

Study on the structure and properties of Mo-La₂O₃ composite

Yan Shijie

Nanjing University of Technology, Nanjing

Abstract: The structure, morphology, hardness, fracture toughness, high-temperature yield strength, strengthening and toughening mechanism of Mo-La₂O₃ composites were investigated by means of X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), Vickers hardness tester, electrical omnipotence material tester and dynamic heat simulate in this paper. The results showed that the ambient temperature hardness and fracture toughness, high - temperature yield strength of the samples would increase by adding suitable La₂O₃ into Mo material. The hardness and toughness of the specimens would increase, then decrease with increasing the content of La₂O₃, and their maximum value were 10.85 GPa and 7.25 MPa·m^{1/2}, respectively. The strengthening mechanisms of composites are fine grains and optimal crystal boundary strengthening, and the toughening mechanisms are fine grain toughening and crack deflection, the micro bridge join and the crack bend toughening.

Key words: Mo-La₂O₃ composites; Microstructure; Properties; Strengthening and toughening mechanism

Received: 2020-03-02; Accepted: 2020-03-17; Published: 2020-03-19

Mo-La₂O₃ 复合材料的结构与性能研究

闫世杰

南京工业大学, 南京

邮箱: sjyan_9@hotmail.com

摘 要: 采用 X 射线衍射仪 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM), 维氏硬度计, 电子万能材料试验机, 动态热模拟机研究了稀土钼复合材料的结构、形貌、硬度、断裂韧性、高温屈服强度、强韧化机理等。结果表明: 在钼中添加适量的 La₂O₃, 可起到室温强韧化和高温强化作用。随着 La₂O₃ 含量的增加, 样品的硬度、断裂韧性呈先增后减的规律, 其最大值分别为 10.85 GPa, 7.25 MPa · m^{1/2}。该材料的强化机制为细晶优化和晶界强化; 韧化机制为细晶韧化, 裂纹偏转、微桥接和弯曲韧化。

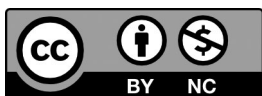
关键词: Mo-La₂O₃ 复合材料; 结构; 性能; 强韧化机制

收稿日期: 2020-03-02; 录用日期: 2020-03-17; 发表日期: 2020-03-19

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



1 前言

钼金属具有高熔点、低膨胀系数和高热导率等诸多优良性能，故而在工业中有着广泛的应用。但是，纯钼的再结晶温度较低（约 900 ~ 1000℃），容易发生变形或脆断，严重影响其使用性能。因此钼金属的强韧化研究一直受到业内重视。在对钼基体起到弥散强化作用的稀土氧化物中，研究较多的是 La₂O₃、Y₂O₃ 和 CeO₂，其他还有 Sm₂O₃、Nd₂O₃ 和 Gd₂O₃ 等。

结构决定着性能，性能是结构的反映。因此，本实验通过均匀掺杂、冷等静压型、中频烧结、板材轧机压力加工等工艺制备了 Mo-La₂O₃ 复合材料，采用电子万能材料试验机，动态热模拟机，X 射线衍射（XRD），扫描电子显微镜（SEM）等系统地研究了该复合材料的微观结构与宏观性能，为该材料的工业应用提供了基础数据和理论依据。

2 实验

2.1 试样制备

采用固—液掺杂方式，在 MoO₂ 粉末中掺入 0% ~ 3.0%（质量分数，下同）La（NO₃）₃，然后将经过烘干的 MoO₂-x%La（NO₃）₃ 混合物在平四管电阻炉中，通过氢还原法（温度为 1273 K，氢气流量为 60 M³/h）得到费氏粒度为 3.2 μm 的 Mo-x%La₂O₃（x=0, 0.1, 0.3, 0.8, 3.0）掺杂粉末，接着经过冷等静压压力为 160 MPa，保压时间为 5 min，中频烧结制成高温钼与纯钼的烧结板坯，两种钼板坯进行热轧与交叉换向温轧生产厚度 1.0 mm 板材，总变形率达 95% 以上。

对按上述工艺制备出的稀土高温钼板和纯钼板沿轧制方向截取试样。上述试样在 SL63-14 A 型钨网炉中于 1050 ~ 1450℃进行真空退火。

2.2 样品分析测试

采用 SIEMENS — 500 型 X 射线衍射仪 (CuK α 辐射, $\lambda = 0.1541$ nm) 对所制备的样品进行结构分析, 步进宽度为 0.02, 计数时间为 3 s。采用 HVA-10 A 型低负荷维氏硬度计测试样品的室温硬度, 测量载荷为 49 N; 在 WD-10 A 型电子万能材料试验机上采用切口梁法计算烧结坯块的室温断裂韧性 K_{JC} 值。其中, 切口梁法的试样长度为 26 mm, 宽度为 6 mm, 厚度为 1 mm, 单边切口深度为 1 mm, 跨距为 18 mm, 压缩速度为 2 mm/min; 采用 Gleeble1500 动态热模拟机进行高温压缩试验, 加热速度为 20 K/min, 压缩速度为 0.5 mm/min, 试验温度为 1473 K。采用 JSMT-200 型扫描电子显微镜对样品的断口形貌、压痕裂纹、微裂纹等进行分析。

3 结果及讨论

3.1 样品的 X 射线衍射分析

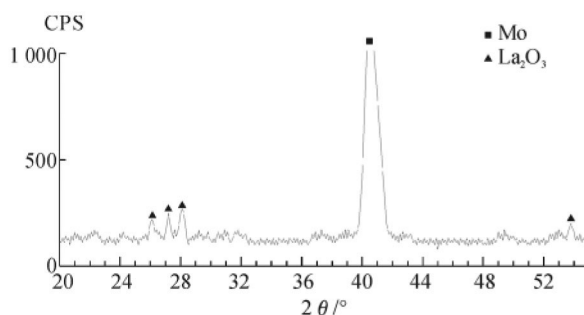


图 1 Mo-0.8%La₂O₃ 样品的 XRD 图谱

从图 1 可以看出, Mo-0.8%La₂O₃ 复合材料 (MA) 中除了 Mo 衍射峰外, 还存在 La₂O₃ 的衍射峰, 表明样品经冷等静压及 1873 K 烧结 24 h 后, La₂O₃ 能够稳定存在。

3.2 La₂O₃ 对 Mo 的强韧化作用

从图 2 可以看出, 随着 La₂O₃ 含量的增加, Mo-x%La₂O₃ 复合材料的室温硬

度、断裂韧性值均逐渐增加。当 La₂O₃ 含量为 0.8%、0.4% 时分别达到其最大值 10.85 GPa, 7.25 MPa·m^{1/2}, 此后又有不同程度的下降。其中, 当 La₂O₃ 含量在 0.8% ~ 3.0% 范围内, 样品的室温硬度趋于稳定 (保持在 10 GPa 左右), 而室温断裂韧性的下降趋势则相对较大。即样品的室温硬度、断裂韧性随 La₂O₃ 含量的增加呈先增后减的规律。因此, 在钼材料中加入适量的 La₂O₃ 起到了室温强韧化的作用。

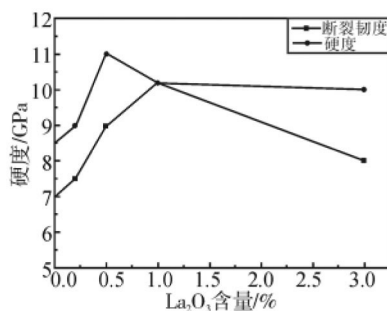


图 2 Mo — x%La₂O₃ 样品的室温硬度、断裂韧性与成分的关系

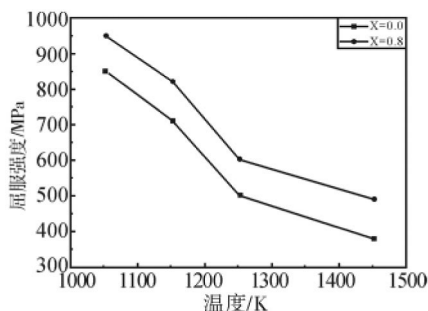


图 3 Mo — x%La₂O₃ 样品的高温压缩屈服强度与温度的关系

由图 3 可知, 实验所选定的温度范围内, 两种材料的高温屈服强度随温度的升高而逐渐下降。温度相同时, Mo — x%La₂O₃ 复合材料的高温强度比纯 Mo 大约提高了 120 MPa, 因而, La₂O₃ 的加入对钼材料起到了一定的高温强化作用。

3.3 Mo-La₂O₃ 复合材料的强化机制

3.3.1 室温强化机制

与纯钼相比, Mo-La₂O₃ 复合材料的硬度显著提高 (图 2)。引用金属学中

的 Hall-Petch (H-P) 公式来描述 Mo 基复合材料晶粒度与屈服应力的关系:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^m \quad (1)$$

其中: σ_y 为产生 0.2% 变形时的屈服应力 $\sigma_{0.2}$, 可用显微硬度 H_v 代替;
 σ_0 为移动单个位错时产生的晶格磨擦阻力; k, m 为常数; d 为平均粒径。

因而, H-P 关系式可改写成:

$$H_v = H_{v0} + k d^m \quad (2)$$

从图 2 室温硬度曲线可知, Mo-x%La₂O₃ 复合材料的硬度随着晶粒尺寸的减小而增加, 即上述关系式是成立的。因而, 在 Mo 中添加适量的 La₂O₃, 使材料的晶粒细化, 从而使材料达到室温强化的目的。

3.3.2 高温强化机制

Mo-x%La₂O₃ 复合材料经 1473 K 高温压缩变形后的断口分析结果如图 4 所示。

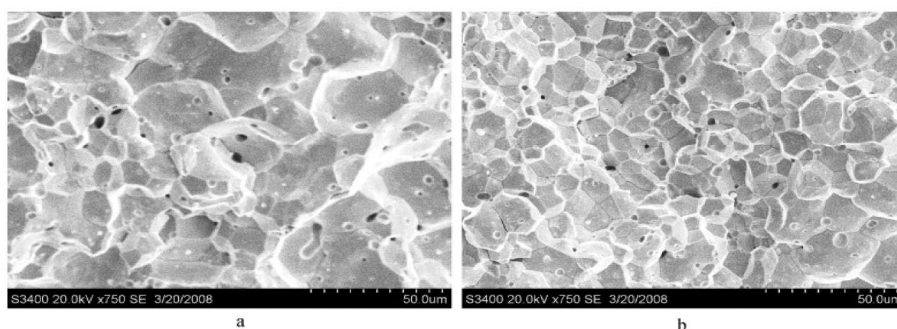


图 4 Mo-x%La₂O₃ 样品经 1473 K 压缩后的 SEM 照片

由图 4 a 可知, 在纯钼的断面上, 晶粒表面比较光滑, 有玻璃相存在。当玻璃相存在于晶界时, 使得晶界先于位错运动而滑动, 成为主要的变形机制。

随着温度的升高, 玻璃相的粘度下降, 晶界滑动增加, 从而使样品的强度降低。由图 4 b 可知, 在 Mo-0.8%La₂O₃ 复合材料的断面上未发现玻璃相, 即在钼材料中添加适量的 La₂O₃ 可阻止高温变形时有害的玻璃相的形成, 从而提高 Mo 基材料的高温强度 (如图 3 所示)。

3.4 Mo-La₂O₃ 复合材料的韧化机制

3.4.1 细晶韧化机制

由图5可知,在Mo中加入La₂O₃可使其晶粒明显细化。细化晶粒,可增大相邻晶粒之间的约束,使晶粒内的形变立即传递给周围相邻的晶粒而产生均匀形变,不容易产生应力集中,不容易形成裂纹。

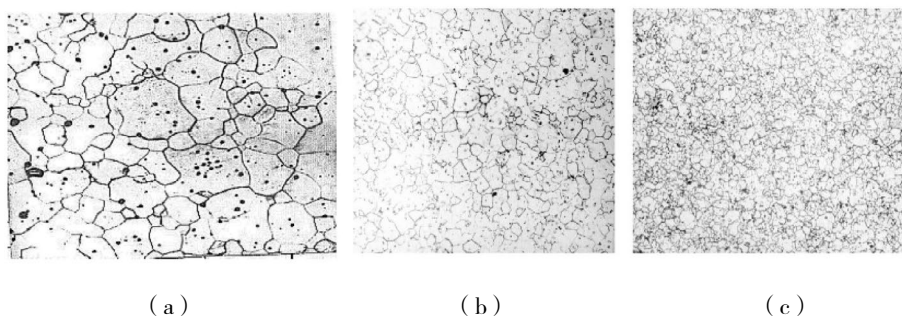


图5 Mo - x%La₂O₃ 复合材料的 SEM 显微组织

(a) x=0, 1; (b) x=0.8; (c) x=3.0

另外,相对于两侧的晶粒而言,晶界是点阵畸变区,起着抑制裂纹扩展的势垒作用,晶粒愈细,裂纹失稳扩展所消耗的能量愈大。判别裂纹是否失稳扩展的判别式为:

$$(\sigma_0 d^{1/2} + k_y) k_y \geq \beta \mu \gamma \quad (3)$$

式中, σ_0 ——位错的摩擦阻力; d ——晶粒度; k_y, k_y', β ——常数; μ ——切变模量; γ ——比表面积。

由(3)式可知,减小晶粒尺寸,可使裂纹不容易发生失稳扩展。因此,La₂O₃的加入,可使钼材料的晶粒细化、阻碍裂纹的形成和失稳扩展,从而有效地提高材料的韧性。

3.4.2 裂纹的偏转、微桥接和弯曲增韧机制

由图6可知,在钼材料中加入适量的La₂O₃后,在变形过程中,裂纹扩展时会发生偏转、微桥接和弯曲。这是由于在La₂O₃粒子与Mo基体间存在着弹性模量和膨胀系数的差异,造成材料内部产生径向张应力和切向压应力,这种应力的存在和外力相互作用,使裂纹前进的方向发生偏转、微桥接和弯曲,从而

提高材料的抗断裂能力、增加韧性。

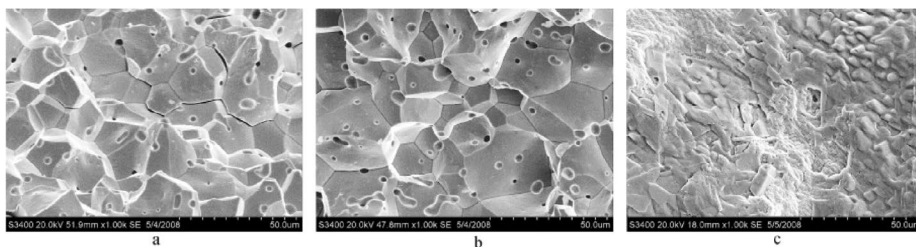


图 6 Mo — 0.8%La₂O₃ 复合材料中压痕裂纹的 SEM 照片

(a) 裂纹的偏转；(b) 裂纹的微桥接；(c) 裂纹的弯曲

4 结论

(1) Mo-x%La₂O₃ 复合材料由 La₂O₃ 和 Mo 组成，样品的室温硬度、断裂韧性随 La₂O₃ 含量的增加呈先增后减的规律，当 La₂O₃ 含量为 0.8%，0.4% 时分别达到其最大值 10.85 GPa，7.25 MPa · m^{1/2}。

(2) 在钼材料中加入适量的 La₂O₃，具有较好的高温强化效果，使材料在 1073 ~ 1473 K 温度范围内的高温压缩屈服强度提高 120 MPa。

(3) Mo — La₂O₃ 复合材料的强化机制主要为细晶强化（室温），优化晶界强化（高温）；该材料的韧化机制主要为细晶韧化机制，裂纹的偏转、微桥接和弯曲增韧机制。

参考文献

- [1] 殷劲松, 吕忠. 钼和钼合金 [C] // 中国有色金属学会第 7 届全国难熔金属学术交流会文集. 西安: 陕西科学技术出版社, 1991: 206 — 207.
- [2] Motomu E. 稀土元素对掺杂钼丝的影响 [C] // 第 12 届国际普兰西会议论文译文选集. 中南工业大学出版社, 1991: 162 — 165.
- [3] Haertle S. 氧化物弥散强化钨和钼的生产及其性质 [C] // 第 12 届国际普兰西会议论文译文选集. 中南工业大学出版社, 1991: 154 — 156.
- [4] Xiao Jimei. The Toughness and toughening of metal (金属的韧性与韧化) [M]. 上海: 上海科学出版社, 1983: 156.