文章编号：1004-0609(2008)03-0409-05

Ti 对 Mo-Ti 合金拉伸强度及显微组织的影响

卢明园，范景莲，成会朝，刘 涛，田家敏，黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083)

摘 要：采用粉末冶金方法制备 Mo-Ti 合金，研究合金元素添加方式及添加量对材料拉伸强度和显微组织的影响。结果表明，添加 TiH_2 粉末所制备的合金的拉伸强度及相对密度均较添加纯 Ti 粉末的合金高，当添加量(质量分数)为 0.8%时合金拉伸强度最高。显微组织分析结果表明，一部分 Ti 固溶到 Mo 基体，提高材料的拉伸强度，另一部分则与 Mo 及合金中的氧结合形成 $Mo_xTi_yO_z$ 复合氧化物第二相粒子，起到细化晶粒及净化晶界的作用。

关键词：Mo-Ti 合金；拉伸强度；相对密度；固溶强化；第二相粒子

中图分类号：TG146.4 **文献标识码**：A

Effects of Ti on tensile strength and microstructure of Mo-Ti alloy

LU Ming-yuan, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, LIU Tao, TIAN Jia-min, HUANG Bai-yun

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

Abstract: Mo-Ti alloy were fabricated by powder metallurgy process. The effects of adding forms and content of Ti on the tensile strength and microstructure of molybdenum were studied. The results indicate that the tensile strength of Mo-Ti alloy with TiH_2 addition is much higher than that with pure Ti. The tensile strength achieves the highest value when the content of TiH_2 is 0.8%. The microstructure analysis reveals that a part of the alloying element Ti solves into the Mo matrix, which enhances the tensile strength of the alloys, while the other part of Ti is combined with Mo and O in alloy to form second phase compounding oxide particles $Mo_xTi_yO_z$, which refines the grains and purifies the grain boundaries.

Key words: Mo-Ti alloy; tensile strength; relative density; solid solution; second phase particles

金属 Mo 具有熔点高，导电、导热性好，膨胀系数低，抗热震性能以及耐热疲劳性能好等特点，被广泛用作高温材料。然而，Mo 存在再结晶温度低和室温强度低、脆性大等缺陷，严重制约了其在高温领域中的应用[1−3]。合金元素的固溶强化是提高金属 Mo 性能最为典型的方法，其中 Ti 又是最为有效和常用的添加元素之一。添加合金元素 Ti，可改善 Mo 的使用性能：微量 Ti 的固溶，可以提高 Mo 的低温延展性，降低其韧−脆转变温度(DBTT)；Ti 在 Mo 中形成氧化物粒子，对晶界迁移起钉扎作用，提高了 Mo 的再结晶温度[4−7]，使 Mo 的使用温度范围和领域得以拓宽。

电弧熔炼法是目前制备 Mo 合金大多采用的方法[8−10]，但这种方法工艺复杂，合金显微组织粗大，成品率较低，加工量大，生产成本高[11]。粉末冶金方法不仅可以用于制备形状复杂的零部件，且合金显微组织均匀，晶粒较细小，因此，越来越引起人们的重视。为此，本文作者采用粉末冶金工艺制备 Mo-Ti 合金，研究了合金元素 Ti 的两种添加方式及添加量对合金性能和显微组织的影响。

1 实验

按一定质量分数配比(0%、0.3%、0.4%、0.5%、

基金项目：国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目(50721003)

收稿日期：2007-07-23；**修订日期**：2007-11-12

通讯作者：范景莲，教授，博士；电话：0731-8836652；E-mail: fjl@mail.csu.edu.cn

0.55%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%)将合金元素以纯金属和氢化物两种形式添加到 Mo 粉中，在球磨机中进行混合，混合粉末在 25 t 油压机上压制，压制压力为 350 MPa。压坯在氢气下进行预烧结，预烧温度为 1 000 ℃，保温 2 h。然后，在氢气气氛下进行高温烧结，在 1 890~1 950 ℃保温 3 h。

采用 LJ−3000A 型机械式拉力实验机检测样品的拉伸性能；采用 JSM−5600LV 型扫描电镜观察样品断口形貌，并采用 EDX 能谱仪进行选区或定点成分分析；采用 MeF3A 型金相显微镜进行样品显微组织观察。

2 结果与讨论

2.1 Ti 的添加方式及添加量对合金性能的影响

图 1 所示为 Ti 的添加方式对合金相对密度和拉伸强度的影响。由图可见，无论是相对密度还是拉伸强度，添加 TiH_2 的样品基本上都较添加纯 Ti 的样品要高。

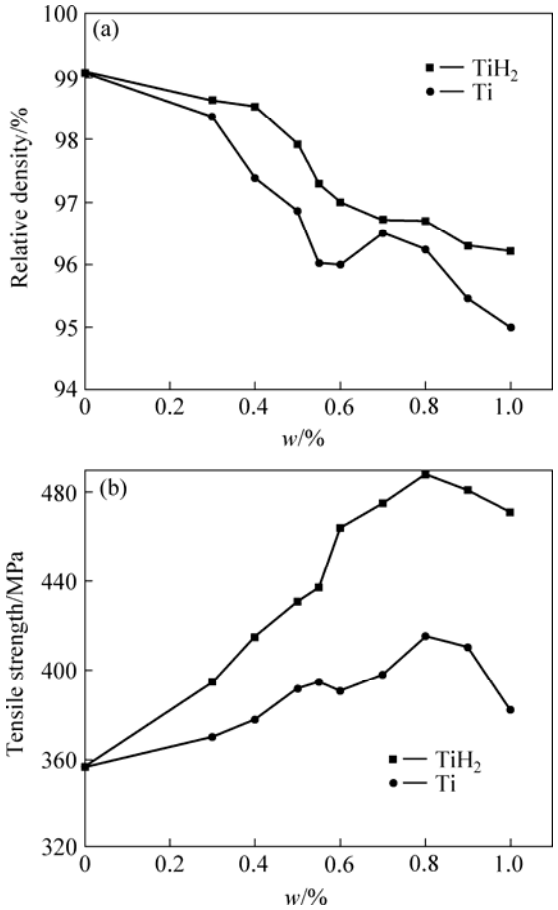

图 1 Ti 的添加方式对 Mo-Ti 合金相对密度和拉伸强度影响 (1 920 ℃烧结)

Fig.1 Effect of adding forms of Ti on relative density and tensile strength of Mo-Ti alloy (sintered at 1 920 ℃): (a) Relative density; (b) Tensile strength

由于 Ti 与 O 的亲和力较大，添加纯 Ti 的粉末，在球磨混合、存放、压制及预烧等过程中已被严重氧化。晶界处的孔隙与预烧样的 O 含量呈正比[12]，因此，高 O 含量的预烧样经高温烧结后相对密度较低。Ti 颗粒外部的氧化膜，阻碍其向 Mo 中扩散，削弱了固溶强化的效果，同时，由于氧化物使晶界的强度降低，容易产生脆性沿晶断裂[13]，因此，样品的拉伸强度较低。TiH_2 脆性比 Ti 的大，球磨过程中 TiH_2 颗粒较 Ti 颗粒粉碎程度大，故经球磨后其粒度较细，经脱氢后形成的 Ti 原子活性较高，更容易被氧化。由于 Ti 在 882 ℃时和 Mo 形成的是连续固溶体[12]，易于向 Mo 基体中扩散，而活性提高、接触面积增大等因素使 Ti 向 Mo 基体扩散的速度显著加快，强化效应加强，同时生成的氧化物相对较少，因此，添加 TiH_2 的合金强度较高。

图 2 所示为 TiH_2 添加量对合金拉伸强度的影响。由图可见，添加了 TiH_2 后，所得合金样品的拉伸强度明显比纯 Mo 样品的高，且在 TiH_2 添加量为 0.8% 时，合金拉伸强度最高。由于金属 Ti 容易被氧化，脱氢后得到的 Ti 活性较高，一方面有利于 Ti 向 Mo 基体扩散，另一方面也加速了其与合金中的少量氧结合。但随着 TiH_2 添加量升高，脱氢后形成的 Ti 量增大，固溶进 Mo 基体的 Ti 增多，强度增加。而与此同时，被氧化的 Ti 也增加。氧化物存在于晶界处影响合金强度，使得材料的性能削减。当氧化物含量达到一定程度时，其对材料力学性能的恶化作用将会严重地抵消 Ti 的固溶强化作用，使得强度曲线下降。

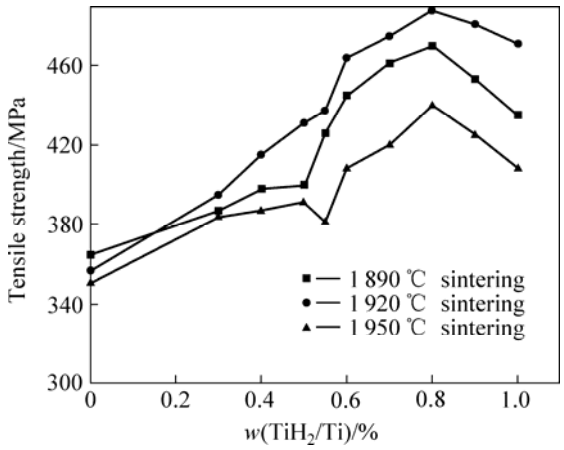

图 2 TiH_2 添加量对 Mo-Ti 合金拉伸强度的影响

Fig.2 Effect of addition amount of TiH_2 on tensile strength of Mo-Ti alloy

2.2 Ti 对合金显微组织的影响

图 3 所示为 Mo-0.8TiH_2 拉伸样品中的一个 Mo 晶

粒的晶界面的选区能谱分析，可见图谱中出现了明显的 Ti 的谱线，定量分析得出 Ti 的含量(质量分数)有 3.53%，显然，此 Mo 晶粒中已固溶进了部分 Ti 原子。

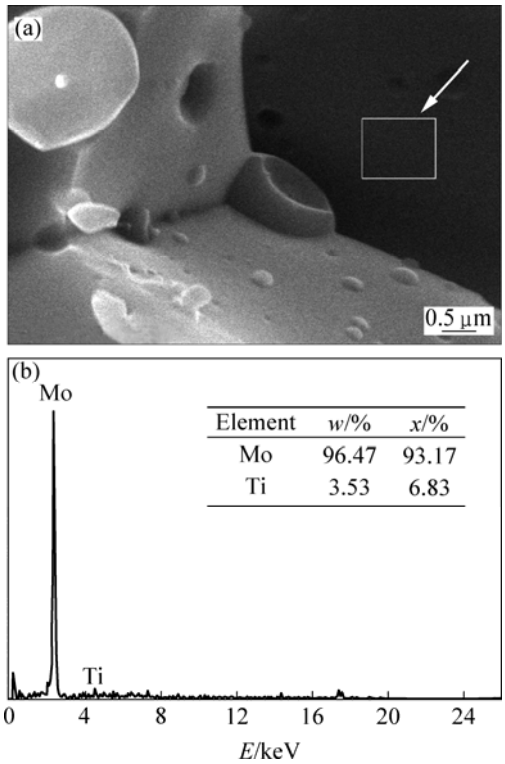

图 3　Mo-0.8TiH_2 晶界面选区能谱分析

Fig.3　EDX analysis of grain boundary surface of Mo-0.8TiH_2 alloy

元素之间尺寸因子，即溶质原子直径与溶剂原子直径的差与溶剂原子直径的比，是决定合金元素之间互溶度的最重要因素之一，当元素间尺寸因子的绝对值较小(一般小于 5.0)、同时元素晶体结构相似时，就有可能形成连续固溶[14]。而 Ti 相对于 Mo 的尺寸因子为+4.4(见表 1)，在 882 ℃以上，即在 Ti 的体心立方结构存在的范围内(Mo 为体心立方结构)，Ti 与 Mo 形成连续固溶体(见图 4)。因此，Ti 原子易于固溶入 Mo 基体中，加之 TiH_2 脱氢所得 Ti 原子具有高活性，更有利于其向 Mo 基体的扩散。Ti 原子进入 Mo 基体中产生固溶强化的效果，溶质原子在基体金属中的摩尔分数越高，强化作用越大，特别是溶质原子摩尔分数很低时，随着固溶量的增加，强化效应的提高更为显著。

表 1　Ti 相对于 Mo 的尺寸因子及其在 Mo 中的溶解度[14]

Table 1　Size factor of Ti to Mo and solubility of Ti in Mo

Size factor/%	Diffusion temperature/℃	x/%	w/%
+4.4	882	100	100

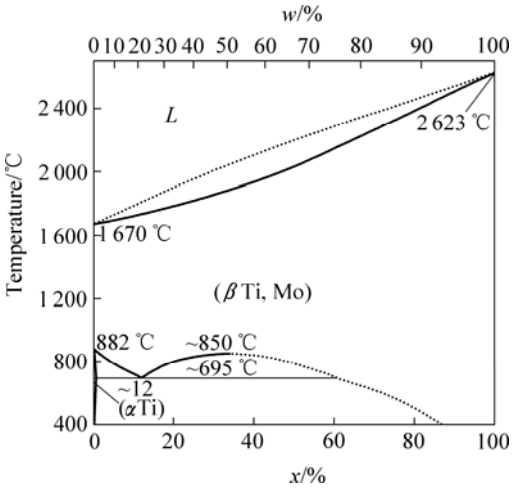

图 4　Mo-Ti 相图

Fig.4　Phase diagram of Mo-Ti

对添加 TiH_2 的合金样品断口进行 SEM 观察，发现在 Mo 晶粒间存在大量的第二相粒子和孔隙，而纯 Mo 样品的晶粒之间无第二相粒子，孔隙较少(见图 5)。能谱分析表明，这些粒子的组成元素为 Mo、Ti 和 O，如图 6 所示。Ti 在 Mo 中的固溶度较高，部分 Mo-Ti 固溶体吸收了合金中的微量 O，形成 $Mo_xTi_yO_z$ 氧化物第二相粒子，对 O 起到钉扎作用，减少造成钼室温脆性的间隙杂质 O 在晶界的富集。

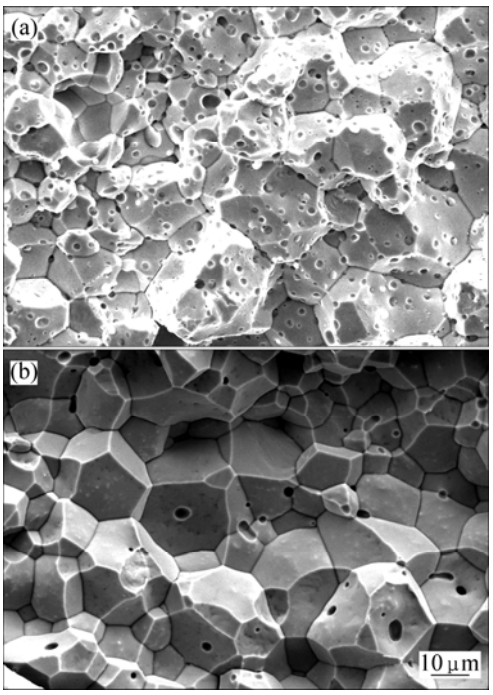

图 5　Mo-0.8TiH_2 合金和纯 Mo 的断口 SEM 像

Fig.5　SEM fracture images: (a) Mo-0.8TiH_2 alloy; (b) Pure Mo

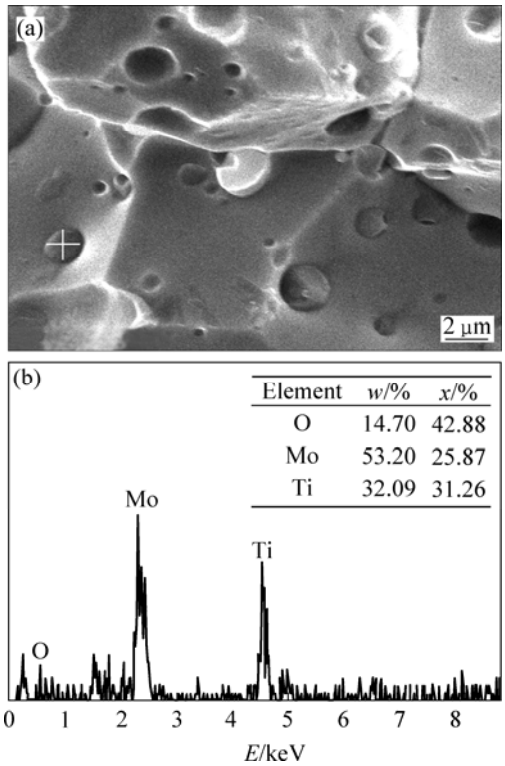

图 6 Mo-0.8TiH_2 合金晶界面处镶嵌的小颗粒定点能谱分析

Fig.6 EDX analysis of particles in grain boundary of Mo-0.8TiH_2 alloy

第二相粒子及孔隙均对晶粒长大具有抑制作用。分别对纯 Mo 和 Mo-0.8TiH_2 样品的金相组织(图 7)进行晶粒度分析，结果表明纯 Mo 样品的平均晶粒度为 22.5 μm，而 Mo-0.8TiH_2 样品的平均晶粒度为 18.9 μm。晶界为材料的变形提供抗力，随着晶粒细化，多晶体强度得到提高。尽管添加 TiH_2 的样品孔隙较纯 Mo 要多，相对密度较低，而且存在大量间隙粒子，但由于晶粒较细小，强度较高。

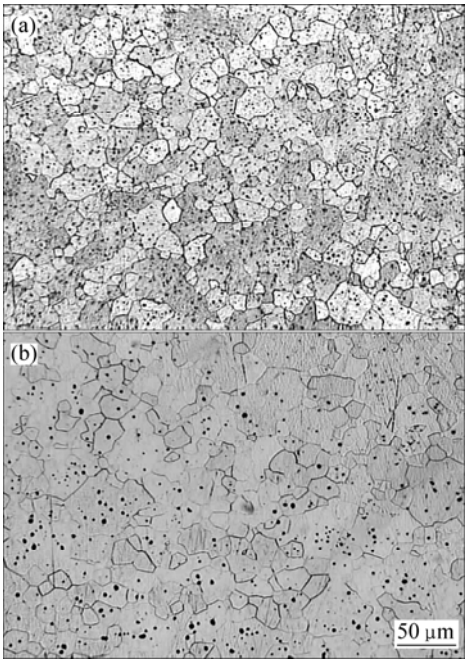

图 7 Mo-0.8TiH_2 合金及纯 Mo 金相照片

Fig.7 Metallographs of Mo-0.8TiH_2 alloy(a) and pure Mo(b)

然而，孔隙和第二相粒子与 Mo 晶粒的界面容易成为微裂纹源，形成显微空洞，降低材料的断裂韧性，材料容易发生脆性沿晶断裂。孔隙和第二相粒子的尺寸越小，分布越弥散，强化的效果越明显，反之，当第二相粒子尺寸较大时，主要起恶化合金性能的作用[15−16]。Mo-Ti 合金中的孔隙及第二相粒子均已达到了微米级，其脆化晶界的效应不容忽视。

3 结论

1) 添加 TiH_2 的合金其相对密度和拉伸强度均较添加 Ti 的合金要高。添加 TiH_2 的合金其最佳添加量为 0.8%。

2) TiH_2 脱氢后将生成活性较高的 Ti，部分固溶入 Mo 基体中，其余是以复合氧化物 $Mo_xTi_yO_z$ 第二相粒子的形式存在于 Mo 晶粒内及晶界处。添加 TiH_2 的合金晶粒间出现的大量的第二相粒子和孔隙，起到了细晶强化的作用，使合金拉伸强度较纯 Mo 的高。

REFERENCES

[1] 曹维成, 刘 静, 任宜霞. 掺杂不同微量元素对钼材性能的影响[J]. 稀有金属快报, 2006, 25(8): 29−31.
CAO Wei-cheng, LIU Jing, REN Yi-xia. Influence of doping elements on the properties of molybdenum material[J]. Rare Metals Letters, 2006, 25(8): 29−31.

[2] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
XIANG Tie-gen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2002.

[3] 张启修, 赵秦生. 钨钼合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Tungsten and molybdenum metallurgy[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2005.

[4] MROTZEK T, HOFFMANN A, MARTIN U. Hardening mechanisms and recrystallization behaviour of several molybdenum alloys[J]. Refractory Metals & Hard Metals, 2006, 24: 298−305.

[5] NAGAE M, TAKEMOTO Y, YOSHIO T, TAKADA J, HIRAOKA Y. Preparation of structurally controlled dilute molybdenum-titanium alloy through a novel multi-step internal nitriding technique and their mechanical properties[J]. Mater Sci

Eng A, 2005, 406: 50−56.

[6] HIRAOKA Y, YOSHIMURA S. Low temperature fracture strength and ductility of carburized Mo-Ti alloys[J]. Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13: 205−210.

[7] INOUE T, HIRAOKA Y, SUKEDAI E I, NAGAE M, TAKADA J. Hardening behavior of dilute Mo-Ti alloys by two-step heat-treatment[J]. Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25: 138−143.

[8] COCKERAM B V. Measuring the fracture toughness of molybdenum-0.5pct titanium-0.1pct zirconium and oxide dispersion-strengthened molybdenum alloys using standard and subsized bend specimens[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2002, 33A: 3685−3707.

[9] SHARMA I G, CHAKRABORTY S P, SURI A K. Preparation of TZM alloy by aluminothermic smelting and its characterization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 393: 122−128.

[10] COCKERAM B V. The mechanical properties and fracture mechanisms of wrought low carbon arc cast (LCAC), molybdenum-0.5pct titanium-0.1pct zirconium (TZM), and oxide dispersion strengthened (ODS) molybdenum flat products[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 418: 120−136.

[11] 张军良, 郑　欣, 张　清, 李中奎. Mo-Ti-Zr 合金挤压破裂问题的研究[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(4): 31−32.
ZHANG Jun-liang, ZHENG Xin, ZHANG Qing, LI Zhong-kui. Study of the extruding fracture problem of Mo-Ti-Zr alloy[J]. Rare Metals Letters, 2004, 23(4): 31−32.

[12] KADOKURA T, HIRAOKA Y, NAKABAYASHI S, YAMAMOTO Y. Effects of sintering conditions on the properties of sintered molybdenum[J]. Powder Metallurgy, 2006: 1153−1154.

[13] 胡赓祥, 蔡　珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2005.
HU Geng-xiang, CAI Xun. Foundation of materials science[M]. Shanghai: Shanghai JiaoTong University Press, 2005.

[14] 莫尔古诺娃 H H. 钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
MOERKUROVA H H. Molybdenum metallurgy[M], Beijing: Metallurgy Industry Press, 1984.

[15] 李玉清, 刘锦岩. 高温合金晶界间隙相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
LI Yu-qing, LIU Jin-yan. Interstitial phase in the grain boundary of refractory alloy[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1990.

[16] 张久兴, 刘燕琴, 刘丹敏, 周美玲, 左铁镛. 微量 La_2O_3 对 Mo 的韧化作用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 13−17.
ZHANG Jiu-xing, LIU Yan-qing, LIU Dan-ming, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong. Toughness of La_2O_3-doped Mo alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 13−17.

(编辑　何学锋)