

摘要

采用机械合金化法制备了 MoSi_2 粉末及 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒。运用粉末冶金法制备了纯钼烧结坯及掺杂不同含量 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼坯，并对烧结钼的组织与性能进行了检测。结果表明：掺杂钼组织中主要存在 Mo 、 La_2O_3 和 Mo_5Si_3 三相； $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的添加细化了钼基体晶粒；掺杂钼的致密度均低于纯钼；高掺杂量烧结钼的硬度相比于纯钼有所提高，低掺杂烧结钼的硬度反而有所降低；掺杂量为 1.0 wt% 的烧结钼的热膨胀系数低于纯钼；掺杂 0.5 wt% 和 1.5 wt% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 的烧结钼的导热性能优于纯钼；除了掺杂量为 1.5 wt% 的烧结钼外，其余掺杂钼的室温抗弯强度均高于纯钼， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的添加对烧结钼取得了很好的室温韧化效果；由于在烧结过程中 MoSi_2 与 Mo 发生原位反应得到高温抗蠕变强度更好的 Mo_5Si_3 ，掺杂钼显示出比纯钼更为优异的高温强度；掺杂量为 1.0 wt.% 的烧结钼具有最优异的综合性能； $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂钼的室温强韧化机制主要为细晶强韧化及硬脆第二相粒子强韧化。采用掺杂 1.0 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼制造了挤压模。

关键词：烧结钼， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ ，组织，挤压模具，性能

ABSTRACT

MoSi₂ powder and La₂O₃/MoSi₂ composite micro-particles were synthesised by mechanical alloying (MA) method. Pure Sintered Mo and the sintered Mo with different addition of La₂O₃/MoSi₂ were prepared through Powder Metallurgy (PA) method. The microstructure, physical and mechanical properties of the pure Mo and doped Mo alloys were measured. The results show that: the main phases in the doped Mo are Mo, La₂O₃ and Mo₅Si₃; the grains of Mo matrix were refined because of La₂O₃/MoSi₂ doping; the relative density of any one of the doped Mo is lower than that of pure Mo; the sintered Mo with higher doping content has higher hardness compared with the pure Mo, while the hardness of the sintered Mo with lower doping content is lower; the thermal expansion coefficient of the doped Mo with 1.0 wt% doping content is higher than that of pure Mo; the addition of 0.5 wt% or 1.5 wt% La₂O₃/MoSi₂ has improved the thermal conductivity of sintered Mo; the room-temperature bending strengths of the doped Mo are all better than that of pure Mo, except that of the sintered Mo with 1.5 wt% doping content; the doping of La₂O₃/MoSi₂ has achieved good toughening effect on the sintered Mo at room temperature. Mo₅Si₃, which has good high temperature anti-creep strength, was acquired through the in-situ reaction between Mo and MoSi₂, thus the high temperature strength of the doped Mo is far better than that of pure Mo; the sintered Mo with 1.0 wt.% addition has the best comprehensive properties; the sintered Mo doped with La₂O₃/MoSi₂ are strengthened and toughened by the combined strengthening-toughening of grain refining and the second phase particles. Extrusion die was manufactured using the sintered Mo doped with 1.0 wt.% La₂O₃/MoSi₂ composite particles.

KEY WORDS: sintered molybdenum, La₂O₃/MoSi₂, microstructure, extrusion die, properties

第一章 文献综述

1.1 引言

钼元素在地壳中的含量大约为 0.01%。目前,发现的钼矿物大约有 20 余种,其中只有辉钼矿、钼酸钨矿、钼酸铅矿、钼华四种矿物具有开采价值。钼在被人们发现以前就已得到了应用。14 世纪的日本钢制马刀中就添加了钼;在 16 世纪,辉钼矿被当做铅笔使用。1778 年, Scheele C.W.发现了钼元素,他在用硝酸分解辉钼矿时得到钼酸,并获得了钼盐,同年制出了氧化钼。1781 年,瑞典人哥耶利穆用碳还原三氧化钼获得金属钼。Hjelm P.J.在 1782 年得到纯金属,并将其命名为钼。

金属钼是具有重要战略意义的稀有金属,其熔点高,强度大,硬度高,导电导热性能和耐腐蚀性能好,此外,其热膨胀系数和蒸汽压低,耐磨性好,因而被广泛应用于冶金、化工、机械、石油、航空航天、电子、核工业、环保等领域^[1-3]。

1.2 钼的基本性质

1.2.1 钼的物理性质

钼是一种具有高沸点及高熔点的难熔金属,处于元素周期表的第五周期第 VIB 族,原子半径为 0.139 nm,具有两个未被电子充满的外电子层,在未充满电子的 N 层中的电子分布为 $4s^2, 4p^6$ 和 $4d^5$,在 O 层中为 $5s^1$ ^[4]。

纯钼是具有灰色光泽的可锻性金属,可进行镗加工和抛光,车加工和碾磨也不困难^[4]。其熔点为 2620 ℃,仅次于碳、钨、铼、钽和铌,沸点为 4639 ℃^[5],20 ℃时的密度为 10.22 g/cm³。

钼的线膨胀系数较低(约为一般钢材的三分之一到二分之一),在高温下尺寸稳定,减少了破裂的危险^[4]。

钼的热导率数倍于许多高温合金,大约为铜的一半,能快速升温 and 冷却,较多数其它金属形成的热应力低^[4]。

钼的电导率较高(约为铜的三分之一),而且随温度的升高而下降。

钼具有很高的弹性模量,是工业金属中弹性模量最高者之一。钼的弹性模量较少受温度的影响,甚至在 800 ℃下其数值仍高于普通钢在室温下的数值^[4]。

表 1-1 给出了钼的主要物理性质。

表 1-1 钼的主要物理性质^[1]

| 性能指标 | 参数 | |
|---------------------------------------|--|-----------------------|
| 原子序数 | 42 | |
| 电子结构 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ | |
| 平均相对原子质量 | 95.95 | |
| 晶体结构 | bcc | |
| 密度/ $g \cdot cm^{-3}$ | 10.22 | |
| 熔点/ $^{\circ}C$ | 2620 ± 10 | |
| 沸点/ $^{\circ}C$ | 4639 | |
| 蒸气压 | 2000 K | 2.40×10^{-8} |
| | 2800 K | 1.54×10^{-3} |
| 熔化潜热/ $kJ \cdot mol^{-1}$ | 27.6 ± 2.9 | |
| 热容 | 298 K | 24.54 |
| | 1000 K | 28.36 |
| | 2000 K | 33.80 |
| 升华热/ $kJ \cdot mol^{-1}$ | 绝对零度 | 650 ± 3.8 |
| | 298 K | 664.5 |
| 蒸发热(沸点时)/ $kJ \cdot mol^{-1}$ | 589.66 ± 20.9 | |
| 线膨胀系数/ K^{-1} (293-373K) | 4.98×10^{-6} | |
| 热导率(300K)/ $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ | 139 ^[5] | |
| 电阻率/ $\mu\Omega \cdot cm$ (298K) | 5.2 | |
| 电子逸出功/eV | 4.37 | |
| 热中子俘获面/ m^2 | | 2.6×10^{-28} |
| | 1003 K | 0.55 |
| | 1603 K | 6.3 |
| | 2003 K | 19.3 |
| 弹性模量/GPa | 2603 K | 70 |
| | | 329 ^[5] |
| 韦氏硬度/MPa | 1530 ^[5] | |

1.2.2 钼的化学性质

在常温下，钼在空气中是稳定的。在 400 $^{\circ}C$ 时发生轻微的氧化(可看到氧化色)；高于 600 $^{\circ}C$ 时，钼被迅速氧化成三氧化钼；高于 700 $^{\circ}C$ 时，水蒸气将钼强烈氧化为二氧化钼。

在钼的熔化温度以前,钼与氢均不发生化学反应。但钼在氢气中加热时,能吸收一部分氢气形成固溶体^[6]。

在 1500℃ 以下,钼和氮不发生反应;高于 1500℃ 时,钼和氮发生化学反应生成氮化物。假如氮的压力低,到 2400℃ 都还看不到反应。

碳、碳氢化合物和一氧化碳从 800℃ 开始,就与钼相互作用而生成碳化钼 (Mo_2C)。二氧化碳在 700℃ 以上能使钼氧化。

氟与钼在常温下就能发生化学反应,生成具有挥发性的氟化钼 MoF_6 。氯与钼在高于 250℃ 时才能发生相互作用,生成具有挥发性的卤化物 MoCl_5 ^[6]。碘蒸气与钼不发生化学反应。溴在淡红热状态下与钼发生反应^[6]。当有水分存在时,全部卤素在室温下均对钼起作用。硼与钼在加热情况下相互作用。

硫蒸气在温度高于 440℃、硫化氢则需高于 800℃ 才能与钼发生反应生成二硫化钼(MoS_2),含硫气体在 700~800℃ 时也能氧化金属钼。

温度高于 1200℃ 时,钼与硅相互作用生成二硅化钼(MoSi_2),温度一直升到 1500℃ 时,该化合物在空气中仍然非常稳定。

钼在常温下的盐酸、硫酸和碱液中是稳定的;在热碱或温度为 80~100℃ 的盐酸、硫酸中,钼稍许溶解。金属钼在过氧化氢中溶解并生成过钼酸— H_2MoO_6 和 $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$ ^[6]。

1.3 钼的应用

钼的消费形式以工业三氧化钼为主,约占 70%,钼铁约占 20%,金属钼和钼化学制品各占 5%^[4]。钼的应用领域及其分配比例大概如下:钢铁冶炼消费约占 80%(其中合金钢约 43%,不锈钢约 23%,工具钢和高速钢约 8%,铸铁和轧辊约 6%),化工产品约占 10%,金属钼制品消费约占 6%,高温高强度合金和特殊合金约占 3%,其它钼制品约占 1%^[1]。

在钢中添加钼可使钢具有均匀的微晶结构,降低共析分解温度,扩大热处理温度范围和淬透深度,还能提高它的硬度和韧性、抗蠕变性能^[1]。铁中添加钼可使生铁合金化,使铁晶粒细化,还可提高它的高温性能、耐磨性能和耐酸性能^[1]。

在金属压力加工行业中,钼合金顶头是穿制不锈钢管的重要工具,添加钼的模具可用于铜、铝型材的加工。

钼的熔化温度很高,在高温下还能保持较高的强度和良好的导电性,因此在

电光源和电真空行业中得到广泛应用。如电灯泡中支撑钨丝的钩子,电子管栅极、发射管和二极管整流管阴极,封装在石英玻璃的导电杆、汽车灯反光罩等^[1,7,8]。

在冶金工业中,钼被用于高温炉的发热体、支承架的结构件、隔热屏和高温器皿、钨丝和钼丝配合可作热电偶。

在建材工业中以钼代铂,用于生产硅酸铝纤维的钼电极棒、流口和生产玻璃纤维的钼电极板^[9]。

往机械零件上喷镀一层钼后,可增强它的耐磨性。

二硫化钼的润滑性能优于石墨,具有非常低的摩擦系数(0.03~0.06),高的屈服强度(3.45MPa),能在高温(350℃)和各种超低温条件下使用,在真空条件下甚至可以在 1200℃正常工作,特别在高速运转的机械部件中有着十分优良的润滑作用,因而在汽轮机、燃气轮机、金属轧辊、齿轮齿、模具、汽车及宇航器械上广泛使用^[1]。

钼合金由于有优异的耐热性能和高温力学性能,在宇航、军事工业当中,可用于火箭、导弹部件,如喷嘴、发动机的燃气轮片、冲压发动机喷管、火焰导向器及燃烧室等^[7]。在液体燃料火箭发动机上广泛使用金属钼和钼合金(如 Mo-0.5Ti-0.08Zr)作燃烧室、喉部管套筒。特别是宇宙飞船发射和返回通过大气层时,由于速度非常快,暴露于空气中的部件温度高达 1482~1646℃,因而常采用钼做蒙皮、喷管、火焰挡板、翼面及导向叶片等。钼的热膨胀系数低和导热性能好,在太阳辐射光强烈作用下尺寸稳定性特别好,用金属钼网做成人造卫星天线,可以保持其完全抛物的外型,而较之石墨复合天线重量更轻^[7]。

钼的热中子俘获面较小,有持久强度,对核燃料的稳定性能和抵抗液体金属的腐蚀等特性,故用作核反应堆的结构材料,如隔热屏等^[7]。

钼与铬、铝的盐类可以共同沉淀而生成钼铬红颜料,钼酸根离子与金属表面的铁离子形成难溶的 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$,从而使金属表面钝化,达到防锈的效果^[7]。其颜色变化由淡橙色到淡红色,有着较强的覆盖能力,且颜色鲜艳,主要用于涂料、塑料、橡胶、油墨、汽车和船舶涂料等领域^[7]。锌、钙和钠的钼酸盐用作抗腐蚀颜料,因而不含影响环境和人类健康的铅而受到普遍的关注^[7]。

微量的钼可刺激植物生长,尤其对豆科植物的作用更为显著,施加微量钼肥能使大豆增产 10%~15%,水稻增产 20%~25%^[1]。因此,钼的化合物(主要以钼酸铵的形式)也可用于生产化肥。

钼是人体需要的微量元素,缺钼将影响人的正常生长。钼可减少人体对致癌

物质的吸收并加速其排泄，钼还可保护正常细胞遗传物质不受致癌物质的侵袭，增强人体对致癌物质造成损失的修复能力。

近年来，一些钼合金，如稀土钼合金具有优异的强韧性和电子发射性能，逐渐成为一种新型热电子发射阴极材料，其发射性能力可达到 W-Th 材料的水平，并克服了 W-Th 的放射性和脆断性的缺点^[8,10-12]。Mo-47Re 合金具有高抗拉强度和较好的延性，可用来生产微米尺寸截面的箔带和极细丝材的弹性元件。Mo-50Re 合金丝和薄板所做元件可用于温度高达 2400K 的加热器、反射器中，而且这些元件可通过焊接来制造、装配^[13]。随着现代航空航天及核工业的发展，对钼的综合性能(特别是高温性能、热冲击、中子辐照和高能粒子轰击性能等)提出了更高要求，纯钼早已不能胜任如此苛刻的工作条件。因此，高温强韧化钼合金的研究、开发与应用越来越受到重视。

1.4 挤压模具材料的现状

挤压是对放在容器(挤压筒)内的坯料施加外力，使之从特定的模孔中流出，获得所需断面形状和尺寸的一种塑性加工方法。按坯料温度区分，挤压有热挤压、冷挤压和温挤压 3 种。坯料处于再结晶温度以上时的挤压为热挤压；在常温下的挤压为冷挤压；高于常温但不超过再结晶温度的挤压为温挤压。冷挤压时，毛坯的变形抗力很大；热挤压随然变形抗力减小，但是需在 1000℃以上的高温环境下进行；温挤压的毛坯温度通常为 300~800℃，挤压压力为 2000~2500MPa，虽然温度比热挤压温度低，压力比冷挤压小(仅是冷挤压的 1/2~2/3)，但是模具在这样的高温、高压、摩擦和交变载荷的反复作用下，其使用寿命变短^[14]。影响模具使用寿命的因素很多，提高模具寿命的一个很重要的方法是采用高性能的模具材料。

目前，国内外主要采用模具钢作为挤压模具材料。根据模具材料的工作环境，冷挤压模具材料应具有高硬、耐磨性、较高的强韧性、高的疲劳寿命、良好的抗擦伤和咬合性能以及良好的工艺性能。根据上述要求，Cr₁₂MoV、W₁₈Cr₄V、W₆Mo₅Cr₄V₂ 被广泛用作冷挤压模具材料。W₁₈Cr₄V 是高速钢的一种，它具有高硬度、高强度、高耐磨性和高热稳定性与足够的强韧性。W₁₈Cr₄V 钢中的合金元素含量很高，含有大量的碳化物形成元素，特别是 W 的含量高达 18%，形成大量的一次碳化物和二次碳化物，碳化物约占总量的 18~22%，且一次碳化物呈粗大骨骼状或呈树枝状分布于钢基体中^[15]。李文生等^[16]选用 Cu, Al, Mn, Co, Zn, Ni, Re 作为合金设计的主元素，研制了可用于冷挤压模具材料的 Cu-14Al-X 合金。该铜合金材料除了具有铜合金的良好性能外，与国内外开发的新型模用铜合金相

比,其摩擦系数更小,对不锈钢等铁基材料的抗粘着性更好。在热挤压模具用模具钢方面,除了常用的韧性模具钢(如 5CrMnMo, 5CrNiMo, H11)、强韧性模具钢(如 H13, 4Cr3Mo2V, 4Cr5W2VSi)、高强度模具钢(如 3Cr2W8V, HM3, 3Cr2W8V)外,国内外近年来开发了多种新型挤压模具钢,如表 1-2 所示。

表 1-2 新开发挤压模具钢的化学成分(wt.%)^[17]

| 元素 | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | Co | W | V |
|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 钢种 | | | | | | | | | |
| A | 0.28 | 0.30 | 0.70 | 3.0 | 0.5 | 3.3 | 3.0 | 4.5 | 2.0 |
| B | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | | | 0.15 |
| C | 0.40 | 0.30 | 1.50 | 3.0 | 2.5 | 2.1 | | | 1.2 |
| 6F4 | 0.20 | 0.30 | 0.70 | 3.0 | | 3.4 | | | |

温挤压模具的工作温度不同,所选择的模具材料也不同。若挤压温度在 400℃以下,可选择冷挤压模具材料,如 3Cr2W8V 和高速钢等;当挤压温度高于 400℃时,常用 H11、H13 等高速钢作为模具材料,此类钢 Cr 含量较高,淬透性较高,淬火硬度增高,具有高的强韧性和较高的抗热疲劳性能,特别适合在急冷急热的工作条件下使用;在 650~850℃下进行挤压,可采用热作模具钢作为温挤压模具钢,但这时允许单位压力应控制在 1100MPa 以下(采用高速钢时,允许值为 2000MPa),特别是 6Cr4Mo3Ni2WV 效果相当好^[18]。

虽然近年来,我国在模具材料开发方面取得了很多成果,但模具材料的仍以钢为主,一些高性能模具材料仍然依赖进口。随着航空航天事业的发展,为了适应宇航器研制开发的需要,必须研发高温合金作为挤压模具材料。钼作为难熔金属,具有高硬度、高强度、高导热性、良好的耐磨性与耐腐蚀性、低的热膨胀率等优异性能,以它为基体的 TZM, Mo-Re 等合金已在许多高温领域得到应用,只需进行一些韧化处理,钼基高温合金有望成为优良的新型挤压模具材料。

1.5 钼的低温脆性

钼的一个致命缺陷是低温脆性问题。钼在 800℃便开始发生再结晶,1200℃

时再结晶基本完成, 在发生再结晶后容易发生脆性断裂。一般而言, 钼的脆性主要有两个来源: 一是钼的本征脆性; 二是间隙杂质在晶界上的富集。

钼的本征脆性主要由过渡族金属的电子分布特点所决定^[19]。钼元素存在不饱和的 $4d^5$ 电子层, d 电子层是不对称分布的, 原子结合力具有方向性, 因此 d 层电子相互作用时表现出共价键本性, 而最外面的 $5s^1$ 电子层具有球对称性, 体现了金属键属性。在不同条件下, 起作用的键会发生变化, 金属钼相应表现出不同的塑脆性能。当金属键起作用时, 金属钼以塑性变形为主; 而当金属钼发生脆性断裂时, 则意味着起作用的键由金属键变成了共价键。如随着温度的不断降低, 金属外层电子间由金属键向共价键转变, 当温度低于塑脆转变温度(DBTT)时表现出明显的共价键特征, 晶格阻力急剧增大, 可动位错减少, 交滑移变得困难, 位错运动倾向于平面滑移, 此种位错运动方式容易导致在钼晶界上产生应力集中, 从而发生沿晶脆性断裂。

影响钼的脆性的主要间隙杂质主要是 C、N、O 等。其中, O 对钼的塑性危害较大, 它容易和其它元素形成杂质氧化物偏聚于晶界, 阻碍晶界滑动。研究表明^[20], 少量的氮(15~30ppm)增大钼的沿晶脆性, 大量的氮(55~88ppm)则能抑制脆性; 55ppm 的氮能使钼由沿晶断裂转变穿晶断裂。适量 C 在晶界的偏聚能降低钼的脆性: 一方面, 利用 C 与 O 之间强的结合能, C 能降低 O 向晶界偏聚的驱动力^[21]; 另一方面, C 在钼合金中形成的 Mo_2C 等碳化物与钼基体具有很强的结合力, 且其多析出于钼晶界, 能降低晶界能, 强化钼晶界^[22]。此外, C、O 原子比也会对钼的脆性产生影响。当 $C/O < 2$ 时, O 含量较多, 钼的塑性变差; 当 $C/O \geq 2$ 时, 碳化物析出, 钼晶界得到强化, 脆性降低^[20,23]。

由上可知, 由于钼的本征脆性以及其中不可避免存在着 C、N、O 等杂质, 钼的强韧化研究便成为必然趋势。

1.6 钼的强韧化

钼的低温脆性及再结晶脆性, 极大地阻碍了钼的应用和发展, 因此, 为了提高钼的塑性和再结晶温度, 人们很早就开始了钼的强韧化研究。截至目前, 钼的强韧化主要通过掺杂的方法实现。对钼进行强韧化的主要方法有: 加入固溶元素, 掺杂第二相粒子, 添加 Si、Al、K, 复合强韧化和其它强韧化。

1.6.1 加入固溶元素

1.6.1.1 Mo-Re 合金

铼具有高的熔点(3170℃), 高的密度(21.02 g/cm³), 高的强度, 良好的塑性, 其纯金属为密排六方(hcp)晶体结构; 没有塑-脆转变温度, 其塑性从低温到高温都能够保持, 且还具有非常高的弹性模量, 其弹性模量仅次于钽, 具有密排六方晶格的铼在过渡金属中有较高的溶解度, 这些特性在 Mo-Re 合金的开发中显示了它的优势^[24]。铼的加入改善了材料的强度、塑性和可焊性, 锻制和轧制 Mo-Re 合金产品具有较低的“塑-脆”转变温度, 并使得再结晶退火后材料脆化的程度有所减少; 铼可以提高钼合金的再结晶温度, 提升钼合金的高温性能; 添加铼还可减弱钼合金的各向异性, 提高钼合金的加工性能、理化特性和热电特性等, 被称为“铼效应”^[24-26]。添加大量的 Re, 使 Mo 的低温韧性得到很大改善, 被称为“Re 韧化”; Re 的添加量较少时(≤20 wt%)也能改善 Mo 的低温韧性, 这被称为“Re 软化”。纯钼具有冷脆性, 所以其冷加工性能较差。添加铼大大降低了钼合金的塑脆转变温度, 使得 Mo-Re 合金在常温时表现出很好的加工性。粉末冶金法制备的 Mo25Re 合金和 Mo50Re 合金锭在常温经过 25% 变形后未发现明显裂纹, 而含 35%Re 的 Mo-Re 合金锭在室温变形 90% 以上而不产生裂纹^[27,28]。纯钼的再结晶温度大约为 1250℃, 随着 Re 含量的增加, 再结晶温度升高, 当 Re 含量大于 10% 时, Mo-Re 合金的再结晶温度约为 1500℃, 这比纯钼的再结晶温度高 250℃ 左右^[29]。含铼 40 wt% 以上的钼-铼合金可以承受很大的冷热变化, 在极端恶劣的环境下钼-铼合金仍有很长的使用寿命, 在高温下仍可具有很高的强度, 可以用作加热材料、热电偶的护套和真空炉用材料等, 在许多情况下钼-铼合金是最好的甚至是唯一的选择。Re 对 Mo 性能的影响可归因于四点^[30]: (1)Re 可与 Mo 形成 MoReO₄ 型化合物, 它与 MO₂ 型化合物不同, 不浸润晶界; (2)Re 可提高 C、O 在 Mo 中的溶解度, 从而使碳化物、氧化物难以析出; (3)Mo-Re 合金在低温变形时发生孪生变形, 这一点不同于纯 Mo; (4)Re 使 Mo 的电子结构发生变化, 降低原子键的方向性, 降低堆垛层错能, 提高剪切模量。由于 Mo-Re 系合金的 DBTT 低于纯钼及大多数 Mo 合金, 这使得它们的高温强度较差。因此, 要让 Mo-Re 系合金得到更好地应用, 就必须提高它们的高温强度。在 Mo-Re 系合金中添加 Ti、Nb、Ta、Hf 均能使 Mo-Re 的高温强度得到提高, 其中 Hf 的强化效果最好, 这主要是因为 Hf 的原子半径 > Mo 的原子半径^[31]。

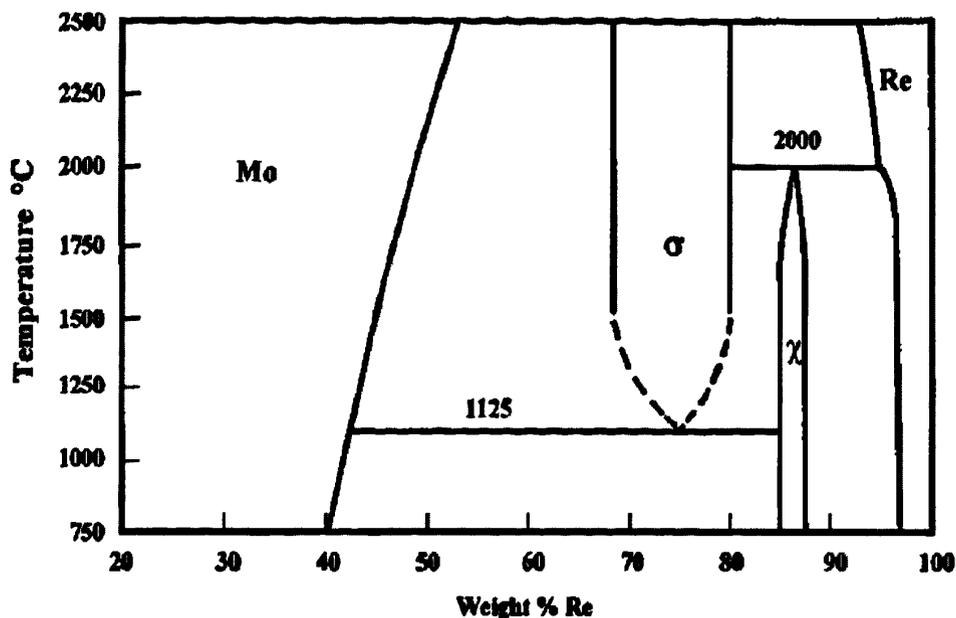


图 1-1 Mo-Re 二元平衡相图(固态部分)^[32]

由 Mo-Re 合金的二元相图(图 1-1)可以看到, 750°C 和室温下, Re 在 Mo 中的固溶限分别为 39.5 wt.% 和 29 wt.%. 因此, 当 Re 含量大于 29 wt.% 时, Mo-Re 合金中将产生中间相 σ 或 χ 。但在 Mo-Re 合金的实际制备过程中, 因为冷却速率与平衡状态存在偏差, 所以在 Re 含量低于 29 wt.% 的 Mo 合金中也经常能发现 σ 和 χ ^[33]。 σ 中间相具有高硬度和高脆性, 它的存在能提高 Mo-Re 合金的强度, 但对其塑性则产生不良影响。Carlen J.C. 等的研究表明^[34], σ 相的影响与 Mo-Re 合金的制备方法、加工工艺、热处理方式及 σ 相的形貌等有关; 含 Re 41 wt.% 或 44.5 wt.% 的 Mo-Re 合金在任何状态下均不存在 σ 相; 控制好 Mo-Re 合金的化学成分, 可使 σ 相的存在不影响合金的低温性能。

1.6.1.2 TZM 合金

TZM 即钛锆钼合金, 是最早投入工业生产的钼合金。在难熔金属合金中以强度高、导电导热性能好及热膨胀系数低、再结晶温度高, 同时又比较容易加工而闻名。TZM 合金的主要成分是: 钛 0.4%~0.6%, 锆 0.07%~0.12%, 碳 0.01%~0.04%, 余量为钼, 其中加入的元素含量不超过 1%。该合金的组织, 通常是合金元素在钼基体中形成的 α 固溶体(Mo-Ti、Mo-Zr)基体上分布有明显的块状 Mo-C 以及少量弥散的 TiC、ZrC 等质点, 从而对 Mo 具有固溶强化和弥散强化的效果, 既提高了合金的室温力学性能, 也提高了合金的再结晶温度, 使合金的高温性能得到改善。为保证钼合金的塑性和热强性能稳定性, 合金中应当避免产生 Mo_2C , 因为合金中过量的 Mo_2C 会使钼的加工性能恶化。为了在任何条件下

不生成 Mo_2C , $(\text{Zr}+\text{Ti})/\text{C}$ 之比应为 2:1~6:1。固溶强化主要通过钼基体中固溶少量的 Zr、Ti、C 等元素,使晶格产生不对称畸变造成强化效应。一般来说,溶剂原子与溶质原子的尺寸差别越大,强化效果越好。Zr、Ti、C 原子和 Mo 原子的尺寸差别因子分别为+14.3、+4.4、-34.5,因而 Zr 对 Mo 的固溶强化效果最好^[35]。发生变形时,TZM 合金中存在的 TiC、ZrC 等弥散质点能够阻碍位错运动,使合金得到强化。Mrotzek T.等的研究^[36]发现,再结晶后的 Mo-Ti 和 TZM 合金的硬度处于相同水平,这说明 TZM 合金不存在颗粒强化;但这些弥散于晶界的颗粒阻碍了亚晶移动,导致合金的再结晶温度升高。但实际上 Mo-Ti 合金中也存在着一种弥散的 $(\text{Mo}, \text{Ti})_x\text{O}_y$ 颗粒,这种颗粒能吸附钼基体中的氧,从而减少合金烧结过程中孔隙的产生,也能起到颗粒强化的作用^[37]。因此,再结晶后,Mo-Ti 和 TZM 合金的硬度处于同一水平并不能说明 TZM 合金不存在颗粒强化。

TZM合金大都采用粉末冶金法和电弧熔融法来制备,但Sharma I.G.等采用铝热冶炼法成功制备了Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.02C (wt.%)合金^[38]。该方法是将原料 MoO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 , 还原剂Al, 熔剂CaO及一定量的C充分混合并装入反应腔体中,通过铝热反应制备出还原合金样,然后将还原合金样在电弧熔炼炉中、氩气保护下熔炼得到TZM坯料,最后坯料在1000℃真空退火6 h,得到的TZM合金。该方法有别于传统制备方法,原料直接采用氧化物,降低了原料成本,并且采用该方法制备的合金具有高的硬度和热轧后具有良好的可加工性,同时合金表面的Al和Si复合物使TZM合金的高温抗氧化性增强。但该方法的一个缺点就是在成分调节和杂质去除时工艺相对复杂。

TZC合金是由TZM合金衍生出来的另一类Mo-Ti-Zr-C合金。其与TZM合金的主要区别是:它在钼中添加的C、Ti、Zr(最多为2.2%)比TZM(最多为1%)高出1~2倍以上,其它杂质含量也要更高。

1.6.1.3 Mo-Si-B 系合金

一般来说,往 Mo 中添加 Si 会产生明显的固溶强化效应,但当 Si 含量很小时($\leq 0.1\text{wt.}\%$),在室温或室温以下还可观察到固溶软化现象^[39]。随着 Si 含量的增加,Mo-Si 系合金的室温韧性和断裂韧性急剧下降。这主要是由于强度提高及断裂方式由穿晶断裂转变成沿晶断裂^[40]。Mo-Si-B 系合金一般有三个相: Mo_3Si , Mo_5SiB_2 (T_2 相)和 Mo 的固溶相($\alpha\text{-Mo}$)。其中, Mo_3Si 和 T_2 相为脆性相,其室温断裂韧性大约仅为 $2\text{-}3 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ^[41,42],但它们具有很高的室温强度^[42,43],而且它们在 1000℃以上能形成具有保护性的硼硅酸盐玻璃层,提高 Mo-Si-B 系合金的高温抗氧化性能^[44]。 $\alpha\text{-Mo}$ 不具有抗氧化性,它主要可提高 Mo-Si-B 系合金的室

温断裂韧性, 随着 α -Mo 体积分数的增加, Mo-Si-B 系合金的室温断裂韧性和抗裂纹扩展性能均得以提高, 室温断裂韧性可达 $21 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ [45,46]。但应注意的是, α -Mo 的增加必然导致 Mo_3Si 和 T_2 相的减少, 从而影响 Mo-Si-B 系合金的高温抗氧化性能和抗蠕变性能。因此, 一般应把 α -Mo 的体积分数控制在 $\leq 50\%$ (α -Mo 的体积分数 $> 50\%$ 时, Mo-Si-B 合金的抗氧化性急剧下降)。此外, 呈连续分布的粗大 α -Mo 也会对 Mo-Si-B 系合金室温韧性的改善起到有益作用 [47]。

Jéhanno 等人的研究 [48] 发现, 通过机械合金化 \rightarrow 烧结 \rightarrow 热压工艺得到的拥有超细微结构组织的 Mo-Si-B 合金在 1300°C 时具有超塑性, 在应变速率高达 10^{-3}S^{-1} 时, 其断裂前的塑性变形达到 $200\% \sim 400\%$, 且在 1400°C 以上 Mo-Si-B 合金的这种超细微组织仍然非常稳定。该合金在 1700°C 退火后, 其组织得以粗化, 抗蠕变性能得到极大改善 [48], 可满足一种引擎制造用材料 [49] 的性能需求。

Mo-Si-B 系合金的主要初化机制有裂纹捕获和裂纹桥接 [44]。裂纹在扩展时受到 α -Mo 相的阻碍, 被捕获的裂纹前端为“韧性” α -Mo, 使得裂纹扩展驱动力增加。当 α -Mo 为连续相时, 这种裂纹捕获机制更有效。在裂纹长大过程中, 裂纹尾部发生桥接, 这种桥接使裂纹张开受到阻碍, 且裂纹桥主要由 α -Mo 相构成, 它使得裂纹尖端附近的应力集中减轻, 但只在裂纹扩展一定程度后才起作用。

1.6.1.4 其它固溶钼合金

Mo、W 均为 bcc 结构金属, 易形成以 W 为溶质的连续固溶体, 产生固溶强化, 且 W 的熔点达到 3410°C , 使得 Mo-W 系列合金具有很高的高温强度。当 Mo 中添加 25% 的 W 时, 合金的熔点大约提高 200°C 。含 W 量大于等于 20% 的 Mo-W 合金在高温强度方面具有明显的优越性, 而且在 $500 \sim 1500^\circ\text{C}$ 范围内, W 含量接近 50% 的 Mo-W 合金高温强度最高, 当温度达到 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$ 时, 合金中 W 含量越高, 合金的高温强度也越高 [1]。工业上, Mo-W 合金一般采用粉末冶金或真空电弧熔炼的方法制备。这些方法需使用纯金属原料和高真空, 制备成本昂贵, 且所需时间长。原料熔点不同, 造成熔炼操作不易控制, 在熔炼过程中, 各组元不能充分混合均匀造成偏析。印度学者 Majumdar S. 等 [50] 通过铝热共还原 MoO_2 和 WO_2 混合粉末, 随后重熔共还原合金体的方法制备了 Mo-30W 合金。得到的合金能很好地与炉渣分离, Mo-W 形成固溶体, 且无第二相产生。

Mo-Ti 合金是另一类研究较多的固溶强化型钼合金。Ti 具有高熔点 (1668°C), 少量 Ti 固溶到钼基体之后, 不仅不会使钼合金的高温性能下降, 还能改善钼合金的组织 and 性能。研究表明 [37], 向钼基体中添加 Ti 之后, 不仅对合金起到固溶强化的作用, 而且还能在基体中形成一种弥散的 $(\text{Mo}, \text{Ti})_x\text{O}_y$ 颗粒, 净化合金中

的 O, 从而能够有效地提高合金的抗拉强度, 且随着 Ti 添加量的增加, 其抗拉强度逐渐提高, 当 Ti 含量达到 0.8% 时, 合金的抗拉强度最大; 当 Ti 添加过量时, 在晶粒之间产生过量的 $(\text{Mo}, \text{Ti})_x\text{O}_y$, 使晶界强度下降, 对合金性能产生不利影响。Ti 元素一般是以 TiH_2 或纯 Ti 的方式添加到 Mo 基体中。其中, 添加 TiH_2 得到的合金的相对密度和拉伸强度要高于添加 Ti 的合金^[51]。晶界处的孔隙率与预烧结样的含氧量呈正比^[52], 纯 Ti 粉末在球磨混料、存放、压实、预烧结等过程中就已被严重氧化, 所以添加纯 Ti 粉末的预烧结样的含氧量相对较高, 其相对密度较低。Ti 颗粒表面形成的氧化膜必然阻碍 Ti 向 Mo 的扩散, 从而降低固溶强化效果; 生成的氧化物向晶界偏聚弱化晶界, 导致强度下降。而 TiH_2 的脆性大于纯 Ti 粉末, 在球磨过程中容易被细化, 被细化的 TiH_2 脱氢后得到的 Ti 具有很高的活性, 使得其向 Mo 基体的扩散速度加快, 生成的氧化物减少, 固溶强化效果得到加强, 晶界弱化降低。因此, 添加 TiH_2 的合金强度高于添加纯 Ti 粉末的合金。

Zr 对 Mo 合金的强化效果要好于 Ti, 但是 Zr 在 Mo 中的固溶度较小, Zr 很难扩散到 Mo 基体中。Zr 在 Mo 中主要以 ZrO_2 的形式存在, 只有少量的 Zr 与基体 Mo 形成固溶体。Zr 也可以 ZrH_2 或纯 Zr 粉末添加到 Mo 中, 但与 Mo-Ti 合金相反, 以纯 Zr 粉末形式添加的强化效果好于以 ZrH_2 添加的强化效果^[53]。这主要因为 ZrH_2 比纯 Zr 脆, 球磨使 ZrH_2 细化, ZrH_2 脱氢后生成化学活性更高的 Zr, 活性更高的 Zr 更易与 O 发生反应形成 ZrO_2 粒子, 导致合金强度降低。

1.6.2 掺杂第二相粒子

1.6.2.1 稀土钼合金

研究最多的掺杂第二相粒子的钼合金是稀土钼合金。稀土主要以稀土氧化物的形式添加到 Mo 粉中, 可以提高 Mo 的再结晶温度, 且再结晶后的组织为燕尾状搭接结构, 无再结晶脆性, 并具有较好的抗蠕变性能。稀土氧化物弥散分布于 Mo 基体中, 除了弥散强化作用外, 还能改善 Mo 的室温韧性。经 1900°C 高温退火的 Mo- La_2O_3 合金板的塑脆转变温度 (DBTT) 较相同状态纯钼板低 $80\text{--}103^\circ\text{C}$ ^[54]。掺杂稀土氧化物 La_2O_3 、 Y_2O_3 等使烧结钼坯的室温抗弯强度和抗弯角, 其抗弯强度能达到 930 MPa , 较烧结态纯钼坯提高 52%, 弯曲角也从 5° 增加到 15.3° ^[55]。Iorio L.E. 等^[56] 研究发现, 经 2350°C 热处理后, La_2O_3 掺杂 Mo 中的位错密度高于 AKS 掺杂 Mo 中的位错密度, 这表明前者拥有更高的再结晶温度。由于 La_2O_3 在 Mo 中的固溶度十分有限, 因此在高温下 La_2O_3 颗粒也能稳定存在于 Mo 中。弥散分布的 La_2O_3 显著提高 Mo 的高温强度, 且其值随着 La_2O_3 含量的增加而增

加。在 800-1500℃温度范围内, Mo-La₂O₃ 板材的高温抗拉强度比纯 Mo 板高 100 MPa 以上^[55]。值得注意的是 La₂O₃ 含量的增加可能使 La₂O₃ 颗粒尺寸增加, 从而使 La₂O₃ 的强化效果减弱^[57]。所以, 控制 La₂O₃ 颗粒尺寸, 对于增强 La₂O₃ 的强化效果至关重要。采用机械球磨或液-液掺杂^[58,59]的方法对 Mo 进行 La₂O₃ 掺杂能取得很好的效果。采用固-液掺杂法掺杂的单一稀土氧化物使还原 Mo-La₂O₃ 合金粉末细化, 同时可能引起粉末的烧结性变差。为消除这种现象, 可采用添加复合稀土的方法, 既可以克服成形, 预烧结困难的工艺缺陷, 又可显著改善加工性能, 提高加工材的高温使用性能。例如, 掺杂两种或三种稀土氧化物可大大提高钼的强度和断裂韧性, 与采用相同方法制备的纯钼相比, 其室温下的屈服强度和断裂韧性(K_{IC})分别增加超过 38%和 375%^[60]。

稀土元素对钼的强韧化效果和稀土元素的熔点有一定联系。研究发现, 金属钼中添加稀土氧化物之后, 抗下垂能力和高温抗拉性能都得到了明显改善。稀土对钼的抗下垂能力改善效果排序为是: La₂O₃>Sm₂O₃>Nb₂O₃>Gd₂O₃>Y₂O₃; 对抗拉性能的改善效果排序是: La₂O₃>Nd₂O₃>Sm₂O₃>Gd₂O₃>Y₂O₃^[61]。

当纯 Mo 在低温发生塑性变形时, 大量位错滑移至晶界, 在晶界处塞积, 使晶界处发生应力集中, 晶界处的杂质偏聚使得晶界弱化, 导致裂纹形核、扩展。王德志等^[62]认为, 在 Mo 中掺入 La₂O₃ 后, 杂质原子吸附在 La₂O₃ 颗粒表面, 使晶界得到净化, 晶界强度提高, 是导致 Mo 韧性改善的主要原因。但是 Miller M.K. 等^[63]的研究成果表明, 晶界的完全净化并不能保证 Mo 的韧性。他们发现, O 在晶界的偏聚不利于 Mo 的塑性发挥, 但适量 C 在晶界的偏聚则可改善 Mo 的塑性。文献[64]表明, Mo-La₂O₃ 合金的韧化机制主要为硬脆第二相(La₂O₃)初化: 大变形时, Mo-La₂O₃ 材料的断裂主要是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 Mo-La₂O₃ 具有优良的韧性指标。

稀土掺杂元素中最常用的是 La, 对它的研究和报道也最多, 其他稀土元素与 La 有相似的强化效果和机理。

有关 La₂O₃ 对 Mo 的强化机制研究^[57,10]较少, La₂O₃ 除了有弥散强化的作用外, 还能细化晶粒, 起到细晶强化的作用。Zhang 等^[57]的计算表明, La₂O₃ 掺杂 Mo 线材的强化机制主要有: 颗粒强化, 亚结构强化和位错强化。

1.6.3 添加 Si、Al、K

在 Mo 中添加 AKS 可提高 Mo 的再结晶温度, 再结晶后, Mo 的高温性能和室温机械性能也得到改善。Mo-AKS 合金的再结晶温度一般比纯钼高 500-600℃,

再结晶后形成具有互锁结构的粗大晶粒组织。这种再结晶互锁晶粒结构能改善 Mo 的高温抗蠕变性能^[65]。在 Mo-AKS 合金中,能改善 Mo 性能的元素主要是 K, Si 和 Al 的作用是使 K 在高温时能留在钼基体内。大部分掺杂的 Si、Al、K 在烧结过程中通过表面连通孔挥发掉,残留的 Si、Al 因其原子半径与 Mo 原子相近而溶于 Mo 基体中,而 K 原子的半径远大于 Mo 原子,因此其几乎不溶于 Mo。残留 K 大多分布在晶界上^[65],经烧结后在晶界上形成 K 泡,退火过程中,这些 K 泡阻碍晶界移动和位错运动,使 Mo 的再结晶温度提高,性能得到改善^[66,67]。Iorio L.E. 等人的研究^[68]表明,在掺杂 AKS 的还原 Mo 粉中,只含有硅酸铝钾和硅酸铝,无钾泡。硅酸铝在 1800℃ 即迅速分解,而硅酸铝钾要在 2300℃ 以上才能完全分解。因此, Si、Al、K 掺杂钼中除了含有 K 泡外,往往还存在硅酸铝钾颗粒。硅酸铝钾颗粒不仅和 K 泡一样,阻碍晶界和位错的移动,提高钼的再结晶温度,而且抑制再结晶时的晶粒长大,掺杂量越多,细化晶粒的作用越明显^[65]。同时,由于硅酸铝钾颗粒在变形过程中被拉长、断裂,沿纵向成链状分布,使得再结晶晶粒边界沿轴向迁移所受阻力比沿径向的小得多,晶界沿轴向迅速迁移,而沿径向迁移缓慢,最终形成了大长宽比的搭接结构,在外力作用下晶间滑移机会减小,有利于提高再结晶后材料的韧性^[69]。

Mo-AKS 的组织、性能与掺杂量密切相关。Mo-AKS 的再结晶温度,再结晶晶粒长径比,硬度随着掺杂量的增大而增加,AKS 的强化作用,特别是高温强化作用增强^[65,70]。同时,掺杂量增大,第二相粒子分布密度增大,使烧结坯晶粒得以细化,但烧结坯的密度减小^[71]。

Wang 等的研究^[72]表明,掺杂 Al、Si、K 的 Mo 丝在 1655K 初次再结晶后,晶粒被拉长并形成互锁结构,而一些不含或含极少量 K 泡和第二相粒子的晶粒在 1746K 二次再结晶,晶粒异常长大并等轴化。这些粗化的等轴晶粒对掺杂钼的性能造成不利影响,生产中应控制退火温度,防止二次再结晶的发生。Si、Al、K 的熔点低,在使用过程中会逐步挥发损失,缩短 Mo-AKS 合金材料寿命;且 Si、Al、K 掺杂钼的成分不易控制。而稀土氧化物在 Mo 中能稳定存在,熔点又与 Mo 相近,添加单一稀土氧化物就可达到添加 K、Al、K 或 K、Si 的效果,而且稀土氧化物掺杂钼的成分易于控制。因此,稀土钼有逐步取代 AKS 掺杂钼的趋势。

1.6.4 复合强韧化

所谓复合强韧化,即利用两种或两种以上的强韧化方法对钼进行强韧化。在现有的钼合金基础上,近年来,研究人员利用复合强韧化开发了一系列新型钼合

金。美国的科研人员开发了一种很有发展前景的氧化物弥散强化型钼铼合金(ODS Mo-Re)。与纯钼相比,虽然Mo-Re合金的低温性能得到很大改善,但是其高温强度并没有明显提高,而氧化物弥散强化型钼合金(ODS Mo)拥有非常优异的高温性能。为了进一步提高钼合金的高温强度,获得综合性能更加优异的钼合金,美国科学家Mueller A.J.等人分别将7 wt%和14 wt%Re添加到ODS-Mo中,利用粉末冶金法得到了ODS Mo-7Re和ODS Mo-14Re合金^[73]。研究表明,相比于ODS Mo, ODS Mo-7Re的力学性能没有明显改善,但是ODS Mo-14Re的塑脆转变温度(DBTT)大大降低,1000~1250℃的抗拉强度也得到提高。

高家诚等^[74]研究了钾、镧复合掺杂钼丝的组织与性能,发现复合掺杂钼丝再结晶后的组织和性能进一步改善,其再结晶晶粒的长宽比变大,而硬度值降低。法国的一家公司将一定量的三氧化二钽和微量钾同时添加到钼中,研制成了一种新型钼合金。与纯钼相比,这种钼合金的再结晶温度高,且再结晶后的组织结构良好。试验证明,纯钼在加热至1100℃后,形成等轴状再结晶组织,而该种钼合金在1750℃下加热半小时后形成长而大的再结晶组织;纯钼在1100℃加热再结晶后,不能承受90°的钼口弯折,发生明显脆裂,而这种新型钼合金经1750℃加热半小时后,仍然能够承受3次以上的90°钼口弯折。这种钼合金还具有延展性好,容易加工成型,抗高温变形性能优良,尺寸稳定,使用寿命长的优点,可作为一种理性的耐高温结构材料。在众多高温钼合金当中,TZC合金(1.05%~1.50% Ti,0.1%~0.3% Zr,0.12%~0.40% C)的再结晶温度和高温强度最高,拥有最好的高温性能,但是令人遗憾的是其相关的生产工艺不易控制。为了解决这一难题,喻玮强等人^[75]在TZM合金的基础上再添加稀土Y、Ce,研制成了生产工艺易于控制且高温性能更为优异的高温钼合金。该高温钼合金组织中的弥散颗粒不仅存在于晶界,也存在于晶内,因此可同时起到强化晶界和晶粒的作用,但是组织中的粗大弥散颗粒和Mo-Ti固溶体对合金的性能不利。通过分析证实在合金中稀土元素Y、Ce与Ti、Zr形成了Y₂O₃结构的复合氧化物。Ti在合金中可能以复合氧化物、Ti(C,N)、Mo-Ti固溶体三种形式存在。

此外,人们试图将微量元素的固溶、弥散强韧化与钼钨合金的大量合金化的强韧化结合起来,以开发综合强化型合金,如Mo-W-Hf-C系和Mo-W-Hf-Zr-C系合金。这些新型钼合金的出现不仅进一步地改善了钼合金的性能,拓宽了钼合金的用途,更为今后其它钼合金的开发指明了方向。

虽然近二十年来,科研工作者在钼的强韧化方面做了大量的工作,也取得了较好的强韧化效果,但是在钼的强度与韧性方面往往不能“两全其美”,而且某些强韧化措施的成本较高(如Mo-Re合金),对强韧化钼合金的物理性能研究得也

较少。因此,本文从同时提高烧结钼的高温强度,室温强韧性入手,力求降低钼合金的生产成本,同时期望降低烧结钼的热膨胀系数、提高热传导等物理性能。

1.7 本课题研究的意义与内容

1.7.1 本课题研究意义

烧结钼作为高温工程领域中应用的一种粉末冶金材料,其应用领域也不断扩大,人们对其性能提出的要求在许多方面已经超出了已有的或传统用途中所需的性能要求,如挤压温度在 1200℃左右的白铜管挤压时,普通的挤压工模具钢在此温度下很快就会软化变形,在模具钢中镶嵌陶瓷材料作为模芯,又存在着急冷急热条件下陶瓷材料易开裂、定径带塌陷的问题,采用烧结钼作为工模具,要求钼不仅具有良好的高温强度和低温韧性,而且还具有高的导热性、热稳定性和低的热膨胀系数,真正实现烧结钼材料的结构功能一体化。但目前烧结钼普遍存在着耐高温性能差且发脆,数量少质量低,品种也不齐全,加工成品率低,许多异型特殊产品奇缺,成本很高等缺点,严重阻碍了烧结钼的进一步应用与发展,因此,寻求烧结钼综合性能提高的途径,成为钨钼界的一个共识。

在高性能钼材料的研究方面,多年来国内外材料工作者所进行的研究工作大都着眼于钼合金材深度加工后材料的性能,而在高性能烧结钼方面的研究却没有引起足够的重视,进而又影响到钼深加工材潜力的进一步挖掘。因此,有必要从长远的眼光出发,针对高强韧性、高导热性、低膨胀性的烧结钼材料进行研究,为烧结钼的广泛应用打下坚实的基础。

我国是钼资源大国,拥有世界第二的钼产量。但我国并非钼经济强国,长期以来,我国出口的钼产品基本以原料为主,国外企业购买我国的钼原料,加工后将产品返销中国,赚取了几十倍、甚至数百倍的巨额利润。我国在掺杂钼制品方面的研究起步晚、技术落后、产品品种少,而且大多为常规制品,产品的科技含量和附加值都比较低,大规格和尖端领域所需的异型制品仍需依赖进口,这与我国钼资源大国的地位极不相称。随着我国国民经济的发展和国防建设的需要,高性能掺杂钼制品的需求将与日俱增,我们面临的挑战将更加严峻。要想从根本上摆脱这一不利局面,必须开发拥有我国自主知识产权的“高、大、精、尖”系列掺杂钼制品,实现从钼资源大国向钼经济强国的根本性转变。因此,开展烧结钼的强韧化研究,研发高性能掺杂钼制品,以高性能掺杂钼制品替代传统制品,替代进口,增加出口,对促进国家建设和国民经济可持续发展是非常重要的。

1.7.2 本课题研究内容

本课题结合国家 863 计划，围绕烧结钼材料的强韧化展开研究，通过添加 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的方法来提高烧结钼材料的强度和韧性，主要研究内容如下：

(1) $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的制备：利用氢还原法制备钼粉，采用机械合金化法将钼粉和硅粉制成 MoSi_2 粉末，将 MoSi_2 粉末与 La_2O_3 粉末混合，通过机械球磨的方法把混合粉制成 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒粉末；

(2) 烧结钼坯的制备：将 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒分别按比例 0.2 wt.%、0.5 wt.%、1.0 wt.%、1.5 wt.%、2.0 wt.% 掺入纯钼粉中，利用球磨法把 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒与纯钼粉混合均匀；采用相同工艺，经过冷等静压、预烧结、烧结、矫直后将掺杂钼粉和纯钼粉制成 $\phi 17$ 的烧结钼棒坯；

(3) 烧结钼坯的组织与性能检测：利用现代检测手段检测烧结钼的金相组织、断口组织、内部组织结构、密度、硬度、室温抗弯强度、室温断裂韧性、高温压缩性能、热导率、热膨胀系数等，分析烧结钼组织与性能之间的关系，分析 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的添加对烧结钼组织与性能的影响；

(4) 探讨 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂烧结钼的强韧化机理；

(5) 挤压模的制造。

第二章 实验方案与方法

2.1 技术路线

烧结钼材料制备与分析技术路线如图 2-1 所示。

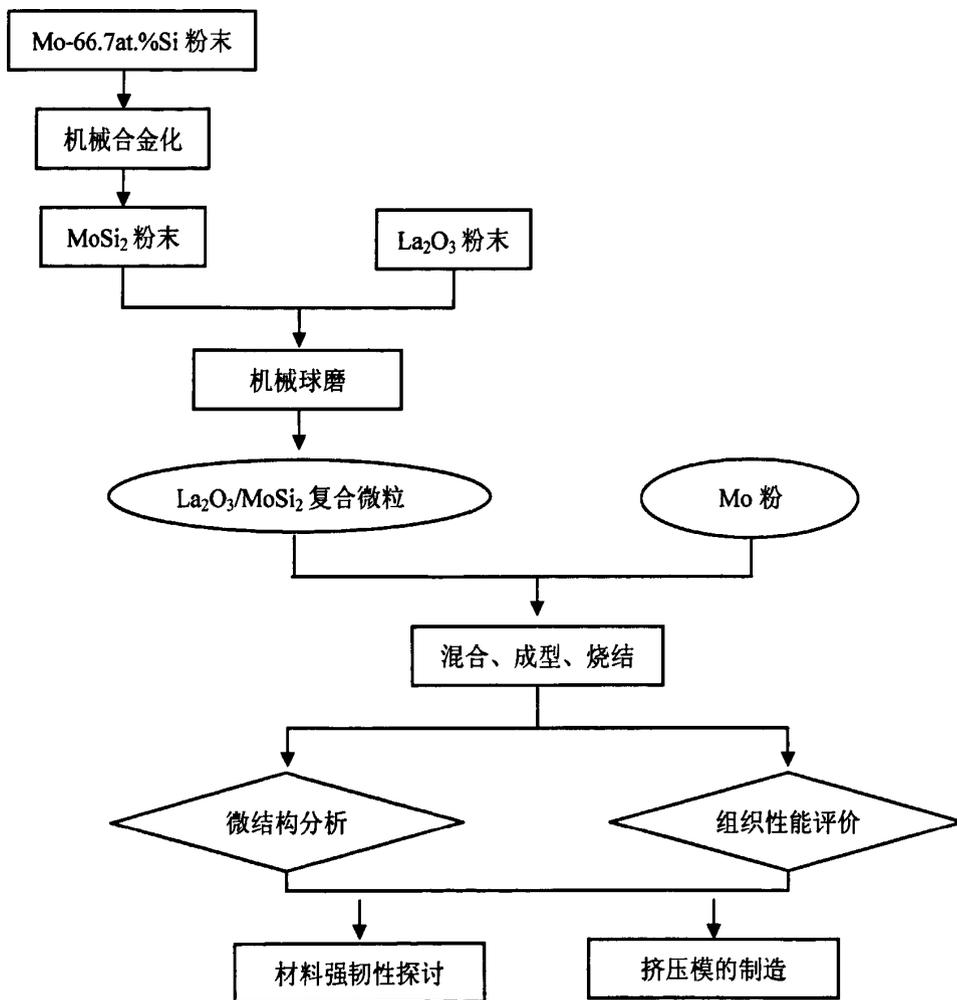


图 2-1 烧结钼材料制备与分析技术路线

2.2 原辅材料与实验设备

原辅材料：四钼酸铵((NH₄)₂Mo₄O₁₃，纯度 > 99.9%，金堆城钼业集团有限公司)、硅粉(Si，纯度 > 99.9%)、氧化镧(La₂O₃，纯度 > 99.999%)、纯钼粉(Mo，纯度 > 99.95%，粒度 3~10 μm)、无水乙醇、蒸馏水

实验设备：SK-6-13 型管式还原炉、QM-1F 型行星式球磨机、QM-A/B 轻型球磨机、HM3010 型冷等静压机、马弗炉、KGPS-250/2.5 型中频炉、D/max 2500 X 射线衍射仪、天平、STA449C/3/MFC/G 同步热分析仪、HVS-10 型维式硬度计、CSS-44100 型电子万能试验机、MTS 810 Materials Testing System 液压伺服控制动态试验机、Gleeble 1500 型热模拟试验机、Sirion200 型扫描电镜、JIM-3010 透射电子显微镜

2.3 烧结钼材料的制备

采用粉末冶金法制备烧结钼材料，该制备过程包括掺杂→成形→预烧结→烧结→矫直 5 个阶段(在金堆城钼业集团有限公司完成)，其中 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的制备包括纯钼粉的还原、 MoSi_2 粉末的合成和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的制备(在中南大学完成)。

2.3.1 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的制备

2.3.1.1 纯钼粉的还原

采用的原料为金堆城钼业集团有限公司提供的四钼酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$)，纯度大于 99.9%。还原设备为 SK-6-13 的管式电阻炉。

本课题前期研究^[76]发现，当焙解温度为 350℃时，四钼酸铵已经开始分解成 MoO_3 ，450℃时该分解过程完成，所需时间为 30 min，得到的 MoO_3 在 500℃进行氢还原时，产物为 Mo_4O_{11} 和少量的 MoO_2 ，当还原温度达到 600℃时，还原产物为 MoO_2 和少量 Mo。这说明 MoO_3 还原成 MoO_2 的一次还原反应完全的温度在 500~600℃之间。若还原温度过高，达到 MoO_3 - MoO_2 系(或可能是 Mo_4O_{11} - MoO_2 系)的共晶点(550~600℃)，在料层中容易出现液相，使料层结块形成硬壳，妨碍气体扩散，因此，本实验选择 540℃作为一次还原温度。 MoO_2 还原成 Mo 粉的二次还原在 900℃即可基本完成，为了使反应完全，选择的二次还原温度为 940℃。同时，540℃的一次还原和 940℃的二次还原所需时间分别为 60 min 和 90 min。氢还原法制备 Mo 粉的具体工艺如表 2-1。

采用 D/max 2500 X 射线衍射仪对制得的粉末进行物相检测(如图 2-2)，证实得到的粉末为 Mo。

表2-1 Mo粉制备工艺条件

| 原料 | 阶段 | 焙烧温度 | 还原温度 | 保温时间 | 氢气流量 | 料层厚度 |
|------------------|------------------------------------|------|------|------|----------------------|------|
| | | /°C | /°C | /min | /L·min ⁻¹ | /mm |
| 四钼酸铵 | 四钼酸铵→MoO ₃ | 450 | — | 30 | — | 15 |
| MoO ₃ | MoO ₃ →MoO ₂ | — | 540 | 60 | 0.8 | 15 |
| MoO ₂ | MoO ₂ →Mo | — | 940 | 90 | 0.8 | 15 |

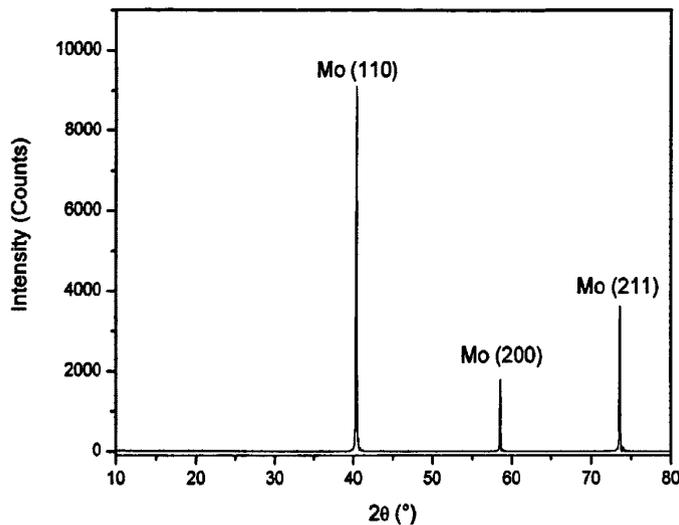


图 2-2 还原 Mo 粉的 XRD 图谱

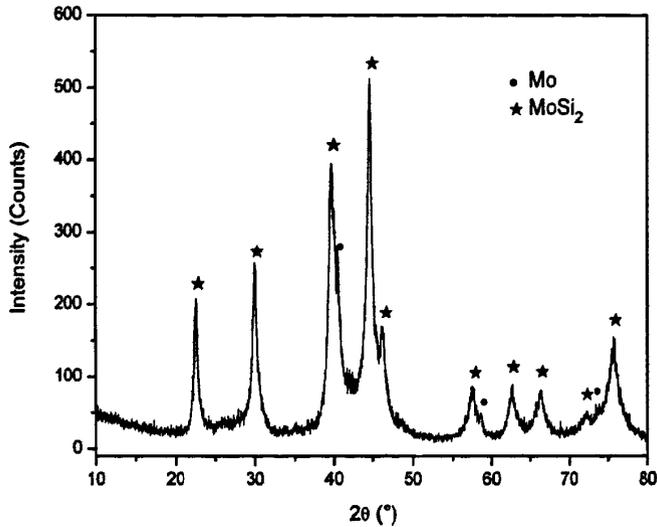
2.3.1.2 MoSi₂ 粉末的制备

MoSi₂ 的合成方法主要有机械合金化(MA)、自蔓延高温合成(SHS)、等离子喷涂、固态置换反应和放热扩散。其中,机械合金化能灵活控制第二相,自蔓延高温合成技术能实现快速合成,提高效率,且这两种方法均操作简单、容易实现及产品杂质含量低,最有可能满足生产要求而成为 MoSi₂ 合成的首选方法^[77]。课题选用机械合金化法制备 MoSi₂ 粉末。所用原料为经氢还原法制得的 Mo 粉及纯硅粉(纯度大于 99.9%),设备为 QM-F1 型行星式球磨机。只有当球磨能(即磨球输送给磨料的能量)达到一定值时,机械合金化才能发生。而球磨能与球磨机转速、球料比、磨球大小、球磨时间等球磨条件有关。因此,机械合金化能否顺利进行与球磨条件密切相关。本课题前期研究结果^[78]表明,球料比为 20:1,球磨转速 390 r/min,球磨 24 h 为合成 MoSi₂ 的最佳条件。球料比过大或过小,均会使得球和粉末的碰撞和摩擦产生的能量不足以使 Mo 和 Si 完全机械合金化。因此,采用以下球磨工艺机械合金化合成 MoSi₂ 粉末:

表 2-2 机械合金化制备 MoSi_2 工艺

| 原料组成(摩尔比) | 球料比 | 转速(r/min) | 球磨时间(h) | 球磨气氛 |
|---------------|--------|-----------|---------|------|
| Mo : Si=1 : 2 | 20 : 1 | 400 | 24 | Ar |

采用 $\Phi 20$ 及 $\Phi 10$ 两种钢质磨球,其质量比为 1:1,球磨罐的填充率约为 50%,向球磨罐中充入 Ar 气作为保护气氛。由于 Si 的存在对烧结钼的性能是有害的, MoSi_2 粉末不能有多余的 Si 存在,因此机械合金化原料中 Mo 稍稍过量。机械合金化制备的 MoSi_2 粉末的 X 射线衍射图谱如图 2-3 所示,由图可知,制得的粉末主要为 MoSi_2 ,其中混有微量 Mo,这是由于球磨时,Mo 粉稍稍过量。

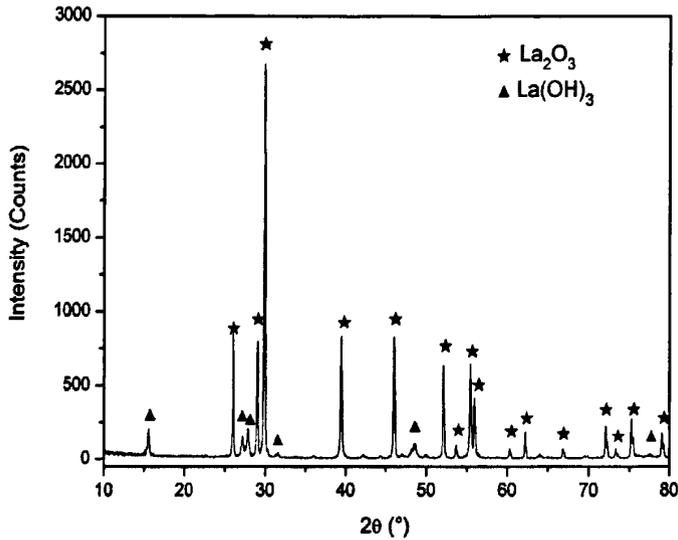
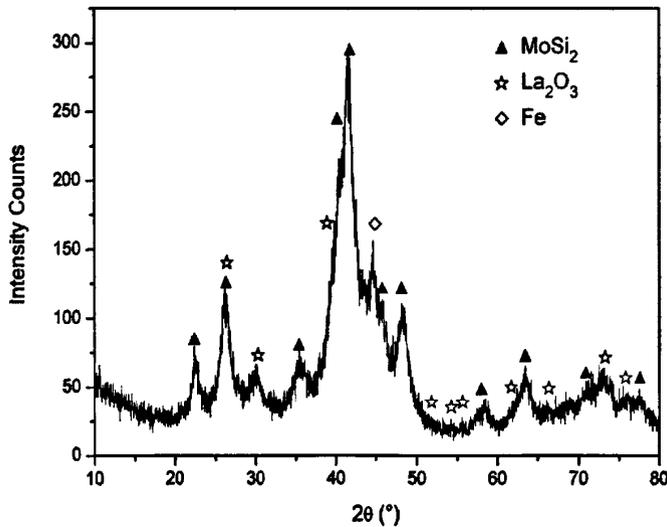
图 2-3 MoSi_2 XRD 图谱

2.3.1.3 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粉的制备

为了使 La_2O_3 和 MoSi_2 的粒度更小,且与钼粉混合更加均匀,将 La_2O_3 、 MoSi_2 混合进行机械球磨,以制备复合微粉。其中,原料 La_2O_3 的纯度为 99.999%,其 XRD 图谱如图 2-4 所示, MoSi_2 则由前面的机械合金化制得。 La_2O_3 和 MoSi_2 混合机械球磨的工艺条件如表 2-3 所示。为防止 MoSi_2 被氧化,球磨罐中通入 Ar 作为保护气。乙醇作为过程控制剂(PCA),可减少磨料与磨料、磨料与磨球、磨料与球磨罐内壁之间的粘接,提高球磨效率,减少磨料损失,其加入量为磨料质量的 4%。

表 2-3 La_2O_3 、 MoSi_2 混合机械球磨工艺

| 磨料(摩尔比) | 球料比 | 转速(r/min) | 球磨时间(h) | 球磨气氛 | 过程控制剂 |
|---|--------|-----------|---------|------|-------|
| $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{MoSi}_2 = 1 : 1$ | 20 : 1 | 400 | 30 | Ar | 乙醇 |

图 2-4 原料 La_2O_3 的 XRD 图谱图 2-5 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的 XRD 图谱

将球磨后的混合料用 D/max 2500 X 射线衍射仪进行检测,其 XRD 图谱如图 2-5 所示。由图可知,混合料的组成仍然是 La_2O_3 和 MoSi_2 ,但它们的峰更宽,表明它们的粒度更细。由于球磨过程中磨球及球磨罐壁的磨损,导致 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粉中混有微量铁。

2.3.2 粉末冶金法制备烧结钼材料

粉末冶金法制备掺杂钼合金棒料主要包括以下几个阶段：混料、成形、预烧结、烧结、矫直。

2.3.2.1 混料

采用固-固掺杂法，即将 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粉与纯 Mo 粉(由金堆城铝业集团有限公司提供，纯度 > 99.95%，粒度约为 3~10 μm)按 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粉比重分别为 0.2 wt%、0.5 wt%、1.0 wt%、1.5 wt%和 2.0 wt%的比例混合后，装入 QM-A/B 轻型球磨机中进行球磨均匀混合。其球磨时间为 21 小时，球料比为 1:2，球磨转速为 40 r/min。各规格混合粉编号如表 2-4。

表 2-4 各规格混合粉编号

| 编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
|---------|----|---------|---------|---------|---------|---------|
| 复合微粉掺入量 | 0 | 0.2 wt% | 0.5 wt% | 1.0 wt% | 1.5 wt% | 2.0 wt% |

3.2.2.2 成形

采用冷等静压成形，其优点是：(1) 能压制模压所不能压制的复杂形状的零件；(2)可压制长径比很大的管件、螺纹或逐节变径杆件；(3) 由于粉体各向均衡受压，因此可获得密度高且分布均匀、强度较高的压坯，在压制难压粉末，可不加成形添加剂在较低压力下获得高质量压坯，从而可成为随后热致密化工序(热轧、热挤等)的前期工序；(4) 能压制各部分具有不同性质的压层零件、带镶块的零件等。缺点是：压坯尺寸难于精确控制，压坯表面粗糙度高，生产率低于自动模压等。

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粉与纯 Mo 粉充分混合后，将 1#、2#、3#、4#、5#、6# 规格粉末装入规格为 $\Phi 17$ 的橡胶套内。随后将装有混合粉的橡胶套放入型号为 HM3010 的油压式冷等静压机中进行压实，其压制条件如表 2-5 所示。

表 2-5 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 与 Mo 混合粉压制成形工艺

| 棒料规格 | 压制方式 | 压制压力 | 加压时间 | 保压时间 | 卸压时间 |
|-----------|------|-------|-------|-------|-------|
| | | (MPa) | (min) | (min) | (min) |
| $\Phi 17$ | 冷等静压 | 180 | 27 | 8 | 1 |

2.3.2.3 预烧结

将经过压制成形的 $\Phi 17$ 棒料放置于马弗炉中进行预烧结, 其预烧结温度为 1250°C , 保温时间为 1 h , 随后进行随炉冷却, 整个预烧结过程均在还原 H_2 气氛中进行。

2.3.2.4 烧结

烧结在中频烧结炉中进行。将经预烧结的 $\Phi 17$ 棒料放入中频烧结炉中, 在 H_2 气氛中逐步升温至 1900°C , 保温 6 h , 然后随炉降温冷却, 即得到所需各规格的 $\Phi 17$ 烧结棒坯。

2.3.2.5 矫直

因烧结后的 $\Phi 17$ 烧结钼棒有轻微弯曲, 为方便后续试验样品制备, 需将所得棒料加热后, 在锻压机上进行矫直。

2.4 烧结钼材料的性能与组织检测

2.4.1 烧结钼材料的物理性能检测

(1) 致密度测量

根据物质密度的定义 $\rho = M/V$, 用天平称出性能分析试验所需的规则试样的质量, 依照规则试样尺寸计算出试样体积, 再用质量除以体积得到烧结钼材料的密度。为保证密度数据的有效性, 每个编号的烧结钼坯均取 3 个试样进行测量取平均值。将得到的各掺杂钼的实际密度除以其各自的理论密度即为致密度。

(2) 硬度测量

将烧结钼坯加工成规格为 $\Phi 10 \times 15$ 的金相试样, 经粗磨、细磨、抛光后在 HV5-10 维式硬度计上进行硬度测量。在每个试样上测试 5 个点, 取其平均值。

(3) 热膨胀系数测量

用线切割的方法将烧结钼加工成 $3.5\text{mm} \times 3.5\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的试样, 表面磨光后在德国 NETZSCH 公司生产的同步热分析仪 STA449C/3/MFC/G 上测量其热膨胀系数。样品升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测量温度范围为室温 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 热导率测量

用线切割的方法将烧结钼加工成 $\Phi 10 \times 3.6$ 的试样, 表面磨光后在德国 NETZSCH 公司生产的同步热分析仪 STA449C/3/MFC/G 上测量其 1000°C 时的热扩散率。将烧结钼加工成 $\Phi 5 \times 0.4$ 的薄片, 然后将薄片磨成 $\Phi 5 \times 0.1$ 的小圆片, 用

同步热分析仪 STA449C/3/MFC/G 测定其 1000℃ 时比热。根据 $\lambda = \alpha \rho c$ ，计算得出烧结钼的导热率，公式中 λ 为导热率， α 为热扩散率， ρ 为密度， c 为比热。

2.4.2 烧结钼材料的力学性能检测

(1) 室温抗弯强度

根据国家试验标准 GB228-87，将烧结钼坯用线切割的方法制成尺寸为 50mm×10mm×4mm 的试样，表面经砂纸打磨后把烧结钼坯试样放在 CSS-44100 型电子万能试验机上进行室温三点弯曲试验，跨距为 40±0.2mm，压下速度为 1 mm/min。所有试样弯曲断裂失效，抗弯强度由计算机自动记录计算得出。

(2) 断裂韧性 K_{IC}

试样按国家标准 GB4161-1984《金属材料平面应变断裂韧性试验方法》中规定的标准三点弯曲试样 SE(B) 制备，尺寸见图 2-6 中。

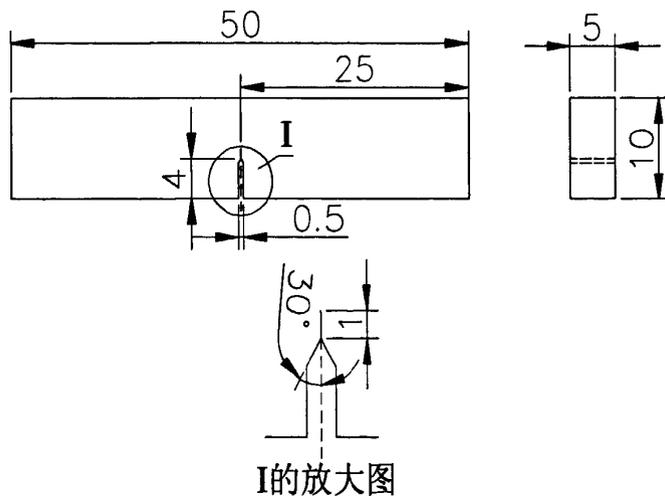


图 2-6 断裂韧性测试用试样尺寸

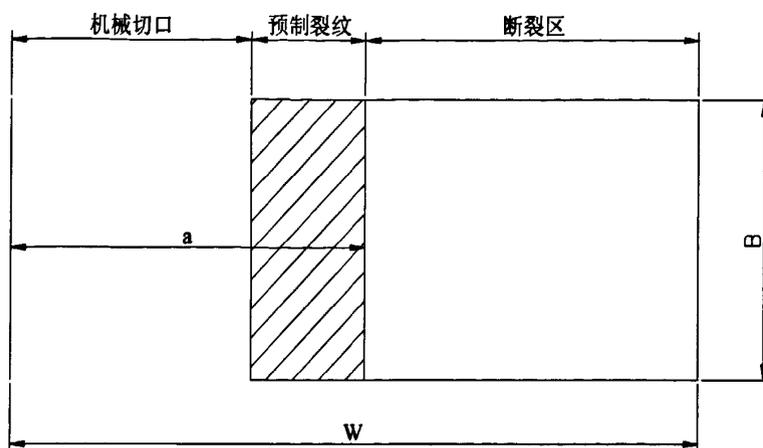


图 2-7 裂纹长度测量

试验在液压伺服控制动态试验机 MTS 810 Materials Testing System 上完成，压下速率为 0.5mm/min。为了测试 K_{IC} ，要求测定载荷(P)与裂纹顶端张开位移 $\Delta(V)$ 的关系曲线，即 P- $\Delta(V)$ 曲线。P- Δ 曲线通常通过载荷传感器和夹式引伸计，经放大器放大后，最后由 X-Y 记录仪连续记录下来。从 P- Δ 曲线确定试样裂纹失稳扩展时的临界载荷值 F_Q 。测量裂纹长度 a(对于纯铝，由于其断裂韧性较低，直接将线切割切口作为试样的预制裂纹，线切割钼丝的直径为 0.18 mm)，见图 2-7。把所测量的 F_Q 值和 a 值分别代入三点弯曲试样的 K_I 表达式，便可求出此时的 K_Q 。

K_I 的表达式为：

$$K_I = \frac{FS}{BW^2} f_1\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2-1)$$

式中

$$f_1\left(\frac{a}{W}\right) = 2.9\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{1}{2}} - 4.6\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}} + 21.8\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{5}{2}} - 37.6\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{7}{2}} + 38.7\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{9}{2}} \quad (2-2)$$

B——试样厚度(mm)；

W——试样宽度(mm)；

S——跨距(mm)。

计算所得 K_Q 值须满足一下 4 个条件：

$$\left. \begin{array}{l} F_{\max}/F_Q \leq 1.10 \\ B, a \text{ 及 } (W-a) \geq 2.5 \left(\frac{F_Q}{\sigma_s} \right)^2 \end{array} \right\} \quad (2-3)$$

如果同时满足上述 4 个条件的话，则计算的 K_Q 就是有效的 K_{IC} ，即认为 K_{IC} 为平面应变条件下的断裂韧性。

(3) 高温压缩试验

根据试验要求, 将烧结钼坯制成 $\Phi 8 \times 12$ 的试样, 试样表面经砂纸打磨处理, 达到试验所需粗糙度。

高温压缩试验在 Gleeble 1500 型热模拟试验机进行, 试验设置最大载荷为 2500kg, 应变速率为 0.01 S^{-1} , 试样由 Gleeble 热模拟拉伸试验机通过高电流加热, 短时间达到试验所需温度, 试样轴向温度差波动幅度控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$, 温度分别为 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 、 1100°C , 所有试样的压下量为 60%, 保温时间为 3 min, 计算机自动记录拉伸载荷和位移数据, 通过转换得到真应力与真应变的关系。

2.4.3 烧结钼的组织分析

(1) 烧结钼的物相分析

在 D/max 2500X 射线衍射仪上对添加 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼试样进行 X 射线衍射分析, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, Cu 靶, 石墨晶体单色器, 确定 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒在烧结钼基体中的存在形式。

(2) 金相组织分析

将烧结钼用线切割切割成 $\phi 12 \times 15$ 的小圆柱体, 然后依次用 400#、600#、800#、1000#和 2000#的水磨砂纸打磨, 直至试样表面基本光滑, 肉眼观察无明显划痕。然后采用机械抛光的方法在抛光机上进行抛光, 抛光液为氧化铝悬浊液。在光学显微镜 100 倍下观察试样表面, 直至试样表面完全光滑, 基本无划痕为止。用水清洗试样表面, 滴酒精吹干。

由于钼的抗腐蚀性能非常好, 普通的化学腐蚀很难取得很好的效果, 所以在反复多次试验后决定采用电解抛光腐蚀的方法。相比于其它腐蚀方法, 电解抛光腐蚀的优点是电解抛光腐蚀兼有抛光和腐蚀的作用, 对试样表面要求有所降低, 即使试验表面有些许小划痕, 在电解抛光腐蚀过程中也会将其“抹平”。选定的电解液为 1 wt.% NaOH 水溶液, 腐蚀电压为 16~20V, 腐蚀时间为 2~4 min。电解抛光腐蚀后用超声波清洗试样表面的电解液, 滴酒精吹干。

采用 MX 系列正置金相显微镜观察试样的横截面, 观察烧结钼的金相组织, 分析烧结钼的组织随 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂量的变化。

(3) 断口分析

在 Sirion 200 型扫描电镜上对室温弯曲试样断口组织进行观察, 分析在不同

温度下的室温弯曲断裂机制。

(4) 透射(TEM)分析

选择 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒添加量高的掺杂烧结铝, 采用线切割制成 $\phi 3 \times 0.4$ 的小圆片。然后依次采用 400#、600#、800#、1000#、1500#、2000# 的水磨砂纸打磨, 直至试样厚度减到 $100 \mu\text{m}$ 以下。用酒精漂洗打磨后的小薄圆片, 将其置于电解双喷减薄仪中进行双喷减薄。电解双喷液为硫酸乙醇溶液, 硫酸与乙醇的体积比为 1:7, 电解电压为 25 V, 减薄温度为 -15°C 。采用 JIM-3010 高分辨透射电子显微镜对减薄后的样品进行显微组织分析, 以探讨烧结铝材料的强韧化机制。

第三章 实验结果与讨论

3.1 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂钼的相组成

图 3-1 为添加 2.0 wt% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒烧结钼的 XRD 图谱。从图中可以看出,除 Mo 的衍射峰外,还有 Mo_5Si_3 和 La_2O_3 的衍射峰。热力学计算结果^[79]表明, La_2O_3 具有很好的热稳定性,在高温下不易分解及被还原剂还原成单质 La,因此在 H_2 气氛中经 1900°C 的烧结后在掺杂钼组织中还是以 La_2O_3 的形式存在。而烧结过程中, MoSi_2 与 Mo 发生原位反应(3-1),生成了 Mo_5Si_3 相。

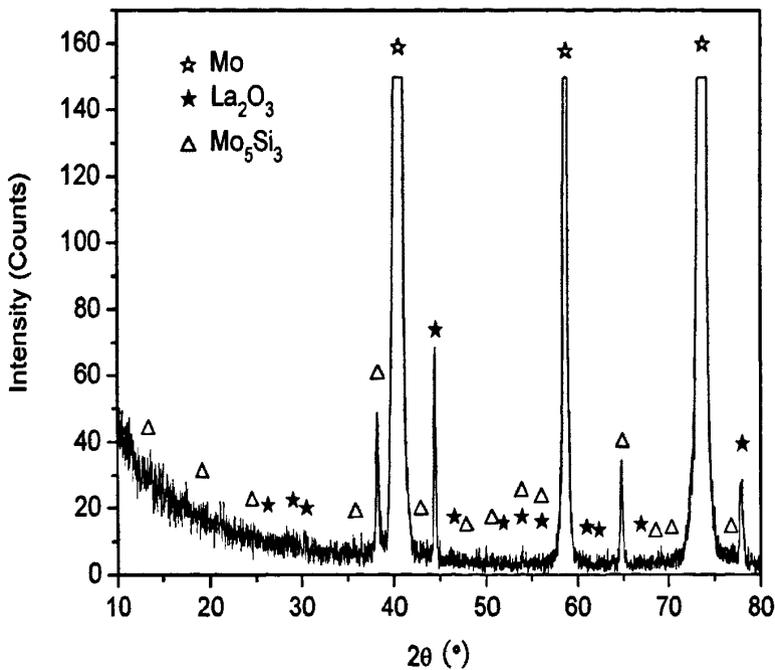


图 3-1 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂钼的相组成

3.2 烧结钼材料的组织分析

3.2.1 烧结钼的金相组织

图 3-2 为烧结钼的 $500\times$ 金相组织。由图可知,纯钼(图 3-2 a)的晶粒大小最为粗大,添加 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒使烧结钼的晶粒细化。随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒添加量的增加,掺杂烧结钼的晶粒越来越细小。其中,掺杂 2.0 wt% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼晶粒(图 3-2 f)最为细小,但其晶粒大小并不

均匀。这主要是掺杂的不均匀性造成的。 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒的存在对晶粒的长大起着阻碍作用,因此 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒分布较多的地方,晶粒变得细小;而分布很少或没有的地方,则晶粒长大变粗。

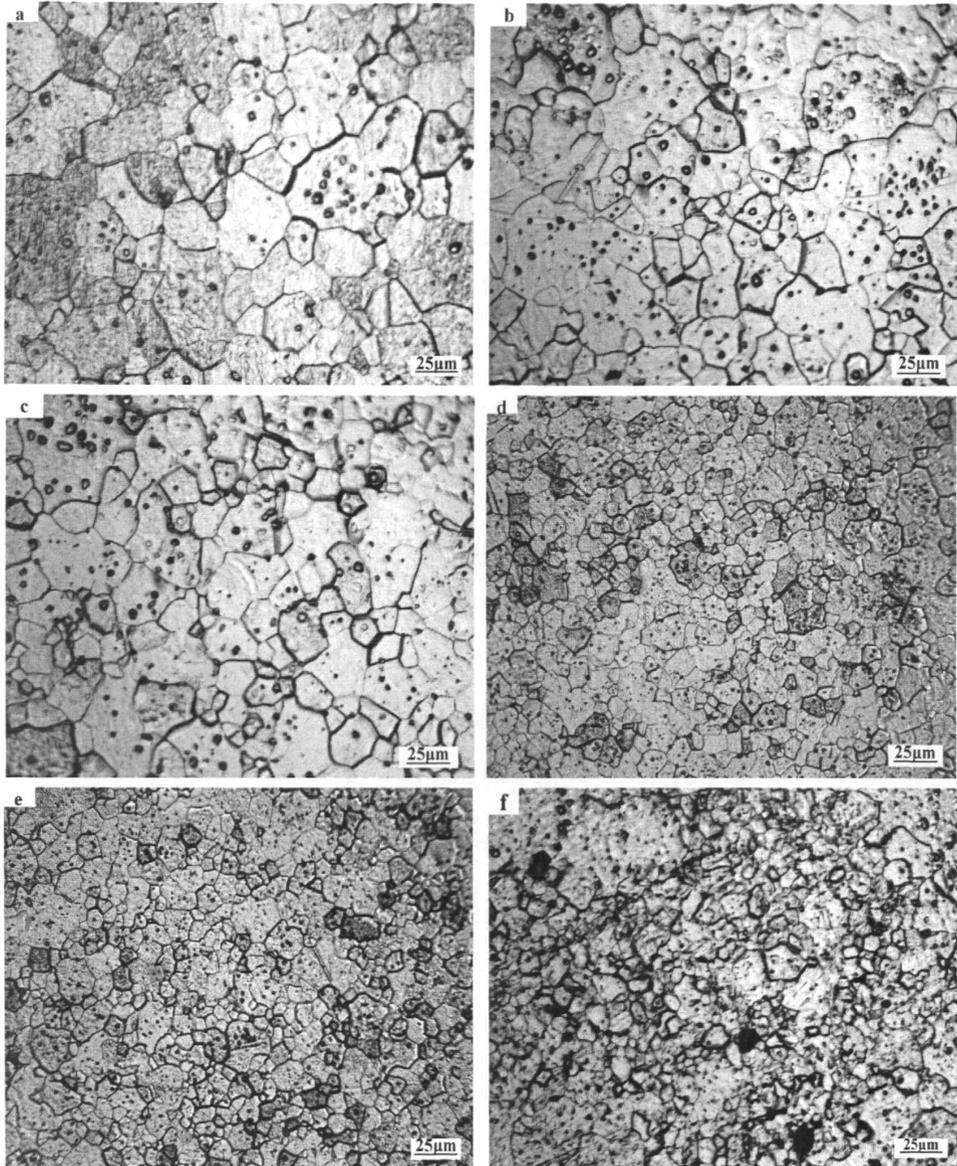


图 3-2 烧结钽的金相组织

a-纯钽 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

3.2.2 烧结钽的断口组织

图 3-3 为烧结钽室温弯曲断裂后的断口扫描照片。从图中可以看到,纯钽与少量掺杂烧结钽(图 3-3 a~c)的断裂方式为沿晶断裂,掺杂量为 0.5 wt% 的烧结钽(图 3-3 c)的晶粒比纯钽的晶粒更为细小,但其组织中存在一些大晶粒。从掺杂量

为 1.0 wt% 的掺杂烧结钼(图 3-3 d)开始, 烧结钼组织中开始出现河流花样, 这表明烧结钼在沿晶断裂的同时开始出现穿晶断裂, 而且随着掺杂量的增加, 烧结钼组织(图 3-3 e, f)中的河流花样越来越多, 烧结钼穿晶断裂的趋向越来越高。同时可以看到, 在一些高掺杂量的烧结钼组织(图 3-3 d, e)中出现了一些比较大的孔洞, 这对烧结钼的性能造成不利影响。

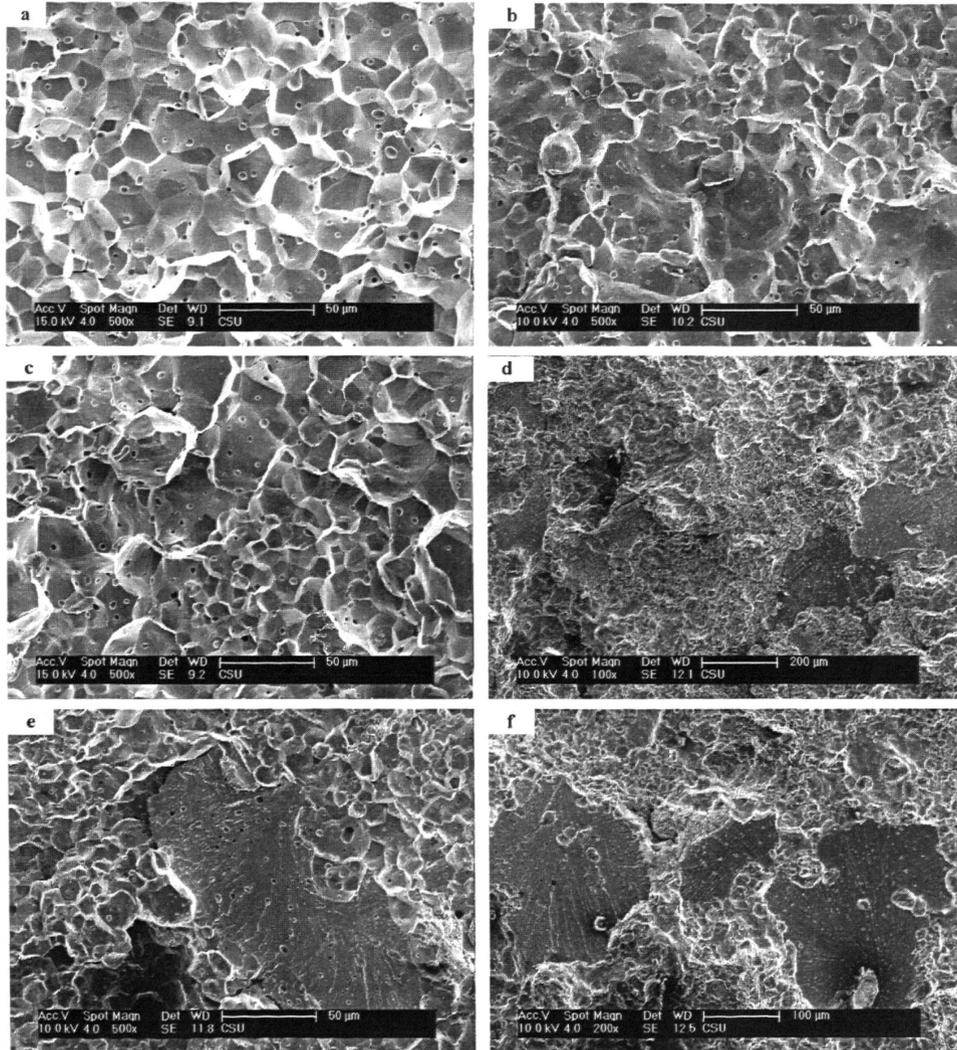


图 3-3 烧结钼的断口组织

a-纯钼 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

3.3 烧结钼材料的物理性能

3.3.1 烧结钼的致密度

图 3-4 表示了烧结钼坯的致密度随 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 掺杂量的变化。由图可知, 纯钼烧结坯的致密度最大, 达到 96.09%; 掺杂烧结钼的致密度均低于纯钼, 其

中掺杂 1.0 wt% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼坯致密度最小, 为 94.49%。这主要是因为 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的掺入, 使得烧结钼内部的气孔等各种缺陷增多, 导致掺杂烧结钼坯的致密度低于纯钼, 而掺杂 1.0 wt% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼组织中的各类缺陷最多, 导致其致密度最低。

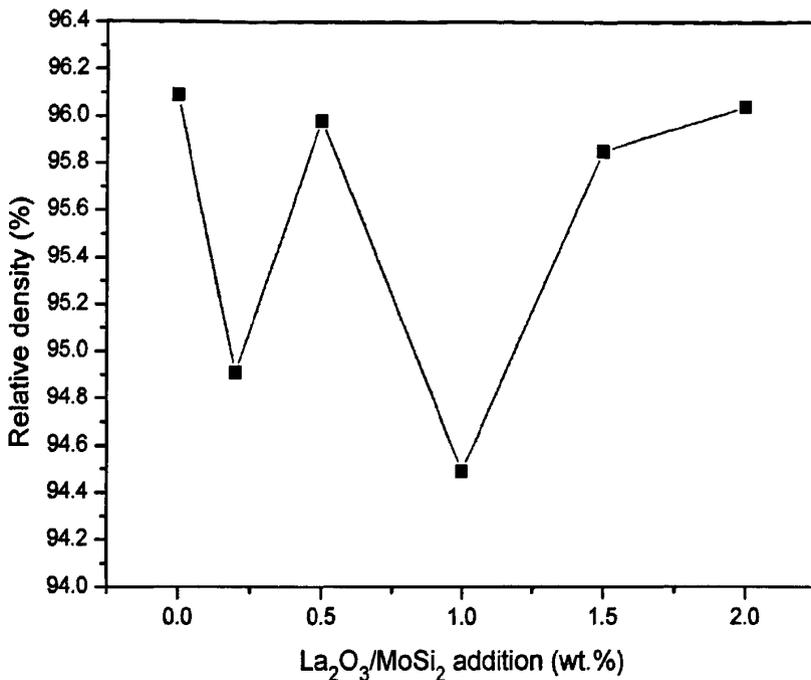


图 3-4 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 烧结钼致密度随掺杂量的变化

3.3.2 烧结钼的硬度

如图 3-5 所示, 纯钼烧结坯的硬度为 154 HV10/20, 烧结钼的硬度随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 的添加而有所下降, 但下降幅度不大。随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 掺杂量的增大而轻微降低, 当掺杂量达到 1.5 wt.% 时, 其硬度骤然增大到 180 HV10/20; 掺杂量为 2.0 wt.% 时, 烧结钼的硬度最高, 达到 194 HV10/20。这主要是因为当 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 掺杂量较小时, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒强化贡献不大, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 的加入反而增加了烧结钼的内部组织缺陷, 导致其硬度有所下降; 当掺杂量较大时(达到 1.5 wt.%), $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒强化作用明显, 使得烧结钼的硬度迅速增大。

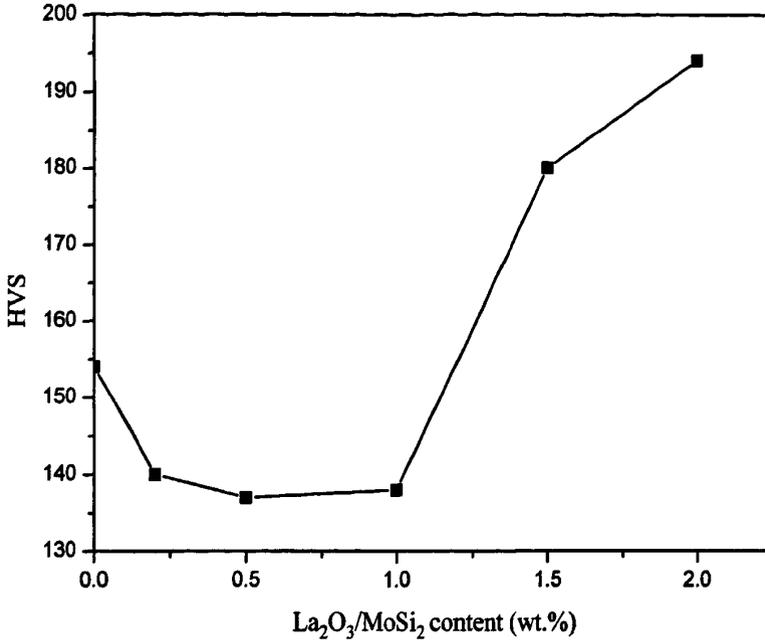


图 3-5 烧结钼的硬度随 La₂O₃/MoSi₂ 掺杂量的变化

3.3.3 烧结钼的热膨胀系数

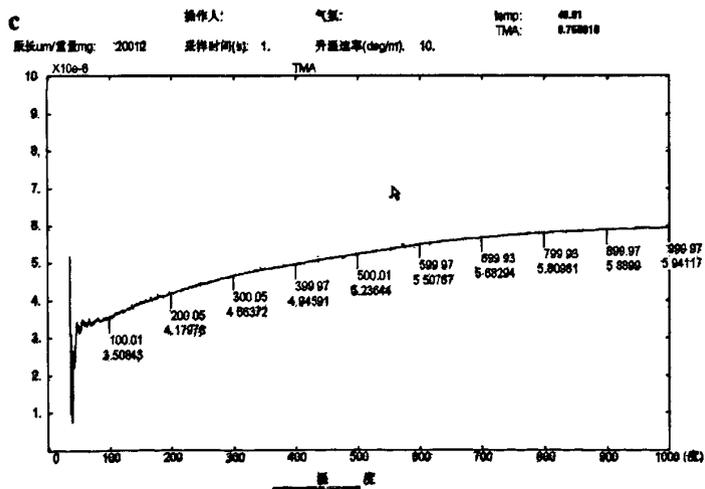
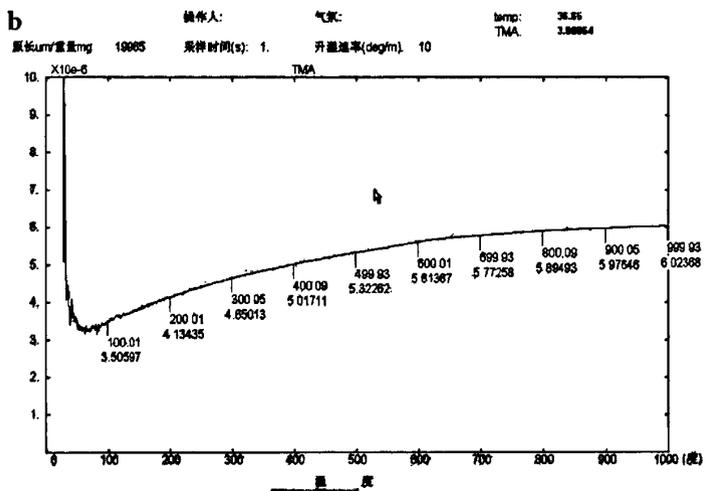
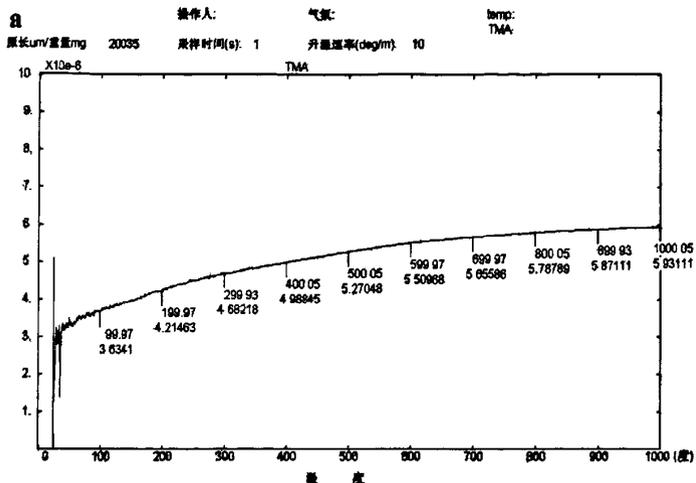
物体的体积或长度随温度的升高而增大的现象称为热膨胀。假设物体原来的长度为 l_0 ，温度升高 Δt 后长度增加量为 Δl ，实验得出

$$\frac{\Delta l}{\Delta l_0} = \alpha_l \Delta t \quad (3-2)$$

α_l 称为线膨胀系数，也就是温度升高 1K 时，物体的相对伸长。

实际上，线膨胀系数 α_l 并不是一个常数，而是随着温度的变化稍有变化。通常 α_l 随着温度的升高而增大。

图 3-6 a~f 分别依次为纯钼烧结坯、掺杂 0.2 wt.%、0.5 wt.%、1.0 wt.%、1.5 wt.%、2.0 wt.% La₂O₃/MoSi₂ 复合微粒的烧结钼的热膨胀系数测量数据。可以看到，除 1.0 wt.% La₂O₃/MoSi₂-Mo 外，它们的热膨胀系数均随着温度的升高而增大。同时，也只有 1.0 wt.% La₂O₃/MoSi₂ 的掺杂使得烧结钼在 1000℃ 时的热膨胀系数降低(如图 3-7 所示)，其它掺杂钼在 1000℃ 时的热膨胀系数相比于纯钼均有所增大。



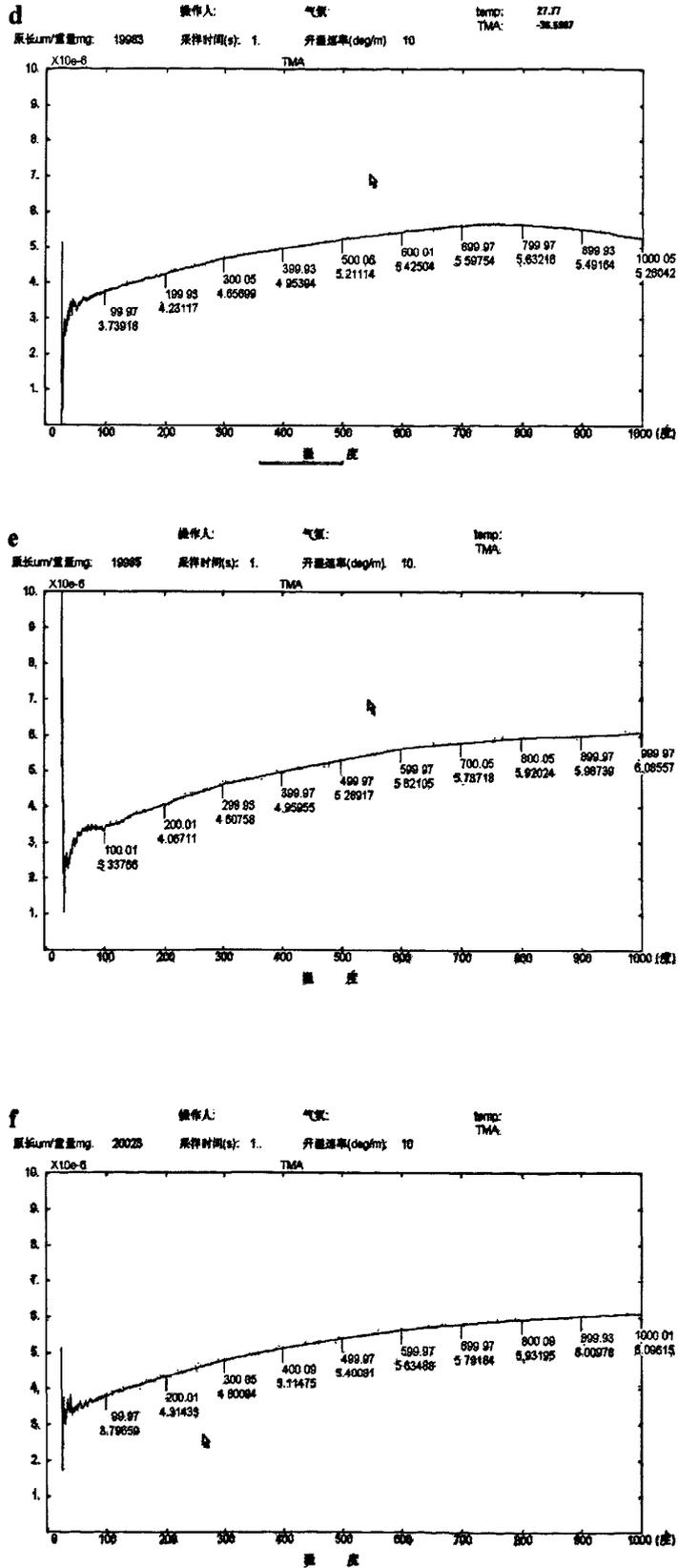


图 3-6 烧结钼的热膨胀系数

a-纯钼 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

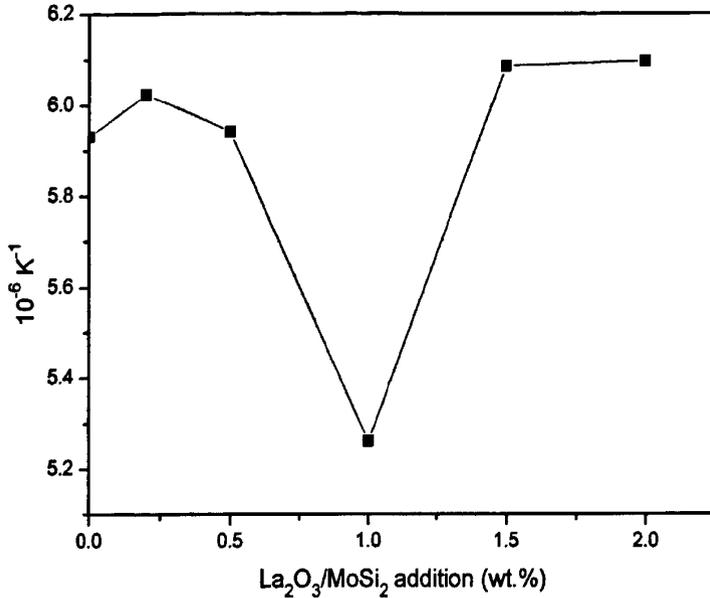


图 3-7 烧结钼 1000 °C 时的热膨胀系数随 La₂O₃/MoSi₂ 掺杂量的变化

影响掺杂烧结钼热膨胀系数的因素很多，La₂O₃/Mo₅Si₃ 的体积分数、尺寸大小、形状分布，钼基体材料的强度与塑性，相间的界面性质、结合强度，材料的致密度，以及材料内部的残余应力，都或多或少的影响到掺杂钼的热膨胀系数。掺杂烧结钼是 Mo、La₂O₃ 及 Mo₅Si₃ 等相组成，其内部结构和性能是不均匀的，每一个相都有其自身的热膨胀系数。因此，掺杂烧结钼在受热膨胀时，将出现十分复杂的情况，热膨胀系数的差异导致内应力，而内应力将抑制物体的热膨胀。掺杂钼在升温过程当中，由于基体与第二相 La₂O₃/Mo₅Si₃ 膨胀系数的差异，导致二者热膨胀失配。其中，Mo 基体受到压应力而 La₂O₃/Mo₅Si₃ 颗粒受到拉应力。这时，La₂O₃/Mo₅Si₃ 颗粒将对基体的变形形成约束，而这种约束主要依靠界面区来传递。当第二相体积分数一定时，第二相/基体界面面积主要决定 La₂O₃/Mo₅Si₃ 颗粒尺寸。尺寸越小，La₂O₃/Mo₅Si₃ 颗粒与基体界面面积增大，对基体的约束力增加。La₂O₃/Mo₅Si₃ 颗粒的形状也会对烧结钼的膨胀系数产生影响。La₂O₃/Mo₅Si₃ 以球状颗粒存在于 Mo 基体中(如图 3-8)，而球状颗粒对热膨胀的抑制作用最明显。此外，由于晶界的热膨胀系数是晶内的 2.5~5.0 倍，而晶粒度较小的材料比晶粒度较大的材料有更多的晶界数量，因此其热膨胀系数也更小。由此可见，La₂O₃/MoSi₂ 的添加细化 Mo 基体的晶粒，反而增大了烧结钼的热膨胀系数。掺杂烧结钼中存在一些孔隙，但它对烧结钼热膨胀的影响可以忽略。因为热膨胀的物理本质是温度变化时原子间结合力发生变化，导致平均原子间距发生改变，它只与晶格振动有关。同时由于 Mo 及掺杂钼的再结晶温度较高 (> 1000 °C)，在测定温度范围内(25~1000 °C)内材料未发生再结晶，位于晶界处的孔洞与空位并没有被“吞食”、吸收或聚集，而是随着晶界一起运动，并不会抵消材料的热膨胀，

因此，孔洞和空位的存在对材料的热膨胀也无影响。

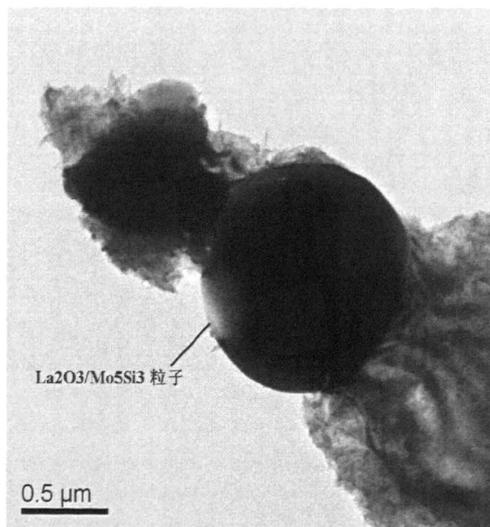


图 3-8 掺杂烧结钼中的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 粒子形态

由上可知，当掺杂量较小时，第二相 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 对烧结钼的热膨胀系数的影响也较小，反而晶粒细化使烧结钼的热膨胀系数有些许增大；当掺杂量较高时， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 对烧结钼的热膨胀系数的影响也变大，但晶粒细化的影响更为明显；只有掺杂量为 1.5 wt% 时，第二相 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 对烧结钼热膨胀系数的降低效果超过了晶粒细化对热膨胀的增强作用，掺杂钼的热膨胀系数有较大减小。

假定掺杂烧结钼中只存在均匀静应力，其热膨胀系数可按 Turner 公式^[80]计算

$$\alpha_l = \frac{\sum_i \alpha_{li} w_{mi} k_i / \rho_i}{\sum_i w_{mi} k_i / \rho_i} \quad (3-3)$$

式中， α_{li} 、 w_{mi} 、 k_i 、 ρ_i 分别代表第 i 相的线膨胀系数、质量分数、体积弹性模量和密度。

3.3.4 烧结钼的比热容

根据奈曼-考普(Neumann-Kopp)定律^[80]，多相金属合金的比热容可通过下式计算：

$$C = a_1 C_1 + a_2 C_2 + a_3 C_3 + \cdots + a_n C_n \quad (3-4)$$

式中 C 为合金的比热容， a_n 为第 n 相在合金中的原子浓度， C_n 为第 n 相的比热容。由于经烧结后 MoSi_2 与 Mo 反应变成了 Mo_5Si_3 ，所以 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 掺杂烧结

钼的比热容可由式(3-5)计算得到。

$$C = a_1C_1 + a_2C_2 + a_3C_3 \quad (3-5)$$

式中 C 即掺杂烧结钼的比热容, a_1 、 a_2 、 a_3 分别表示纯钼、 La_2O_3 、和 Mo_5Si_3 在掺杂钼中的原子浓度, C_1 、 C_2 、 C_3 分别表示纯钼、 La_2O_3 、和 Mo_5Si_3 的比热容。

纯钼、 La_2O_3 和 Mo_5Si_3 的比热容可从相关资料中查得, 将它们与纯钼、 La_2O_3 、和 Mo_5Si_3 在烧结钼中的原子浓度代入式(3-5)得到的各烧结钼 1000°C 时的比热容与掺杂量之间的关系如图 3-9 所示。

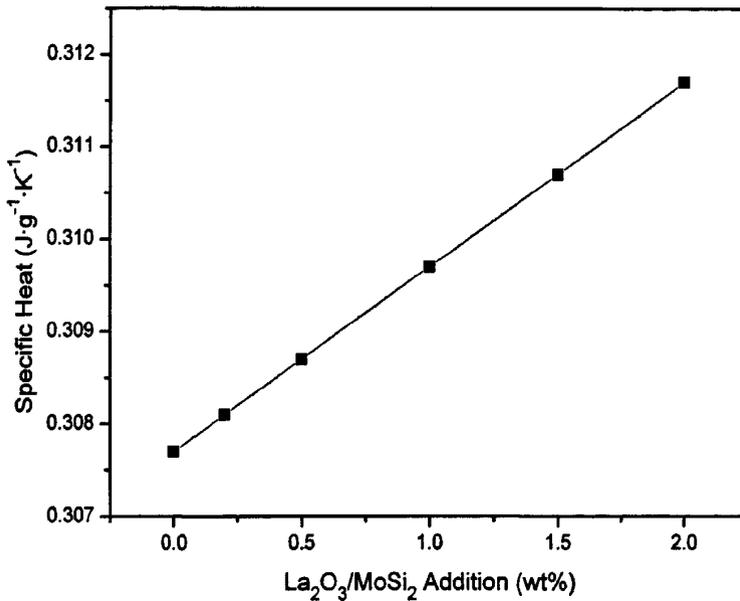


图 3-9 烧结钼的比热容与掺杂量之间的关系

3.3.5 烧结钼的热导率

热导率 λ , 又称为导热系数, 它表示在单位温度梯度下, 单位时间内通过单位面积的热量。本文根据热扩散率 α 的定义:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (3-6)$$

推导出热导率 λ 的计算公式:

$$\lambda = \alpha \rho c \quad (3-7)$$

式中, ρ 、 c 分别表示烧结钼的密度和比热容。通过测量烧结钼的热扩散率 α 、比热容 c 及已测的密度 ρ , 便可依据公式(3-7)计算出烧结钼的热导率。其各项性能的测量结果及 1000°C 时的热导率计算结果如表 3-1 所示。

表 3-1 烧结钼的各项性能的测量及计算结果

| La ₂ O ₃ /MoSi ₂ 掺杂量 | 0 | 0.2 wt% | 0.5 wt% | 1.0 wt% | 1.5 wt% | 2.0 wt% |
|---|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 热扩散系数(cm ² /s) | 0.38 | 0.37 | 0.40 | 0.35 | 0.39 | 0.32 |
| 比热容(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹) | 0.3077 | 0.3081 | 0.3087 | 0.3097 | 0.3107 | 0.3117 |
| 密度(g/cm ³) | 9.82 | 9.69 | 9.78 | 9.60 | 9.71 | 9.70 |
| 热导率(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) | 114.81 | 110.46 | 120.76 | 104.06 | 117.66 | 96.75 |

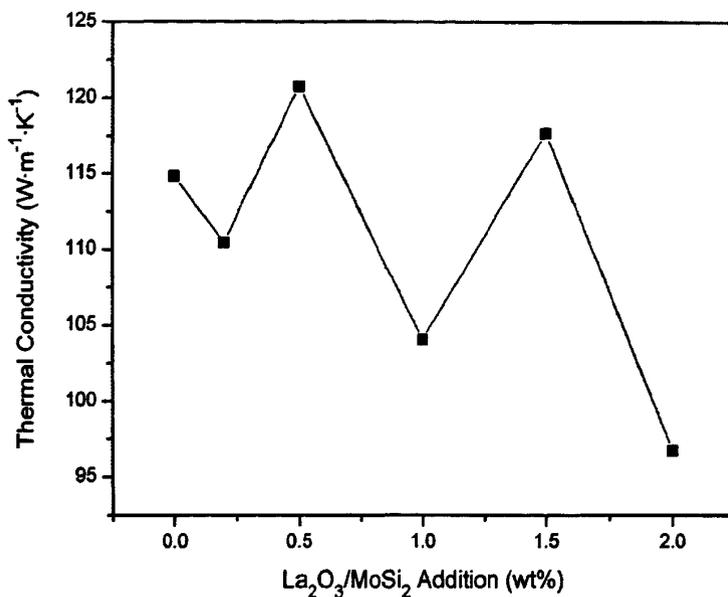
图 3-10 烧结钼的热导率与 La₂O₃/MoSi₂ 添加量之间的关系

图3-10表示了烧结钼的热导率与La₂O₃/MoSi₂添加量之间的关系。由图可知，掺杂量为0.5 wt%和1.5 wt%的烧结钼的导热性能优于纯钼，其余掺杂钼的导热性能均比纯钼差。

烧结钼的热传导性能受多种因素的影响。金属基复合材料的热传导主要依靠自由电子及声子传导。首先，由于加入La₂O₃/MoSi₂复合微粒形成的La₂O₃/MoSi₂使得烧结钼中的杂质与缺陷增多，对自由电子和声子的散射作用增强，形成的热阻增大，从而使导热系数降低。其次，烧结钼内部存在弥散的气孔，气体为热的不良导体，气孔越多，烧结钼的热导率越小。

3.4 烧结钼材料的力学性能

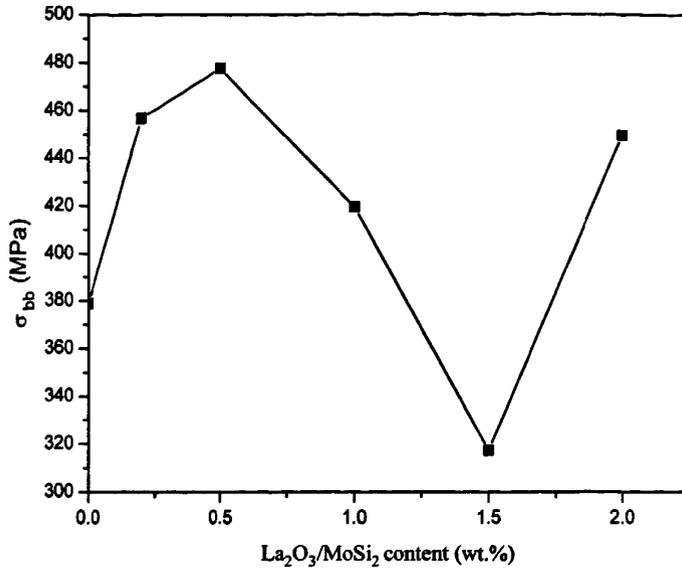
3.4.1 烧结钼的室温抗弯性能

表 3-2 列出了烧结钼的抗弯强度及掺杂钼相对于纯钼的抗弯强度提高幅度, 图 3-11 为烧结钼的室温抗弯强度 σ_{bb} 与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 掺杂量之间的关系曲线。由表 3-2 及图 3-11 可知, 添加 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒之后, 烧结钼的室温抗弯强度增加; 随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂量的增大, 烧结钼的室温抗弯强度随之增大, 在添加量为 0.5 wt.% 时达到最大, 达到 477.56 MPa, 相比于纯钼提高了 20.52%; 继续增大掺杂量, 烧结钼的室温抗弯强度减小, 当掺杂量达到 1.5 wt.% 时最小, 低于纯钼, 仅为 317.22 MPa; 之后室温抗弯强度再次增大。

除掺杂 1.5 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 的掺杂钼外, 其余掺杂钼的抗弯强度均高于纯钼。而 1.5 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2\text{-Mo}$ 的室温抗弯强度之所以低于纯钼, 是因为其组织中存在比较大的孔洞(如图 3-3 e 所示)。由图 3-3 可知, 当 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的掺杂量为 0.2 wt.%、0.5 wt.% 时, 其断裂方式仍然为沿晶断裂(如图 3-3 b、c), 但是 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的加入起到了弥散强化的作用, 同时也使基体晶粒得到细化, 起到细晶强化的作用, 随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 掺杂量的增大, 其强化作用也相应增大, 因此刚开始时烧结钼的室温抗弯强度随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 添加量的增大而增大。当掺杂量达到 1 wt.% 时, 烧结钼仍以沿晶断裂为主, 但开始出现穿晶断裂(如图 3-3 d), 且此时烧结钼组织缺陷增多, 室温抗弯强度下降; 在掺杂量为 1.5 wt.% 时, 烧结钼组织缺陷数量达到顶峰, 室温抗弯强度最低; 当掺杂量增大到 2.0 wt.% 时, 掺杂烧结钼的断口组织出现大量河流花样(如图 3-3 f), 烧结钼以穿晶断裂为主, 且组织缺陷减少, 材料强度提高。

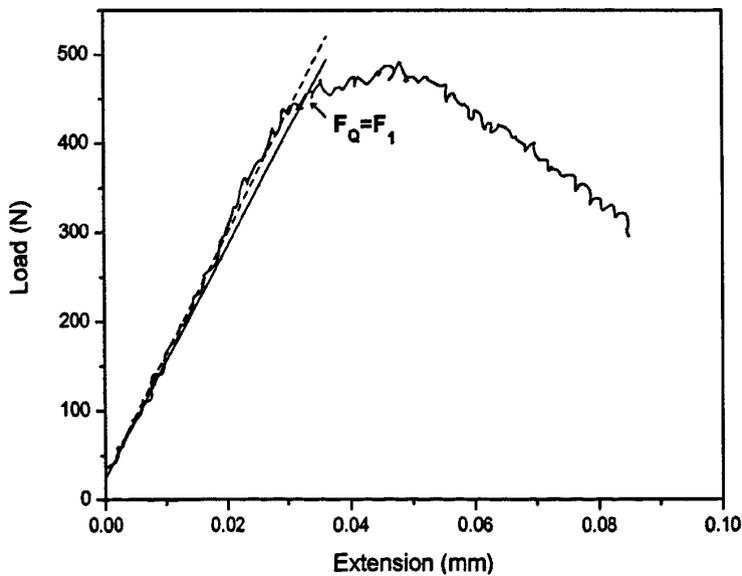
表 3-2 烧结钼的抗弯强度及掺杂钼相对于纯钼的抗弯强度提高幅度

| 掺杂量 /wt.% | 0 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 抗弯强度 /MPa | 378.99 | 456.75 | 477.66 | 419.13 | 317.22 | 449.31 |
| 抗弯强度 提高幅度 | 0 | 20.52% | 26.03% | 10.67% | -16.30% | 18.55% |

图 3-11 烧结钼的室温抗弯强度随 La₂O₃/MoSi₂ 掺杂量的变化

3.4.2 烧结钼的室温断裂韧性

(1) 室温断裂韧性的计算方法

图 3-12 F_Q值计算示意图

根据室温断裂韧性的计算公式： $K_{Ic} = \frac{FS}{BW^2} f_1\left(\frac{a}{W}\right)$ 可知，要计算室温断裂韧性

K_{Ic} ，就必须首先得到试样裂纹失稳扩展时的临界载荷值 F_Q 和 $f_1\left(\frac{a}{W}\right)$ 的值。

$f_1\left(\frac{a}{W}\right)$ 的值可通过测得的裂纹长度 a 的数值查表得到。 F_Q 的值可通过以下方法得到：如图 3-13 所示，虚线为记录的载荷-位移曲线的直线部分的拟合，其斜率为 $\left(\frac{F}{V}\right)_0$ ，通过虚线的起点做一条斜率为 $0.95\left(\frac{F}{V}\right)_0$ 的直线(如图中实线)，实线与载荷-位移曲线的交点为 F_1 ，如果曲线上 F_1 之前的点的力均低于 F_1 ，则取 $F_Q = F_1$ ；如果在 F_1 之前还有一个最大力超过 F_1 ，则 F_Q 取这个最大的力。

(2) 烧结钼的室温断裂韧性

图 3-13 和 3-14 分别为烧结钼三点弯曲断裂后的试样照片和断裂韧性试验后的断口宏观形貌，表 3-3 表示了烧结钼的室温断裂韧性及掺杂钼相对于纯钼的断裂韧性变化量，图 3-15 为烧结钼的室温断裂韧性随 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 添加量的变化曲线。从图 3-13 及 3-14 中可以看到，纯钼的断口平齐，掺杂钼的断口有些弯曲，且断口表面高低不平，表明掺杂钼的韧性好于纯钼。由表 3-3 及图 3-15 可知，纯钼烧结坯的室温断裂韧性只有 $6.15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 的添加使烧结钼的室温断裂韧性迅速增大。随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 添加量的增大，烧结钼的室温断裂韧性有所波动，但都大大高于纯钼烧结坯，其中掺杂 2.0 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼的室温断裂韧性最大，达到 $12.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，比纯钼烧结坯提高了 101.63%。这说明 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 的添加对烧结钼起到了很好的韧化作用。

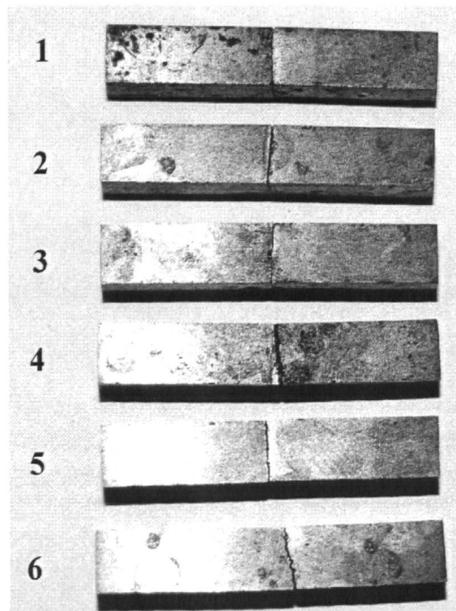


图 3-13 烧结钼三点弯曲断裂试样

1-纯钼 2-0.2 wt.% 3-0.5 wt.% 4-1.0 wt.% 5-1.5 wt.% 6-2.0 wt.%

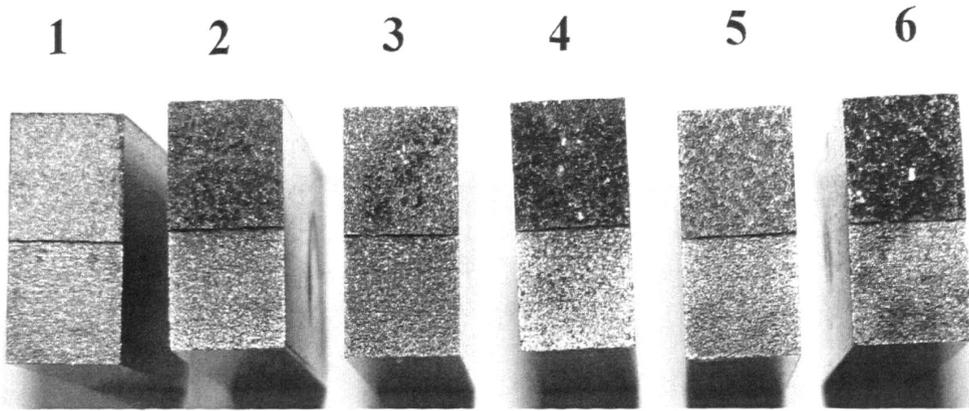


图 3-14 烧结铌断裂韧性试验后的断口宏观形貌

1-纯铌 2-0.2 wt.% 3-0.5 wt.% 4-1.0 wt.% 5-1.5 wt.% 6-2.0 wt.%

当 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 添加量较少时，掺杂铌的断裂方式仍与纯铌一样，为沿晶断裂，但此时掺杂铌的晶粒变小，发生细晶韧化作用，使掺杂铌的断裂韧性提高。 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 掺杂量增大到 1.0 wt.% 之后，烧结铌的断裂方式除了沿晶断裂外，还出现了穿晶断裂。发生穿晶断裂时，裂纹扩展需要由一个晶粒横过晶界进入另一个晶粒，由于晶界阻力大，穿过晶界困难，另外穿过晶界后裂纹扩展方向又可能需要发生改变，因此，与沿晶断裂相比，这种穿过晶界而又改变裂纹扩展方向的断裂需要消耗更多的能量。所以掺杂铌室温断裂韧性比纯铌高得多，特别是掺杂量为 2.0 wt.% 的掺杂铌，其断裂方式已经以穿晶断裂为主，断裂消耗的能量最大，室温断裂韧性最高。

表 3-3 烧结铌的室温断裂韧性及掺杂铌相对于纯铌的断裂韧性提高幅度

| 掺杂量 /wt.% | 0 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
|-------------------------------|------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 断裂韧性 /MPa·m ^{1/2} | 6.15 | 10.87 | 8.87 | 10.5 | 9.53 | 12.4 |
| 断裂韧性 提高幅度 | 0 | 76.75% | 44.23% | 70.73% | 54.96% | 101.63% |

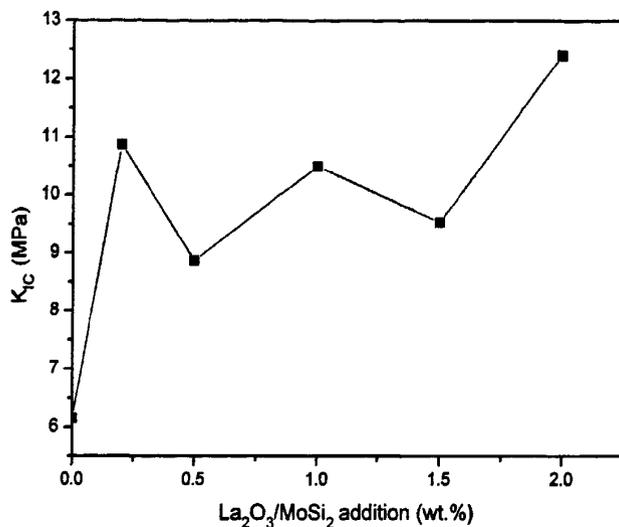


图 3-15 烧结钼的室温断裂韧性随 La₂O₃/MoSi₂ 掺杂量的变化

3.4.3 烧结钼的高温压缩性能

图 3-16 为烧结钼 700℃ 压缩的真应力-真应变曲线。由图可以看到，添加 0.5 wt% La₂O₃/MoSi₂ 复合微粒(c 线)对烧结钼高温强度提高没有帮助，而其它掺杂烧结钼(b、d、e、f 线)的强度均高于纯钼(a 线)，且随着 La₂O₃/MoSi₂ 复合微粒掺杂量的增加，烧结钼 700℃ 时的压缩强度越来越高。

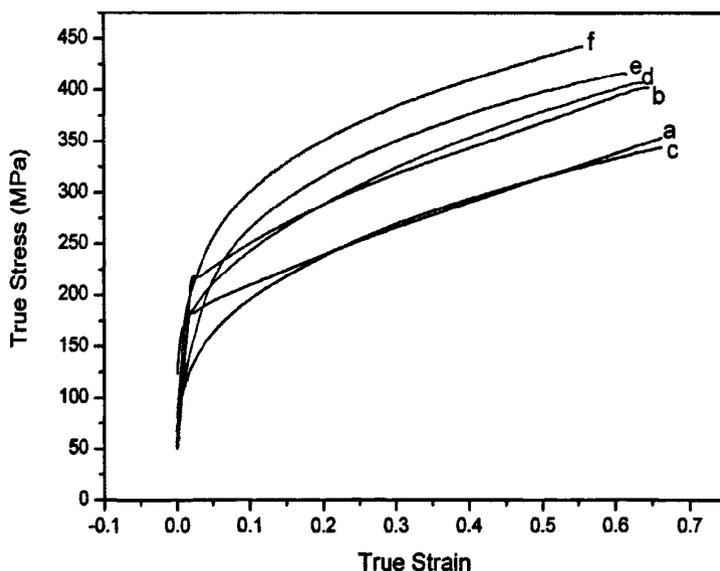


图 3-16 烧结钼 700℃ 压缩真应力-真应变曲线

a-纯钼 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

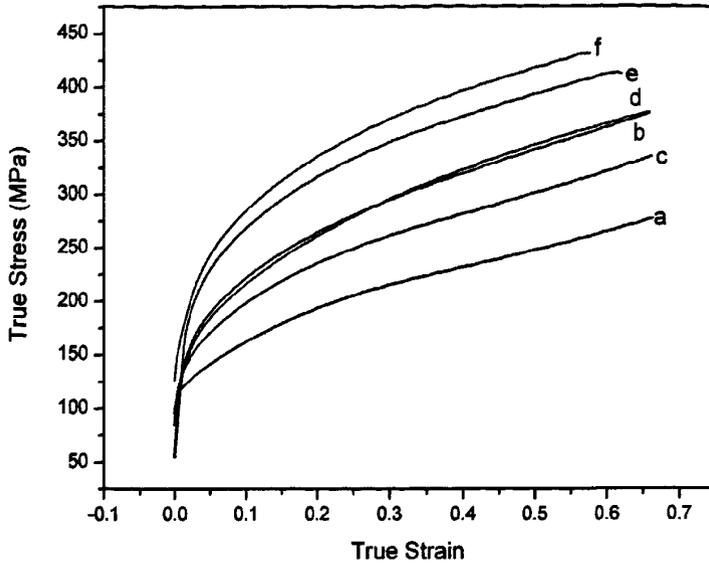


图 3-17 烧结钪 800°C 压缩真应力-真应变曲线

a-纯钪 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

图 3-17 表示了烧结钪 800°C 高温压缩的真应力-真应变曲线。与 700°C 时不同，添加 0.2 wt% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒(b 线)使烧结钪 800°C 时的压缩强度得到很大提高，甚至高于掺杂量为 0.5 wt%(c 线)，接近于掺杂量为 1.0 wt% 的烧结钪(d 线)。此外，烧结钪 800°C 时的压缩强度随着掺杂量的增加而增大。

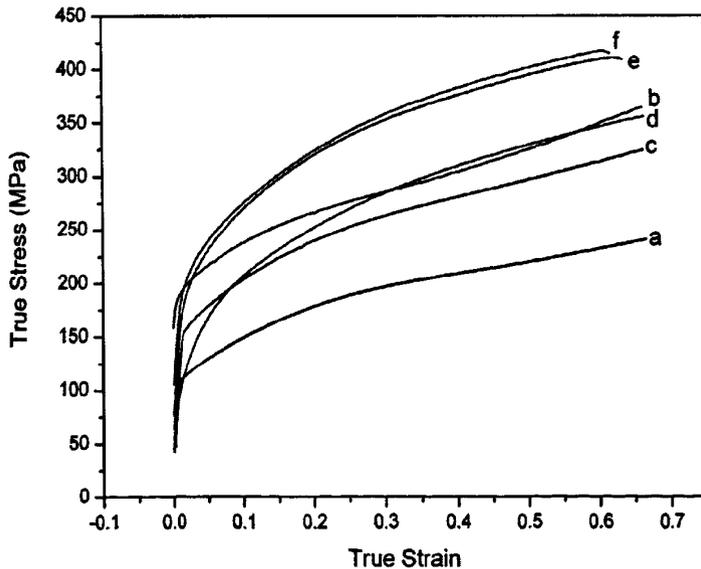


图 3-18 烧结钪 900°C 压缩真应力-真应变曲线

a-纯钪 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

图 3-18 为烧结钪 900°C 压缩真应力-真应变曲线。从图中可知， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的掺入，使得烧结钪 900°C 时的压缩强度得到很大提高。掺杂量为 0.2

wt%的烧结钼(b线)的强度高于掺杂量为0.5 wt%(c线)和1.0 wt%(d线)的掺杂钼,除此之外烧结钼的强度随着掺杂量的增加而增大,且掺杂量1.5 wt%(e线)和2.0 wt%(f线)的烧结钼的强度较为接近。

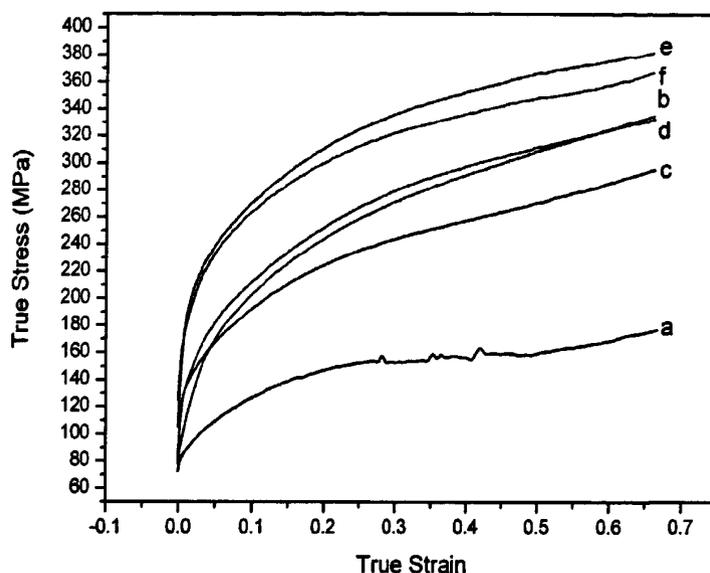


图 3-19 烧结钼 1000℃压缩真应力-真应变曲线

a-纯钼 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

图 3-19 为烧结钼 1000℃压缩的真应力-真应变曲线。由图可知,添加 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒对烧结钼 1000℃时的强度提高作用十分明显。掺杂量为 0.2 wt%的烧结钼在 1000℃时的强度超过了掺杂量为 0.5 wt%,与掺杂量为 1.0wt%的烧结钼相近,而掺杂量为 1.5 wt%的烧结钼的强度则超过了掺杂量为 2.0 wt%的烧结钼,成为 1000℃时压缩强度最好的烧结钼。

图 3-20 表示了 1100℃高温压缩时,烧结钼的真应力-真应变曲线。从图中可以看到,纯钼(a线)在压缩变形过程中发生破断,而掺杂钼的状态依然良好, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的掺杂使得烧结钼的高温性能得到很大改善,其中掺杂量为 1.5 wt%(e线)时对烧结钼 1100℃的高温性能改善效果最好。掺杂量为 0.2 wt%的烧结钼(b线)1100℃时的压缩强度好于掺杂量为 0.5 wt%的烧结钼(c线),但不如掺杂量为 1.0 wt%(d线)和 2.0 wt%的烧结钼(f线)。

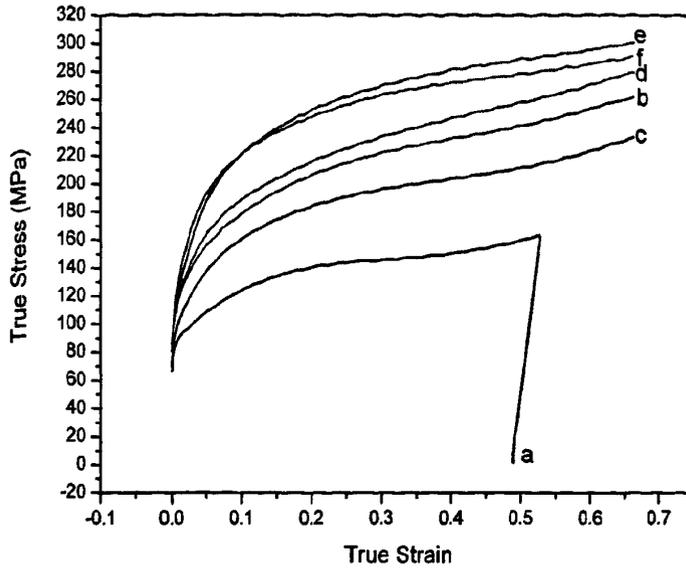


图 3-20 烧结钼 1100℃压缩真应力-真应变曲线
 a-纯钼 b-0.2 wt% c-0.5 wt% d-1.0 wt% e-1.5 wt% f-2.0 wt%

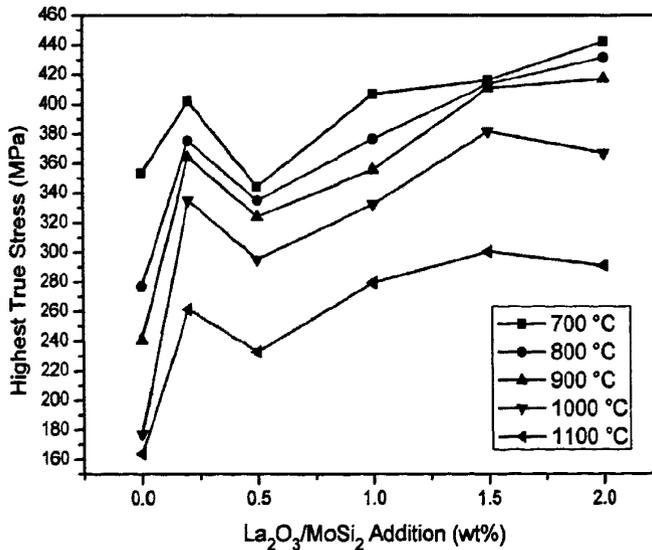


图 3-21 烧结钼的最高真实应力、试验温度及 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒添加量之间的关系

图 3-21 表示了高温压缩过程中，烧结钼的最高真实应力、试验温度以及 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂量之间的关系。烧结钼的最高真实应力可以反映其强度性质。由图可知，无论在哪一个试验温度，纯钼的最高真实应力都是最小的，其强度最低。随着温度的升高，烧结钼的最高真实应力逐渐减小，强度逐渐降低。温度越高， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂对烧结钼的高温强化作用越明显。例如，700℃时，掺杂量为 0.2 wt% 的烧结钼的最高真实应力相对纯钼提高了 48.97 MPa，1000℃时，则提高了 157.9 MPa。

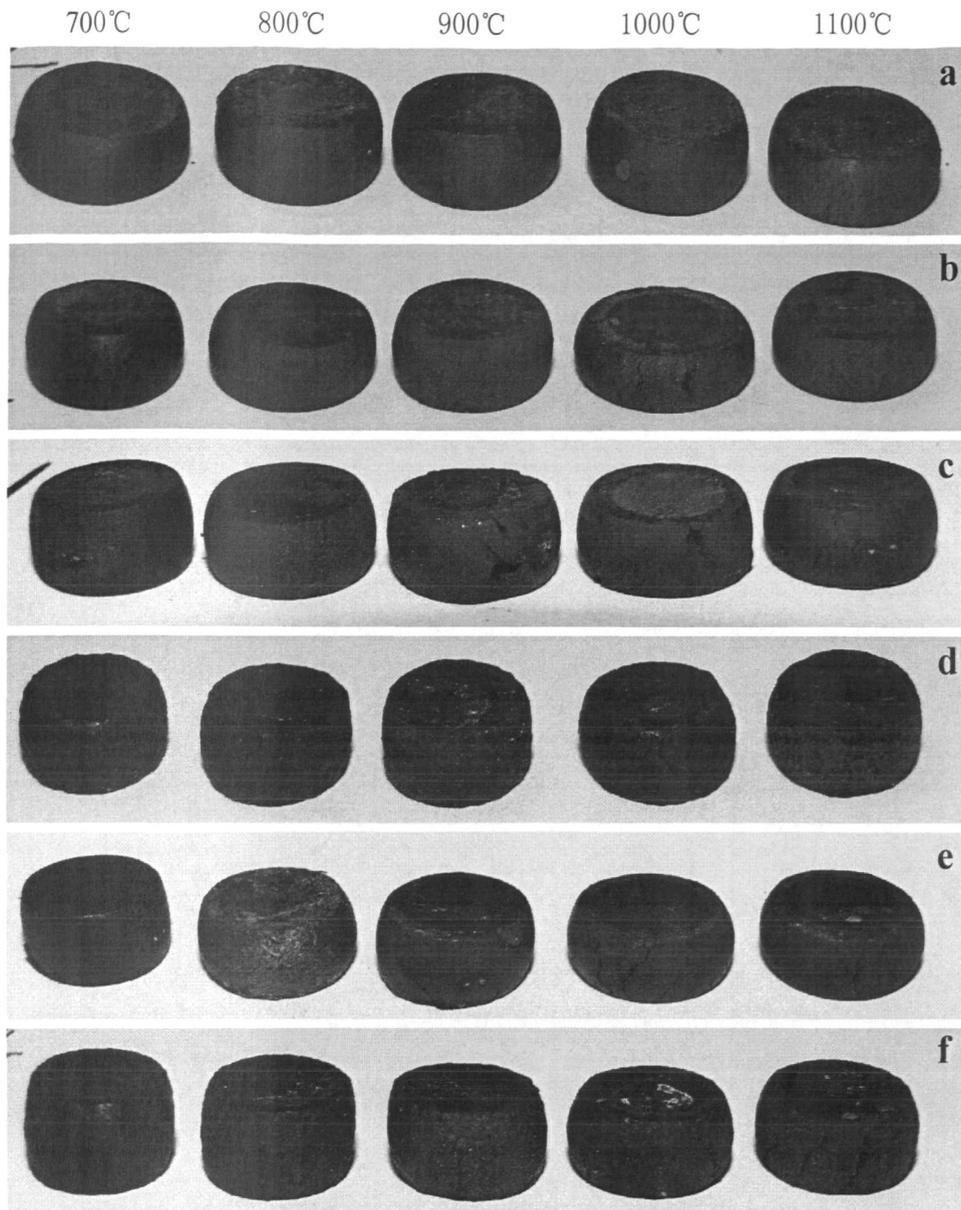


图 3-22 高温压缩后的烧结钼试样

a-纯钼 b-0.2 wt.% c-0.5 wt.% d-1.0 wt.% e-1.5 wt.% f-2.0 wt.%

图 3-22 为高温压缩试验后的试样照片。高温压缩后的试样均呈鼓形，从 800 °C 开始，鼓形表面开始出现裂纹，且随着温度的升高，裂纹越来越多。

由上可知， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的添加对烧结钼产生了很好的高温强化作用。一方面， $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒中的 MoSi_2 与 Mo 在高温烧结时发生原位反应形成硬脆的 Mo_5Si_3 ，仍以 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒的形式存在， MoSi_2 相完全消失，不存在厚的界面层，而 Mo_5Si_3 具有较高的高温抗蠕变强度，与 Mo 间的界面结合强度远高于 Mo 与 Mo 间， Mo 与 La_2O_3 间的界面强度，起到阻止界面上

空位成核并使空位消失在界面上的作用,使材料的高温强度提高;另一方面,高温变形主要以晶界滑动的形式进行,La₂O₃/MoSi₂复合微粒的添加使得烧结钼晶粒细化,晶界总长度增加,高温变形变得更为容易,从而降低烧结钼的高温强度。

3.5 烧结钼的强韧化机制探讨

综上所述,掺杂烧结钼的室温强度与室温断裂韧性均比纯钼烧结坯有所提高,证明La₂O₃/MoSi₂复合微粒的添加对钼具有强韧化的作用。其强韧化机理主要有细晶强韧化和第二相粒子强韧化。

3.5.1 细晶强化

由图 3-2 可知,掺杂钼的平均晶粒尺寸小于纯钼,说明La₂O₃/MoSi₂复合微粒的添加对烧结钼具有细化晶粒的作用。细化晶粒可以提高金属的强度,其原因主要有两个方面。一方面,因为细晶粒受到外力发生塑性变形可分散在更多的晶粒内进行,使得塑性变形较均匀,应力集中较小。另一方面原因则在于晶界对位错滑移的阻滞效应。当位错在多晶体中运动时,由于晶界两侧晶粒的取向不同,加之这里杂质原子较多,增大了晶界附近的滑移阻力,因而一侧晶粒中的滑移带不能直接进入第二个晶粒。此外,还要满足晶界上形变的协调性,需要多个滑移系统同时动作,这同样导致位错不易穿过晶界,而是塞积在晶界处,引起强度的升高。晶粒越细小,晶界越多,位错被阻滞的地方就越多,多晶体的强度就越高。

实验证明在许多金属中屈服强度和晶粒大小的关系满足霍尔-配奇(Hall-Petch)关系式

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-1/2} \quad (3-8)$$

式中, σ_i 和 k_y 是两个和材料有关的常数, d 为晶粒直径。由公式(3-8)可知,多晶体的强度和晶粒的直径 d 成(-1/2)次方的关系,即晶粒越细,强度越高;多晶体的强度高于单晶体。

需注意的是,细化晶粒只是常温时材料强化的有效手段。在高温时,晶界滑动成为材料形变的重要组成部分,这就导致了在高温下,细晶材料比粗晶材料软,与常温时的细晶强化效果刚好相反。

3.5.2 第二相粒子强化

La₂O₃/MoSi₂复合微粒被添加到钼中后,在烧结过程中,MoSi₂与Mo发生原

位反应生成 Mo_5Si_3 ，使得 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒变成 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒弥散分布于钼基体中，对钼起到了第二相粒子强化的作用。图 3-23 显示了掺杂烧结钼的微观组织。由图可见，烧结钼基体晶界均比较干净，未发现掺杂颗粒； $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒几乎都以球状颗粒存在于烧结钼基体晶内，且其尺寸较大，直径约为 $1\ \mu\text{m}$ 左右。

对于第二相粒子强化来说，第二相粒子的强度、体积分数、间距、粒子的形状与分布等都对强化效果有影响。按照第二相粒子的大小和形变特性，可将其分为不易变形的粒子和易变形的粒子。 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒为弥散强化粒子，是不易变形的粒子。位错在运动过程中遇到不易变形粒子时往往只能绕过，图 3-24 为位错绕过 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒的强化过程。

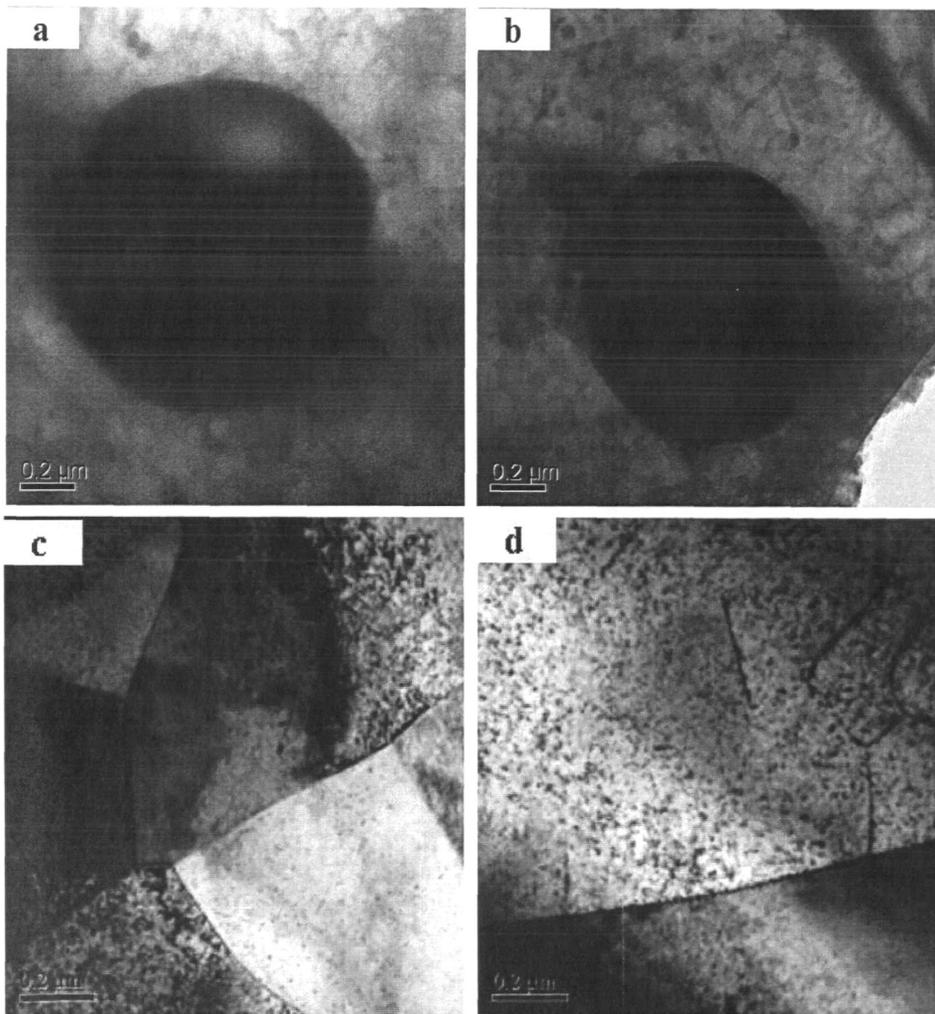


图 3-23 掺杂烧结钼的微观组织

a, b-第二相颗粒形貌 c, d-晶界形貌

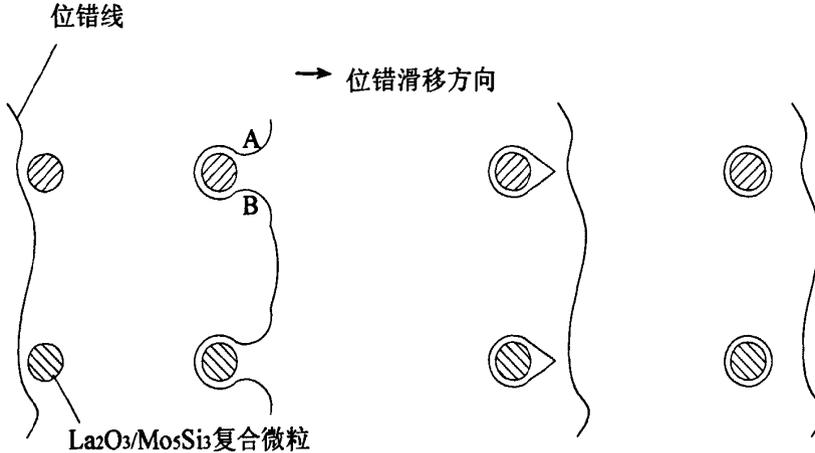
图 3-24 位错绕过 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒

图 3-24 表明, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒对位错产生足够大的斥力, 使得位错线在粒子前受阻、弯曲。随着外加切应力的增加, 迫使位错以继续弯曲的方式向前运动, 直到 A、B 处相遇。由于位错线在 A、B 处的方向是相反的, 所以互相抵消, 留下一个围绕粒子的位错环, 实现位错增殖。其余的位错线绕过粒子, 恢复原态, 继续向前滑移。这种绕过机制被称为奥罗万(Orowan)机制。

根据 Orowan-Ashby 公式^[81], $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒使烧结钼的屈服强度增加量 σ_p 可由下式计算出:

$$\sigma_p = \sigma_{OR} = \frac{m\mu b}{(1.18) \cdot 2\pi \cdot (\lambda - \phi)} \ln\left(\frac{\phi}{2b}\right) \quad (3-9)$$

m 为 Taylor 因子, μ 为剪切模量, b 为 Burgers 矢量, ϕ 为 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒的直径, λ 为复合微粒间距。

由公式(3-9)可知, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒的强化效果主要与 Burgers 矢量、微粒直径及微粒间距有关。微粒间距越小, 尺寸越大, 强化效果越好。

3.5.3 细晶韧化

由于晶界两边的晶粒取向不同, 晶界是原子排列相对紊乱的区域, 因此其位错结构比较复杂。当变形由一个晶粒横过晶界到达邻近的另一个晶粒时, 穿过具有复杂位错结构的晶界是比较困难的, 而且穿过晶界后, 位错滑移方向还要改变, 要完成这种形变过程需要消耗较大的能量, 因而同时起到了强化和韧化的双重作用。晶粒愈小, 则晶界面积愈大, 这种强化和韧化作用也越大。因此, 细化晶粒

是同时达到强化和韧化目的的有效措施。

Conttrell^[82]认为,晶粒直径 d 与裂纹扩展的临界应力 σ_c 存在式(3-10)所示关系

$$\sigma_c = \frac{2G\gamma_p}{K_y} d^{-1/2} \quad (3-10)$$

式中 G ——切变模量;
 K_y ——Petch 斜率;
 γ_p ——裂纹有效表面能。

由式(3-10)可知,细化晶粒后,裂纹扩展所需临界应力增大。而断裂韧性可由下式表示:

$$K_c = \sigma_c \sqrt{\pi a_c} + \varepsilon_p \quad (3-11)$$

式中 K_c ——断裂韧性
 ε_p ——塑性变形功
 a_c ——裂纹临界长度

根据位错理论^[82]

$$\varepsilon_p = \dot{\varepsilon} \Delta t = \rho b v \Delta t \quad (3-12)$$

式中 $\dot{\varepsilon}$ ——塑性变形速率
 ρ ——可动位错密度
 b ——柏氏矢量
 v ——位错运动平均速率
 Δt ——位错运动时间

晶粒细化后,裂纹扩展临界应力提高,在其它条件相同时,与粗晶粒相比,变形时间增加,当 ρ 、 v 亦增大时,则 ε_p 增大。这样,塑性变形功提高,裂纹扩展临界应力增大,由式(3-11)可知,材料的断裂韧性提高。

3.5.4 第二相粒子韧化

在钼的低温或室温塑性变形中,钼的脆断主要原因为大量位错滑移到晶界,造成晶界处高度应力集中。弥散分布于钼基体中的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒作为一种硬而脆的粒子,引起位错分布组态的变化,使位错分布更加均匀。这样,一方

面使烧结钼的变形更加均匀,缩短了滑移面的有效长度,晶界附近的位错塞积减轻;另一方面,大量位错被 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒钉扎在晶界或强滑移带前,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。随着变形量的增大,多晶体中的位错数量也不断增大,从而在复合微粒周围产生很大的应力集中,当应力集中达到基体与第二相粒子的结合强度时,微裂纹就会在晶界处产生,使积聚的应力得到松弛,裂纹尖端钝化。由此可知,分布于晶内的大量弥散 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒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,甚至使沿晶断裂转变为穿晶断裂,使得 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂烧结钼具有比纯钼烧结坯更好的韧性指标。

3.6 挤压模具的制造

由上可知,从烧结钼的综合性能考虑,掺杂 1.0 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼最好。采用本课题提供的方法和工艺制备 $\Phi 48$ 的该掺杂量烧结钼棒,随后将其锻造成 $\Phi 28$ 棒材,经过适当的机加工得到所需的挤压模具,挤压模具如图 3-25 所示。

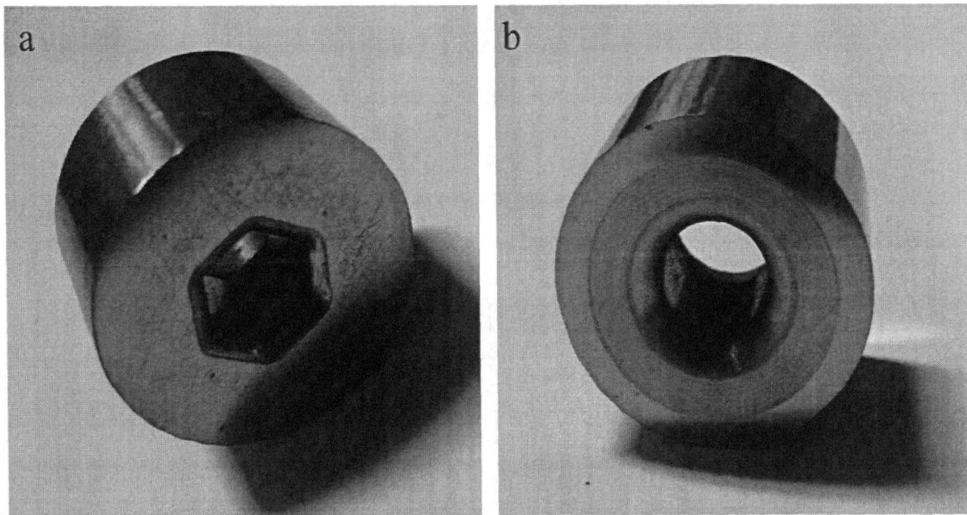


图 3-25 采用掺杂量为 1.0 wt.%烧结钼制造的挤压模具

第四章 结论

1. 运用粉末冶金法制备了纯钼烧结坯及 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂烧结钼。掺杂烧结钼中主要存在 Mo 、 La_2O_3 、 Mo_5Si_3 三相，其中 Mo_5Si_3 是由 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒中的 MoSi_2 与基体 Mo 发生原位反应生成的。

2. 掺杂烧结钼的致密度均低于纯钼；高掺杂烧结钼的硬度相比于纯钼有较大提高，低掺杂烧结钼的硬度反而比纯钼低；只有掺杂量为 1.0 wt% 的烧结钼 1000℃ 时的热膨胀系数比纯钼有大幅度减小，其它掺杂钼 1000℃ 时的热膨胀系数均高于纯钼；掺杂量为 0.5 wt% 和 1.5 wt% 的烧结钼的热导率高于纯钼。

3. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的添加，改善了烧结钼的室温断裂韧性，其中掺杂 2.0 wt% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒取得的增韧效果最好，掺杂烧结钼的室温断裂韧性达到了 $12.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ；除了掺杂量为 1.5 wt% 的烧结钼外，其它掺杂钼的室温抗弯强度均高于纯钼。室温抗弯断裂断口形貌表明，随着掺杂量的增加，烧结钼的穿晶断裂逐渐增多，穿晶断裂比沿晶断裂消耗的能量更多，导致烧结钼室温韧性和强度提高。

4. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的添加，对烧结钼取得了很好的高温强化效果，掺杂烧结钼的高温压缩强度比纯钼有了很大提高。一方面 MoSi_2 与基体 Mo 反应生成了高温抗蠕变强度较高的 Mo_5Si_3 ，且 Mo_5Si_3 与 Mo 间的界面结合强度远高于 Mo 与 Mo 间， Mo 与 La_2O_3 间的界面强度，起到阻止界面上空位成核并使空位消失在界面上的作用，使材料的高温强度提高；另一方面，掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒使钼基体晶粒细化，导致晶界总长度增大，晶界滑移变得更加容易，从而使烧结钼高温强度降低。

5. 烧结钼的金相及断口组织表明，掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒具有细化晶粒的作用，起到了细晶强韧化的效果；同时掺杂烧结钼中的硬脆第二相 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 复合微粒具有钉扎位错，使裂纹尖端钝化的作用，起到了第二相粒子强韧化的效果。

6. 掺杂 1.0 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒的烧结钼具有最好的综合性能，采用该烧结钼材料制造了挤压模具。

参考文献

- [1] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 1-6
- [2] 王东辉, 袁晓波, 李中奎等. 钼及钼合金研究与应用进展[J]. 稀有金属快报, 2006, 25(12): 1-7
- [3] 陈功明, 高家诚, 王勇等. Si-Al-K 掺杂钼丝研究综述[J]. 材料导报, 2005, 19(1): 47-49
- [4] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 26
- [5] Winter Mark. Molybdenum: physical properties[EB/OL]. <http://www.webelements.com>,
- [6] 张文钰, 康泰成, 黄宪法. 钼冶炼[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991
- [7] 罗振中. 钼的应用及其发展[J]. 中国钼业, 2003, 27(2): 7-10
- [8] 张久兴, 周美玲, 周文元等. 稀土钼合金力学和热发射性能的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(2): 124-128
- [9] Zhang Jiuxing, Liu Lu, Zhou Meiling, et al. Fracture toughness of sintered Mo-La₂O₃ alloy and the toughening mechanism[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17: 405-409
- [10] Zhang Gao-jun, Liu Gang, Sun Yuan-jun, et al. Microstructure and strengthening mechanisms of molybdenum alloy wires doped with lanthanum oxide particles[J]. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27: 173-176
- [11] 王金淑, 李保真, 周美玲. La-Mo 阴极发射性能及机理研究[J]. 真空电子技术, 2007, (6): 5-11
- [12] Wang Jinshu(王金淑), Liu Juan(刘娟), Zhou Meiling(周美玲), et al. A study on La₂O₃-Y₂O₃-Mo secondary emission material[J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(6): 633-636
- [13] 谭强. 钼-铼合金的制造及应用[J]. 中国钼业, 1998, 22(1): 27-29
- [14] 黄延平. 温挤压模具设计的新方法[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 2008, 9(1): 48-50
- [15] 刘春玲, 张连耀. 冷挤压模具寿命探讨[J]. 河北建筑科技学院学报, 2004, 21(4): 83-85
- [16] 李文生, 路阳, 彭欢先等. 挤压不锈钢用高铅青铜合金模具材料[J]. 有色金属, 2004, 56(2): 15-18
- [17] 赵云路, 薛荣敬. 挤压工模具材料热处理及表面强化处理[A]. 中国有色金属学会合金加工学术委员会 2008 学术年会论文集[C]. 北京: 中国有色金属学

- 会, 2008. 88-93
- [18]林松, 庞祖高, 刘琼等. 温挤压模具材料的选择及其热处理[J]. 材料热处理技术, 2008, 37(2): 93-96
- [19]谭望, 陈畅, 汪明朴等. 不同因素对钼及钼合金塑脆性能影响的研究[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 80-83
- [20]Krajcnikov A.V., Moritob F., Slyunyaev V.N.. Impurity-induced embrittlement of heat-affected zone in welded Mo-based alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997, 15: 325-339
- [21]Kumar, Eyrej B.L.. Grain boundary segregation and intergranular fracture in molybdenum[J]. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 1980, 370: 431-458
- [22]Hoshika Tetsuji, Hiraoka Yutaka, Nagae Masahiro, et al. Hardness distribution of molybdenum alloys which performed carbonization treatment[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2002, 49(1): 32-36
- [23]Fumio Morito. Effect of impurities on the weldability of powder metallurgy, electron-beam melted and arc-melted molybdenum and its alloys[J]. Journal of materials science, 1989, 24: 3403-3410
- [24]谭强. 钼铼合金的制造及应用[J]. 中国铝业, 1998, 22(1): 27-29
- [25]Leichtfried G, Schneibel J.H., Heilmaier M. Ductility and impact resistance of powder-metallurgical molybdenum-rhenium alloys[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2006, 37A: 2955-2961
- [26]Agnew S.R., et al. the low-temperature mechanical properties of molybdenum-rhenium[J]. JOM, 2003, 55 (10): 25-29
- [27]Garin J L, Mannheim R L. Manufacturing of Mo-25Re and Mo-50Re alloys by means of powder sintering at medium temperature[J]. Materials and Manufacturing Processes, 1998, 13(5): 731-747
- [28]Mannheim R L, Garin J L. Strain hardening of rhenium and two typical molybdenum-rhenium alloys manufactured by powder sintering[J]. Z. Metallkd., 2000, 91: 848
- [29]谭拴斌, 郭让民, 杨升红, 等. 钼铼合金的结构和性能[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 788-793
- [30]莫尔古诺娃 H. H. 等著, 徐克玷, 王勤, 译. 钼合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 159
- [31]Schneibel J.H., Felderman E.J., Ohriner E.K.. Mechanical properties of ternary

- molybdenum-rhenium alloys at room temperature and 1700K[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59: 131-134
- [32] Massalski T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM Handbook, vol. II, 1987, p. 1623.
- [33] Mannheim R.L., Garin J.L.. Structural identification of phases in Mo-Re alloys within the range from 5 to 95% Re[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 143-144: 533-538
- [34] Carlen J.C., Bryskin B.D.. Concerning Sigma-Phase in Molybdenum-Rhenium Alloys[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1994, 3: 282-291
- [35] 蔡宗玉, 金建民, 陈桦. TZM钼合金强化机理分析[J]. *上海钢铁*, 1993(3): 56-58
- [36] Mrotzek T., Hoffmann A., Martin U.. Hardening mechanisms and recrystallization behaviour of several molybdenum alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, 24: 298-305
- [37] 成会朝, 范景莲, 卢明园等. 合金元素Ti对Mo合金性能与组织结构的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2009, 40(2): 395-399
- [38] 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
- [39] Sturm D., Heilmaier M., Schneibel J.H., et al. The influence of silicon on the strength and fracture toughness of molybdenum[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 463: 107-114
- [40] Rosales, Schneibel J.H.. Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 885-889
- [41] Ihara K., Ito K., Tanaka K., et al. Mechanical properties of Mo₅SiB₂ single crystals[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329-331: 222-227
- [42] Rosales, Schneibel J. H., Heatherly L., et al. High temperature deformation of A15 Mo₃Si single crystals[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 185-190
- [43] Supatarawanich V., Johnson D.R., Liu C.T.. Effects of microstructure on the oxidation behavior of multiphase Mo-Si-B alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 344: 328-339
- [44] Kruzic J.J., Schneibel J.H., Ritchie R.O.. Fracture and fatigue resistance of Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50: 459-464

- [45]Schneibel J.H., Tortorelli P.F., Ritchie R.O., et al. Optimization of Mo-Si-B intermetallic alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36A: 525-531
- [46]Schneibel J.H., Kramer M.J., Easton D.S.. A Mo-Si-B intermetallic alloy with a continuous α -Mo matrix[J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 217-221
- [47]Jéhanno Pascal, Heilmaier Martin, Saage Holger, et al. Superplasticity of a multiphase refractory Mo-Si-B alloy[J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 525-528
- [48]Jéhanno P., Heilmaier M., Saage H., et al. Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 463: 216-223
- [49]Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.C., et al. Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites[J]. MRS Bulletin, 2003, 28: 646-651.
- [50]Majumdar S., Kale G.B., Sharma I.G.. A study on preparation of Mo-30W alloy by aluminothermic co-reduction of mixed oxides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 394: 168-175
- [51]卢明园, 范景莲, 成会朝等. 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
- [52]Kadokura T, Hiraoka Y, Nakabayashi S, Yamamoto Y. Effects of sintering conditions on the properties of sintered molybdenum[J]. Powder Metallurgy, 2006: 1153-1154.
- [53]范景莲, 成会朝, 卢明园等. 微量合金元素Ti、Zr对Mo合金性能和显微组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(8): 1471-1474
- [54]张久兴, 周美玲, 刘丹敏等. 稀土氧化镧掺杂钼的研究与进展[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(增刊): 133-137
- [55]张久兴, 周美玲, 周文元等. 稀土钼合金力学性能和热发射性能的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(2): 124-128
- [56]lorio L.E., Bewlay B.P., Larsen M.. Analysis of AKS- and lanthana-doped molybdenum wire[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 24: 306-310
- [57]Zhang Guo-Jun, Sun Yuan-Jun, Niu Rong-Mei, et al. Microstructure and strengthening mechanism of oxide lanthanum dispersion strengthened molybdenum alloy[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(12): 943-948
- [58]王林, 孙军, 孙院军等. 掺杂方式对 Mo-La₂O₃ 合金组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(10): 1827

- [59]刘燕琴, 刘伟, 周美玲等. 均匀掺杂稀土钼粉的制备[J]. 稀有金属, 2004, 28(3): 589-601
- [60]Zhang Guo-jun, Sun Yuan-jun, Zuo Chao, et al. Microstructure and mechanical properties of multi-components rare earth oxide-doped molybdenum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 483-484: 350-352
- [61]Endo M., et al. The effect of doping molybdenum wire with rare earth elements[J]. High Temperature High Pressure, 1990, 21: 129~137
- [62]王德志, 刘心宇, 周美玲. Mo-La₂O₃ 烧结坯的韧化机制研究[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(2): 75
- [63]Miller M.K., Bryhan A.J.. Effect of Zr, B and C additions on the ductility of molybdenum[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 327: 80-83
- [64]张久兴, 刘燕琴, 刘丹敏等. 微量 La₂O₃ 对钼的韧化作用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 13-17
- [65]王勇, 高家诚, 李伟勤等. Si-Al-K 掺杂对钼丝组织性能的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(5A): 447
- [66]Choi Ju, et al. The process of the bubble formation in the hot isostatic pressing treated, doped molybdenum wire[J]. Metal Trans, 1990, 21A: 919
- [67]Bewlay B P, et al. Observations on the evolution of potassium bubble in tungsten ingots during sintering[J]. Metal Trans A, 1992, 2(1): 121
- [68]Iorio L.E., Bewlay B.P., Larsen M.. Dopant particle characterization and bubble evolution in Aluminum-Potassium-Silicon-doped Molybdenum wire[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33A: 3349-3356
- [69]潘叶金, 等. 掺杂氧化镧的钼丝的显微组织与强韧化[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(2): 196
- [70]王勇, 高家诚, 李伟勤等. Al-Si-K 掺杂残留量及其对钼丝再结晶温度的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(5A): 450
- [71]陈强, 李大成, 卜春阳. 掺杂 Si-Al-K 对钼粉及其烧结制品组织性能的影响[J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 300-305
- [72]Wang Yong, Gao Jiacheng, Chen Gongming, et al. Properties at elevated temperature and recrystallization of molybdenum doped with potassium, silicon and aluminum[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, 26: 9-13
- [73]Mueller A.J., Bianco R., Buckman R.W.. Evaluation of oxide dispersion strengthened (ODS) molybdenum and molybdenum-rhenium alloys[J].

- International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, 18: 205-211
- [74]高家诚,王勇,李静等. 复合掺杂钼丝的组织与性能研究[J]. 功能材料, 2003, 34(5): 528-529
- [75]喻玮强,文先哲,陈响明等. 稀土钼合金组织结构的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(3): 33-37
- [76]邓集斌. 钼粉还原过程及工艺优化研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [77]张厚安,许剑光,颜建辉等. 二硅化钼及其复合材料的制备与性能[M]. 北京: 国防工业大学, 2007. 16
- [78]汪异. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒对烧结钼组织和性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [79]Zhou M L, Wang J S, Zhang J X, et al. Thermodynamic analysis of Mo- La_2O_3 thermionic cathod wire[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 1996, 6(4): 57-60
- [80]邱成军,王元化,王义杰. 材料物理性能[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007. 22
- [81]Kelly A, Nicholson R.B. Strengthening methods in crystals[M]. New York: Elsevier, 1971. 16
- [82]王磊. 材料的力学性能[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2007. 71

致谢

本课题是在我的导师王德志教授的悉心指导和亲切关怀下完成的,在论文工作期间,导师严谨的治学态度、开阔的学术思维、诲人不倦的敬业精神、宽广的胸怀、为人师表的工作风范令我极其钦佩和敬重,必将使我受益终身。在此,谨向王老师致以最真挚的感谢!感谢导师对我在学习上的指导和生活上的关心照顾!

本课题的研究工作得到国家高技术研究发展计划(863 计划)《复合纳米强韧化高导热、低膨胀烧结钼材料的研究》(2007AA03Z517)资助。

本课题的一些工作是在陕西省金堆城铝业集团有限公司完成的,得到了该公司技术中心各级领导的大力支持,技术中心赵宝华总工程师、冯鹏发部长、刘仁智师姐等对试验的完成给予了大力的支持和帮助,在此向他们表示真挚的谢意!感谢江苏江顺模具有限公司在挤压模制造过程中给予的大力支持与协助!

本课题的组织与性能测试是在材料院力学性能实验室和透射电镜实验室完成的,为解决试验过程中的一些技术问题,得到了孟力平、李世晨两位老师的大力支持,在此向他们致以真挚的谢意。

感谢课题组吴壮志师兄及各位师兄姐妹在生活和科研工作中给予我的帮助,最后感谢家人对于我读研在精神和物质上的支持以及父母多年来的养育之恩!

攻读硕士学位期间的研究成果

- [1] Bing Xu, Dezhi Wang, et al. Preparation and properties of sintered molybdenum doped with $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28: 150
- [2] 徐兵, 王德志, 吴壮志. MoSi_2 材料强韧化的研究进展[J]. 材料导报·纳米与新材料专辑 XIII, 2009, 23: 440
- [3] 吴壮志, 王德志, 徐兵. 纳米 MoS_2 空心球的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2009, 25(1): 65
- [4] 吴壮志, 王德志, 徐兵. 以聚乙二醇为模板剂制备 MoS_2 空心微球[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1927
- [5] 王德志, 孙院军, 张理罡, 徐兵等. 一种制备复合纳米微粒强韧化烧结钼材料的方法. 申请号: 200810143139.6
- [6] 王德志, 孙院军, 张理罡, 徐兵等. 一种复合纳米微粒强韧化烧结钼材料. 申请号: 200910042919.6