

纳米 La_2O_3 增强 Mo-Si-B 合金多重强化效果分析

李 斌¹, 张国君², 林小辉¹, 李来平¹, 张平祥¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

摘 要: 采用金相显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和压缩试验机等手段研究了纳米氧化镧的添加对热压烧结制备的多相 Mo-12Si-8.5B 合金微观组织及力学性能的影响。结果表明, 合金的微观组织是 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 以颗粒形态弥散分布在具有连续结构 $\alpha\text{-Mo}$ 基体的晶粒内和晶界处。纳米尺度的氧化镧颗粒主要分布在 Mo-12Si-8.5B 合金中 $\alpha\text{-Mo}$ 的晶粒内, 部分存在于 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 颗粒内。纳米氧化镧颗粒存在同时细化了 $\alpha\text{-Mo}$ 基体的晶粒尺寸和 Mo_3Si 与 Mo_5SiB_2 相的颗粒尺寸, 使合金内 $\alpha\text{-Mo}$ 、 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 相的平均晶粒或颗粒尺寸均小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。通过定量分析发现, 纳米氧化镧增强 Mo-12Si-8.5B 合金中细晶强化和颗粒强化是主要的强化机制。

关键词: Mo-Si-B 合金; La_2O_3 掺杂; 微观组织; 强化机制

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1529-08

多相 Mo-Si-B 合金由于熔点高、高温力学性能及抗氧化性能优异而使其在高温领域有着巨大的应用潜力, 近年来受到广泛关注^[1-4]。多相 Mo-Si-B 合金主要包含两类, 其中一类是由金属间化合物 Mo_5Si_3 (T1)、 Mo_5SiB_2 (T2) 和 Mo_3Si (A15) 组成的三相合金; 另一类是由金属相 $\alpha\text{-Mo}$ 和金属间化合物组成的两相合金 ($\alpha\text{-Mo}$ 和 Mo_5SiB_2) 或三相合金 ($\alpha\text{-Mo}$ 、 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2)。由 Mo_5Si_3 、 Mo_5SiB_2 和 Mo_3Si 组成的三相合金中因为含有较多的 Mo_5Si_3 和 Mo_5SiB_2 金属间化合物而表现出优异的抗氧化能力和高温抗蠕变性能^[5], 但由于受金属间化合物本征脆性的影响, 该成分合金室温强度和断裂韧性普遍较低 ($2\sim 4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。由 $\alpha\text{-Mo}$ 、 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 组成的三相合金或 $\alpha\text{-Mo}$ 和 Mo_5SiB_2 组成的两相合金因为均含有金属相 $\alpha\text{-Mo}$ (相对于 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 而言, $\alpha\text{-Mo}$ 相为延性相), 使该合金的室温与高温断裂韧性得到明显改善, 室温断裂韧性约为 $15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时可达到约 $23\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[6,7]。但 $\alpha\text{-Mo}$ 相在增韧 Mo-Si-B 合金的同时却显著降低该合金的室温与高温强度。

已有研究表明^[8-10], 稀土氧化物颗粒掺杂可以显著改善 Mo 及其合金的室温及高温力学性能。这些多尺度的纳米-微米级氧化物颗粒分布在 Mo 的晶粒内和晶界处, 不仅有效细化了 Mo 合金的晶粒尺寸, 而且可以起到颗粒强化的作用, 使合金表现出良好的

强度与韧性^[11]。Liu 等人^[12]采用液-液掺杂方法制备的纳米 La_2O_3 掺杂 Mo 合金具有优异的综合力学性能, 该合金屈服强度和延伸率分别高达 820 MPa 和 40% 。Zhang 等人^[13]研究发现 La_2O_3 掺杂硅化物 (MoSi_2) 可以使其断裂韧性提高 50% 以上, 起到良好的增韧效果。由此可见, 稀土氧化物颗粒掺杂所产生的强韧化效果也可能同样适用于内含 $\alpha\text{-Mo}$ 和金属间化合物相的多相 Mo-Si-B 合金。

La_2O_3 掺杂可以提高 Mo-Si-B 合金的室温与高温强度并同时细化合金内各相尺寸^[14], 而合金中微量硅的固溶也可以同时产生固溶强化作用, 使得氧化镧掺杂 Mo-Si-B 合金中同时产生多种强化效果。但迄今为止, 上述因素及其耦合导致的 Mo-Si-B 合金中多重强化效果仍然难以分离, 并已成为 Mo-Si-B 多相复合材料成分设计与性能调控中亟待解决的问题之一。本实验通过机械合金化处理, 首先制备纳米 La_2O_3 掺杂 Mo-Si-B 合金粉体, 然后通过热压烧结, 得到多相结构的 Mo-Si-B 合金。研究 La_2O_3 掺杂对 Mo-Si-B 合金微观组织和压缩等力学性能的影响。并以材料制备方法、组织结构和性能相关性为基础, 探讨多相、多尺度 Mo-Si-B 合金内存在的多重强化效果, 通过定量计算有效分离单一强化效果的贡献值, 为 Mo 基及其它难熔金属系复合材料的成分与结构设计提供借鉴和参考。

收稿日期: 2017-10-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51701162); 中国博士后科学基金 (2016M602885); 陕西省博士后科研项目 (2016BSHEDZZ07)

作者简介: 李 斌, 男, 1983 年生, 博士, 西北有色金属研究院难熔金属材料研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231082, E-mail: libincailiao@163.com

1 实 验

本研究选用 Mo (99.95%, 质量分数), Si (99.9%), B (99.8%) 和 La_2O_3 (99.9%) 粉体为原料, 粉体的平均粒度分别为 Mo < 2 μm , Si < 5 μm , B < 1 μm 和 La_2O_3 < 100 nm, 制备了纯 Mo、Mo-Si 合金 (Si 含量为 0.6% 和 1.0%)、Mo-12Si-8.5B(at%) 及添加质量分数为 0.9% 的 La_2O_3 合金 (Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3)。按比例配置所需成分粉末, 然后在 QM-3SP2 行星式球磨机中进行混料处理, 料球比为 1:1, 球磨机转速为 350 r/min, 混料时间为 6 h。混料完成后, 将混合均匀的粉体在德国产 (RetschPM-400MA) 高能球磨机中进行机械合金化处理, 球磨罐和磨球均为 W_2C 材质, 罐内充入氩气保护, 转速 300 r/min, 料球比为 1:10, 机械合金化时间为 15 h。经机械合金化处理的混合粉体在 1600 $^{\circ}\text{C}$, 50 MPa 压强下进行真空热压烧结, 保温保压时间为 2 h, 真空度高于 10^{-3} Pa, 最终获得 $\phi 60$ mm $\times$ 10 mm 圆饼状试样。

采用 OLYMPUS 公司生产的 CX71 倒置型金相显微镜对合金的微观组织进行观察。使用日本电子生产的 JEM-3010 型透射电子显微镜 (配备 Oxford 的 INCA 型能谱仪) 对合金进行观察。合金的室温压缩试验在

HT-2402 万能材料试验机上进行, 加载速率为 0.15 mm/min, 试样尺寸为 5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 10 mm。压缩试验前, 试样表面进行打磨、抛光处理, 保证表面光滑和试样上下加压面相互平行并且与侧面垂直, 每组实验至少测试 5 个试样以保证试验数据的准确性。

2 结果与分析

2.1 微观组织观察与分析

图 1 所示为 Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内各相形貌及分布的 TEM 照片。其中, 基体 α -Mo 呈亮白色, 晶粒形貌规则统一, 而金属间化合物为灰黑色, 呈类球状或不规则形貌。由图 1a 和 1b 可以看出, 未掺杂 La_2O_3 的 Mo-12Si-8.5B 合金具有细晶结构的微观组织, 金属 α -Mo 相晶粒和金属间化合物 Mo_3Si 、 Mo_5SiB_2 相颗粒尺寸的平均值分别为 2.02 和 1.65 μm 。Mo-12Si-8.5B-0.9 合金内 α -Mo 晶粒和 Mo_3Si 、 Mo_5SiB_2 相颗粒尺寸的平均值分别仅为 0.93 和 0.71 μm 。此外, 图 1c 中箭头所示为掺杂的 La_2O_3 颗粒, 可以看出, 颗粒尺寸仅仅只有几十纳米, 非常细小, 这些纳米级别的球形 La_2O_3 颗粒主要分布在 α -Mo 晶粒内, 部分分布在 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 颗粒内, 如图 2 所示。

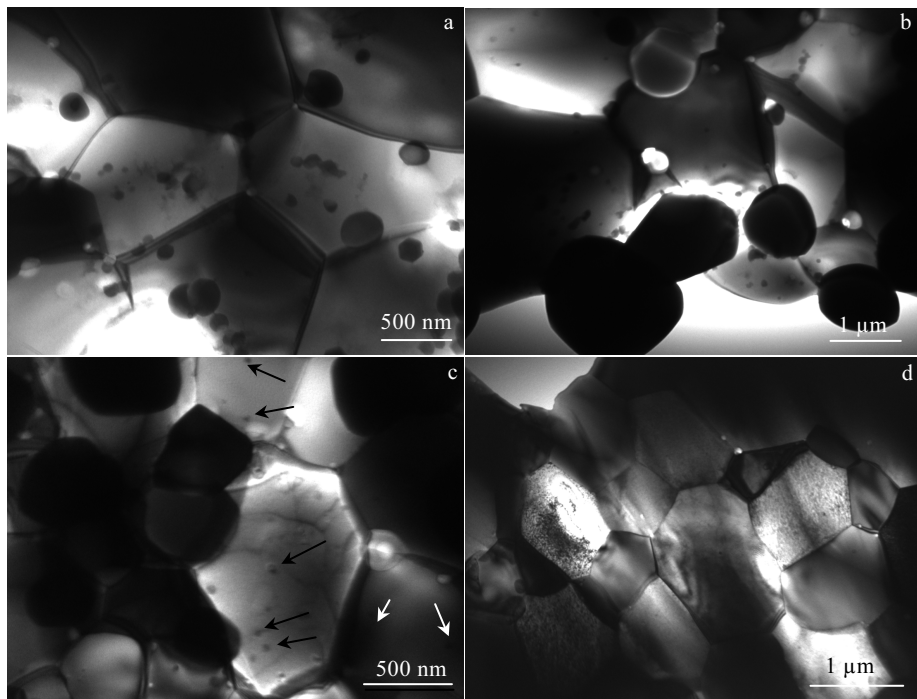


图 1 Mo-12Si-8.5B 合金及 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金的 TEM 照片 (图中箭头所示为 La_2O_3 颗粒分布)

Fig.1 TEM images of Mo-12Si-8.5B (a, b) and Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 alloys (c, d) (the distribution of La_2O_3 particles is indicated by the arrows in Fig.1c)

表 1 统计了 Mo-12Si-8.5B 和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内各相的体积分数, 金属 $\alpha\text{-Mo}$ 因为体积分数高达 43% 而成为连续状的基体相 (图 2a), La_2O_3 掺杂对 Mo-12Si-8.5B 合金内各物相的体积分数几乎不产生影响。

由图 1c 和图 2b, 2c、2d 可知, 纳米尺寸的 La_2O_3 颗粒普遍存在于合金各相中, 它一方面可以抑制 $\alpha\text{-Mo}$ 晶粒在高温时的再结晶和长大, 另一方面也可以催化金属间化合物的扩散反应形核, 分割其反应生成区间以抑制金属间化合物的长大, 这样 La_2O_3 掺杂可以进一步细化合金内 $\alpha\text{-Mo}$ 的晶粒和 Mo_3Si 、 Mo_5SiB_2 的颗粒。

2.2 力学性能测试与分析

图 3 所示为 Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金室温压缩应力-应变曲线, 宏观上 2 种合金的压缩曲线均表现出明显的脆性材料断裂特征。表 2 统计了合金的抗压缩强度和屈服强度值, 可以看出 La_2O_3 掺杂提高了 Mo-12Si-8.5B 合金的屈服强度和抗压缩强度, 提升幅度约为 16%。Mo-Si-B 合金具有较高强度的原因与合金中存在的金属间化合物含量较多有关, 这些高强的金属间化合物颗粒可以通过应力传

递机制起到更好的颗粒强化效果^[15], 而合金中的延性相 $\alpha\text{-Mo}$ 在压缩变形时通过释放各相界面应力集中而起到很好的变形协调作用, 使合金表现出较好的压缩特性。而 La_2O_3 颗粒主要通过强韧化 $\alpha\text{-Mo}$ 相而进一步提升了 Mo-Si-B 合金的强度。

2.3 纳米 La_2O_3 掺杂 Mo-12Si-8.5B 合金的强化机制

Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金的微观组织均为金属间化合物 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 颗粒均匀分布在 $\alpha\text{-Mo}$ 基体内。与 Mo-12Si-8.5B 合金不同的是, Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金的微观组织更加细小, 包括金属间化合物的颗粒尺寸和 $\alpha\text{-Mo}$ 基体的晶粒尺寸均有所减小, 并且纳米尺寸的 La_2O_3 颗粒在 $\alpha\text{-Mo}$ 基体、 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 颗粒内均有分布。金属间化合物在室温下几乎没有塑性变形能力, 部分存在于 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 相内的氧化钨颗粒不仅无法强化 Mo-12Si-8.5B 合金而且还可能对合金的强度不利^[14,16], 因此在分析室温强化机制时, La_2O_3 对 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 颗粒的强化效果不予考虑。综合以上分析, Mo-12Si-8.5B 合金在室温下主要的强化机制为细晶强化、固溶强化和金属间化合物的颗粒强化, 而 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金的强化机制为细晶强化、

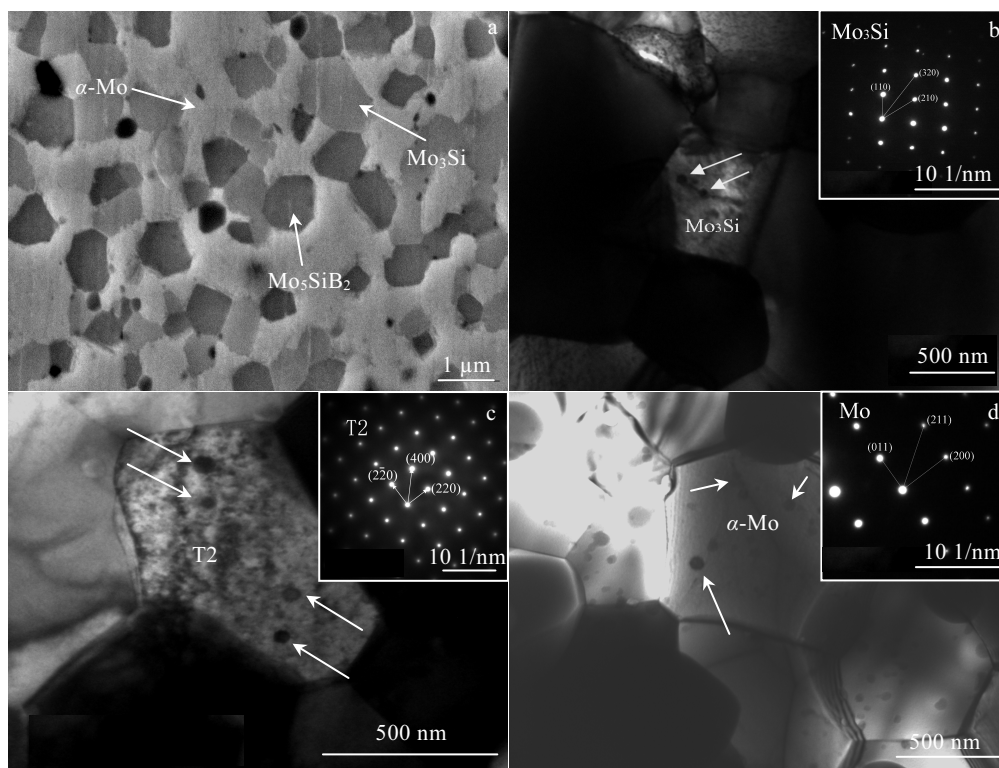


图 2 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金中各相分布及形貌

Fig.2 Distribution and morphologies of phases in Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 alloy: (a) SEM image, (b-d) TEM images and SAED patterns

表 1 2 种合金内各相的体积分数

Table 1 Volume fraction of the phases in both alloys

Samples	Volume fraction/%			
	α -Mo	Mo ₃ Si	Mo ₅ SiB ₂	La ₂ O ₃
Mo-12Si-8.5B	43.1	26.5	30.4	—
Mo-12Si-8.5B-0.9La ₂ O ₃	43.7	25.3	29.8	1.2

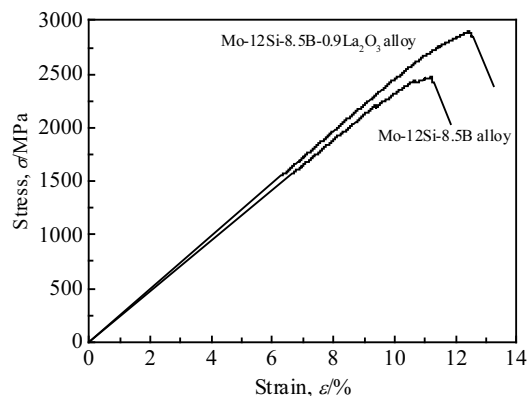


图 3 2 种合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig.3 Compressive stress-strain curves of the two alloys at room temperature

表 2 2 种合金的屈服强度和抗压强度

Table 2 Yield strength (σ_s) and compression strength (σ_b) of both alloys

Samples	σ_s /MPa	σ_b /MPa
Mo-12Si-8.5B	2343(+57, -76)	2424(+72, -110)
Mo-12Si-8.5B-0.9La ₂ O ₃	2721(+78, -89)	2806(+94, -93)

固溶强化、金属间化合物大颗粒和 La₂O₃ 小颗粒的颗粒强化。下面主要针对合金内唯一的延性相 α -Mo，分析 Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9La₂O₃ 合金中存在的各种强化机制对 α -Mo 相屈服强度的影响。

2.3.1 细晶强化

细化晶粒能提高合金的屈服强度可以这样理解，由于晶粒细小，各晶粒中可供塞积位错的滑移面较短，塞积的位错数量 n 也少，由位错塞积引起的应力集中小而分散，这样迫使相邻晶粒位错源开动就比较困难，所以屈服强度升高，细晶强化机制的示意图如图 4 所示。细晶强化机制可以用 Hall-Petch（霍尔-佩奇）方程定量描述^[17]：

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (1)$$

式中： σ_0 为常数，内摩擦应力，表征晶体对变形的阻力； k 为常数，表示晶体对变形影响，与晶界结构有关； d 为材料的平均晶粒尺寸。

公式（1）表明晶粒对强度的贡献随晶粒尺寸的减小而提高。为了获得热压烧结 Mo-Si-B 合金中 α -Mo 相的强度和晶粒尺寸的定量关系，本研究使用热压烧结法制备了纯 Mo 并对其进行不同时间的热处理，获得了平均晶粒尺寸分别为 10.4、20.7 和 62.5 μm 的纯 Mo，分别如图 5a~5c 所示，并根据图 6 中所示不同晶粒尺寸纯钼的屈服强度拟合了公式（1），获得了热压烧结制备的纯钼的霍尔-佩奇表达式，如公式（2）所示：

$$\sigma_y = 412 + 514 d^{-1/2} \quad (2)$$

对于热压烧结纯钼， $\sigma_0 = 412 \text{ MPa}$ ， $k = 514 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 。公式（2）可以定量计算 Mo-12Si-8.5B-0.9La₂O₃ 合金中 α -Mo 基体的细晶强化对屈服强度的贡献值，即 $\sigma_f = 514 d^{1/2}$ 。Mo-12Si-8.5B 和 Mo-12Si-8.5B-0.9La₂O₃ 合金中 α -Mo 相的平均晶粒尺寸分别为 2.02 μm 和 0.93 μm ，对应细晶强化的贡献值分别为 363 MPa 和 533 MPa。

2.3.2 固溶强化

Si 在 Mo 中的固溶度很小，根据 1600 $^{\circ}\text{C}$ 下合金相图可知，Mo-Si 合金中 α -Mo 相的 Si 固溶度可达 2.2 at%^[18, 19]，而 Mo-Si-B 合金中 α -Mo 相的 Si 固溶度略高，达到 2.9 at%^[20]。为了获取热压烧结合金中 Si 在 Mo 中的固溶强化效果，本实验制备了微量 Si 固溶的 Mo-Si 合金。根据文献[21]可知，在 Mo-Si 系二元合金中，当 Si 含量欠饱和时，即 Si 在 Mo 中全部固溶形成完全的 Mo-Si 固溶体，合金内的强化机制为细晶强化和固溶强化；当 Si 含量过饱和时，即添加 Si 含量超过在 Mo 中最大溶解度时，Mo-Si 合金内还可能因为析出的 Mo₃Si 颗粒而存在颗粒强化。根据能谱结果显示，本实验制备的 Mo-12Si-8.5B-0.9La₂O₃ 合金中 α -Mo 相的 Si 固溶度达到 4.04at%，这说明制备的 Mo-1.0%Si 合金（Si=3.35at%）里 Si 也可能完全固溶。

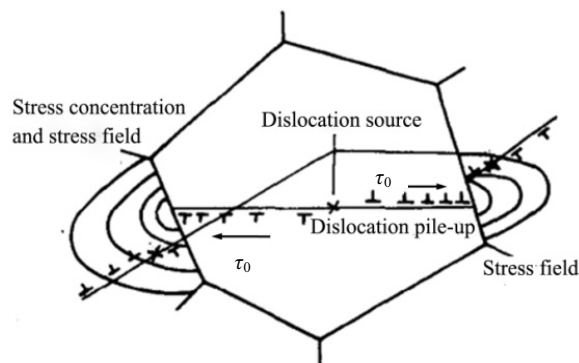


图 4 细晶强化机制示意图

Fig.4 Schematic diagram of fine-grained strengthening mechanism

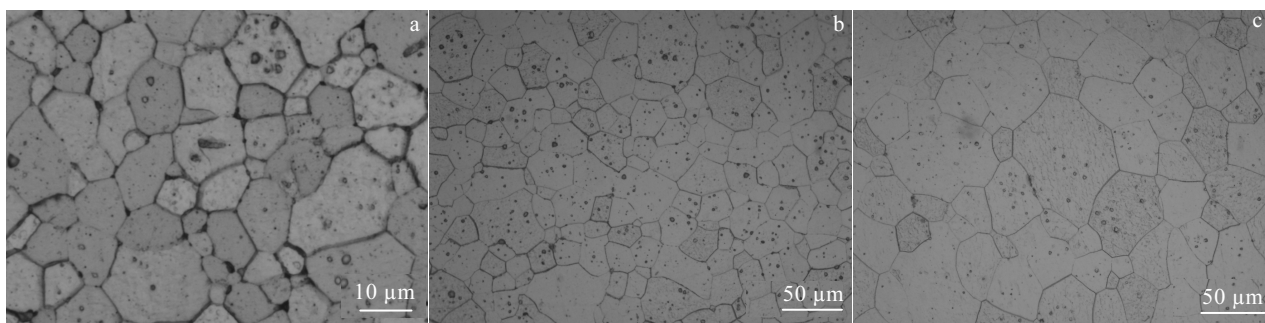


图5 不同晶粒尺寸纯钼的微观组织

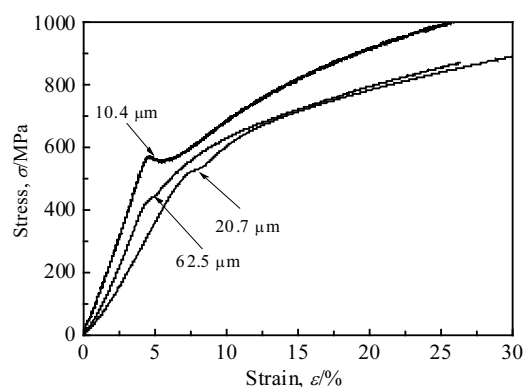
Fig.5 Microstructures of pure Mo with different grain sizes: (a) 10.4 μm , (b) 20.7 μm , and (c) 62.5 μm 

图6 不同晶粒尺寸纯钼的压缩应力-应变曲线

Fig.6 Compressive stress-strain curves of pure Mo with different grain sizes

根据这个假设, 图7所示的 Mo-Si 合金内仅存在细晶强化和固溶强化两种强化机制, 根据图8测量的屈服强度结果并结合上节细晶强化拟合公式(2), 可以计算出 Si 固溶强化对 Mo-Si 合金强度的贡献值 σ_s , 如公式(3)所示:

$$\sigma = 412 + 514d^{-1/2} + \sigma_s \quad (3)$$

式中: σ 为 Mo-Si 合金的强度; $514d^{-1/2}$ 为细晶强化贡献的强度; σ_s 为 Si 固溶强化贡献的强度。

根据公式(3)的计算结果可以拟合出 Si 固溶量和强度的关系如图9所示。由图9可以看出, 当 Si 含量低于 0.2% 时, Mo-Si 合金内存在固溶软化效果^[18], 即微量 Si 可能降低 Mo 合金的强度, 当 Si 含量超过 0.2% 时, Mo-Si 合金内的固溶强化效果随 Si 含量的增加而显著增强。而进一步提高 Si 含量, 固溶强化效果反而有所减弱。公式(3)可以定量计算 Mo-12Si-8.5B 合金中 Si 在 α -Mo 基体中固溶强化对强度的贡献值, 由于 Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合

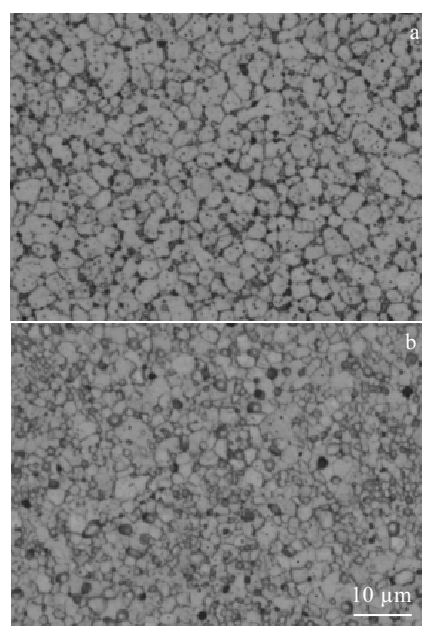


图7 Mo-Si 合金的金相照片

Fig.7 Optical micrographs of Mo-0.6%Si alloy (a) and Mo-1.0%Si alloy (b)

金中 α -Mo 相的固溶度相当, 固溶强化对各合金的贡献值相同。因此, Mo-12Si-8.5B 和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内 Si 对 α -Mo 相产生固溶强化的贡献值均为 297 MPa, 如图9中标记位置所示。

2.3.3 颗粒强化

氧化钨颗粒弥散分布在 α -Mo 基体的晶粒内, 而尺寸较大的金属间化合物 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 颗粒大部分分布在晶界处。这些存在于 α -Mo 晶内和晶界处的硬质点对 Mo-Si-B 合金内 α -Mo 基体晶体的滑移产生阻碍作用。Mo-Si-B 合金在变形过程中产生的位错源在 α -Mo 的晶面中滑移, 位错和颗粒产生交互作用从

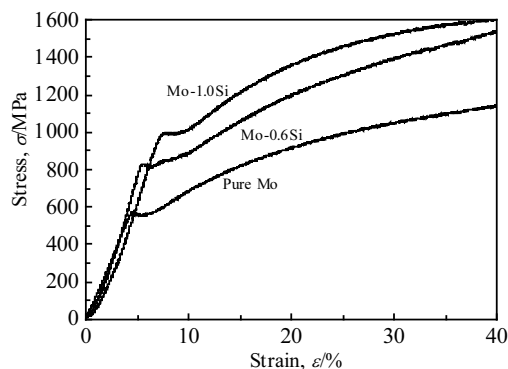


图 8 Mo-Si 合金压缩应力-应变曲线

Fig.8 Compressive stress-strain curves of the Mo-Si alloys

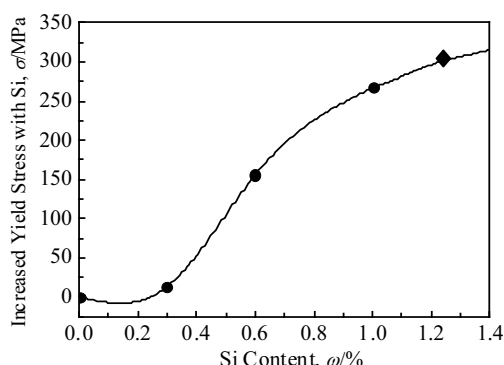


图 9 Si 固溶对 Mo 基体屈服强度的贡献值

Fig.9 Change in yield strength with the Si concentration in the Mo solid solution

而逐渐在颗粒前产生塞积, 最终增加 α -Mo 基体的变形阻力。

细小的纳米级 La_2O_3 颗粒具有足够的强度, 堆积在其周围的位错既不能使颗粒破裂也不能切过颗粒, 位错在颗粒前发生弯曲, 最终绕过颗粒并留下位错环, 这种细小颗粒和位错的相互作用机制可以用 Orowan 强化机制加以解释, Orowan 强化机制的示意图如图 10 所示。位错发生弯曲并通过颗粒需要附加应力, 这个应力可以用 Orowan 强化模型进行定量计算^[22]:

$$\sigma_{\text{or}} = \frac{m\mu b}{1.18 \cdot 2\pi \cdot (\lambda - \phi)} \ln\left(\frac{\phi}{2b}\right) \quad (4)$$

式中: σ_{or} 为 Orowan 强度值; m 为 Taylor 因子; μ 为剪切模量; b 为柏氏矢量; ϕ 为颗粒尺寸; λ 为可以通过滑移面上颗粒数目 N_s 估算出位错剪切面的间距。

$\lambda = 1/\sqrt{N_s}$, $N_s = N_v \phi$, 其中, N_v 为单位体积内的颗粒

数量, 可以由 La_2O_3 颗粒体积分数 f_v 通过 $f_v = (4/3)\pi(\Phi^3/8)N_v$ 确定。因此, 公式 (4) 可以整理为:

$$\sigma_{\text{or}} = \frac{m\mu b}{1.18 \cdot 2\pi\phi\left(\sqrt{\frac{\phi}{\phi_v}} - 1\right)} \ln\left(\frac{\phi}{2b}\right) \quad (5)$$

根据文献[23], 对于体心立方晶体而言, Taylor 因子为 2.5, 钼合金的剪切模量为 140 GPa, 钼金属的柏氏矢量值为 0.272 nm。假设 La_2O_3 全部分布在 α -Mo 相内, 根据表 1 中测量的各相体积分分数可以计算出 α -Mo 相内的 La_2O_3 体积分分数为 2.75%, La_2O_3 颗粒的平均尺寸为 56 nm, 将以上参数代入公式 (5), 计算出 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内颗粒强化对 α -Mo 相强度的贡献值为 317 MPa。因为部分 La_2O_3 颗粒也在金属间化合物内有所分布, 其在化合物中具体的含量无法精确统计, 但根据大量 TEM 照片统计结果可以获知 La_2O_3 颗粒主要存在于 α -Mo 基体内。虽然 α -Mo 基体内的 La_2O_3 实际体积分分数略小于 2.75%, 但影响有限。因此, Orowan 强度贡献值略小于 317 MPa。

对于尺寸较大的金属间化合物 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 颗粒, Orowan 强化机制的表现不突出^[24], 一般的, 金属间化合物阻碍滑移使基体产生不均匀变形, 由于局部塑性约束而产生强化, 粗大颗粒对基体的强化效果可以通过基于应力传递理论的复合材料增强机理加以解释, 该方法较普遍的适用于 SiC 增强铝合金的复合材料中, 其对复合材料的强度贡献值如公式 (6) 所示^[25]:

$$\sigma_c = 0.5f_c(\sigma_0 + kD^{-1/2}) \quad (6)$$

式中: σ_c 为颗粒强化增加的强度值; f_c 为颗粒的体积分分数; $\sigma_0 + kD^{-1/2}$ 为基体的强度。

由公式 (6) 可以看出, 颗粒强化效果随颗粒体积分分数和基体强度增加而增大。本实验中, Mo-12Si-8.5B 合金的金属间化合物体积分分数为 55.8%, α -Mo 相的强度可由公式 (2) 和 (3) 中的 σ_y 和 σ_s 结果相加得出, 为 1072 MPa。Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内金属间化合物体积分分数为 55.1%, α -Mo 相的强度可由公式 (2)、(3) 和 (5) 中的 σ_y 、 σ_s 和 σ_{or} 结果相加得出, 为 1559 MPa。因此, Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金中金属间化合物颗粒对基体 α -Mo 相强化效果的贡献值分别为 299 和 430 MPa。

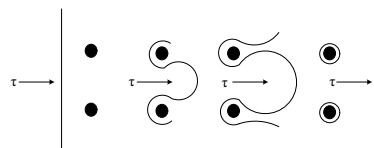


图 10 Orowan 强化机制示意图

Fig.10 Schematic diagram of Orowan strengthening mechanism

3 讨 论

综合前述实验结果, Mo-12Si-8.5B 合金内 α -Mo 相的屈服强度主要由 4 部分组成:

$$\sigma_{\alpha\text{-Mo}} = \sigma_m + \sigma_f + \sigma_s + \sigma_c \quad (7)$$

而 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内 α -Mo 相的屈服强度主要由 5 部分组成:

$$\sigma_{\alpha\text{-Mo}} = \sigma_m + \sigma_f + \sigma_s + \sigma_c + \sigma_{\text{or}} \quad (8)$$

式中: σ_m 为基体的屈服强度; σ_f 为细晶强化的贡献值; σ_s 为固溶强化的贡献值; σ_c 为金属间化合物颗粒强化的贡献值; σ_{or} 为氧化镧颗粒弥散强化的贡献值。

根据公式 (7) 和 (8) 可知, Mo-12Si-8.5B 合金内主要的强化机制有细晶强化、固溶强化和金属间化合物的颗粒强化。而对于 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金, 除有细晶强化、固溶强化和金属间化合物的颗粒强化外, 合金内还有细小 La_2O_3 颗粒产生的弥散强化。各种强化机制对 Mo-Si-B 合金内 α -Mo 基体屈服强度的贡献值如图 11 所示。Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9 合金内 α -Mo 基体的屈服强度分别为 1371 和 1989 MPa, 可见, 掺杂的 La_2O_3 大幅提升了 Mo-Si-B 合金内 α -Mo 基体的屈服强度, 其颗粒强化的强度贡献值为 317 MPa。另外, La_2O_3 颗粒因为可以进一步细化合金内的晶粒尺寸和颗粒尺寸, 所以 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内的细晶强化和金属间化合物颗粒强化效果也得以提升, 这两种强化机制总的贡献值为 301 MPa。

以上主要针对 Mo-12Si-8.5B 合金内 α -Mo 基体的强化机制进行了定量分析。因此, Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金的屈服强度可以表示为:

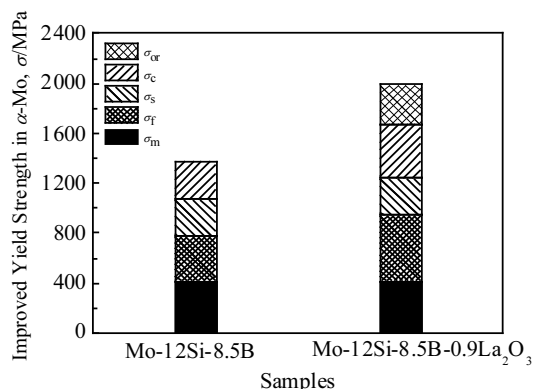


图 11 各种强化机制对 Mo-12Si-8.5B 和 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金内 α -Mo 基体屈服强度的贡献

Fig.11 Various strengthening effects contributing to total yield strength of α -Mo matrix in the Mo-12Si-8.5B and Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 alloys

$$\sigma_{\text{add}} = f_{\alpha\text{-Mo}}\sigma_{\alpha\text{-Mo}} + f_{\text{Mo}_3\text{Si}}\sigma_{\text{Mo}_3\text{Si}} + f_{\text{T2}}\sigma_{\text{T2}} + f_{\text{La}_2\text{O}_3}\sigma_{\text{La}_2\text{O}_3} \quad (9)$$

式中: σ 为各相的屈服强度; f 为各相的体积分数。

公式 (9) 去掉 $f_{\text{La}_2\text{O}_3}\sigma_{\text{La}_2\text{O}_3}$ 项, 即为 Mo-12Si-8.5B 合金的屈服强度 $\sigma_{\text{No-add}}$ 的表达式。根据统计结果, Mo-12Si-8.5B 合金和 Mo-12Si-8.5B-0.9 合金中各相的体积分数相当。并且由于金属间化合物内的纳米级 La_2O_3 颗粒在室温下对其没有强化作用, 因此可以认为两种合金内金属间化合物的强度一致。另外, 因为氧化镧的含量非常少, 所以公式 (9) 中的 $f_{\text{La}_2\text{O}_3}\sigma_{\text{La}_2\text{O}_3}$ 项也可以忽略。因此, 可以计算出 Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 和 Mo-12Si-8.5B 合金二者的屈服强度之差, 即 $\sigma_{\text{add}} - \sigma_{\text{No-add}} \approx 287$ MPa, 这个值低于室温压缩实验获得的屈服强度的差值 378 MPa (表 2), 这可能是由于在强化机制定量计算时忽略了 La_2O_3 颗粒通过净化晶界和相界面对合金的强化作用以及 α -Mo 晶粒内存在的第二相颗粒 (Mo_3Si 或 Mo_5SiB_2 , 图 1a) 对屈服强度的贡献, 因为 2 种合金 α -Mo 晶粒尺寸和强度有所不同, 这些第二相颗粒对屈服强度的贡献程度应该有所不同。

4 结 论

1) Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金主要包含 α -Mo、 Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 3 相。其中, Mo_3Si 和 Mo_5SiB_2 相以颗粒形态弥散分布在连续 α -Mo 的基体上, 而纳米 La_2O_3 颗粒主要分布在 α -Mo 相的晶粒内。

2) 纳米 La_2O_3 颗粒显著细化了 Mo-Si-B 合金的微观组织, 合金内 α -Mo 晶粒和 Mo_3Si 、 Mo_5SiB_2 相颗粒尺寸的平均值分别仅为 0.93 和 0.71 μm 。

3) Mo-12Si-8.5B-0.9 La_2O_3 合金的强化机制主要包括细晶强化、固溶强化和颗粒强化。定量分析结果说明细晶强化和颗粒强化为主要的强化机制。

参考文献 References

- [1] Alur A P, Chollacoop N, Kumar K S. *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 5571
- [2] Wang F, Shan A, Dong X *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2008, 462(1-2): 436
- [3] Kruzic J J, Schneibel J H, Ritchie R O. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50: 459
- [4] Choe H, Schneibel J H, Ritchie R O. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2003, 34: 225
- [5] Mandal P, Thom A J, Kramer M J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 371(1-2): 335
- [6] Schneibel J H, Kramer M J, Easton D S. *Scripta Materialia* [J], 2002, 46(3): 217

- [7] Yang Y, Bei H, Chen S *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(2): 541
- [8] Mueller A J, Bianco R, Buckman R W. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2000, 18: 205
- [9] Zhang G J, Sun Y J, Niu R M *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(12): 943
- [10] Zhang J X, Liu L, Zhou M L *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1999, 17: 405
- [11] Cheng P M, Zhang G J, Zhang J Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 640: 320
- [12] Liu G, Zhang G J, Jiang F *et al. Nature Materials*[J], 2013, 12: 344
- [13] Zhang H A, Wang D Z, Chen S P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 345: 118
- [14] Zhang G J, Dang Q, Kou H *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2013, 577S: S493
- [15] Cheng P M, Li S L, Zhang G J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 619: 345
- [16] Li R, Zhang G J, Li B *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 68: 65
- [17] Hansen M, Anderko K. *Constitution of Binary Alloys*[M]. New York: McGraw-Hill, 1958: 973
- [18] Sturm D, Heilmaier M, Schneibel J H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 463: 107
- [19] Jain P, Kumar K S. *Scripta Materialia*[J], 2010, 62: 1
- [20] Sakidja R, Perepezko J H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36: 507
- [21] Zhang G J, Lin X H, Wang R H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29: 608
- [22] Kelly A, Nicholson R B. *Strengthening Method in Crystals*[M]. New York: Elsevier, 1971: 16
- [23] Zhang Guojun(张国君). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2004: 92
- [24] Wei Jianfeng(魏建锋), Song Yujiu(宋余九). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1994, 23(3): 17
- [25] Nardone V C, Prewo K M. *Scripta Materialia*[J], 1986, 20: 43

Multiple Strengthening Effects of Mo-Si-B Alloy Enhanced by Nanoscale La₂O₃ Particle

Li Bin¹, Zhang Guojun², Lin Xiaohui¹, Li Laiping¹, Zhang Pingxiang¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The effects of La₂O₃ addition on microstructure and mechanical properties of the multi-phases Mo-12Si-8.5B alloy prepared by hot pressing were investigated by metallurgical microscope, scanning electron microscope, transmission electron microscope and compression testing machine. The results show that the spherical Mo₃Si and Mo₅SiB₂ particles are dispersively distributed within the grains and along with the grain boundary of the continuous α -Mo matrix. Most nanoscale La₂O₃ particles are also dispersed in the α -Mo grain and partially in the Mo₃Si and Mo₅SiB₂ intermetallic particles. These La₂O₃ particles can refine the grain sizes or particle sizes of α -Mo matrix and intermetallic. The average grain sizes or particle sizes of α -Mo, Mo₃Si and Mo₅SiB₂ phases are smaller than 1 μm . The fine grain strengthening and particles strengthening are main strengthening mechanisms by quantitative analysis.

Key words: Mo-Si-B alloy; La₂O₃ addition; microstructure; strengthening mechanisms

Corresponding author: Li Bin, Ph. D., Refractory Metals Material Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231082, E-mail: libincailiao@163.com