

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2020.10.008

微量 CeO₂ 掺杂对钼合金性能的影响

刘东新¹, 安耿¹, 刘仁智¹, 李晶¹, 陈璇², 杨程²

(1. 金堆城钼业股份有限公司 技术中心, 西安 710075;

2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055)

摘要:通过固-液喷雾掺杂技术和粉末冶金方法制备 MoCe 合金,采用 ICP、SEM、万能试验机等手段测定合金粉化学成分、合金断裂特征和组织结构,研究不同含量稀土氧化物 CeO₂对钼合金性能的影响。结果表明,MoCe 合金烧结密度随着 CeO₂掺杂量的增加而增加,且合金的密度均在 9.80 g/cm³以上。CeO₂掺杂量少于 0.3%时,烧结棒的晶粒尺寸随着 CeO₂掺杂量的增加而减小;CeO₂掺杂量高于 0.3%时,晶粒尺寸未发生明显变化。 Φ 1.8 mm MoCe 合金丝的室温强度和延伸率较纯钼丝有显著提高,CeO₂掺杂量在 0.3%时达到最大值,且室温拉伸断口呈现出典型的韧窝断口形貌。

关键词:钼合金;稀土氧化物;微观组织;力学性能

中图分类号:TF124

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2020)10-0047-06

Effect of Trace CeO₂ Doping on Mechanical Performance of Molybdenum Alloys

LIU Dongxin¹, AN Geng¹, LIU Renzhi¹, LI Jing¹, CHEN Xuan², YANG Cheng²

(1. Technical Center, Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710055, China;

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

Abstract: MoCe alloys were prepared by solid-liquid spray doping technology and powder metallurgy method. ICP, SEM, universal testing machine and other means were used to determine the chemical composition of the alloy powder, the fracture characteristics and microstructure of the alloy, and to study the influence of different contents of rare earth oxide CeO₂ on the performance of molybdenum alloy. The results show that the sintering density of MoCe alloy increases with the increase of cerium oxide content, and the density of the alloy is all above 9.80 g/cm³. When the doping amount of CeO₂ is less than 0.3%, the grain size of sintered rod decreases with the increase of CeO₂ content. When the doping amount of CeO₂ is higher than 0.3%, the grain size does not change significantly. Φ 1.8 mm MoCe wire room temperature strength and elongation than pure molybdenum wire has increased significantly, peaked when CeO₂ content in 0.3%, and the tensile fracture at present a typical ductile fracture morphology.

Key words: molybdenum alloys; rare-earth oxides; microstructure; mechanical properties

收稿日期:2020-07-21

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2018ZDXM-GY-120);西安市科技局科技创新引导项目(201805033YD11CG17)

Fund: Supported by the Key R&D Program of Shaanxi Province(2018ZDXM-GY-120); Science and Technology Innovation Guidance Project of Xi'an Science and Technology Bureau(201805033YD11CG17)

作者简介:刘东新(1969—),男,硕士,高级工程师,主要从事钼材料加工。

引用格式:刘东新,安耿,刘仁智,等.微量 CeO₂掺杂对钼合金性能的影响[J].有色金属工程,2020,10(10):47-52.

LIU Dongxin, AN Geng, LIU Renzhi, et al. Effect of Trace CeO₂ Doping on Mechanical Performance of Molybdenum Alloys[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(10): 47-52.

钼金属因其具有高硬度、高熔点、高导电导热率等优异的特性,在汽车、电子、航空航天等多个领域得到广泛的应用^[1-2]。但纯钼在高温下(1 100 ℃以上)会发生再结晶和晶粒粗化,不仅导致其室温脆性^[3-4],而且也会发生急剧软化进而产生蠕变或者断裂,在很大程度上限制了其应用。

为了解决纯钼金属存在的室温脆性、塑脆转变温度高、高温抗蠕变性能差和高温易氧化等弱点,目前关于此类问题的研究主要集中在对纯钼进行合金化处理,其中以 TZM 钼合金、Mo-Re 合金、稀土氧化物钼合金、K 泡强化钼合金为主^[5]。由于 La、Ce、Y 等稀土元素与氧的亲合力很大,其氧化物的生成自由能小,具有很好的热力学稳定性,并且稀土氧化物的熔点与钼相近,如 La_2O_3 熔点为 2 217 ℃, CeO_2 熔点为 2 397 ℃, Y_2O_3 熔点为 2 410 ℃, Mo 熔点为 2 620 ℃,因此掺杂稀土氧化物的钼合金是目前主要研究方向之一。何斌衡等^[6]研究发现,在纯钼金属中添加 1.0% 的 Y_2O_3 时,抗拉强度和屈服强度可以达到 511.43 和 456.99 MPa,分别是纯钼材料的 1.31 和 1.57 倍。王建武等^[7]研究发现, CeO_2 有强烈的细化晶粒作用,当 CeO_2 含量为 3.5% 时,晶粒可以细化到纯钼的 1/4 以下, CeO_2 含量在 1.2%~2.5% 时,可以在不降低塑性的前提下同时提高钼制品的抗拉强度和屈服强度。任茹^[8]研究发现, La_2O_3 含量为 0.54% 的钼板再结晶温度比纯钼提高了 600 ℃左右,且 La_2O_3 含量为 0.97% 的钼板在 1 850 ℃ 时未发生再结晶。易永鹏等^[9]研究发现,随着退火温度的升高, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 复合强化钼合金丝的强度降低,但始终高于纯钼丝,同时其延伸率始终升高,在 1 800 ℃ 退火后延伸率超过了纯钼丝。

为了探究微量(0.15%~1.0%)稀土氧化物 CeO_2 对钼合金组织和性能的影响,本文通过固-液喷雾掺杂技术和粉末冶金方法制备了不同含量的 MoCe 合金丝,研究了不同 CeO_2 掺杂量对钼合金性能的影响。

1 试验

为了获得 CeO_2 的最佳掺杂量以获得性能优良的钼合金,设计 5 种不同成分的 CeO_2 进行对比试验,图 1 是 CeO_2 的微观组织照片,纯度大于 99.99%,平均粒径在 100 nm 左右。合金成分及其

编号见表 1。

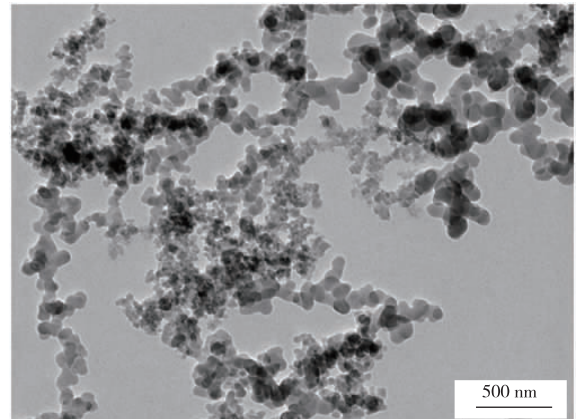


图 1 CeO_2 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of CeO_2

表 1 合金成分及其编号

Table 1 Alloy composition and serial number /%		
Grades of alloy	Numbers	CeO_2 contents
Mo-0.15 Ce	1#	0.15
Mo-0.30 Ce	2#	0.30
Mo-0.50 Ce	3#	0.50
Mo-0.80 Ce	4#	0.80
Mo-1.0 Ce	5#	1.00

按稀土钼合金设计成分称量相应剂量的 CeO_2 ,然后将 CeO_2 倒入去离子水中并充分搅拌使之完全分散,采用固-液喷雾掺杂技术将 CeO_2 掺杂到 MoO_2 粉末中,在 H_2 气氛下还原制备出钼钼合金粉末。通过冷等静压制备出单重(50±0.5)kg 的钼合金棒坯。将冷等静压后的钼合金棒坯在中频感应炉中进行烧结,烧结气氛为 H_2 ,表 2 所示为钼合金棒中频感应烧结的工艺参数。最后将烧结棒锻制成直径为 $\Phi 1.8$ mm 的钼合金丝。

表 2 钼合金棒中频感应烧结工艺参数

Table 2 Intermediate frequency induction sintering process parameters of molybdenum alloy bars

Temperature / ℃	Heating time / h	Holding time / h
~1 200	3	3
1 200~1 500	1	3
1 500~1 700	3	5

合金粉末的化学成分采用 ICP 方法测定,微观组织形貌采用日立 S3400 扫描电子显微镜观察。烧结棒的密度采用排水法测试。钼合金丝的拉伸试验在万能试验机上进行,拉伸过程中试样标距 100 mm,拉伸速率为 12 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 还原后粉末的形貌及粒度分布

图 2 为不同 MoCe 合金粉还原后的 SEM 照片,从图 2 可以看出,还原后的合金粉粒度大小均匀、分

散性较好。

表 3 是不同 MoCe 合金粉中还原后 Ce 元素的含量。表 3 中数值是从还原后的合金粉末中随机取 3 个样进行成分检测后计算的平均值。可以看出,实际稀土元素含量与理论含量的误差在 5% 以内。

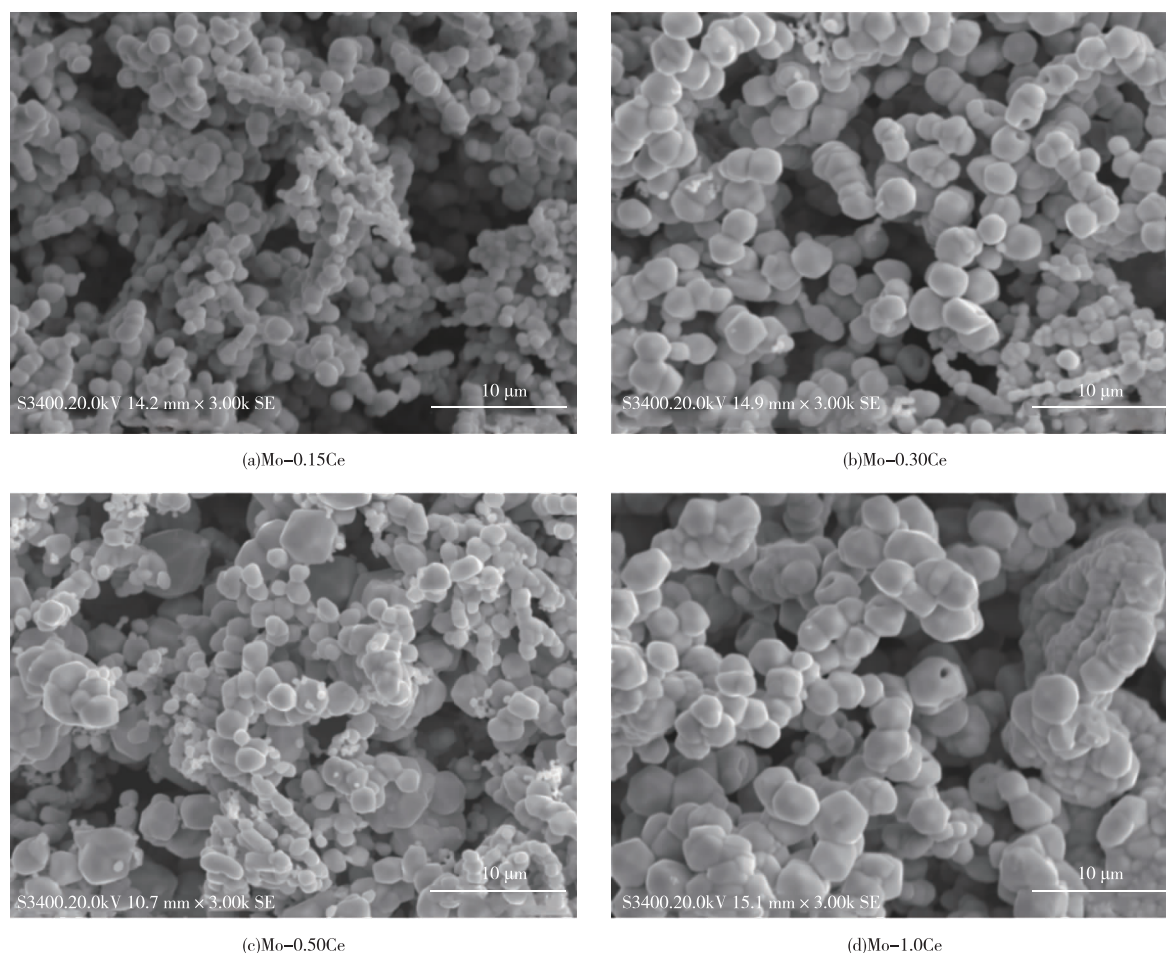


图 2 MoCe 合金粉 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of MoCe alloy powder

表 3 钼合金粉末中稀土元素含量

Table 3 The contents of rare earth elements in molybdenum alloy powder

/%

Element	Project	Contents				
Ce	Design value	0.15	0.30	0.50	0.80	1.0
	Measured value	0.146 2	0.309 2	0.489 8	0.790 9	0.996

2.2 烧结棒的密度及相组成

图 3 是烧结棒样品密度与稀土元素含量的关系图,其中烧结密度值为三次测试结果的平均值。从图 3 可以看出,稀土钼烧结棒的密度均在 9.80 g/cm^3 以上,且随着稀土氧化物含量的增加而增加。其原因在于烧结中的扩散和流动过程

致使稀土氧化物颗粒得以填补在钼基体的晶界和烧结孔中,从而减少了烧结坯的孔隙,在烧结致密的同时进一步增加了烧结体密度。而随着稀土氧化物含量的增加,填充于烧结孔隙中的稀土氧化物粒子增多,烧结孔隙进一步减少,烧结体的密度也就进一步增加。

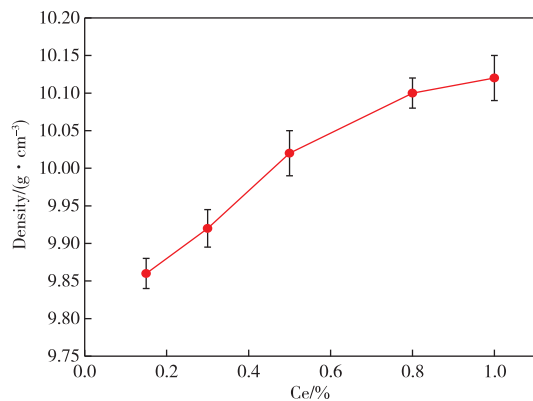


图3 烧结棒样品密度与稀土元素含量的关系图

Fig. 3 Relation diagram between sample density of sintered rod and content of rare earth elements

图4为MoCe合金烧结棒的金相照片。由图4可以看出,当稀土元素添加量少于0.3%时,烧结棒的晶粒尺寸随着CeO₂掺杂量的增加而减小。而当稀土元素添加量高于0.3%时,合金烧结棒的晶粒尺寸相比之前均有所增大,但随含量的增加,晶粒尺寸的变化不明显。在烧结过程中,随着CeO₂掺杂量的增加,第二相粒子CeO₂对晶界移动的阻力逐渐增大,表现为烧结棒的晶粒尺寸随CeO₂掺杂量的增加而减小;当CeO₂掺杂量在0.3%时达到一个临界值,晶粒尺寸不再发生明显的变化。

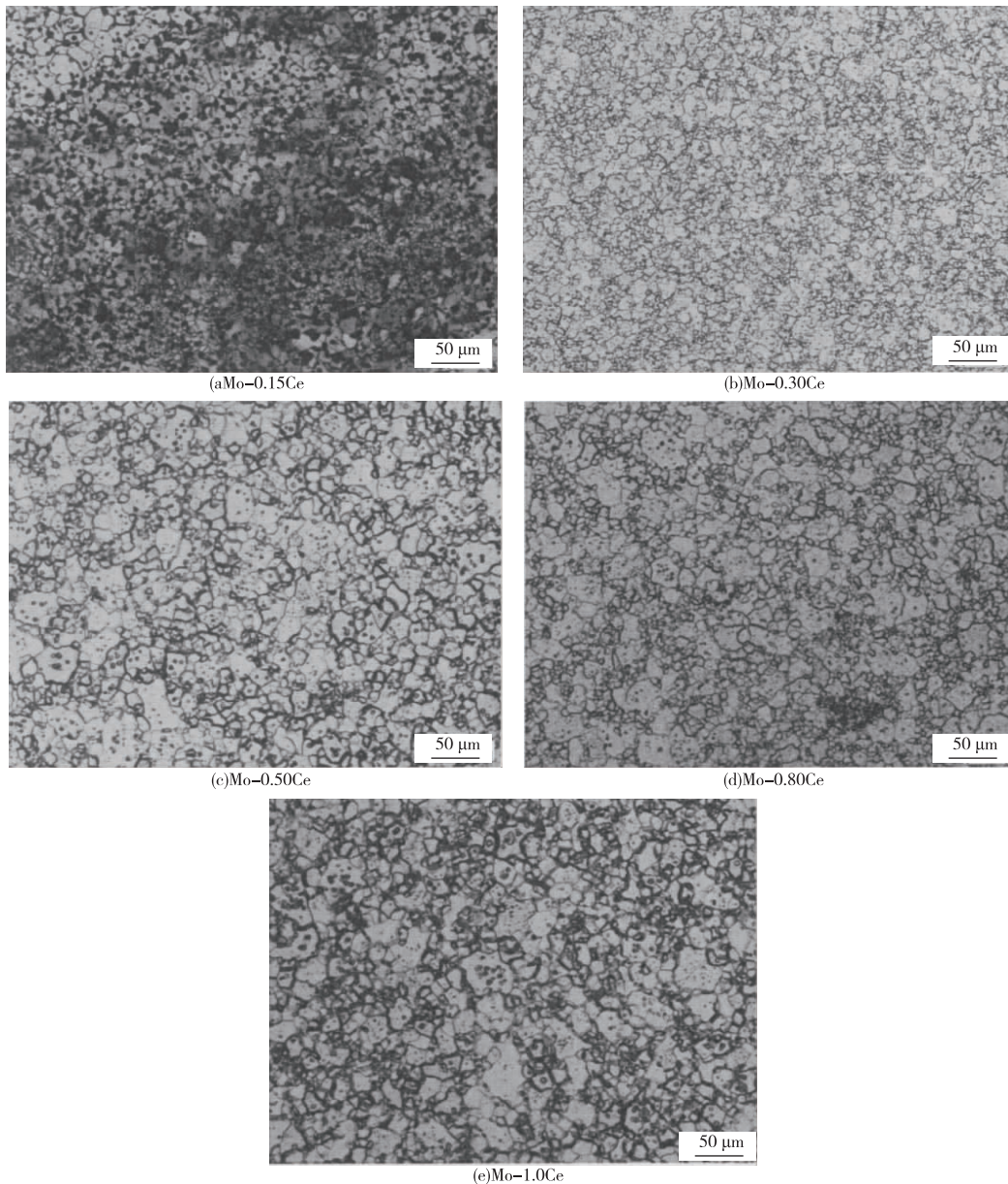


图4 MoCe合金烧结棒的金相照片

Fig. 4 Metallographic photographs of MoCe alloy sintered rod

2.3 钼合金丝的组织及力学性能

图 5 为 $\Phi 1.8 \text{ mm}$ 钼合金丝的室温力学性能(加工态,下同)。在设定的掺杂量下,随着稀土元素含量的增加,合金丝的强度值呈现先增加再降低而后基本平稳的趋势。从图 5 中可以看出,钼合金丝的强度值和延伸率均在稀土元素含量为 0.3% 时达到最大值。

图 6 为 $\Phi 1.8 \text{ mm}$ MoCe 合金丝室温拉伸断口形貌的 SEM 照片。由图 6 可以看出,合金钼丝呈现出典型的韧窝断口形貌,且韧窝比较细小。从断口中还可以看到氧化物颗粒的断裂或脱粘,说明稀土氧化物掺杂钼合金不是沿晶断裂,而是以围绕稀土氧化物颗粒发生的微孔聚合型断裂。在丝材的拉拔测试过程中,合金丝在稀土元素含量为 1.0% 时出现严重断丝的现象,这

也与图 5 的结果相符,稀土含量为 1.0% 时合金钼丝的延伸率相对最低。

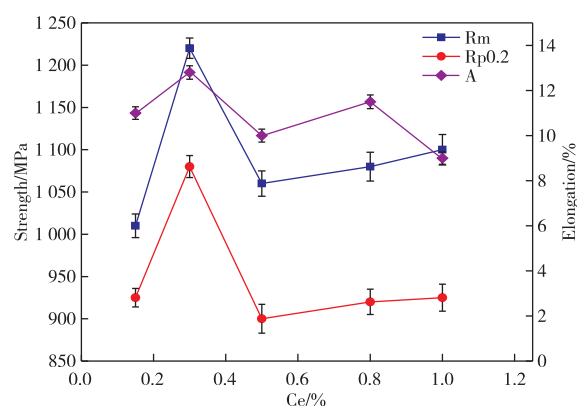


图 5 MoCe 合金丝的室温力学性能图

Fig. 5 Mechanical properties of MoCe alloy wire at room temperature

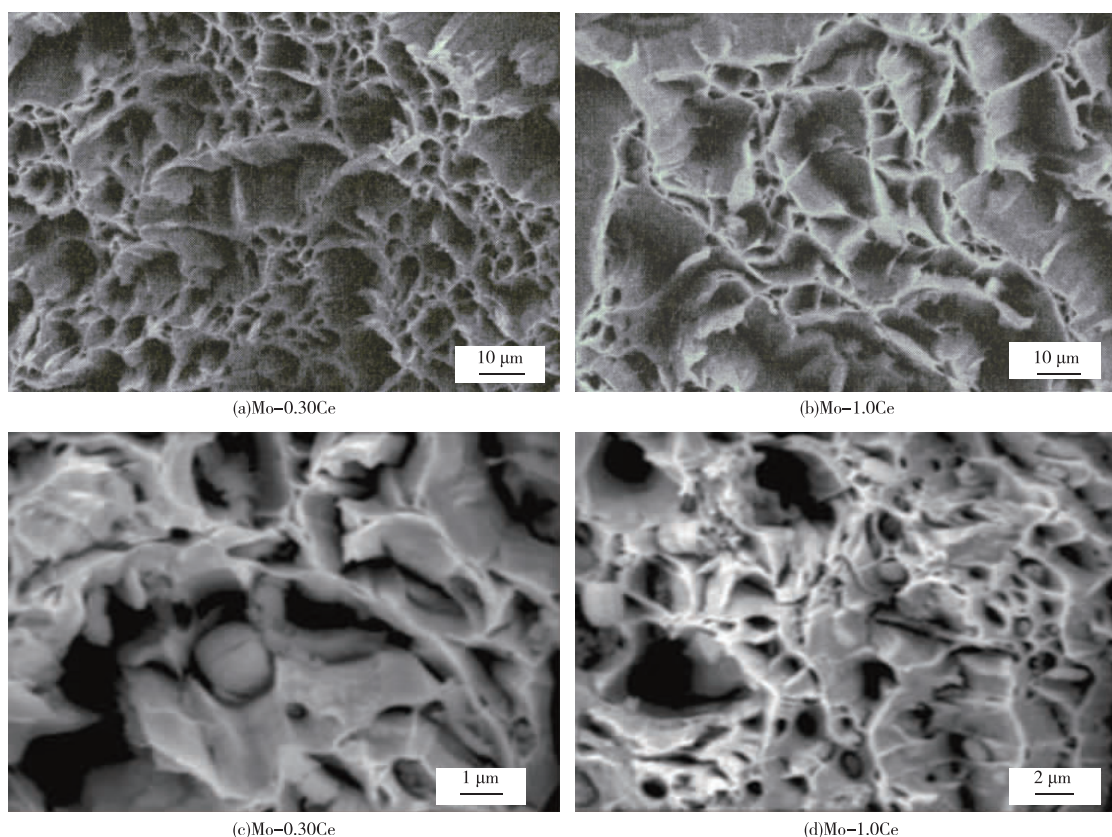


图 6 MoCe 合金丝断口的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of the fracture of the MoCe wire

以上丝材的试验结果说明, CeO_2 掺杂量为 0.3% 时,合金的力学性能最优。与纯钼丝力学性能比较, $\Phi 1.8 \text{ mm}$ 加工态纯钼丝的室温抗拉强度为 $700 \sim 900 \text{ MPa}$,延伸率为 $2\% \sim 5\%$,稀土氧化物 CeO_2 的加入提高了钼合金的强度和韧性。

钼合金强度提高的原因在于稀土 CeO_2 颗粒弥

散分布在钼合金的晶内和晶界,这些硬质点对钼基体晶体的滑移产生阻碍作用。钼合金在进行塑性变形时,随着位错的滑移,其将逐渐在氧化物颗粒前发生塞积,致使钼基体的变形趋于困难。根据位错塞积理论^[10],位错塞积群对氧化物颗粒做功为:

$$W = \tau b \delta_x \quad (1)$$

(1)式中: δ_x 为位错位移; b 为柏氏矢量; τ 为位错塞积群对氧化物颗粒的切应力。

τ 与 τ_0 (外加切应力)的关系为:

$$\tau = n\tau_0 \quad (2)$$

(2)式中: n 为塞积群位错数目,即位错塞积群对氧化物颗粒切应力是外加切应力的 n 倍。

由此可知,在变形的过程中,氧化物颗粒前存在由位错塞积产生的较高位错塞积能,因此形成较大的位错塞积应力场,对后续位错运动产生显著的阻力,阻碍它们的运动,因而强化了钼基体。

在提高钼基体强度的同时,稀土氧化物 CeO_2 颗粒的加入也有效地提高了钼合金的延性和韧性。影响钼合金延韧性的因素主要有两个方面,一方面是分布在晶界处的第二相颗粒会降低合金的延性,这是因为在塑性变形过程中,由于稀土氧化物颗粒与基体之间的变形差异,会在颗粒处引起强烈的应力集中,应力集中会引起颗粒断裂或颗粒与基体界面失谐,触发微裂纹的形成和扩展,并且延性随着晶界处颗粒数的增多而降低。另一方面是稀土元素对杂质和氧具有优先吸附的能力,降低了 C、O、H 等间隙杂质在晶界上的偏析程度,净化晶界并改善了晶界的组织形态,有利于合金延性和韧性的提高。这些因素的综合作用最终提高了钼合金的延性和韧性,当 CeO_2 掺杂量为 0.3 % 时达到最大值。

3 结论

通过固-液喷雾掺杂技术和粉末冶金方法制备了不同 Ce 含量的 MoCe 合金,采用 ICP、SEM、万能试验机等手段测定合金粉化学成分、合金断裂特征和组织结构,主要得出以下结论:

1)采用固-液喷雾掺杂技术可以获得大小均匀、分散性较好的掺杂合金粉。

2)随着 CeO_2 掺杂量的增加,钼合金烧结棒的密度逐渐增加,且合金棒的密度均在 9.80 g/cm^3 以上。

3)当 CeO_2 掺杂量少于 0.3 % 时,烧结棒的晶粒尺寸随着 CeO_2 掺杂量的增加而减小;当 CeO_2 掺杂量高于 0.3 % 时,随着 CeO_2 掺杂量的增加,烧结棒的晶粒尺寸变化不明显。

4) $\Phi 1.8 \text{ mm}$ MoCe 合金丝的室温强度和延伸率随 CeO_2 掺杂量的增加呈现出先增加再降低而后基本平稳的趋势, CeO_2 掺杂量在 0.3 % 时达到最大值,且室温拉伸断口呈现出典型的韧窝断口形貌。

参考文献:

[1] 韩晨,孙付涛.国内钼板生产与应用现状分析[J].有色

金属设计,2015,42(4):54-59,72.

HAN Chen, SUN Futao. Analysis on domestic production and application of molybdenum sheet[J]. Nonferrous Metals Design, 2015, 42(4): 54-59, 72.

[2] 周武平.钼及钼合金制品的应用[J].中国金属通报,2008(42):34-37.

ZHOU Wuping. Application of molybdenum and molybdenum alloy products[J]. China Metal Bulletin, 2008(42): 34-37.

[3] HIRAOKA Y, IWASAWA H, INOUE T, et al. Application of fractography to the study of carbon diffusion in molybdenum[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 377(1/2): 127-132.

[4] STURMA D, HEILMAIER M, SCHNEIBEL J H, et al. The influence of silicon on the strength and fracture toughness of molybdenum[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 463(1/2): 107-114.

[5] 张盘龙,倪锋,赵晶晶,等.钼基掺杂合金的研究现状[J].硬质合金,2013,30(2):107-112.

ZHANG Panlong, NI Feng, ZHAO Jingjing, et al. Research status of doped molybdenum-based alloys[J]. Cemented Carbide, 2013, 30(2): 107-112.

[6] 何斌衡,杨海林,阮建明. Y_2O_3 含量对钼合金组织和性能的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2012,17(2): 234-239.

HE Binheng, YANG Hailin, RUAN Jianming. Effect of Y_2O_3 content on microstructure and properties of molybdenum alloys [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(2): 234-239.

[7] 王建武,赵文珍,孙院军,等.掺杂氧化铈对钼性能的影响[J].中国稀土学报,2005(增刊2):128-131.

WANG Jianwu, ZHAO Wenzhen, SUN Yuanjun, et al. Effect of doped cerium oxide on the properties of molybdenum[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005(S2): 128-131.

[8] 任茹. La_2O_3 对钼板再结晶行为及组织的影响研究[J].中国钼业,2010,34(1):54-56.

REN Ru. The effect of La_2O_3 on recrystallization behavior and microstructure of molybdenum plates[J]. China Molybdenum Industry, 2010, 34(1): 54-56.

[9] 易永鹏,高积强. $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 复合强化钼合金(MYC)丝的研究[J].稀有金属材料与工程,2005(2):271-274.

YI Yongpeng, GAO Jiqiang. Study on $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ composite reinforced molybdenum alloy wire[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005(2): 271-274.

[10] KELLY A, NICHOLSON R B. Strengthening methods in crystals[M]. New York: Elsevier, 1971: 16-19.