文章编号: 1004-0609(2012)1-0114-07

## 高强韧 Mo-0.1Zr 合金的制备、性能及组织

成会朝, 范景莲, 卢明园, 李鹏飞, 田家敏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要:采用球磨制备 Mo-0.1Zr 粉末,经压制成型、预烧、高温烧结和真空热处理后,制备抗拉强度超过 650 MPa、 伸长率大于 30%的高强韧 Mo-0.1Zr 合金,研究真空热处理对合金性能与显微组织的影响。结果表明:经高温烧 结后,Mo-0.1Zr 合金与纯 Mo 相比性能提高不明显,断口形貌呈明显的沿晶脆性断裂特征;但经真空热处理后, Mo-0.1Zr 合金的性能显著提高,抗拉强度提高了 40%、伸长率从 7.3%提高到 31.2%,合金断口也由沿晶脆性断 裂转变为穿晶韧性断裂,且部分晶粒呈韧性撕裂特征。真空热处理温度对合金性能的影响很大,真空热处理温度 过高容易使晶粒长大,导致性能提高程度下降;而真空热处理温度过低难以起到消除晶体缺陷的作用,对合金性 能提高有限。

关键词: Mo-0.1Zr 合金; 抗拉强度; 伸长率; 沿晶断裂; 穿晶断裂; 韧性撕裂 中图分类号: TG146.4 文献标志码: A

## Preparation, performance and structure of high tenacious Mo-0.1Zr alloy

CHENG Hui-chao, FAN Jing-lian, LU Ming-yuan, LI Peng-fei, TIAN Jia-min

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

**Abstract:** Mo-0.1Zr powder was prepared by ball-milling, then this powder was made into high tenacious alloy with tensile strength above 650 MPa and elongation above 30% after a series of processes including press forming, pre-sintering, high-temperature sintering, and vacuum heat treating. The effects of vacuum heat treatment on properties and microscopic structure of the alloy were investigated. The results show that, after sintering at high temperature, the properties of Mo-0.1Zr alloy have no obvious improvement compared with pure Mo, and its fracture exhibits an obvious characteristic of intergranular brittle rupture. However, after vacuum heat treatment, the performance of Mo-0.1Zr alloy fracture translates from intergranular brittle rupture to transcytalline ductile rupture. At the same time, parts of the grains exhibit a characteristic of ductile tearing. The significant increase in performance of Mo-0.1Zr alloy after vacuum heat treatment is closely related to the elimination of vacancies and dislocations. However, an excessively high temperature will cause the grain growth, resulting in the decrease of increasing extent of alloy performance; an excessively low vacuum heat treatment temperature has little effect on increasing the alloy performance because it can hardly play a role in eliminating crystal defects.

Key words: Mo-0.1Zr alloy; tensile strength; elongation; intergranular rupture; transcytalline rupture; ductile tearing

通信作者: 范景莲, 教授, 博士; 电话: 0731-88836652; E-mail: fjl@mail.csu.edu.cn

**基金项目:** 国家自然科学基金创新群体项目(51021063); 国家杰出青年科学基金资助项目(50925416); 教育部博士点基金资助项目(20090162110032) 收稿日期: 2010-09-28; 修订日期: 2011-02-20

钼合金具有熔点高、热膨胀系数小、耐磨性好、 热导率高和高温强度高等优点,是航空航天、国防军 工等领域一种非常重要的高温结构材料,常被用作火 箭鼻锥、发动机喷管、飞行器前缘、方向舵、隔热屏、 蜂窝结构及原子反应堆屏蔽材料等超高温部件[1-3]。然 而,由于钼及钼合金体心立方的本征脆性和间隙氮、 氧等原子在晶界的偏聚,钼合金的塑脆转变温度较高、 室温脆性较大[4-5]。如果不采用形变强化(锻造、挤压 或扎制等)和后续热处理来提高合金的塑性,钼合金的 伸长率通常只有 5%左右<sup>[6-7]</sup>,但形变强化+热处理又 使得合金的制备工艺复杂、成本明显增加, 且对于采 用粉末冶金方法制备的大多数零部件,形变强化会破 坏产品形状和结构。因此,如何从材质和工艺上取得 突破,不需形变强化就可以使钼合金具有高强度和塑 性,极大限度地推动粉末冶金钼合金的发展和应用, 已成为当前研究重点[8-10]。

围绕提高钼的强度和塑性,国内外科研人员开展 了较多的研究工作[11-14],并开发展多种体系钼合金。 其中,TZM(Mo-Ti-Zr-C)和 ODS 合金(稀土氧化物强化 钼合金)分别是固溶强化型和弥散强化型合金的典型 代表,其强度较纯 Mo 有了明显提高,应用十分广泛。 然而,这两种合金如不经形变强化和后续热处理,其 在室温下的伸长率通常不超过 8%。近来,美国橡树 岭国家实验室的 MILLER 等<sup>[15]</sup>采用添加微量合金元 素 Zr、B和C来降低晶界氧和强化钼基体含量,在未 经形变强化和热处理的情况下合金的抗拉强度达到 544 MPa、伸长率约为 20%, 取得较好的效果。但与 形变强化态钼合金相比,合金的性能(尤其是抗拉强度) 还是偏低。为此,本文作者采用微合金化元素 Zr 对钼 合金基体进行强化,采用粉末冶金方法制备 Mo-0.1Zr 合金,并研究真空热处理对 Mo-0.1Zr 合金的性能和组 织的影响。

## 1 实验

按 Mo-0.1Zr%的质量分数称取 Mo 粉和 Zr 粉, 将称好的粉末在高能球磨机上球磨混合, 球磨过程采 用氩气保护, 球磨转速为 200 r/min、球磨时间为 5 h。 将球磨混合粉在 300 MPa 压力下模压成"工"字形拉 伸试样。拉伸试样在氢气保护下进行低温预烧, 预 烧最终温度为 1 000 ℃, 保温 2 h。然后,将预烧样 在高温钨棒烧结炉中进行烧结,烧结温度为 1 920 ℃,烧结时间为 2 h。最后,将烧结后的样品在 1 100~ 1 300 ℃进行真空热处理, 真空度 ≤ 0.1 Pa。

采用 Instron-8802 型力学试验机测定拉伸试样的 力学性能;采用 JSM-5600LV 型扫描电镜对样品的断 口形貌和微观组织进行分析。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 Mo-0.1Zr 合金的烧结性能与显微组织

表1所列为纯 Mo 与 Mo-0.1Zr 合金烧结后的力学 性能检测数据。从表1可以看到,纯 Mo 在室温下的 强度较低,脆性也较大(伸长率只有3.9%),而 Mo-0.1Zr 合金的抗拉强度和伸长率相对较纯 Mo 的都有了一定 的提高,这与合金元素 Zr 的固溶强化和净化晶界氧有 关系。合金元素 Zr 在低温时为密排六方结构,但当温 度高于 863 ℃时会转变为与 Mo 相同的体心立方结构, 这样,在烧结过程中就可以与 Mo 晶体中的 Mo 原子 发生置换固溶,从而对合金起到固溶强化效果;此外, Zr 元素与氧的结合力强于 Mo,在烧结过程中会优先 与氧反应,从而对 Mo 晶界起到氧净化作用,因此, Mo-0.1Zr 合金的性能优于纯 Mo 的。但总体来说,

表1 纯 Mo 与 Mo-0.1Zr 合金的力学性能

<b>Table 1</b> Mechanical properties of pure Mo and Mo-0.121 and
--

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation/%
Pure Mo	415	3.9
Mo-0.1Zr	475	7.3

图 1 所示为纯 Mo 拉伸断口的 SEM 像。可以看到, 纯 Mo 拉伸样断口基本上是沿晶断裂,且晶粒之间存 在少量孔隙。图 2 所示为 Mo-0.1Zr 合金拉伸断口的







SEM 像。可以看到, Mo-0.1Zr 合金基本上也是沿晶断裂, 但个别晶粒出现穿晶断裂, 且晶粒表面存在一些球形小粒子。通过对球形小粒子的能谱分析(见图 3)可知, 这些粒子由 Mo、Zr 和 O 元素构成, 说明合金元素 Zr 除部分固溶到 Mo 基体, 对合金起到固溶强化效果外, 还与氧反应生成氧化物粒子, 对合金起到净化晶界氧的效果。



图 2 烧结态 Mo-0.1Zr 合金断口的 SEM 像 Fig. 2 SEM image of fracture of sintered Mo-0.1Zr alloy



**图 3** Mo-0.1Zr 合金晶粒间二次相粒子的 SEM 像及 EDS 分析结果

Fig. 3 SEM image (a) and EDS analysis results (b) of particles at grain boundary

## 2.2 经真空热处理后 Mo-0.1Zr 合金的性能与显微 组织

图 4 所示为纯 Mo 经 1 200 ℃真空热处理后的拉 伸应力一位移曲线。从拉伸应力一位移曲线可知,纯 Mo 的强度较低,脆性较大,在弹性变形阶段就发生 了断裂。图 5 所示为 Mo-0.1Zr 合金经 1 200 ℃真空热 处理后的拉伸应力一位移曲线。从图 5 可以看到, Mo-0.1Zr 合金在拉伸过程中发生了明显的屈服和塑 性变形,其拉伸位移是纯 Mo 的 10 倍,抗拉强度也高 达 660 MPa,显示了非常优异的强度和韧性。

表 2 所列为纯 Mo 和 Mo-0.1Zr 合金经 1 200 ℃真



**图 4** 经 1 200 ℃真空热处理后纯 Mo 的拉伸应力一位移曲线

Fig. 4 Stress—displacement curve of pure Mo after vacuum heat treatment at 1 200  $^\circ\!\!C$ 



图 5 经 1 200 ℃真空热处理后 Mo-0.1Zr 合金的拉伸应 力—位移曲线

Fig. 5 Stress—displacement curve of Mo-0.1Zr alloy after vacuum heat treatment at 1 200  $\,^\circ\!\mathrm{C}$ 

**表 2** 1 200 ℃真空热处理对纯 Mo 和 Mo-0.1Zr 合金性能的 影响

Table 2Effect of vacuum heat treatment at 1 200 °C onmechanical properties of pure Mo and Mo-0.1Zr alloy

Specimen	Treatment	Tensile strength/MPa	Elongation/ %
Pure Mo	Sintering	415	3.9
	Vacuum heat treatment	400	3.5
Mo-0.1Zr	Sintering	475	7.3
	Vacuum heat treatment	660	31.2

空热处理前后的性能变化数据。从表 2 可以看到, 经 真空热处理后, 纯 Mo 的抗拉强度和伸长率基本上没 有发生变化, 说明真空热处理对纯 Mo 性能的影响不 大。但经真空热处理后, Mo-0.1Zr 合金的抗拉强度和 伸长率都得到了显著提高, 其抗拉强度由 475 MPa 提 高到 660 MPa, 伸长率也由 7.3%提高到 31.2%, 强度 提高了 40%、伸长率提高了 3 倍多,说明真空热处理 对 Mo-0.1Zr 合金性能的提高非常有效。

图 6 所示为纯 Mo 经 1 200 ℃真空热处理后拉伸 断口的 SEM 像。在拉伸断口的中心区域(见图 6(a)), Mo 晶粒大小约为 10 µm,基本上也都是沿晶断裂,这 与真空热处理前的断口形貌特征一致,但在拉伸断口 的边缘区域(见图 6(b)),尤其是靠近样品的表面,可 以看到一些尺寸约为 50 µm 的粗大晶粒,且部分粗大 晶粒发生了穿晶脆性断裂,说明经 1 200 ℃真空热处 理后,纯 Mo 已经发生了再结晶晶粒长大。这可能是 由于在真空热处理过程中,热量是由样品表面向内传 递,造成了样品表面晶粒优先开始长大,从而造成拉 伸试样断口晶粒大小呈方向性分布。

经1200 ℃真空热处理后,Mo-0.1Zr 合金的拉伸 试样断口呈现明显的颈缩特征,且断口中心区域颜色 明显呈暗灰色。图7所示为Mo-0.1Zr 合金经1200 ℃ 真空热处理后拉伸断口的 SEM 像。可见,在拉伸断



图 6 经 1 200 ℃真空热处理后纯 Mo 样品断口的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of fracture of pure Mo after vacuum heat treating at 1 200 °C: (a) Center area; (b) Fringe area





Fig. 7 SEM images of fracture of Mo-0.1Zr alloy after vacuum heat treatment at 1 200 °C: (a), (c) Center area; (b), (d) Fringe area

口的中心区域(见图 7(a)), Mo 晶粒发生了明显变形, 呈现明显的韧窝特征; 而在拉伸断口的边缘区域(见图 7(b)),呈现穿晶断裂特征,但 Mo 晶粒并未像纯 Mo 那样发生明显的再结晶长大,说明 Mo-0.1Zr 合金相比 纯 Mo 具有更高的再结晶温度。虽然 Mo-0.1Zr 合金没 有像纯 Mo 那样发生明显的晶粒再结晶长大,但边缘 区域晶粒大于中心区域晶粒,因而发生了穿晶断裂。 图 7(c)和(d)所示分别为 Mo-0.1Zr 合金中心区域和边 缘区域高倍下的 SEM 像,从两幅图中均可看到明显 的晶粒撕裂特征,这与拉伸试样的颈缩、断口的韧窝 特征一起证实了 Mo-0.1Zr 合金具有较高的强度和 韧性。

Mo-0.1Zr 合金经真空热处理后性能显著提高,这 与真空热处理降低晶体缺陷(空位、位错)有直接关系。 Mo-0.1Zr 合金中由于 Zr 原子与 Mo 原子发生的是置换 固溶,当Zr原子置换Mo原子时,由于原子半径差, 必然在 Mo 基体中产生晶格畸变,而这种晶格畸变与 原子半径差直接相关,原子半径差越大,晶格畸变程 度越高,而 Mo 和 Zr 的原子半径差比较大: $\Delta R = |R(Zr) -$ R(Mo)|=|2.15-2.01|=0.14(原子半径因子),当Zr原子固 溶到 Mo 晶体时,在产生明显的固溶强化效果的同时 也引起较大的晶格畸变,而这种较大的晶格畸变也使 得晶体内的空位、位错等缺陷增多。由于真空热处理 温度在 Mo-0.1Zr 合金的再结晶温度范围内,这样,在 真空热处理过程中合金会发生回复和再结晶, 使晶体 内的位错等缺陷降低,从而使合金的伸长率成倍增加。 纯 Mo 由于没有固溶元素引起的晶格畸变,晶体内的 缺陷较少,因而经真空处理后性能变化不大。

# 2.3 真空热处理温度对 Mo-0.1Zr 合金性能和显微组 织的影响

图 8 和 9 所示分别为 Mo-0.1Zr 合金的抗拉强度和 伸长率随真空热处理温度的变化曲线。从图 8 可以看 到, Mo-0.1Zr 合金的抗拉强度在真空热处理温度为 1 200 ℃时达到最高,当真空热处理温度进一步升高 时,合金的抗拉强度开始下降。从图 9 可以看到, Mo-0.1Zr 合金的伸长率也是在 1 200 ℃达到最大,当 真空热处理温度升高时合金的伸长率出现下降。

图 10 所示为经 1 150 ℃真空热处理后 Mo-0.1Zr 合金拉伸断口边缘区域的 SEM 像。可以看到,合金 的晶粒与真空处理前的相比(见图 2)基本没有长大,断 口仍以沿晶断裂为主,没有发现韧窝和穿晶撕裂,因 而合金的性能相对较差,但相比真空热处理前还是有 了很大提高。图 11 所示为经 1 300 ℃真空热处理后 Mo-0.1Zr 合金拉伸断口边缘区域的 SEM 像。可以看



图 8 真空热处理温度对 Mo-0.1Zr 合金抗拉强度的影响

**Fig. 8** Effect of vacuum heat treatment temperature on tensile strength of Mo-0.1Zr alloy



图 9 真空热处理温度对 Mo-0.1Zr 合金伸长率的影响





**图 10** 经 1 150 ℃真空热处理后 Mo-0.1Zr 合金拉伸断口边 缘区域的 SEM 像

Fig. 10 SEM image of fringe fracture of Mo-0.1Zr alloy after vacuum heat treatment at 1 150  $^{\circ}$ C



**图 11** 经 1 300 ℃真空热处理后 Mo-0.1Zr 合金拉伸断口边 缘区域的 SEM 像

Fig. 11 SEM image of fringe picture of Mo-0.1Zr alloy after vacuum heat treatment at 1 300  $^{\circ}$ C

到,拉伸断口、边缘区域出现了大晶粒的穿晶断裂, 说明经1300 ℃真空处理后,个别晶粒开始非均匀长 大,因而 Mo-0.1Zr 合金的性能随真空热处理温度的进 一步升高而降低。

## 3 结论

1) 由于合金元素 Zr 可以固溶到 Mo 基体和在合金中生成第二相氧化物粒子相,所以,Mo-0.1Zr 合金的力学性能和再结晶温度高于纯 Mo 的,但真空热处理前 Mo-0.1Zr 合金的强度和伸长率与纯 Mo 相比优势不明显,合金断口呈现明显的沿晶脆性断裂特征。

2) 纯 Mo 经 1 200 ℃真空热处理后,晶粒发生了 再结晶长大,导致力学性能下降。而 Mo-0.1Zr 合金经 1 200 ℃真空热处理后,强度和塑性出现峰值,其抗拉 强度提高了 40%、伸长率提高了 3 倍多,合金断口也 由沿晶脆性断裂转变为穿晶韧性断裂,并呈现明显的 韧窝特征。

3) 真空热处理温度对 Mo-0.1Zr 合金性能影响很 大,温度过高,合金发生再结晶晶粒长大,致使性能 提高程度降低;而真空处理温度过低,难以起到消除 晶体缺陷(位错、空位)的目的,也使合金性能提高程 度有限。

#### REFERENCES

[1] 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[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 418: 120–136.

- [2] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 8-9.
  XIANG Tie-gen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 8-9.
- [3] SCHNEIBEL J H, FELDERMAN E J, OHRINER E K. Mechanical properties of ternary molybdenum-rhenium alloys at room temperature and 1 700 K[J]. Scripta Materials, 2008, 59(2): 131–134.
- [4] HIRAOKA Y, NODA T, OKADA M. Embrittlement of sintered molybdenum predoped with carbon in high temperature oxygen-contaminated helium[J]. Journal of Less-Commmon Metals, 1983, 91: 167–176.
- [5] HIRAOKA Y, YOSHIMURA S. Low-temperature tensile behavior of powder-metallurgy Mo-Ti alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1994, 12(4): 211–216.
- [6] 蔡宗玉,金建民,陈 桦. TZM 钼合金强化机理分析[J]. 上海 钢研, 1993, 3: 56-58.
   CAI Zong-yu, JIN Jian-min, CHEN Hua. Analysis of the strengthening mechanism of TZM molybdenum alloy[J]. Journal of Shanghai Iron and Steel Research, 1993, 3: 56-58.
- [7] TAKANORI K, YUTAKA H, SEIJI N, YOSHIHARU Y. Effects of sintering conditions on the properties of sintered molybdenum [C]//Proceedings of 2006 Powder Metallurgy World Congress. Busan: Korean Powder Metallurgy Institute, 2006: 1153–1154.
- YOSHIMURA S, HIRAOKA Y. Influence of heating in vacuum on low-temperature fracture behavior of carburized Mo-Ti alloys
   [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1996, 14(5/6): 325–333.

 [9] 范景莲,成会朝,卢明园,黄伯云,田家敏. 合金元素 Ti、Zr 对 Mo 合金性能及显微组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(8): 1471–1474.
 FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, LU Ming-yuan, HUANG

Bai-yun, TIAN Jia-min. Effect of alloyed elements Ti, Zr on the property and microstructure of Mo alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(8): 1471–1474.

- [10] 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(2): 138–143.
- [11] 卢明园, 范景莲, 成会朝, 刘涛, 田家敏, 黄伯云. Ti 对 Mo-Ti 合金拉伸强度及显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 409-413.

LU Ming-yuan, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, LIU Tao,

TIAN Jia-min, HUANG Bai-yun. Effects of Ti on tensile strength and microstructure of Mo-Ti alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 409–413.

- [12] KITSUNAI Y, KURISHITA H, KUWABARA T, NARUI M, HASEGAWA M, TAKIDA T, TAKEBE K. Radiation embrittlement behavior of fine-grained molybdenum alloy with 0.2wt%TiC addition[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 346(2/3): 233-243.
- [13] 易永鹏,高积强. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> 复合强化钼合金(MYC)丝的研究[J]. 稀有金属材料科学与工程,2005,34(2):271-274.

YI Yong-peng, GAO Ji-qiang. The study of molybdenum wire

doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(MYC)[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(2): 271–274.

- [14] KURISHITA H, KITSUNAI Y, HIRAOKA Y, SHIBAYAMA T, KAYANO H. Development of molybdenum alloy with high toughness at low temperature[J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(1): 89–97.
- [15] MILLER M K, KENIK E A, MOUSA M S, RUSSELL K F, BRYHAN A J. Improvement in the ductility of molybdenum alloys due to grain boundary segregation[M]. Scripta Materialia, 2002, 46: 299–303.

(编辑 陈卫萍)