

掺镧 TzM 合金板材断口形貌和组织分析

何欢承¹, 王快社¹, 胡平¹, 康轩齐¹, 王鹏洲², 刘仁智^{1,3}

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 太原钢铁集团 太钢工程技术有限公司, 山西 太原 030003)

(3. 金堆城铝业集团有限公司, 陕西 西安 710068)

摘要: 采用粉末冶金和轧制工艺制备不同掺镧方式的 La-TzM 合金, 运用金相法、SEM 和力学性能测试分别对其组织和性能进行研究, 探讨 La₂O₃ 和 La(NO₃)₃ 两种掺镧方式对 TzM 合金力学强度及延伸率的影响机理。研究表明: La₂O₃-TzM 合金抗拉强度为 1057 MPa, 延伸率为 8.2%; La(NO₃)₃-TzM 合金的抗拉强度为 1202 MPa, 延伸率为 7.0%。La(NO₃)₃ 掺杂使合金组织内形成更加细小均匀的第二相, 其断裂面为准解理断口, 显著提高了 TzM 合金的强度, 但对 TzM 合金的延伸率有一定的影响。

关键词: TzM 合金; 掺杂方式; La₂O₃; La(NO₃)₃; 组织形貌

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0964-04

钼合金是一种重要的高温结构材料, 以其良好的高温强度、抗蠕变性能、导热性能、耐蚀性能和低热膨胀系数, 而广泛应用于电子工业、航空航天、能源工业等领域^[1]。其中, TzM 合金 (Ti: 0.4%~0.6%, Zr: 0.07%~0.12%, C: 0.02~0.04%, Si: ≤0.006%, Fe: ≤0.01%, Ni: ≤0.005%, N: ≤0.003%) 和钼镧合金是目前市场需求量最大的两种钼合金^[2,3]。

TzM 合金中的 Ti 和 Zr 都是高熔点元素, 可以固溶到钼基体中, 但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。由此钼的机械性能在室温和高温都大为改善, 从而使 TzM 合金具有了熔点高、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^[4,5]。但是, 现有研究制备的 TzM 合金强度一般为 900 MPa^[6], 限制了其应用范围。而钼镧合金中的稀土元素掺杂则可提高钼合金的力学强度^[7]。综合 TzM 合金和钼镧合金对钼合金强化作用的优点, 设计出一种新型掺镧 La-TzM 合金, 采用粉末冶金和轧制工艺制备 La-TzM 合金板材。并着重分析 La₂O₃ 和 La(NO₃)₃ 两种不同掺杂方式下, 稀土元素 La 的掺杂对 TzM 合金板材组织形貌和力学性能的影响及其机理。

1 实验

采用粉末冶金方法分别制备 La₂O₃ 和 La(NO₃)₃ 掺杂的 La-TzM 合金^[8,9], 使用的原料中 TiH₂ 粉的费氏粒度小于 10 μm, 纯度 96%; ZrH₂ 粉费氏粒度小于 10 μm, 纯度 96%; La₂O₃ 粉末, 纯度 99.9%, 纳米级; 使用的 La(NO₃)₃, 纯度为分析纯 AR; 石墨粉粒度为 38 μm, 钼粉的费氏粒度为 2.0~3.5 μm, 纯度为 99.95%。合金元素成分设计如表 1, 其中 1#为 La₂O₃ 掺杂 TzM 合金试样, 2#为 La(NO₃)₃ 掺杂 TzM 试样。采用混料加球磨的方式混合合金粉末, 首先将合金粉末置于三维混料机中, 混合 4 h 后采用行星球磨机再进行球磨, 球料比为 2:1, 填充比为 70%, 球磨时间为 4 h。将球磨后的合金粉末采用等静压进行压制成形, 成形压力 150 MPa, 升压速度为 15 MPa/min, 保压时间 1 min, 卸压速度 15 MPa/min。采用分段式烧结工艺, 在氢气气氛下, 于 1800 °C 烧结 4 h, 得到掺镧 La-TzM 合金烧结坯料。

烧结后的坯料经过开坯、热轧、冷轧和碱洗工序, 最终轧制成 0.6 mm 厚的 La-TzM 合金板材, 用于后续组织观察与性能测试。

表 1 La-TzM 合金的设计成分

Table 1 Design composition of La-TzM alloy (wt%)

No.	Ti	Zr	C	La ₂ O ₃	La(NO ₃) ₃	Mo
1#	0.50	0.10	0.06	1.00	—	Bal.
2#	0.50	0.10	0.06	—	1.00	Bal.

收稿日期: 2013-04-18

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); 西安建筑科技大学人才科技基金 (RC1116)

作者简介: 何欢承, 男, 1988 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学冶金学院, 陕西 西安 710055, E-mail: zilazer@yahoo.com.cn

采用 S-3400 扫描电镜对掺镧 TZM 合金板材进行断口形貌观察分析, 并使用 OLYMPUS.GX51 金相显微镜观察分析掺镧 TZM 合金的微观组织。分别在 La-TZM 合金板材上轧制纵向与横向截取采样, 经过磨光和抛光后, 用腐蚀剂 (腐蚀剂比例: NaOH:K₃Fe(CN)₆:H₂O=1:1:10) 处理约 30 s 后得到金相试样。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 电子万能拉伸机上进行 La-TZM 合金板材室温拉伸性能的测试, 拉力 $F=5$ kN, 拉伸速度 $v=0.5$ mm/min。

2 结果与讨论

2.1 力学性能测试

La₂O₃ 和 La(NO₃)₃ 两种不同掺杂方式的 La-TZM 合金板材的室温力学拉伸应力应变曲线如图 2 所示。由图 2 可知, 同样的制备工艺条件下, 所得的 1#TZM (1%

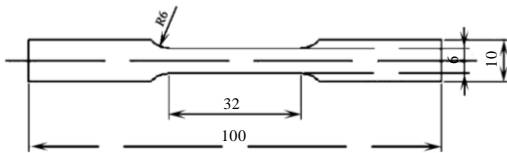


图 1 La-TZM 合金板材拉伸试样

Fig.1 Tensile sample of La-TZM alloy plate

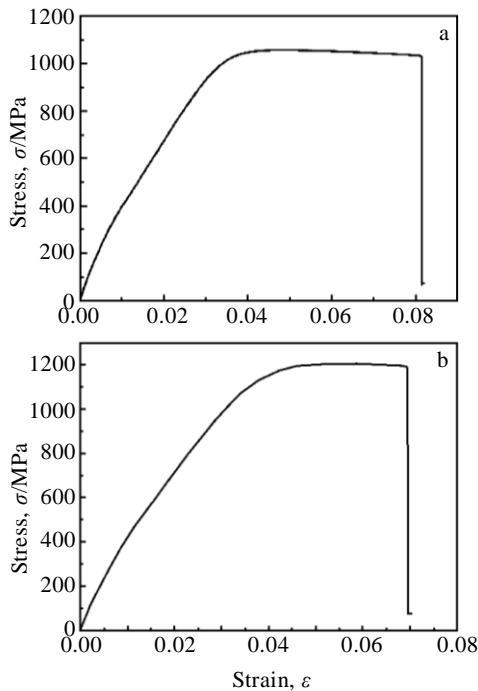


图 2 La-TZM 合金板材拉伸应力应变曲线

Fig.2 Stress-strain curve of La-TZM alloy plate:

(a) La₂O₃-TZM and (b) La(NO₃)₃-TZM

La₂O₃) 合金抗拉强度为 1057 MPa, 延伸率为 8.2%; 2# TZM (1% La(NO₃)₃) 合金的抗拉强度为 1202 MPa, 延伸率为 7.0%。上述结果表明, La(NO₃)₃ 掺杂相对于 La₂O₃ 掺杂对 TZM 合金的抗拉强度有着显著的提高, 但其延伸率有一定的降低。

2.2 微观组织

通过金相光学显微镜观察, 对比 La₂O₃ 和 La(NO₃)₃ 两种不同掺杂方式的 La-TZM 合金板材厚向的微观组织如图 3 所示。由图 3 可知, 由于板材从 12 mm 轧至 0.6 mm, 加工率为 95.83%, 塑性变形量大。在剧烈的塑性变形下, 合金组织呈现明显加工流线组织, 由于多道次的大塑性变形, 板材厚向组织出现分层。对比 La₂O₃-TZM 合金板材厚向组织与 La(NO₃)₃-TZM 合金板材厚向组织, 发现 La₂O₃-TZM 合金中的第二相组织整体分布均匀性较差, 偏聚较多, 故此第二相比较粗大。而 La(NO₃)₃-TZM 合金板材的纤维组织比 La₂O₃-TZM 合金板材的纤维组织更加细长, 第二相比较之细小, 且整体分布均匀。

2.3 断口形貌

图 4 和图 5 分别为通过扫描电镜观察的 La₂O₃-TZM 合金和 La(NO₃)₃-TZM 合金板材的拉伸断口形貌图。

由图 4 可以看出, La₂O₃-TZM 合金板材沿横向沿晶 (轧制方向) 断裂, 有明显的横向纹理, 晶粒经过轧制后拉长变形, 形成纤维状的冷加工组织, 其厚度约为 20 μm 左右。在层状的预制裂纹间存在着高低不平的台阶, 表现出准解理断裂的特征; 在裂纹的扩展区, 表现

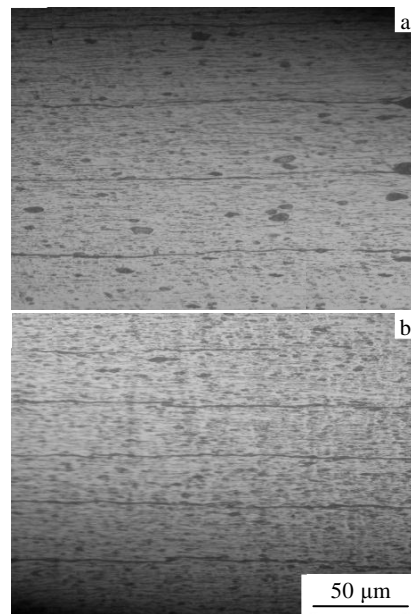


图 3 La-TZM 合金板材厚向金相组织

Fig.3 Microstructure of La-TZM alloy plate in the thick

direction: (a) La₂O₃-TZM and (b) La(NO₃)₃-TZM

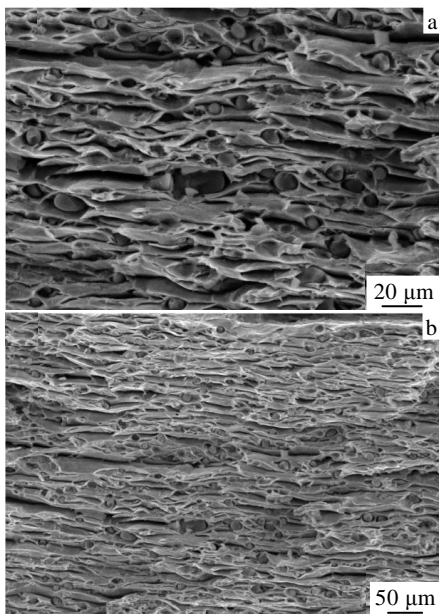


图 4 1# La₂O₃-TZM 合金板材断口形貌

Fig.4 Appearance of fracture of La₂O₃-TZM alloy plate sample

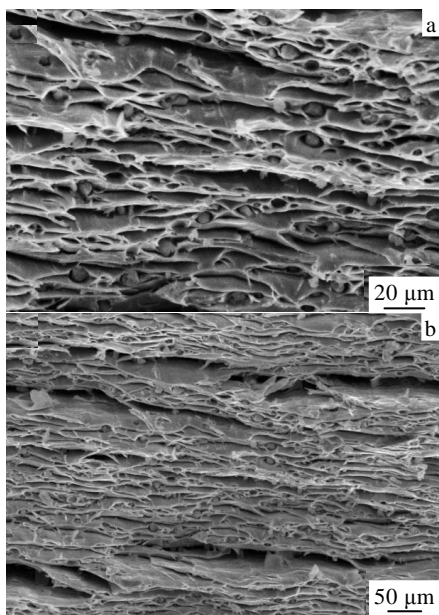


图 5 2# La(NO₃)₃-TZM 合金板材断口形貌

Fig.5 Appearance of fracture of 2# La(NO₃)₃-TZM alloy plate sample

出韧性撕裂的特征；层状裂纹间隙夹杂着明显的颗粒状第二相，第二相多分布在晶界处，使断裂在延伸时受到阻碍，因此有第二相夹杂处的裂纹表现为更细的裂纹，且解理断裂面更细小。可以推断该断口为解理断裂与准解理断裂共存的混合型断口。

由图 5 可知，La(NO₃)₃-TZM 合金板材断口与 La₂O₃-TZM 合金板材断口相比，两者断口形貌基本相

似，属于同一种断口，但是 La(NO₃)₃-TZM 合金板材的断口明显更为细致，第二相更多、更细小、分布更加均匀，裂纹更少的体现出准解理断裂的特点，而准解理断裂在宏观上可以有一定的塑性变形量，这可以解释 La₂O₃-TZM 合金板材延伸率高于 La(NO₃)₃-TZM 合金板材的拉伸实验结果。而且，细小并均匀分布的第二相在轧制的过程中，对晶粒的分割作用更加明显，因此 La(NO₃)₃-TZM 合金板材组织的晶粒更加细小。

综合以上金相组织和断口形貌分析可知，La₂O₃-TZM 合金板材和 La(NO₃)₃-TZM 合金板材都发生了韧性断裂，表现为沿晶解理断裂与准解理断裂共存的混合型断裂。而 La₂O₃-TZM 合金板材中的纤维结构相对粗大，晶粒间相互并存，结合力较强，导致材料对裂纹的敏感性大大降低进而提高了材料的延展性。而 La(NO₃)₃-TZM 合金板材中弥散的第二相更加细致、均匀，起到了明显的细晶强化作用，这也是 La(NO₃)₃-TZM 合金板材的强度高于 La₂O₃-TZM 合金板材强度的原因。而 La₂O₃-TZM 合金板材的准解理断裂在宏观上可以有一定的塑性变形量，加上 La(NO₃)₃-TZM 合金板材中的第二相在轧制过程中对其晶粒的分割作用，因此 La₂O₃-TZM 合金板材延伸率高于 La(NO₃)₃-TZM 合金板材。

3 结 论

1) La(NO₃)₃-TZM 合金板材的强度高于 La₂O₃-TZM 合金板材，但是其延伸率有所降低。

2) La(NO₃)₃ 掺杂对 TZM 合金晶粒细化的效果较 La₂O₃ 明显。第二相分布更加细小、均匀。

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] Mrotzek 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] Zhang Yunpeng(张云鹏), Chen Gang(陈刚), Wang Hua(王华) *et al. Journal of Xi'an University of Technology*(西安理工大学学报)[J], 2010(3): 304

[7] Tan Shuanbin(谭栓斌), Liang Qinghua(梁清华), Liang Jing

- (梁静) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30: 33
- [8] Yang Feng(杨锋), Wang Kuishe(王快社), Liu Renzhi(刘仁智) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2011, 31(2): 49
- [9] Xiang Tiegen(向铁根). *Molybdenum Metallurgy*(钼冶金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2009

Fracture and Microstructure of La Doped TZM Plate

He Huancheng¹, Wang Kuishe¹, Hu Ping¹, Kang Xuanqi¹, Wang Pengzhou², Liu Renzhi^{1,3}

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

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

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

Abstract: The different doping methods of La-TZM alloy plate were studied by observing and comparing the fracture and structure. The effect of La_2O_3 and $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ on tensile properties and elongation of TZM alloy was discussed. The results show that the tensile strength of La_2O_3 -TZM alloy plate is 1057 MPa and the elongation is 8.2%, while the tensile strength of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -TZM alloy is 1202 MPa, and the elongation is 7.0%. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ doped TZM alloy plate has finer second phase, and it makes the strength even higher, but lower the elongation.

Key words: TZM alloy; doping method; La_2O_3 ; $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; fracture and microstructure

Corresponding author: Wang Kuishe, Ph. D., Professor, College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: wangkuishe888@126.com