

掺镧方式对 La-TZM 合金性能的影响

康轩齐¹, 王快社¹, 张 郑¹, 胡 平¹, 何欢承¹, 刘仁智^{1,2}, 王鹏洲³

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 金堆城铝业集团有限公司, 陕西 西安 710068)

(3. 太原钢铁集团太钢工程技术有限公司, 山西 太原 030003)

摘 要: 采用粉末冶金法在 TZM 合金的基础上, 分别进行固-固掺杂稀土 La₂O₃, 固-液掺杂 La(NO₃)₃, 经烧结、热轧、冷轧、冷轧后得到不同掺杂方式的 La-TZM 合金板材。用 SEM 观察粉末形貌、烧结坯组织及板材断口形貌, 用粒度分布、EDS 分别对合金粉末粒度及合金成分进行分析。结果表明: 固-液掺杂 La(NO₃)₃ 比固-固掺杂稀土 La₂O₃ 的 La-TZM 合金板材第二相分布更为均匀、细小; 晶粒尺寸较小; 且固-液掺杂 La(NO₃)₃ 合金的抗拉强度比固-固掺杂稀土 La₂O₃ 也有显著提高, 使其提高了 10.9%。

关键词: La₂O₃; TZM 合金; 钼粉; 抗拉强度; 延伸率; 断口形貌

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1254-05

TZM (0.4%~0.6%Ti, 0.07%~0.12%Zr, 0.01%~0.04%C) 合金^[1]是现今应用最广泛的钼合金之一。该合金中 Ti 和 Zr 都是高熔点元素, 它们固溶到钼基体中, 由于原子半径差会使钼的晶格发生畸变, 同时形成颗粒增强相, 对钼产生强化效果, 由此钼的力学性能在室温和高温都大为改善, 从而使 TZM 合金具有熔点高、强度大、弹性模量高、膨胀系数小、蒸气压低、导电导热性好、抗蚀性强以及高温力学性能良好等特点^[2-6]。

TZM 合金常用的制备方法有真空电弧熔炼法和粉末冶金法。用粉末冶金法加工的 TZM 合金可免用真空自耗电弧炉、大型挤压机以及相应的高温加热炉等大型设备, 从而简化生产工艺、缩短生产周期、降低生产消耗、提高生产能力及成品率^[7,8]。

为了进一步提高 TZM 合金强度, 本研究采用粉末冶金法在 TZM 合金的基础上, 分别进行固-固掺杂稀土 La₂O₃ 和固-液掺杂 La(NO₃)₃, 经热轧、冷轧、冷轧后得到了 La-TZM 合金板材, 并将其性能和组织特点与 TZM 合金板材进行了对比研究。

1 实 验

La-TZM 合金板材制备工艺包括混料、压制、烧结、轧制 4 步。

1# 样品是采用固-固掺杂法, 将纯钼粉 (纯度 ≥99.96%, 费氏粒度 3.2 μm)、TiH₂ 粉、ZrH₂ 粉、La₂O₃

粉、石墨粉 (ZrH₂ 粉、La₂O₃ 粉和石墨粉纯度在 99.5% 以上) 按表 1 所示的成分配比进行称量; 将配好的粉末在三维混料机中混合 2 h; 然后再在行星球磨机内进行球磨, 转速为 240 r/min, 钼球直径 10 mm, 球料比为 2:1, 球磨 2 h。

2# 样品采用固-液掺杂法, 首先将 TiH₂ 粉、ZrH₂ 粉、石墨粉按表 1 所示的成分掺入纯钼粉中, 将配好的粉末在三维混料机中混合 2 h; 然后再将 La(NO₃)₃ 晶体放入乙醇中充分溶解, 将溶解好的 La(NO₃)₃ 溶液倒入混合好的合金粉末中, 并将乙醇倒入合金粉末中, 再充分搅拌使其刚好全部浸湿, 再用真空烘箱对其烘干, 温度 70 °C, 烘干 4 h; 最后将烘干后的合金粉末进行球磨, 转速为 240 r/min, 钼球直径 10 mm, 球料比为 2:1, 球磨 2 h (其中 1# 样品的 La₂O₃ 与 2# 样品的 La(NO₃)₃ 的摩尔分数是相等的)。

将球磨后的合金粉倒入模具, 室温下采用 YT70-500 油压机进行模压压制, 压力 21 MPa, 保压时间 5 s。

将压坯置于 HM3002 型中频感应烧结炉内进行烧

表 1 合金的成分配比

Table 1 Alloy composition ratio (ω/%)						
No.	Ti	Zr	C	La ₂ O ₃	La(NO ₃) ₃	Mo
1#	0.5	0.1	0.06	1.0	0	Bal.
2#	0.5	0.1	0.06	0	1.993	Bal.

收稿日期: 2014-05-11

基金项目: 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项项目 (2008ZDKG-41); 陕西省教育厅专项项目 (12JK0431)

作者简介: 康轩齐, 男, 1986 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学冶金学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82205096, E-mail: kangsiqiqi@163.com

结。烧结过程中向炉内通入纯度为 99.99% 的氢气，以排除烧结炉中的空气，并带出压坯加热初期产生的水蒸气、吸附气体氧气等和中期低熔点杂质挥发产生的气体以及 TiH_2 、 ZrH_2 分解产生的 H_2 。烧结方式为分段烧结，在 300、900、1200 °C 分别保温 2 h，最终烧结温度为 1900 °C，烧结时间 4 h。

烧结合金坯的轧制分热轧、温轧、冷轧 3 步，开坯温度为 1300 °C，温轧 850 °C，单向轧制，总共轧制 30 道次，变形量在 95% 以上，终轧厚度 0.5 mm。

轧制后的合金板材拉伸试样制作参照 ASTM386-03 小尺寸试样，厚度 0.5 mm，尺寸如图 1 所示。

在 10 t 电子拉伸机上进行力学性能拉伸试验，选用拉力 5 kN，拉伸速度 0.5 mm/min。

采用 SEM 分别观察掺杂 La_2O_3 和 $La(NO_3)_3$ 的 La-TZM 合金粉末形貌及烧结坯、板材的组织特点、拉伸断口形貌，并用粒度分布仪对合金粉末进行粒度分布测试。

2 结果与讨论

2.1 La-TZM 合金粉末形貌及其粒度分布

图 2 是球磨后的 La-TZM 合金粉末的 SEM 照片。从图 2 可以看出，合金粉末为表面光滑的近球形颗粒，因此粉末流动性较好，在压制过程中，容易产生位移和转动，使压坯密度的内外梯度减小，烧结坯板组织均匀。图 2 还表明，2#试样比 1#试样混合得均匀，而 1#试样中存在局部团聚的现象，大小颗粒整体分布不均匀。说明固-液混料比固-固混料的均匀性更好。从图 2 还可以看出，粉末之间出现焊合、粘结的现象，那是因为球磨可以减小粉末之间的间隙，使粉末不断地粘结、焊合、破碎，这样粉末之间相互扩散，有利于其合金化。

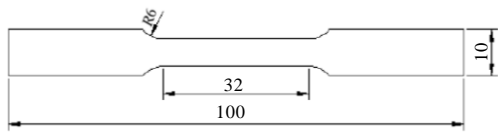


图 1 La-TZM 合金板材拉伸试样

Fig.1 La-TZM alloy sheet tensile specimen

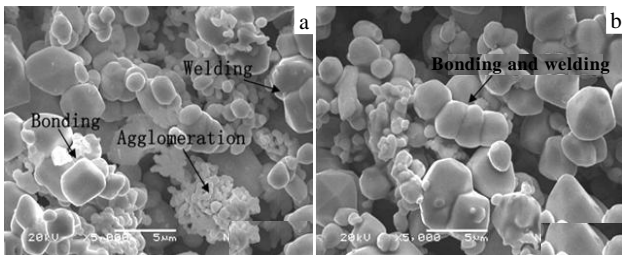


图 2 La-TZM 合金粉末 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the La-TZM alloy powder: (a) 1# and (b) 2#

图 3 是球磨后 La-TZM 合金粉末的粒度分布图。由图 3 可以看出，1#试样的最高峰比 2#试样的最高峰右移，说明 1#试样的粉末粒度比 2#试样的大，且 1#试样的粒度分布范围也比 2#试样大，1#试样的平均粒度是 27.93 μm ，2#试样的平均粒度 25.25 μm 。因为掺杂的 La 元素是微量的，且在原来的基础上，2#样品使粒度减小了 9.59%，所以掺杂 La 元素的方式对混料后合金粉末粒度的影响十分显著。

因为 1#试样中 La_2O_3 是以固体形式加进去的，而 2#试样中 $La(NO_3)_3$ 是以溶液形式加进去。因此，以固-液形式掺入的 La 将以分子或原子的形式混入合金粉末中，且掺入的 La 与原料粉末充分接触，这种混料方式下的均匀性优良。相对而言，1#试样中掺杂进去的 La_2O_3 却是微米级的，所以固-液比固-固混料均匀。

2.2 La-TZM 合金板材的力学拉伸性能

不同掺镧方式的 La-TZM 合金及 TZM 合金的力学性能如表 2 所示。表 2 表明，掺杂硝酸镧的 La-TZM 合金的抗拉强度有所提高，比固体 La_2O_3 掺杂的合金提高 10.9%，而延伸率变化不大，且 1#试样和 2#试样比 TZM 合金的力学性能都有一定的提高。

2.3 La-TZM 合金烧结坯的微观组织特点及板材拉伸断口形貌分析

图 4 是 La-TZM 合金烧结坯的 SEM 形貌。从图 4 可以清晰地看到，第二相弥散颗粒不仅存在于晶界，也存在于晶内。用同心圆法测得 1#试样的平均晶粒尺寸为 29.85 μm ，2#试样的平均晶粒尺寸为 22.34 μm 。

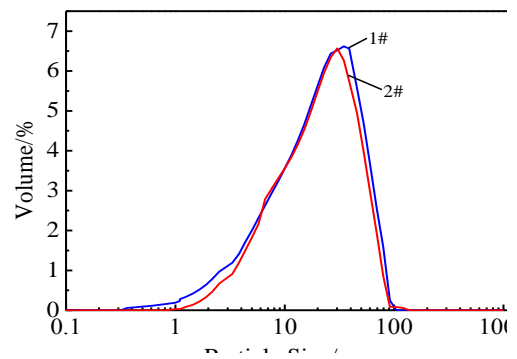


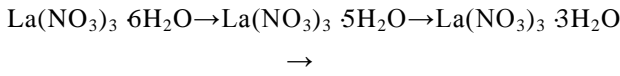
图 3 La-TZM 合金粉末的粒度分布

Fig.3 Particle size distribution of the La-TZM alloy powder

表 2 TZM 合金和 La-TZM 合金的力学性能
Table 2 Mechanical properties of TZM alloy and La-TZM alloy

No.	Tensile strength/MPa	Elongation/%
TZM	925	6.4
1#	1167	8.96
2#	1295	8.09

2#试样的平均晶粒尺寸比 1#试样更为细小。这是因为一方面晶粒尺寸受到粉末粒度的影响，粒度越细的粉末烧结得到的晶粒越细；另一方面在烧结初期， $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 会发生如下反应^[9]：



$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LaONO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ $\text{LaONO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ 使 2#试样掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 La-TZM 合金混合得更均匀，这也证明了 La_2O_3 粒子弥散分布在钼粉表面，对于粉末颗粒之间的粘结和晶体结合起到阻碍作用，抑制晶粒的长大；在烧结中后期， La_2O_3 粒子作为弥散质点，阻碍晶界迁移，从而使得晶粒细化^[10]。

图 5 是 La-TZM 合金烧结坯的 EDS 分析。由图 5a、5b 可以看出，对其大面积进行选区，但是 5a 无 La 元素存在，说明 1#掺杂 La_2O_3 的 La-TZM 合金的混合较不均匀，有部分富集现象。由图 5c、5d 可以看出，凸起的第二相粒子是含 La 氧化物 (La_2O_3)，且 5c 的含 La 氧化物的晶粒尺寸比 5d 的大，测得 1#试样 La_2O_3 的平均晶粒尺寸为 2.61 μm ，2#试样 La_2O_3 的平均晶粒尺寸为 1.82 μm 。1#第二相粒子较大，位错绕过第二相粒子所消耗的能量就较多，使得位错绕过的难度增大，

所以在第二相粒子前端容易形成位错塞积，产生较大的应力集中，因此 1#固-固掺杂的合金板材强度较低。

图 6 是 La-TZM 合金板材拉伸断口的 SEM 形貌。从图 6 可以看出，合金板材的拉伸断口，宏观上断面

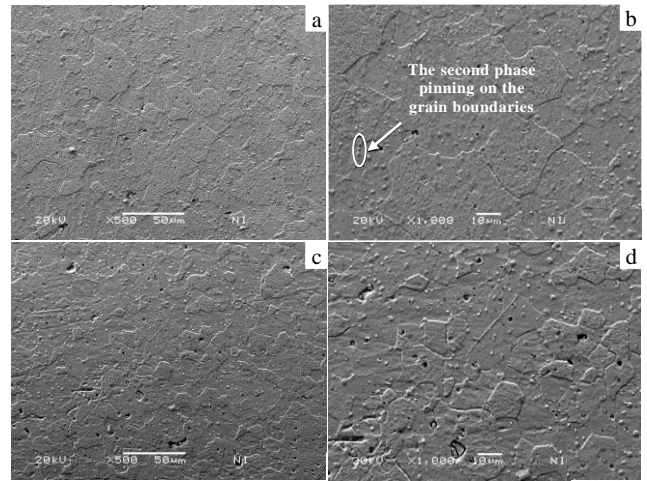


图 4 La-TZM 合金烧结坯的 SEM 组织

Fig.4 Microstructures of the TZM alloy sintering compact: (a, b) 1# and (c, d) 2#

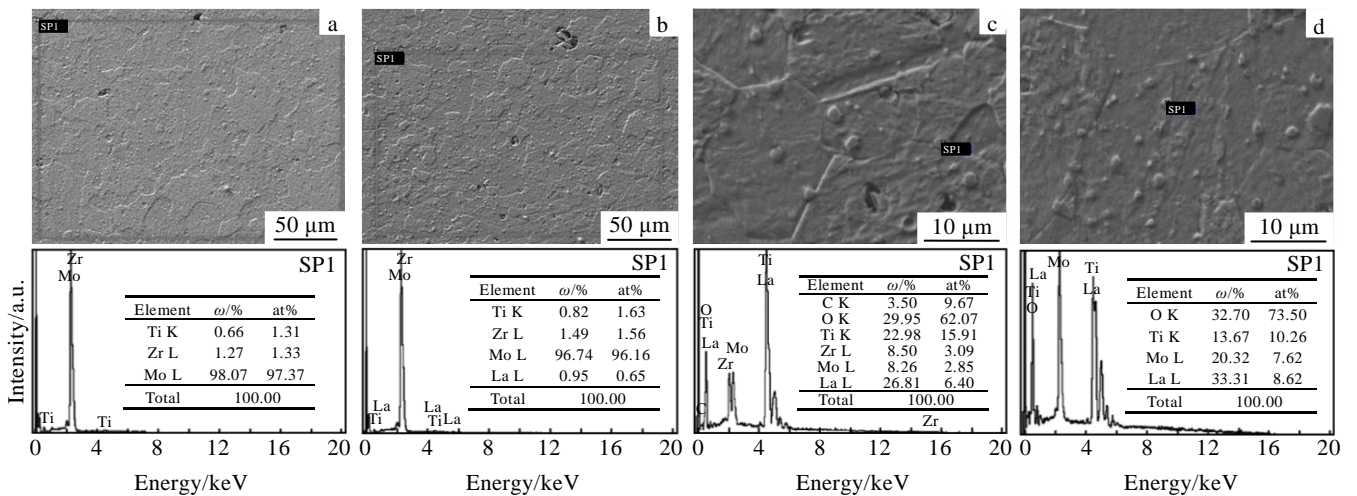


图 5 La-TZM 合金烧结坯第二相形貌和 EDS 分析

Fig.5 Morphologies and EDS analysis of the second phase in La-TZM alloy sintering compact: (a, c) 1# and (b, d) 2#

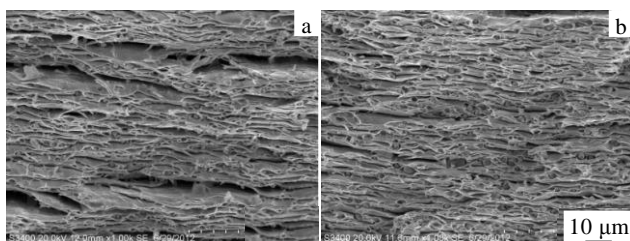


图 6 La-TZM 合金板材的拉伸断口形貌

Fig.6 Fracture morphologies of La-TZM sheet: (a) 1# and (b) 2# 沿横向有开裂，横向纹理清晰可见，断面并不呈 45° 倾斜，可判定不是剪切断口；在微观上，因为不是剪切断口，可以判定断面上不存在剪切唇。在横向开裂中间层部分，表现为片层状的预制裂纹区。在这一区域，可以看出沿着一个方向片层状的断裂特征，表现出明显的沿晶断裂特点。而在接近横向开裂区域，为裂纹扩展区，此处表现出一些撕裂的形貌，有一些撕裂棱；

在开裂处,为瞬时撕裂区,表现出明显的沿晶撕裂,撕裂处有反光的小刻面,是解理面。因此,可以确定断口为沿晶断裂与准解理断裂共存的混合型断口^[11]。

固-固掺杂和固-液掺杂合金板材断口形貌比较相似,但是固-液掺杂的合金板材断口更为细致,且第二相更多、更细小,第二相多分布在晶界处,阻碍沿晶撕裂裂纹的扩展,而其中开裂处,解理面更小,更多的体现出沿晶断裂特点。同时,固-液掺杂的合金板材断口第二相分布更为均匀、致密,而固-固掺杂样品还有分层现象。因为钼基体中存在的第二相颗粒会引起位错分布的变化,均匀分散、细小的 La_2O_3 粒子对位错起到钉扎作用^[12],阻碍晶界滑移,第二相钉扎也是晶粒细化的主因。

晶粒尺寸的大小与板材强度检测结果吻合,这可以用细晶强化机制来解释。因为合金不是单向金属,不能直接用霍尔佩奇关系式说明细晶会直接带来其强度的增加,但是因为金属发生变形,在外加切应力作用下位错会沿着某个滑移面运动,位错运动时受阻,便导致位错塞集^[13]。因为位错塞积数可用下式表示:

$$n = \frac{L(\tau - \tau_0)}{A} \quad (1)$$

式中, A 为常数; τ 为外加切应力; τ_0 为位错运动时需要克服的点阵摩擦力; L 为位错运动距离; (L 与晶粒尺寸相关,一般为晶粒平均直径的一半); 固-固掺杂 La_2O_3 的 La-TZM 合金的晶粒尺寸是 $29.85 \mu\text{m}$, 固-液掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 La-TZM 合金的晶粒尺寸是 $22.34 \mu\text{m}$ 。可以得出: 在相同的外界条件下, 1#晶粒尺寸大, 位错运动距离 L 就大, 塞积的位错数就多, 产生的应力集中也就明显, 使得材料在较小的外力作用下其内部产生较明显的应力集中, 容易萌生裂纹, 使材料强度下降。所以固-液掺杂 La_2O_3 的 La-TZM 合金板坯的强度比固-液掺杂的高。

结合图 2 至图 6 可知, 致密且均匀的第二相是固-液掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 板材的强度高于固-固掺杂的原因之一。且固-液掺杂使 La_2O_3 粒子的粒径减小、分布均匀, 更好地起到了钉扎位错的作用, 提高了晶界强度, 这是固-液掺杂合金板材强度提高的原因之二。

3 结 论

1) 固-液掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 La-TZM 合金的粉末平均粒度比固-固掺杂 La_2O_3 的 La-TZM 合金粉末的小,

且分布更均匀。

2) 固-液掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 La-TZM 合金烧结坯的晶粒尺寸比固-固掺杂 La_2O_3 合金烧结坯的晶粒尺寸小。

3) 固-液掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 La-TZM 合金板材的第二相更多、更细小、更均匀, La_2O_3 粒子对位错起到钉扎作用, 阻碍晶界滑移, 这也是固-液掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 La-TZM 合金板材抗拉强度高于固-固掺杂 La_2O_3 合金板材的原因。

参考文献 References

- [1] Wang Fazhan(王发展), Li Dacheng(李大成). *Molybdenum Material and Its Processing*(钼材料及其加工)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 19
- [2] Wu Xinguang(吴新光), Du Xiaobin(杜晓斌). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2005, 29(5): 30
- [3] Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huizhao(成会朝), Lu Mingyuan(卢明园) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 1471
- [4] Mrozek T, Hoffmann A, Martin U. *Refractory Metals & Hard Metals*[J], 2006, 24(4): 298
- [5] Kopp R Seeking. *Metal Powder Report*[J], 2002, 57(10): 46
- [6] Cockeram B V. *Materials Science and Engineering*[J], 2006, 418: 120
- [7] Smolik G R, Petii D A, Schuetz S T. *Journal of Materials*[J], 2000, 283-287: 1458
- [8] Wang Jingsheng(王敬生). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2007, 31(2): 44
- [9] Wu Shurong(吴淑荣), Xiong Weisen(熊为森), He Ming'an(何明安) et al. *Journal of Northwest University*(西北大学学报)[J], 1981, 22(3): 32
- [10] Yang Feng(杨 锋), Wang Kuaishe(王快社), Liu Renzhi(刘仁智) et al. *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2011, 35(2): 49
- [11] Center Iron & Steel Research Institute(钢铁研究总院). *Spectrum of Refractory Metal Fracture Analysis*(难熔金属断口的图谱分析)[M]. Beijing: Science Press, 1978: 255
- [12] Wang Lin(王 林), Sun Jun(孙 军), Sun Yuanjun(孙院军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1827
- [13] Shi Deke(石德珂), Zhu Weidou(朱维斗). *Materials Physics*(材料物理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2006: 134

Effect of Lanthanum Doping Method on Properties of La-TZM Alloy

Kang Xuanqi¹, Wang Kuaishe¹, Zhang Zheng¹, Hu Ping¹, He Huancheng¹, Liu Renzhi^{1,2}, Wang Pengzhou³

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Jinduicheng Molybdenum Group Co., Ltd, Xi'an 710068, China)

(3. TISCO Engineering Technology Co., Ltd, Taiyuan 030003, China)

Abstract: Based on TZM molybdenum alloy, La-TZM alloy sheets, with solid-solid doping of rare earth La_2O_3 or liquid-solid doping of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, were manufactured by sintering, hot rolling, warm rolling and cold rolling. The powder morphology, microstructures of sintering compact and fracture morphology of the alloy sheets were observed by SEM, and the alloy powder particle size and alloy composition were analyzed by particle size distribution and EDS, respectively. The results show that the distribution of the second phase in the $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ doped TZM alloy sheets is more uniform than that in La_2O_3 doped TZM alloy sheets. The grain size of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ doped TZM alloy is finer. Besides, the tensile strength of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ doped TZM alloy is much higher than that of La_2O_3 doped alloy, which increases by 10.9%.

Key words: La_2O_3 ; TZM alloy; molybdenum powder; tensile strength; elongation; fracture morphology

Corresponding author: Kang Xuanqi, Candidate for Master, College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82205096, E-mail: kangsiqiqi@163.com