–589.
- [24] ZHANG Guo-jun, DANG Qian, KOU Hao, WANG Rui-hong, LIU Gang, SUN Jun. Microstructure and mechanical properties of lanthanum oxide-doped

- Mo-12Si-8.5B(at%) alloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 577(11): S493–S498.
- [25] XU L J, WEI S Z, ZHANG D D, LI Y, ZHANG G S, LI J W. Fine structure and interface characteristic of α -Al₂O₃ in molybdenum alloy[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2013, 41: 483–488.
- [26] CHEN H, SHAO X, WANG C Z, PU X P, ZHAO X C, HUANG B X, MA J. Mechanical and wear properties of Mo₅Si₃-Mo₃Si-Al₂O₃ composites[J]. *Intermetallics*, 2017, 85: 15–25.
- [27] ZHOU Y C, GAO Y M, WEI S Z, PAN K M, HU Y J. Preparation and characterization of Mo/Al₂O₃ composites[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, 54: 186–195.
- [28] XU L J, WEI S Z, LI J W, ZHANG G S, DAI B Z. Preparation, microstructure and properties of molybdenum alloys reinforced by in-situ Al₂O₃ particles[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2012, 30(1): 208–212.
- [29] AHMADI E, MALEKZADEH M, SADRNEZHAAD S K. Preparation of nanostructured high-temperature TZM alloy by mechanical alloying and sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2011, 29(1): 141–145.
- [30] MORIYAMA T, YOSHIMI K, ZHAO M, MASNOU T, YOKOYAMA T, NAKAMURA J, KATSUI H, GOTO T. Room-temperature fracture toughness of MoSiB-TiC alloys[J]. *Intermetallics*, 2017, 84: 92–102.
- [31] MIYAMOTO S, YOSHIMI K, HA S H, KANEKO T, NAKAMURA J, SATO T, MARUYAMA K, TU R, GOTO T. Phase equilibria, microstructure, and high-temperature strength of TiC-added Mo-Si-B alloys[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2014, 45(3): 1112–1123.
- [32] HIRAOKA Y. Strengths and ductility of Mo-TiC alloys after secondary recrystallization[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2003, 21(5/6): 265–270.
- [33] OHSER-WIEDEMANN R, WECK C, MARTIN U, MÜLLER A, SEIFERT H J. Spark plasma sintering of TiC particle-reinforced molybdenum composites[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2012, 32: 1–6.
- [34] BROWNING P N, FIGNAR J, KULKARNI A, SINGH J. Sintering behavior and mechanical properties of Mo-TZM alloyed with nanotitaniumcarbide[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2017, 62: 78–84.
- [35] YAVAS B, GOLLER G. Investigation the effect of B₄C addition on properties of TZM alloy prepared by spark plasma sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, 58: 182–188.
- [36] VALIEV R Z, LANGDON T G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement[J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(7): 881–981.
- [37] ZHILYAEV A P, LANGDON T G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2008, 53(6): 893–979.
- [38] ROSALIE J M, GUO J M, PIPPAN R, ZHANG Z L. On nanostructured molybdenum-copper composites produced by high-pressure torsion[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(3): 1–12.
- [39] ISIK M, NIINOMI M, CHO K, NAKAI M, LIU H H, YILMAZER H, HORITA Z, SATO S, NARUSHIMA T. Microstructural evolution and mechanical properties of biomedical Co-Cr-Mo alloy subjected to high-pressure torsion[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 59: 226.
- [40] WANG X, LI P, XUE K M. An analysis on microstructure and grain size of molybdenum powder material processed by equal channel angular pressing[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2015, 24(11): 4510–4517.
- [41] 薛克敏, 王晓溪, 李萍, 王成, 张翔. 纯钼粉末多孔烧结材料ECAP的数值模拟及实验[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(1): 198–204.
- XUE Ke-min, WANG Xiao-xi, LI Ping, WANG Cheng, ZHANG Xiang. Numerical simulation and experiment of pure molybdenum powder sintered material with porosities during ECAP[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(1): 198–204.

Current status and development trend of toughening technology of molybdenum-based materials

LUO Lai-ma^{1,3}, ZHOU Yu-fen¹, ZHANG Yu-xiang¹, ZAN Xiang^{1,3}, LIU Jia-qin^{2,3},
ZHU Xiao-yong^{3,4}, WU Yu-cheng^{1,3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Institute of Industry & Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

3. Laboratory of Nonferrous Metal Material and Processing Engineering of Anhui Province, Hefei 230009, China;

4. National-Local Joint Engineering Research Centre of Nonferrous Metals and Processing Technology,
Hefei 230009, China)

Abstract: Molybdenum material has the advantages of good thermal conductivity, high strength, high melting point and so on, which is widely used in many fields, for example, in the nuclear and aerospace industries for the manufacture of convergent reactor diverter components and missile combustion chamber; in the machinery industry for cutting tools and other parts. However, when the molybdenum material under high temperature conditions, its creep resistance, high temperature strength and antioxidant properties will be significantly reduced, affecting the application of the material in many fields to a great extent. This article mainly reviewed the use of different methods to improve the toughness of molybdenum-based materials, including alloying, second-phase dispersion and severe plastic deformation, the mechanism of these methods and the improvement effect of molybdenum materials were introduced, and the future research direction of molybdenum-based materials was forecasted.

Key words: molybdenum-based materials; toughening; alloying; second-phase dispersion; severe plastic deformation

Foundation item: Project(2014GB121001) supported by the National Magnetic Confinement Fusion Program, China;
Projects(51474083, 51574101) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-01-25; **Accepted date:** 2018-05-08

Corresponding author: WU Yu-cheng; Tel: +86-551-62901012; E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

(编辑 何学锋)