

C 含量对 Mo-C 棒横向弯曲性能的影响

陈 畅, 汪明朴, 谭 望, 郭明星, 张 娟, 金 鹏

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 利用弯曲性能测量、金相、SEM 观察和 EDS 分析等方法, 对不同 C 含量的 Mo-C 棒横向弯曲性能及组织进行研究。结果表明: 1 号 Mo-C 棒中 C 含量(摩尔分数)为 290×10^{-6} , O 含量为 25×10^{-6} , 2 号 Mo-C 棒中 C 含量为 150×10^{-6} , O 含量为 25×10^{-6} ; 在同样条件下, 2 号 Mo-C 棒的横向弯曲性能更好; 2 号 Mo-C 棒的再结晶温度为 950~1 100 ℃左右; 随着退火温度的升高, 合金的横向弯曲性能逐渐提高, 在 1 100 ℃时, 合金的横向弯曲伸长率最高, 达到 10%; 纯钼的断裂方式以沿晶断裂为主, 添加 C 后, 合金的裂纹扩展应力得到提高, 合金的断裂方式变成以穿晶断裂为主, 断口上有大量的解理面, 具有明显的河流状花样和解理台阶; 当添加的 C 含量偏高时, 合金中生成大颗粒的碳化物, 这种大颗粒的碳化物降低了合金的塑性。

关键词: Mo-C 棒; 横向塑性; 沿晶断裂; 穿晶断裂

中图分类号: TG 146.4⁺¹² 文献标识码: A

Effect of C content on transversal bending property of molybdenum-carbon bars

CHEN Chang, WANG Ming-pu, TAN Wang, GUO Ming-xing, ZHANG Juan, JIN Peng

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The transversal bending property and microstructure of molybdenum-carbon bars under different conditions were investigated by bending property measurement, optical microscopy, scanning electron microscopy and EDS. The results show that the molar fractions of C and O in Mo-C bar No.1 are 290×10^{-6} and 25×10^{-6} , respectively, and those in Mo-C bar No.2 are 150×10^{-6} and 25×10^{-6} , respectively. The transversal bending property of Mo-C bar No.2 is better than that of Mo-C bar No.1 under the same condition. The recrystallization temperature of Mo-C bar No.2 is 950~1 100 ℃ and during the annealing process, the transversal bending property is gradually improved and the elongation of the transversal bending reaches a maximal value of 10% at 1 100 ℃. The fracture type of pure Mo is intergranular fracture, the enhancement of the crack propagation stress of the Mo-C alloy is due to the addition of carbon, which makes the fracture type change to a transgranular fracture type. A large number of cleavage planes and steps are observed on the bending fracture surface. But if the carbon content is too high, the carbide precipitation will be severe at grain boundaries and decrease to the ductility of the alloy.

Key words: Mo-C bars; transversal plasticity; intergranular fracture; transgranular fracture

钼具有熔点高、强度大以及良好的导电导热性、抗腐蚀性能等优点, 被广泛应用于电子、冶金以及航空航天等众多高新技术领域^[1~2]。但随着现代工业的发展, 对钼及钼合金性能要求也愈来愈苛刻, 特别是

对其室温加工性能以及耐高温性能要求的提高, 因此, 国内外在降低塑-脆转变温度、提高再结晶温度以及改善室温加工性能等方面做了大量研究工作^[3~5]。

钼的脆性行为大致有本征的低温脆性和非本征的

基金项目: 国家高新技术发展计划资助项目(2006AA03Z517); 湖南省自然科学基金资助项目(05JJ30095)

收稿日期: 2008-05-23; 修订日期: 2008-11-05

通讯作者: 汪明朴, 教授, 博士; 电话: 0731-8830264; E-mail: chench011-33@163.com

晶界脆性等,对其中的机理研究开始于20世纪60年代,其中一些脆性机理已经得到了认可。钼的脆性行为跟钼本身的微观结构(包括晶体结构、晶粒之间的位相差、晶粒的大小等)和化学成分都是密切相关的。从微观结构方面提高钼的塑性,首先是利用细化晶粒,晶粒越细,强度越高,塑性也越好。此外通过在钼中添加钾时,从而形成大的拉长的纤维状的晶粒,这种结构能有效地抑制裂纹的产生和扩展,能有效的提高合金的塑性^[6~7]。从合金的化学成分方面来说,在钼中加入一定量的其他合金元素,如碳、硼、钾、硅、铝、钛、锆、铼和稀土元素等,都是改善钼合金塑性的有效方法。从目前研究的情况来看,铼是唯一一种可以从根本上解决钼的本征脆性的元素,能够大幅度地提高钼合金的塑性,但是由于铼价格昂贵,限制了Mo-Re合金的推广应用。另外,在钼中添加碳也能提高钼的塑性。KUMAR等^[4]和MOROZUMI等^[8]研究发现当碳氧摩尔比在2:1以上时,能够很好地提高钼的塑性。然而,以前对钼及钼合金的研究大部分都是致力于纵向塑性的研究,而且钼的纵向塑性已经得到很大的改善,但是钼合金在横向总是观测到极差的塑性^[9],通常横向的伸长率几乎为零。钼合金横向极差的延展性已经成为钼合金应用于航空上组成部件的限制因素,如轴瓦、垫圈、轮缘、螺母、套筒轴和活塞等。到目前为止,国内外有关改善钼及钼合金横向塑性的研究并不多见。因此,本文作者通过在钼中添加碳,制备出两种C含量的Mo-C合金,并对不同工艺条件下的Mo-C棒横向塑性及其组织结构变化情况进行研究,以期对制备出高横向塑性的Mo-C棒提供理论和实验指导。

1 实验

将Mo粉($<5\text{ }\mu\text{m}$)和C粉($<10\text{ }\mu\text{m}$)通过机械球磨方法混合均匀,在200 MPa压力下等静压压制成圆柱状锭坯,然后在氢气保护下1200℃预烧结1 h后,在1800~2000℃下真空烧结,得到直径40 mm的烧结锭坯,在1300~1100℃下热锻开坯,热锻中间退火温度为1300℃,最终锻造成了直径为20 mm的Mo-C棒,再经旋锻得到了直径13 mm Mo-C棒,旋锻中间退火温度在1050~900℃之间。利用原子吸收光谱法测定了最终得到的Mo-C棒中C和O含量,如表1所列,其中C含量包含化合物中C的含量。

表1 两种Mo-C棒中C和O的含量

Table 1 Contents of C and O in two kinds of Mo-C bars

Mo-C bars No.	x(C)/%	x(O)/%
1	0.029	0.0025
2	0.015	0.0025

对旋锻态直径为13 mm的Mo-C棒分别在700、800、900、950、1000、1050、1100、1150、1200、1300和1400℃下退火1 h,对各种状态下的Mo-C棒材进行了弯曲性能测试,并进行了金相显微组织分析,金相显微组织是在德国产LeicaEC3金相显微镜上进行观察的。对横向弯断的试样还进行了断口扫描电镜分析,弯曲断口分析在Serion-200场发射扫描电镜上进行。

Mo-C棒横向塑性通过自制得一套弯曲模具进行测量,弯曲实验温度为室温20℃。具体的试验原理如图1所示,其中R为弯曲半径,mm;d为样品厚度,mm。在10块规格为50 mm×40 mm×20 mm的不锈钢块上,用线切割切出半径分别为:1000、400、200、133.33、100、66.67、50、33.33、25、20、13.3和10 mm的圆弧。将待测得试样切割成12 mm×4 mm×2 mm的钼条,放入R=1000 mm的钢模中缓慢加压使钼条弯曲,然后再依次放入R较小的钢模中弯曲,直到钼条断裂为止,记下断裂时的R。由于样品弯曲时上部应变量最大,所以计算合金塑性的高低通过计算最大变形量来评估,具体计算公式为

$$\varepsilon = \frac{2\pi(R+d/2) - 2\pi R}{2\pi R} = \frac{d}{2R}$$

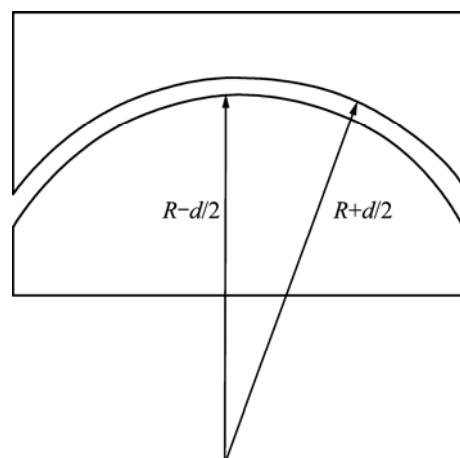


图1 弯曲性能测量原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of measuring bending property

2 结果及分析

2.1 Mo-C 棒的横向弯曲性能

将旋锻态和不同退火状态下的样品分别截取尺寸为 $12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的弯曲样品，在室温 20°C 进行弯曲实验，直到钼条断裂为止，记下断裂时的 R 值（弯曲用模具的曲率半径）并计算出此时对应的伸长率，测得不同状态下两种 Mo-C 棒的横向弯曲性能如表 2 所列。一般纯 Mo 的塑脆转变温度在室温左右，WADSWORTH 等^[9]研究发现普通 Mo 棒室温时的横向伸长率为零，且本实验过程中利用相同制备方法和处理工艺制备的纯 Mo 棒的横向塑性也是几乎为零。而由表 2 所列的 Mo-C 样的横向弯曲伸长率都大于零，可以看出本研究中制备 Mo-C 棒比普通 Mo 棒横向伸长率要好。从表中还可以看出，2 号 Mo-C 棒的横向弯曲性能优于 1 号 Mo-C 棒的。在旋锻后，1 号 Mo-C 棒的横向伸长率为 1.0%，而 2 号 Mo-C 棒的达到 2%。随着退火温度的提高，两种 Mo-C 棒的横向弯曲性能都得到了提高，1 号 Mo-C 棒的横向伸长率在 1050°C 左右时达到 4%，而 2 号 Mo-C 棒横向伸长率最高在 1100°C 时达到 10%，可见 2 号 Mo-C 棒的横向弯曲性能要远优于 1 号 Mo-C 棒的横向弯曲性能，下面将对其原因进行分析。

表 2 钼条弯曲实验结果及横向伸长率

Table 2 Effect of annealing temperature on transverse bending property of Mo-C bars

Temperature/°C	Mo-C bar No.1		Mo-C bar No.2	
	R/mm	δ/%	R/mm	δ/%
As-deformed	100	1.0	50	2.0
700	66	1.5	33	3.0
800	50	2.0	25	4.0
900	50	2.0	20	5.0
950	33	3.0	20	5.0
1 000	33	3.0	<20	>5.0
1 050	25	4.0	13.3	7.5
1 100	25	4.0	10	10.0
1 150	25	4.0	<20	>5.0
1 200	33	3.0	20	5.0
1 300	50	2.0	25	4.0
1 400	50	2.0	33	3.0

2.2 显微组织分析

2.2.1 烧结态 Mo-C 棒组织

为了了解两种 Mo-C 棒在此过程中横向弯曲性能变化的原因，对其金相显微组织进行观察。图 2 所示为两种 Mo-C 棒的烧结态金相显微组织，从图中可以看出两种合金中的组织都为等轴晶组织，晶粒大小比较均匀。由图 2(a)可以看出，1 号 Mo-C 棒的晶粒大小在 $25\sim50 \mu\text{m}$ 左右，在某些晶界的地方可以看到 C 化物的偏聚。由图 2(b)可以看出，2 号 Mo-C 棒的晶粒大小在 $50\sim80 \mu\text{m}$ 左右，可见 2 号 Mo-C 棒的晶粒比 1 号 Mo-C 棒的晶粒大，这可能是由于 C 在 Mo 中固溶度很小，在 1500°C 时也只有 40×10^{-6} ，过量的 C 会与 Mo 生成 Mo_2C ，这些碳化物会在晶界处偏聚。1 号 Mo-C 棒内生成的碳化物较多，在烧结过程中能阻碍晶粒的长大。从图 3 所示背散射电子像也可以看出，1 号 Mo-C 棒中生成大量的碳化物，且存在碳化物偏聚的现象。这种组织对 Mo-C 棒的塑性显然是有害的，而 2 号 Mo-C 棒中的碳化物明显少很多。

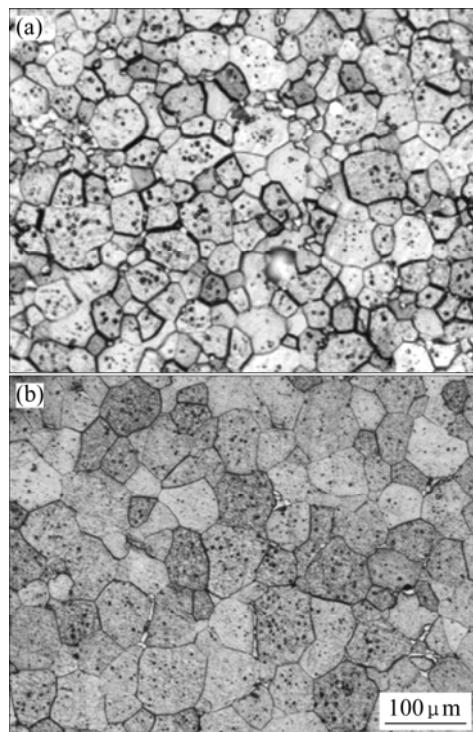


图 2 两种 Mo-C 棒的烧结态金相组织分析

Fig.2 Metallographical microstructures of sintered Mo-C bars:
 (a) Mo-C bar No.1; (b) Mo-C bar No.2

HIRAOKA 等^[10]测得在 800~900 °C 时, C 在钼基体中的扩散激活能为 182 kJ, 而在 1 300~1 700 °C 时 C 的扩散激活能为 164 kJ。C 在钼基体中的扩散激活能要远小于 C 在 Mo₂C 层中的扩散激活能, 在 800~1 000

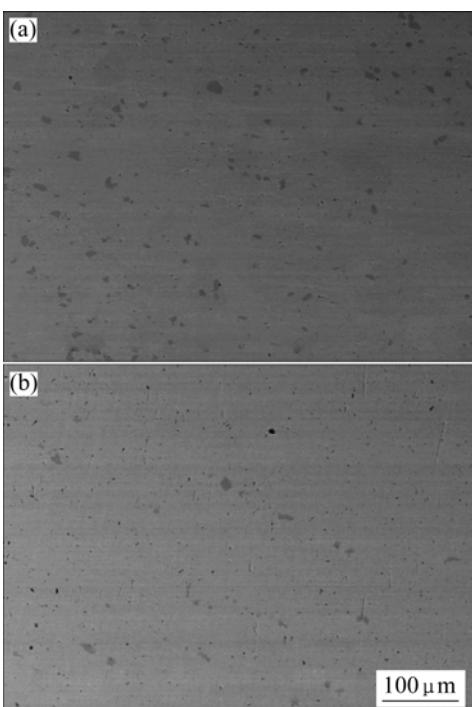


图3 两种Mo-C棒的背散射电子像

Fig.3 BSE images of sintered Mo-C bars: (a) Mo-C bar No.1; (b) Mo-C bar No.2

℃时, C在Mo₂C层中的扩散激活能达到462 kJ, 可见C在Mo基体中的扩散更加容易, 更容易与Mo发生反应形成碳化物。

2.2.2 2号Mo-C棒的退火组织

为了详细了解2号Mo-C棒在此过程中横向弯曲性能变化的原因, 对其金相显微组织进行了观察。图5所示为在退火过程中Mo-C棒的纵向金相显微组织

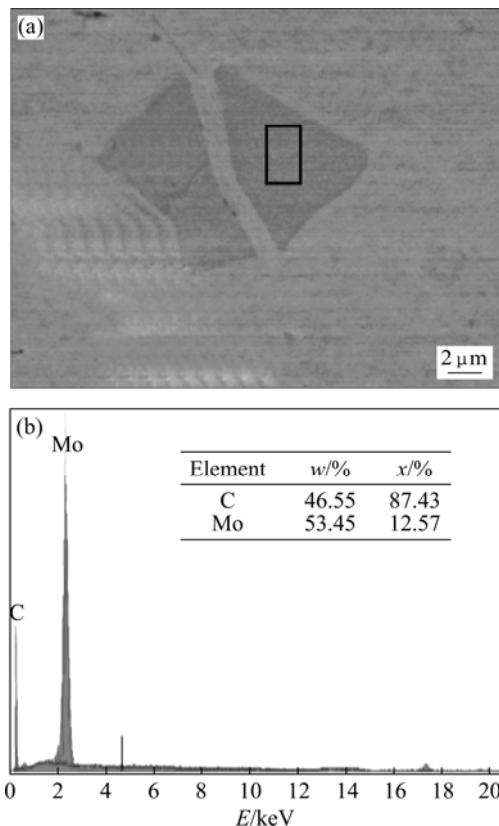


图4 1号Mo-C棒的金相组织及EDS分析

Fig.4 Metallograph (a) and EDS analysis results (b) of Mo-C bar No.1

的变化。由图5(a)可以看出, 旋锻后的Mo-C棒呈明显的纤维组织, 晶粒在加工过程中被大幅度的拉长, 纤维长度在200 μm左右, 宽在25 μm左右。这种纵向拉长的纤维组织虽然能使合金的纵向塑性很好, 但是不利于合金的横向塑性。当退火温度低于900 ℃时,

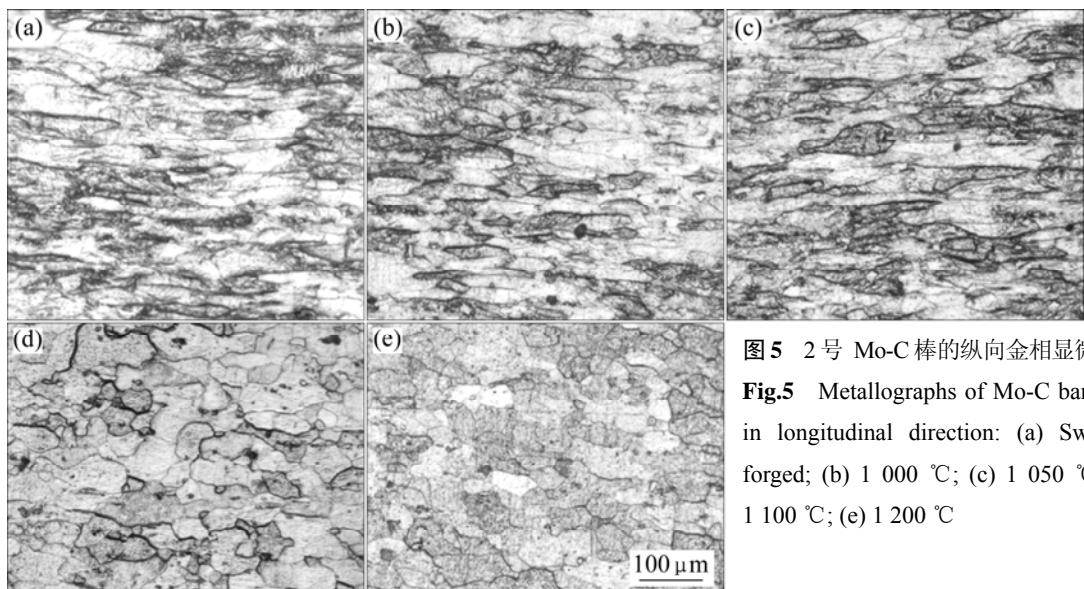


图5 2号Mo-C棒的纵向金相显微组织

Fig.5 Metallographs of Mo-C bar No.2 in longitudinal direction: (a) Swaging forged; (b) 1000 °C; (c) 1050 °C; (d) 1100 °C; (e) 1200 °C

合金的组织没有什么明显变化, 基本呈现出纤维组织。由图5(b)可以看出, 经1000℃退火1 h后, 组织基本上是拉长的大晶粒, 只是出现了少量细小的再结晶晶粒, 还能明显看到一些的碳化物颗粒连续或不连续的分布在晶界。由图5(c)可以看出, 经1050℃退火1 h后, 合金中的纤维组织开始宽化, 纤维组织的边界开始合并, 纤维边界变得模糊。如图5(c)所示, 此时合金的塑性较好, 一方面是由于退火消除了合金中的应力, 另一方面可能是由于这种组织更有利于合金的横向塑性, 因为这种相互交叉的晶界有利于强化界面结合力。此后继续升高退火温度, 由图5(d)中可以看到一些明显的细小的再结晶晶粒, 虽然晶粒还是有所拉长, 但是长宽比明显较小, 晶粒形状不是很规则, 可见此时还是处于合金再结晶初期; 由图5(e)可以看出, 经1200℃退火1 h后合金开始形成了等轴晶组织, 不过晶粒还比较细小。

2.3 典型断口的SEM分析

为了更好地了解2号Mo-C棒横向塑性得到大幅度提高的原因, 对不同条件下纯钼及Mo-C棒的弯曲断口的SEM像进行分析。图6(a)所示为纯钼再结晶态

的弯曲断口, 可以看出其断口为沿晶断裂, 此时其横向弯曲伸长率为0。图6(b)所示为旋锻态的1号Mo-C棒的断口形貌, 此状态下的Mo-C棒的横向伸长率为1%, 但是其断裂方式是以混合断裂为主的, 以沿晶断裂为主, 中间有少量的穿晶断裂。另外, 从图中还可以看到断裂过程中残留在断口上的大颗粒碳化物, 这种大颗粒的碳化物可能对合金的塑性有不利的影响。同样, 图6(c)示出了旋锻态的2号Mo-C棒的断口形貌, 可以看出, 此时的Mo-C棒断口基本以穿晶断裂为主, 中间只有少量的沿晶断裂, 断口上只能看到极少量的大颗粒碳化物。图6(d)示出了2号Mo-C棒经1100℃退火1 h后的断口形貌, 断口上有大量的解理面, 具有明显的河流状花样和解理台阶。由于在晶界两侧晶粒取向差较小, 因此河流花样连续地穿过小角度晶界。此外, 解理面上还有大量塑性变形的撕裂岭, 大块的撕裂岭还呈现出翻转的现象, 这也是合金呈现出塑性的表现。

3 分析与讨论

一般来说, Mo具有低温脆性本性, 这主要是由

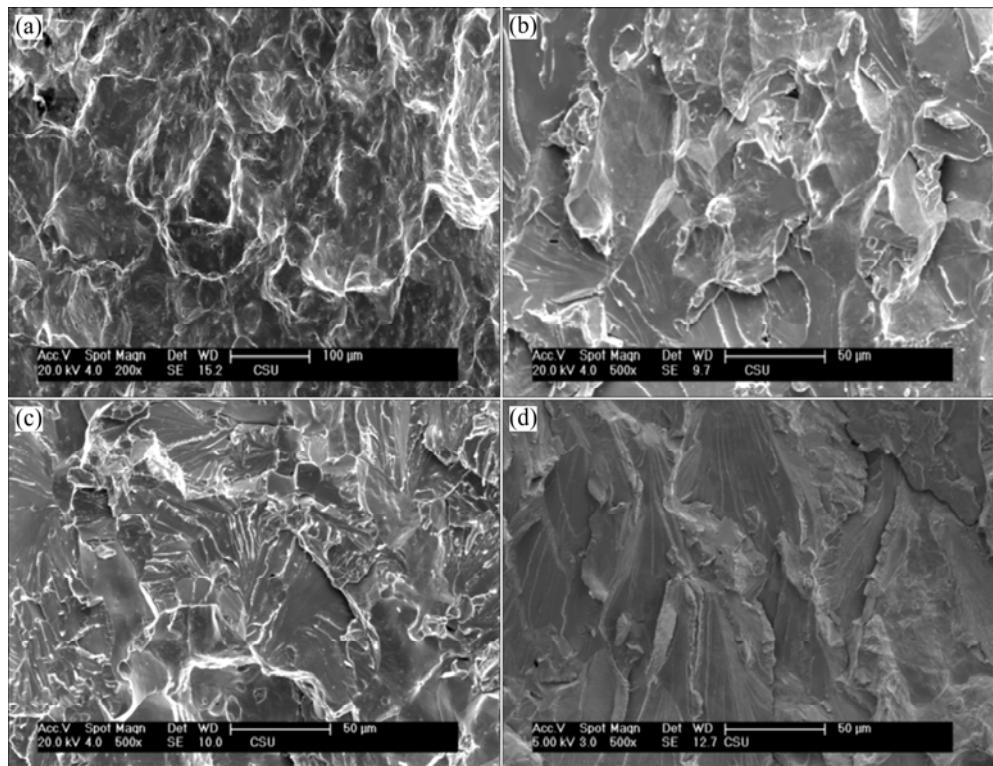


图6 在不同条件下纯钼及Mo-C棒的横向弯曲断口的SEM像

Fig.6 SEM images of bending fracture of Mo-C bars in transversal direction: (a) Pure Mo, swage forged; (b) Mo-C bar No.1, swage forged; (c) Mo-C bar No.2, swage forged; (d) Mo-C bar No.2, annealing at 1100 °C for 1 h

过渡族金属的电子分布特点所决定的，即存在不饱和的次外层d电子层，d电子层呈不对称分布，原子结合力具有方向性，研究发现^[11-12]，Mo中的弱晶面方向为<110>，因此纯钼的这种弱的晶界结合力导致了纯钼的这种沿晶断裂方式，其断口形貌与图6(a)所示的类似。当合金的晶界结合强度高于合金的断裂强度时，合金就会呈现出穿晶断裂方式。HIRAOKA^[13]等在研究C在钼基体中的扩散时发现，当C含量达到 7×10^{-6} 时，就能起到强化晶界的作用。添加C后形成了Mo₂C等化合物，在钼晶粒周围会形成一层Mo₂C^[14]。由于Mo₂C与钼基体有很强的结合力，可有效强化多晶钼结合力相对较弱的界面，降低沿晶脆断趋势，因此使得Mo的断裂方式由沿晶断裂转变为穿晶断裂，改善了钼的塑性。另外，HOSHIKA等^[15]研究发现，当O含量仅为 6×10^{-6} 时，Mo就表现出沿晶界脆性断裂。其主要是由于O在Mo中极易形成MoO₂，并以单分子层的形式偏聚在晶界上，从而显著降低了钼晶界结合强度，最终导致了Mo的沿晶脆断。利用C与O之间强的结合能，C还能抑制O向晶界的偏聚，从而进一步降低了杂质元素O对Mo塑性的影响。当碳氧摩尔比在2:1以上时，高纯钼都能表现出较好的塑性。在一定的范围内，碳氧的摩尔比越高，Mo的塑性越好。本实验中1号Mo-C棒中C含量为 290×10^{-6} ，O含量为 25×10^{-6} ，O含量较高，但合金棒中的碳氧摩尔比达到11:1，有利于抑制O在晶界上的偏聚，这也可能是该棒具有高横向塑性的原因。但是，C在Mo中固溶度很小，在1500℃时也只有 40×10^{-6} ，过量的C会在晶界形成链状的粗大碳化物沉淀网络，这会降低Mo的塑性。由金相图片和扫描电镜图片中我们还是可以看到较多的大颗粒碳化物在1号Mo-C棒晶界析出，这是该Mo-C棒横向弯曲性能没有得到极大提高的原因。2号Mo-C棒中C含量为 150×10^{-6} ，O含量为 25×10^{-6} ，合金棒中的碳氧摩尔比为6:1，该棒中只有少量的大颗粒碳化物生成，少量细小的碳化物在晶界处析出有利于提高裂纹扩展应力，使合金的断裂方式发生改变。因此，这种状态下的Mo-C棒横向塑性可以得到较大提高^[16]。

4 结论

1) 1号Mo-C棒中C含量(摩尔分数)为 290×10^{-6} ，O含量为 25×10^{-6} ，2号Mo-C棒中C含量为 150×10^{-6} ，O含量为 25×10^{-6} 。在同样的条件下，2号

Mo-C棒的横向弯曲性能更好。

2) 2号Mo-C棒的再结晶温度在1100℃左右，随着退火温度的升高，合金的横向弯曲性能逐渐提高，在1100℃时，合金的横向弯曲伸长率最高，达到10%。

3) 纯钼的断裂方式以沿晶断裂为主，添加C后，合金的裂纹扩展应力得到了提高，合金的断裂方式变成了以穿晶断裂为主，断口上有大量的解理面，具有明显的河流状花样和解理台阶。当添加的C含量偏高时，合金中生成了大颗粒的碳化物，这种大颗粒的碳化物影响了合金的塑性。

REFERENCES

- [1] MARIO S, KATSUYA I, HITOSHI S, TADAYUKI F, TADASHI I, KEN-ICHI O. Solar thermal thruster made of single crystal molybdenum[J]. Acta Astronautica, 1997, 41(1): 23-28.
- [2] 张久兴, 刘燕琴, 刘丹敏, 周美玲, 左铁镛. 微量La₂O₃对钼的韧化作用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 13-17.
ZHANG Jiu-xing, LIU Yan-qin, LIU Dan-min, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong. Toughness of La₂O₃-doped Mo alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 13-17.
- [3] 潘叶金, 尹茜, 陈中春. 掺La₂O₃钼丝的显微组织与强韧化[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1995, 26(2): 196-199.
PAN Ye-jin, YIN Qian, CHEN Zhong-chun. Microstructures and strengthening toughening of molybdenum wire doped with lanthanum oxide[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1995, 26(2): 196-199.
- [4] KUMAR A, EYRE B L. Grain boundary segregation and intergranular fracture in molybdenum[J]. Proc R Soc Lond, 1980, A370: 431-458.
- [5] YOSIZAWA N, HIRAOKA Y, KOHI S, IWAKUMA K. Low-temperature fracture behavior of Mo alloys with a small addition of nickel or palladium [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000, 47(8): 824-829.
- [6] HIRAOKA Y, HOSHIKA T. Parameter representing low-temperature fracture strength in molybdenum having an elongated and large grain structure[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(5): 339-344.
- [7] INOUE T, HIRAOKA Y, SUKEDAI E, NAGAE M, TAKADA J. Hardening behavior of dilute Mo-Ti alloys by two-step heat-treatment[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25: 138-143.
- [8] AGNEW S R, LEONHARDT T. The low-temperature mechanical behavior of molybdenum-rhenium[J]. JOM, 2003,

- 55(10): 25–29.
- [9] WADSWORTH J, PACKER C M, CHEWEY P M, COONS W J. A microstructure investigation of the origin of brittle behavior in the transverse direction in Mo-based alloy bars[J]. Metall Trans A, 1984, 15(9): 1741–1752.
- [10] HIRAOKA Y, HIROAKI I, TAKESHI I, MASAHIRO N, JUN T. Application of fractography to the study of carbon diffusion in molybdenum[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 377: 127–132.
- [11] MIL'MAN Y V, RACHEK A P, KURDYUMOV G G. the problem of 45 degree embrittlement of low-alloy sheet molybdenum[J]. Fiz Metal Metalloved, 1979, 48(2): 309–314.
- [12] HIROAKI K, AKIRA O, HARUYOSHI K, HIRAOKA Y. Grain boundary fracture in Molybdenum bicrystals with various <110> symmetric tilt boundaries[J]. Materials Transactions JIM, 1985, 26(5): 341–345.
- [13] HIROAKI K, KITSUNAI Y, HIRAOKA Y, TAMAKI S, HIDZO K. Development of molybdenum alloy with high toughness at low temperatures[J]. Materials Transactions JIM, 1996, 37(1): 89–97.
- [14] HIRAOKA Y. Effect of rhenium and carbon additions on low-temperature fracture behavior of molybdenum[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1992, 56(2): 161–167.
- [15] HOSHIKA T, HIRAOKA Y. Effect of carbon addition on the strength and ductility of doped molybdenum[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1999, 46(5): 472–477.
- [16] HIRAOKA Y, MORITO F, OKADA M, WATANABE R. Effect of a small amount of additional carbon on the ductility of sintered Mo[J]. Journal of Nuclear Materials, 1978, 78: 192–200.

(编辑 何学锋)