

文章编号: 1004 - 0609(2004)01 - 0013 - 05

微量 La_2O_3 对钼的韧化作用^①

张久兴, 刘燕琴, 刘丹敏, 周美玲, 左铁镛

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘要: 研究了添加 La_2O_3 后钼的韧性及其韧化机制。借助于拉伸、弯曲方法测定了 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料的断裂韧性 K_{IC} 和韧-脆转变温度 (DBTT), 并用 SEM、TEM、AES 等方法对 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料的变形、断裂特征和组织结构进行了分析。研究表明: 烧结态 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料的 K_{IC} 值达到 $24.76\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 是纯钼的 2.5 倍多, 而且高于热锻空冷态 TiC-ZrC-Mo 钼合金。经 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 板, 其韧-脆转变温度降低至 $-60\text{ }^\circ\text{C}$, 较同样状态的纯钼板降低了 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 故 La_2O_3 对钼具有显著的韧化效果。AES 结果表明, 添加 La_2O_3 并不改变 C、N、O 等致脆杂质在钼晶界上的分布状态。 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 材料的韧化主要归因于其抗裂纹扩展能力的提高, 而这与 La_2O_3 粒子改变钼中的位错分布及组态有关。并提出了一种新的韧化机制—硬脆第二相的韧化机制, 能很好解释实验结果。

关键词: 钼; La_2O_3 ; 断裂韧性; DBTT; 第二相韧化

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

Toughness of La_2O_3 -doped Mo alloy

ZHANG Jiuxing, LIU Yanqin, LIU Danmin, ZHOU Meiling, ZUO Tieyong

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Ministry of Education,
Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract: The K_{IC} and DBTT of both sintered and recrystallized Mo alloy doped with La_2O_3 ($\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$) as well as unalloyed molybdenum were tested and the microstructure was investigated by SEM, TEM and AES. The results show that the K_{IC} of $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ alloy reaches to $24.76\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, which is 2.5 times as much as that unalloyed Mo. The DBTT of $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ sheet annealed at $1900\text{ }^\circ\text{C}$ for 60min is decreased to $-60\text{ }^\circ\text{C}$, which is $80\text{ }^\circ\text{C}$ lower than that of unalloyed Mo. The $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ alloy has similar equiaxed grain structure with the unalloyed Mo. The AES analysis revealed that the same content of interstitial impurities exist on grain boundaries of $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ and unalloyed Mo. A toughening mechanism was proposed to be that large number of dislocations were pinned around La_2O_3 particles, shorting the efficient slip length and decreasing the dislocations pile-up on grain boundaries of Mo. The toughness improvement of $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ alloy was attributed to the relax of stress concentration at grain boundaries of $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ alloy and the weaker tendency to intergranular fracture on grain boundaries.

Key words: molybdenum; La_2O_3 ; fracture toughness; DBTT; second phase toughening

难熔金属钼已在航空航天、冶金、汽车、电子、国防等工业部门得到广泛应用。随着现代科学技术的发展, 钼和钼合金的应用领域正在不断扩大。据报道, 钼及钼基复合材料可望成为新一代可控热核

反应装置 (NET 装置) 的首层护墙材料^[1]。新一代可控热核反应装置的首层护墙材料对钼的高温性能, 特别是综合性能 (包括热冲击、中子辐照和高能粒子轰击等), 提出了越来越高的要求, 纯钼早

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1998061316); 北京市科技新星计划联合资助项目 (952872200)

收稿日期: 2003-06-02; 修订日期: 2003-09-19

作者简介: 张久兴 (1962-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 张久兴, 教授; 电话: 010-67392169; 传真: 010-67392840; E-mail: Zjiuxing@bjut.edu.cn

已不能胜任如此苛刻的工作条件。因此，世界各国都十分重视高温高强高韧性钼材的研究、开发和应用。

自20世纪80年代末期开始系统研究的稀土掺杂钼材，是集结构和功能于一身的新型材料^[2-9]。但迄今为止，国内外对稀土氧化物掺杂钼的强韧化及其机理研究还缺乏系统性和深入性^[10, 11]，对钼的韧化机制存在几种不同的观点。Hiraoka等^[12]认为掺杂Si-Al-K钼的韧化主要是伸长式的粗晶组织韧化，而没有考虑第二相的影响，DENG等^[13]则认为稀土钼材脆性改善主要是由于稀土元素降低了晶界附近间隙杂质的浓度。对稀土钼的韧化评价还不够完善，对烧结态稀土钼的断裂韧性测试鲜见报导，对第二相的韧化问题研究很少。因此，本文作者系统研究了添加了La₂O₃的钼的韧性及其韧化机制。

1 实验

1.1 材料制备

在氧化钼粉末(MoO₃)中，以稀土硝酸盐水溶液形式掺杂设计成分的稀土氧化物(< 1.0%，质量分数)，然后在氢气中将掺杂的氧化钼粉还原成金属钼粉。粉末的平均粒度为2.0~3.0μm。

将钼粉在钢模中压制后，在中频感应炉中进行高温烧结，烧结温度为1900℃，保温4h，板坯的致密度为理论值的96%~98%，晶粒细小均匀。采用热扎开坯、碱洗、多次温轧、碱洗、退火及冷轧等工艺将板坯加工至厚为0.5mm的板材，开坯的道次变形量为17%~18%，温轧的道次变形量为7%~10%。

1.2 材料力学性能和组织分析

测试试样从烧结态钼坯中用线切割制取，试样厚度为8~12mm，由于纯钼坯的预制疲劳裂纹非常困难，因而采用线切割缝隙代替疲劳裂纹(线切

割钼丝直径为0.15mm)。而Mσ-La₂O₃材料的疲劳预制裂纹相对较为容易，在最大载荷2.6kN作用下，应力比R=0.1，加载频率50Hz，预制1h左右就可产生2~3mm的疲劳裂纹。断裂韧性K_{IC}测试参照GB4161-84标准，采用紧凑拉伸非标准试样，在MTS810试验机上进行，加载速率0.025mm/s，试验温度为室温。

将Mσ-La₂O₃板材在900~2000℃温度范围内退火保温30min，温度间隔100℃，氢气保护，退火温度采用W-Re热电偶测定。采用弯曲试验方法测定DBTT，弯曲半径2mm，变形速度3(°)/s，温度控制采用酒精加干冰或液氮来调节。弯曲DBTT定义为试样沿指定弯曲半径R弯曲到最大弯曲角90°时表面不出现裂纹的最低温度(放大15倍观察)，弯曲试样尺寸为：100mm×9mm×0.5mm。

采用AES、SEM和TEM对不同状态试样的显微组织、断口形貌、位错和第二相分布进行了观察和分析。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

按照GB4161-84标准，钼板材的断裂韧性测试结果见表1。表中Mσ-La₂O₃板材1#和Mσ-La₂O₃板材2#只是断裂韧性试样尺寸不同，其余均相同。由表1的实验结果可以看出，烧结态Mσ-La₂O₃板材的断裂韧性K_{IC}达到了24.76MPa·m^{1/2}，是纯钼板的2.5倍多。与CHEN等^[14]测定的加工态纯钼和TZM结果相比，烧结态Mσ-La₂O₃板材的K_{IC}值不仅显著高于纯钼板，而且较热锻空冷态TZM钼合金也有很大提高，是TZM钼合金的1.3倍。

在1900℃(保温1h)高温退火态钼板的DBTT测定结果表明，纯钼板在室温显示出“再结晶脆性”，La₂O₃的添加使再结晶Mσ-La₂O₃板材的DBTT降至-60℃，因此较纯钼板的DBTT降低了80℃。

表1 烧结态钼板断裂韧性测试结果

Table 1 K_{IC} values of sintered pure Mo and Mσ-La₂O₃ sheets

Sample	B/mm	W/mm	a/mm	P _Q /mm	P _{max} /mm	K _Q /(MPa·m ^{1/2})	K _{IC} /(MPa·m ^{1/2})
PMo Sheet	8.0	32.0	15.0	1.69	1.69	9.78	9.78
Mσ-La ₂ O ₃ Sheet 1#	8.0	32.0	15.0	2.75	4.54	15.85	
Mσ-La ₂ O ₃ Sheet 2#	12.0	40.0	20.0	6.10	6.69	24.76	24.76

2.2 韧化机制

以上结果表明: La_2O_3 对钼具有非常显著的韧化效果。一般而言, 钼的脆性主要来源于晶界的本征脆性和 C、O、N 等间隙杂质在晶界上的富集。在本实验条件下, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 板材和纯钼板材试样具有相似的等轴晶粒结构, 在拉伸和弯曲变形条件下都产生了沿晶断裂, 两者的主要差别是在 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 板材的断裂面可看到细小球形的 La_2O_3 粒子(图 1(a) 白色粒子), 在粒子周围有微裂纹产生, 由于微裂纹吸收断裂能量, 因而对钼韧性的提高有重要贡献, 如图 1 所示。

图 2 所示为烧结态 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 板材和纯钼板材试样的 AES 分析结果。由图 2 可见, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 板材晶界附近的 C、N、O 杂质的含量与纯钼板材并没有明显的差别, 添加 La_2O_3 并不改变 C、N、O 等致脆杂质在钼晶界上的分布状态。

关于钼中第二相的增韧作用问题, 存在两种截

然相反的观点。这两种观点都是基于对碳化物型钼合金研究提出的。一种观点认为钼中加入碳, 除了脱氧改善晶界强度外, 在基体中存在的碳化物弥散相有利于改善钼的低温脆性^[15]。另一种观点认为碳化钼沿晶界析出, 晶粒为一层连续碳化物膜包裹, 使钼急剧变脆^[16]。在本实验中, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 材料韧性的提高却与 La_2O_3 粒子改变钼中的位错分布及组态有密切的关系。

图 3 所示为烧结态和再结晶态 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 板材的 TEM 像。由图 3 可见, 大量的位错被弥散分布的第二相 La_2O_3 粒子所钉扎, 位错择优分布在 La_2O_3 粒子周围, 位错在晶界附近的塞集程度大大降低。因此提出一种新的韧化机制—硬脆第二相的韧化机制, 可以很好地解释 La_2O_3 对钼的韧化作用。一般而言, 在钼的低温塑性变形中, 大量位错平面滑移到晶界, 造成晶界处高度应力集中是钼致脆的主要原因。当在钼中引入弥散分布的第二相

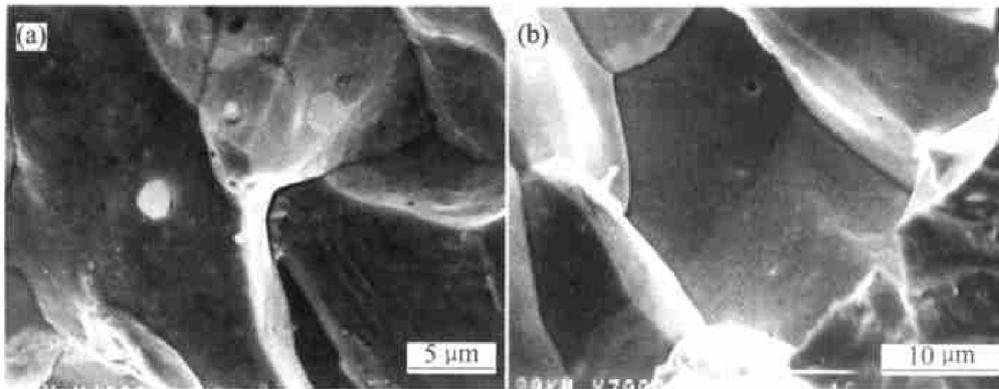


图 1 再结晶退火态 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 板材(a)和纯钼板(b)的弯曲断口 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ sheet(a) and pure Mo sheet(b) annealed at 1900 °C, 60min

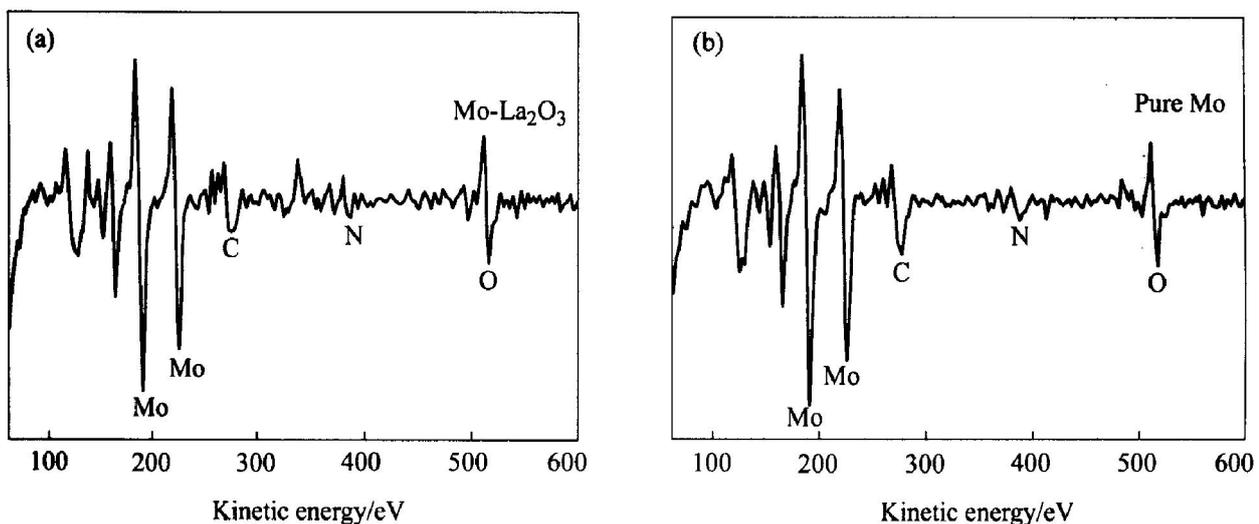


图 2 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 板材(a)和纯钼板(b)断口的 AES 分析谱

Fig. 2 AES patterns of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ sheet(a) and fracture surface of pure Mo sheet(b)

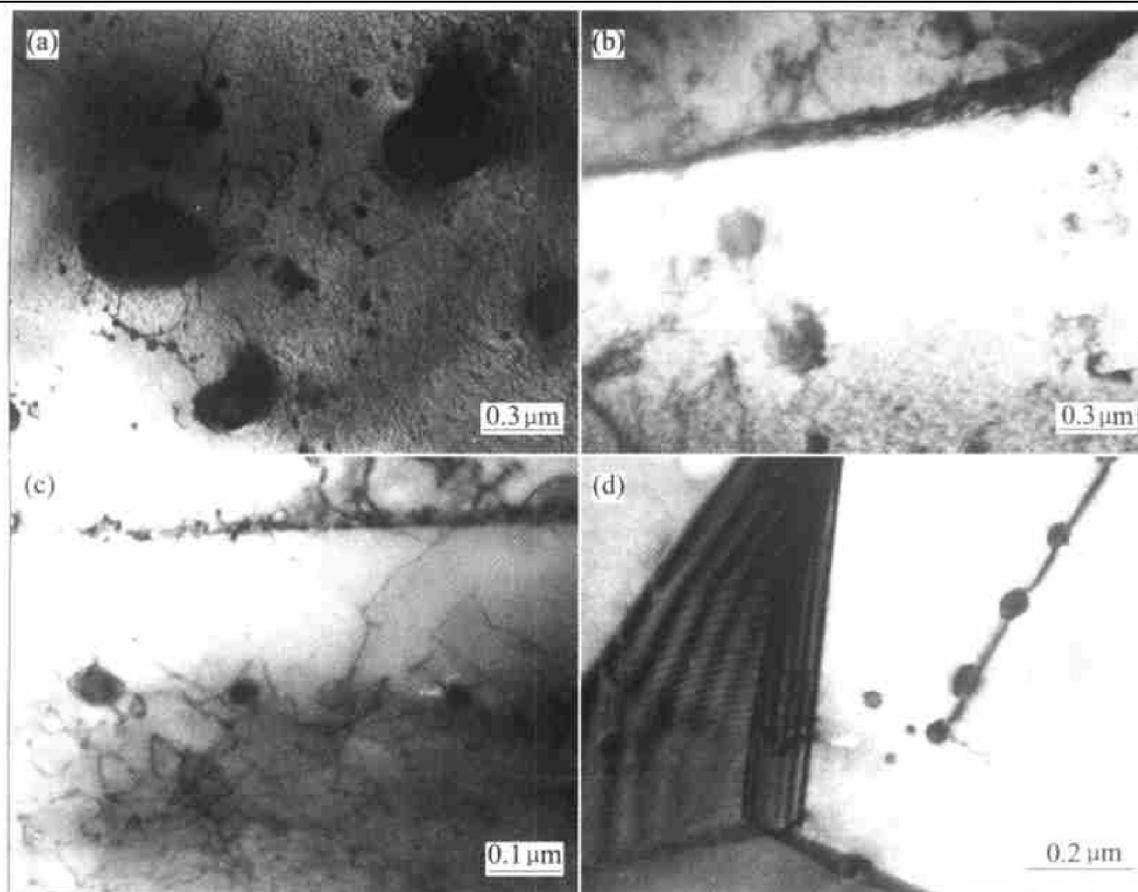


图 3 钼多晶体中位错与 La₂O₃ 粒子交互作用

Fig. 3 TEM morphologies of interaction of dislocations with La₂O₃ particles

(a) —Grains in sintered Mσ-La₂O₃ alloys; (b) —Near grains boundary in sintered Mσ-La₂O₃ alloys; (c) —Near subgrains in annealed Mσ-La₂O₃ sheets; (d) —Grains in annealed Mσ-La₂O₃ sheets

La₂O₃ 粒子时, 引起位错分布组态的变化, 使位错分布更加均匀, 这样, 一方面使钼形变更均匀, 缩短了滑移面的有效长度, 使晶界附近的位错塞集减轻。另一方面, 大量的位错被 La₂O₃ 粒子钉扎在晶内或强滑移带内, 使晶界或强滑移带附近的位错密度降低, 这种位错组态有利于延缓沿晶微裂纹的形成。随着变形量的增加, 多晶体中的位错密度相应增加, 塞积在粒子处的位错数目也不断增加, 从而在粒子周围产生很大的应力集中, 当应力集中达到基体与第二相界面的结合强度时, 微裂纹就会在界面处产生(图 1), 从而使积聚的应力得到松弛, 裂纹尖端钝化。Mσ-La₂O₃ 材料的断裂就是由于在大变形量时, 晶界应力集中导致沿晶裂纹形成和扩展的结果, 分布于晶内的大量弥散 La₂O₃ 粒子, 由于改变了位错分布组态和微孔松弛应力, 延缓了沿晶裂纹的形成和扩展, 因而使 Mσ-La₂O₃ 材料具有优良的韧性指标。

3 结论

1) 烧结态 Mσ-La₂O₃ 材料的断裂韧性 K_{1c} 值达到 24.76MPa·m^{1/2}, 是纯钼材料的 2.5 倍多, 而且高于热锻空冷态 TZM 钼合金。再结晶 Mσ-La₂O₃ 板材的 DBTT 降至 -60℃, 较同样状态的纯钼板降低 80℃。La₂O₃ 对钼具有显著的韧化效果。

2) AES 结果表明, La₂O₃ 并不改变 C、N、O 等致脆杂质在钼晶界上的分布状态。Mσ-La₂O₃ 材料的韧化主要与 La₂O₃ 粒子改变钼中的位错分布及组态有密切的关系, 并提出了一种新的韧化机制—硬脆第二相的韧化机制, 能很好地解释实验结果。

REFERENCES

[1] Falbriard P. Mo and Mo alloy for the first wall of nuclear reactor[J]. International Refractory Metals and Hard Materials, 1991, 10(1): 37-42.
 [2] Endo M, Kimura K, Udagawa et al T. The effects of

- doping molybdenum wire with rare earth elements [J]. High Temperatures-High Pressures, 1990, 21: 129 - 137.
- [3] ZHANG Jiu-xing, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong. The mechanisms of strengthening and toughening of rare earth molybdenum alloy [A]. Bildstein H, Eck R. Proceedings of 13th International Plansee Seminar [C]. Tirol, Austria: Metallwerk Plansee, 1993, 1: 93 - 104.
- [4] Eck R. A new dispersed molybdenum alloys [A]. Pink E, Sedlatsch K. Proceedings of 12th International Plansee Seminar [C]. Tirol, Austria: Metallwerk Plansee, 1989, 1: 1047 - 1055.
- [5] ZHOU Mei-ling, LI Jun, ZUO Tie-yong, et al. Microstructure and properties of molybdenum wires doped with La [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4 (3): 57 - 62.
- [6] ZHANG Jiu-xing, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong. The effect of rare earth lanthanum on the mechanical properties of molybdenum [A]. Bildstein H, Eck R. Proceedings of 13th International Plansee Seminar [C]. Tirol, Austria: Metallwerk Plansee, 1993, 1: 599 - 606.
- [7] ZHANG Jiu-xing, ZHOU Mei-ling, LIU Lu, et al. Effect of La_2O_3 on the recrystallization of molybdenum wires [J]. Acta Metallurgic Sinica, 1996, 9(2): 94 - 98.
- [8] 张久兴, 姚草根, 周美玲, 等. 掺杂复合稀土氧化物的钼的组织与性能 [J]. 稀土, 1999, 20(5): 22 - 26. ZHANG Jiu-xing, YAO Cao-gen, ZHOU Mei-ling, et al. The microstructures and properties of molybdenum doped with two kinds of rare earth oxides [J]. Rare Earth, 1999, 20(5): 22 - 26.
- [9] 张久兴, 周文元, 周美玲, 等. 稀土钼合金力学和热发射性能的研究 [J]. 稀有金属, 2002, 25(2): 124 - 128.
- ZHANG Jiu-xing, ZHOU Wen-yuan, ZHOU Mei-ling, et al. The mechanical & thermionic properties of molybdenum alloys doped with rare earth [J]. Rare Metals, 2002, 25(2): 124 - 128.
- [10] ZHANG Jiu-xing, ZHOU Mei-ling, LIU Dar-min, et al. Fracture toughness of sintered $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ alloy and the toughening mechanisms [J]. International Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17: 405 - 409.
- [11] Myoung K. Recrystallization of molybdenum wire doped with lanthanum oxide [J]. International Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13(4): 221 - 227.
- [12] Hiraska S. Microstructure and properties of molybdenum doped with AlSiK [J]. Z Metallkd, 1988, 79(8): 519 - 615.
- [13] DENG Shi-qiang, LIU Zhi-chao. The brittleness of sintered PM-TZC alloy [A]. LU Zhong. Proceedings of the 6th Refractory Metals in China [C]. Beijing: General Institute of Steel and Iron, 1990. 103 - 106.
- [14] Chen D L. Fracture toughness of molybdenum and molybdenum alloys [A]. Bildstein H, Eck R. Proceedings of the 13th International Plansee Seminar [C]. Tirol, Austria: Metallwerk Plansee, 1993, 1. 621 - 628.
- [15] Touboul J P. The impurities of carbon on the properties of molybdenum alloys [J]. Less-Common Metals, 1973, 30: 279 - 285.
- [16] 莫尔古诺娃 H H. 钼合金 [M]. 徐克沾, 王勤, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 202 - 204. Moerkurova H H. Molybdenum Alloys [M]. XU Ke-zhan, WANG Qin, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 202 - 204.

(编辑 杨幼平)