

弥散强化钼合金的研究进展

张丹华¹, 董帝^{1,3}, 熊宁¹, 董智², 马宗青²

(1. 安泰科技股份有限公司, 北京 100094)

(2. 天津大学 材料科学与工程学院 水利工程仿真与安全国家重点实验室, 天津 300072)

(3. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 钼及其合金是一类具有高熔点、高强度、高硬度和高导热性等优异特性的难熔金属, 广泛应用于航空航天、核能、电子和化工等领域。然而, 钼及其合金也存在一些固有缺陷, 如高温强度不足、室温延性低、再结晶温度低、抗辐照性能差等。为了提升钼及其合金的性能, 研究人员采用了多种方法, 其中弥散第二相颗粒是一种简单高效的强化手段。本文综述了已报道的不同金属碳化物和氧化物强化相对钼合金微观结构和力学性能影响的工作结果。分析了氧化物和碳化物的颗粒形貌、尺寸、分布、体积分数以及与钼基体的界面结构对钼合金力学性能的影响, 讨论了不同掺杂技术获得高性能钼合金材料的特点, 阐述了弥散强化钼合金在工业应用和生产等方面面临的挑战和机遇。力求为弥散强化钼合金的设计提供科学依据, 扩展钼合金在各领域的广泛应用。

关键词: 钼合金; 弥散强化; 氧化物/碳化物; 力学性能

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1458-13

钼作为一种难熔金属, 具备卓越的特性, 如高熔点 (2623 °C)、高强度、高硬度、高韧性、高导热性和低热膨胀系数。这使得钼及其合金在航空航天、核能、电子和化工等领域得到广泛应用^[1]。例如, 空间堆中的包壳及堆芯结构材料常常面临高温、中子辐照及液态碱金属腐蚀等严苛的服役环境, 而钼合金则是这些部件最具希望的候选材料。然而, 尽管这些优异特性, 钼及其合金也存在一些固有缺陷, 如高温强度不足、室温延性低、再结晶温度低、抗辐照性能差等。这些缺陷在高温、高压和腐蚀环境下限制了它们的使用寿命和可靠性^[2]。

为了提升钼及其合金的性能, 研究人员采用了多种方法, 包括合金化、第二相掺杂以及表面处理等。在这些方法中, 弥散第二相颗粒 (dispersion second phase particles, DSPs) 对于提升钼合金的综合力学性能显著而有效。弥散第二相颗粒是将微小颗粒均匀地分散于钼基体中, 通过阻碍位错运动和晶界滑移, 增强基体的强度、硬度和蠕变抗力^[3]。此外, 弥散第二相颗粒还能够提高基体的抗辐照性能, 通过细化晶粒引入大量的晶界和相界, 可以作为吸收和湮灭辐照缺陷的有效位置。

第二相颗粒可以是不同类型的颗粒, 如氧化物、

碳化物、硼化物和硅化物等。其中, 碳化物和氧化物是钼合金常用的第二相颗粒类型, 因为它们具有高熔点、低密度、稳定性良好和晶格失配较小等优势。碳化物和氧化物可以通过多种途径引入基体, 如机械合金化、共沉积湿化学法、喷雾干燥法和冷冻干燥法等^[4]。同时, 碳化物和氧化物的选择也涵盖了不同种类, 如 TiC、ZrC、HfC、Y₂O₃、CeO₂、ZrO₂ 和 La₂O₃ 等。

本文的目标在于系统评估弥散第二相颗粒 (主要是碳化物和氧化物) 对钼及其合金组织与力学性能的影响。为达此目的, 作者首先从碳化物和氧化物弥散强化的设计原则出发; 然后综述了不同碳化物和氧化物添加 (包括种类、尺寸、分布、体积分数以及与基体的界面类型) 对钼合金综合力学性能影响的最新进展 (包括强度、硬度、延展性以及断裂韧性); 其次, 还讨论了弥散第二相颗粒对钼及其合金力学性能的影响机理, 涵盖位错-氧化物相互作用、晶界-氧化物相互作用以及氧化物-氧化物相互作用等; 最后, 基于高性能钼合金在工业生产和应用方面的巨大潜力, 讨论了其面临的巨大挑战和机遇。通过对这些方面的深入研究, 希望可以更好地理解弥散第二相颗粒对钼及其合金性能的影响, 从而为材料设计和应用提供更加科学的指导和依据。

收稿日期: 2023-11-03

基金项目: 国家自然科学基金 (52171044, U22A20172)

作者简介: 张丹华, 女, 1984 年生, 硕士, 安泰科技股份有限公司, 北京 100094, E-mail: zhangdanhua@atmcn.com

1 碳化物弥散强化

碳化物弥散强化钼合金是一种利用碳化物粒子来提高钼合金性能的方法，即在金属基体中分散一些细小的硬质粒子，来阻碍位错的运动和增殖，从而增加合金的屈服强度和抗拉强度。弥散粒子的尺寸、形状、数量和分布都会影响弥散强化的效果，一般来说，粒子越细小、越均匀、越多，强化效果越好。碳化物弥散强化钼合金的最初设计理念是为了解决钼合金在高温下的蠕变和氧化问题，通过在钼基体中添加一定量的碳，来形成稳定的碳化物粒子，从而提高合金的蠕变强度和耐热性。

碳化物粒子一般具有很高的熔点（如 TiC、ZrC、HfC），碳化物弥散强化钼合金可以在很高的温度下保持稳定性和强度；其次，碳化物粒子具有很高的硬度，其可以有效地阻碍位错的运动和增殖，从而提高合金的屈服强度和抗拉强度；此外，碳化物还有较低的密度，可以降低合金的质量和比重，从而提高合金的轻质性和比强度。碳化物弥散强化钼合金通常通过机械合金化和无压烧结法来实现。

目前，国内外开展了许多关于碳化物弥散强化钼合金的研究工作，使用的碳化物主要是 TiC 和 ZrC。

1.1 TiC 弥散强化钼合金

Hu 等^[5]采用新颖的冷冻干燥技术，成功制备了 Mo-TiC 复合粉末。这种技术使得 TiC 颗粒在 Mo 基体中均匀分散，显著细化了 Mo 晶粒，复合粉末的 Mo 晶粒尺寸从 302 nm 缩小到 95 nm。采用这种粉末低温烧结的钼合金，晶粒尺寸从 8.96 μm 缩小到 2.38 μm ，且相对密度达到 99.3%。此外，TiC 纳米颗粒在烧结过程中没有团聚，几乎保持了原始的尺寸（<80 nm），如图 1a~1c 所示，这得益于冷冻干燥的分散效果和 Mo/TiC 相界面的稳定性。他们提出了一种基于 TiC 颗粒的净化和强化机制。一方面，缺碳型 TiC 颗粒可以吸附 Mo 基体中的氧杂质，甚至形成 TiO₂ 相来提高 Mo 基体的纯度。另一方面，TiC(002)、Ti₈C₅(024)和 TiO₂(111)晶面可以与 Mo(110)晶面可以形成共格界面。如图 1d 所示，Mo(110)和 TiC(002)的晶面间距分别为 0.220 和 0.216 nm，它们之间的错配度为 1.81%。此外，Ti₈C₅的(024)晶面和 TiO₂(111)晶面也可以与 Mo(110)晶面形成共格界面，如图 1e 和 1f 所示。这种共格的界面可以有效阻碍碳化物粒子的长大，进而产生较大的晶界阻力，细化 Mo 基体的晶粒尺寸。由于这些因素，Mo-TiC 合金的硬度(HV_{0.2})高达(3939.6±284.2) MPa。

因此，冷冻干燥法是一种制备碳化物弥散强化钼合金的有效方法，它可以实现极致的第二相颗粒分散

和超细晶粒组织。然而，该方法也存在一些局限性和挑战。首先，该方法使用的原材料为极易溶于水的七钼钼酸铵四水合物，价格昂贵。其次，该方法需要配套的冷冻干燥干燥机，工序复杂，耗时较长，因此规模化生产困难。最后，该方法目前只能制备小样品，测试的性能仅是简单的显微硬度，缺少大尺寸样品的制备和决定材料服役的拉伸性能和蠕变性能等重要技术指标。因此，未来需要扩大冷冻干燥法的规模，制备出大尺寸样品，测试出关键的性能指标，以此来突出冷冻干燥法相比其他方法的优势。

除了上述单掺杂，他们还采用球磨工艺在 Mo-Y₂O₃ 合金中加入了微量的 TiC，研究了 TiC 添加对 Mo-Y₂O₃ 合金组织和性能的影响。结果表明，单独添加 Y₂O₃ 颗粒能有效地细化 Mo 晶粒（10.42 μm → 3.12 μm ），随着 TiC 的进一步添加，Mo 晶粒进一步细化到 1.36 μm ，如图 2 所示。在对其中的第二相颗粒进行表征时，除了发现少量的 TiC 和 Y₂O₃ 外（尺寸为 420 nm），还有部分 TiO_x，这是 TiC 中的一些活性 Ti 吸附附近的氧杂质而形成的，能够起到净化和强化 Mo 基体的作用。更多的第二相颗粒是 Mo-Ti-Y-C-O 相，其尺寸小于 100 nm。他们均可与 Mo 基体形成共格或半共格界面。与纯 Mo(HV_{0.2}(2401±303.8) MPa)和 Mo-Y₂O₃ 合金(HV_{0.2}(3626±254.8) MPa)相比，Mo-Y₂O₃-TiC 合金具有最高的硬度(HV_{0.2}(4165±245) MPa)^[6]。

综合上述两方面的工作可以看出，TiC 弥散相不仅能够显著细化钼晶粒组织，而且能够吸附钼基体中的杂质 O，起到净化晶界、改善材料韧性的作用。此外，TiC 还能与钼基体形成共格界面，起到稳定 TiC 颗粒的作用。因此，TiC 是弥散强化钼合金第二相颗粒理想的选择。

1.2 ZrC 弥散强化钼合金

Gan 等^[7]采用传统机械合金化结合交叉轧制处理制备了 Mo-0.8%La₂O₃-2%ZrC（质量分数）合金，并研究了该合金的显微组织和高温力学性能。结果表明，经过热交叉轧制的 Mo 合金具有约 1.65 μm 的细晶尺寸，室温和 1400 °C 时的抗拉强度分别为 988 和 189 MPa。SEM 和 TEM 表征发现，虽然大部分的 La₂O₃ 和 ZrC 颗粒分布在 Mo 晶界处，但是一些纳米尺寸的颗粒也在晶内均匀分布。此外，他们在拉伸试样中还发现第二相颗粒能够钉扎位错，这有效地提高合金的抗拉强度和延展性。他们认为在再结晶温度以下位错强化、细晶强化和第二相强化都是合金的强化机制，而在再结晶温度以上，第二相颗粒强化是唯一的强化机制。

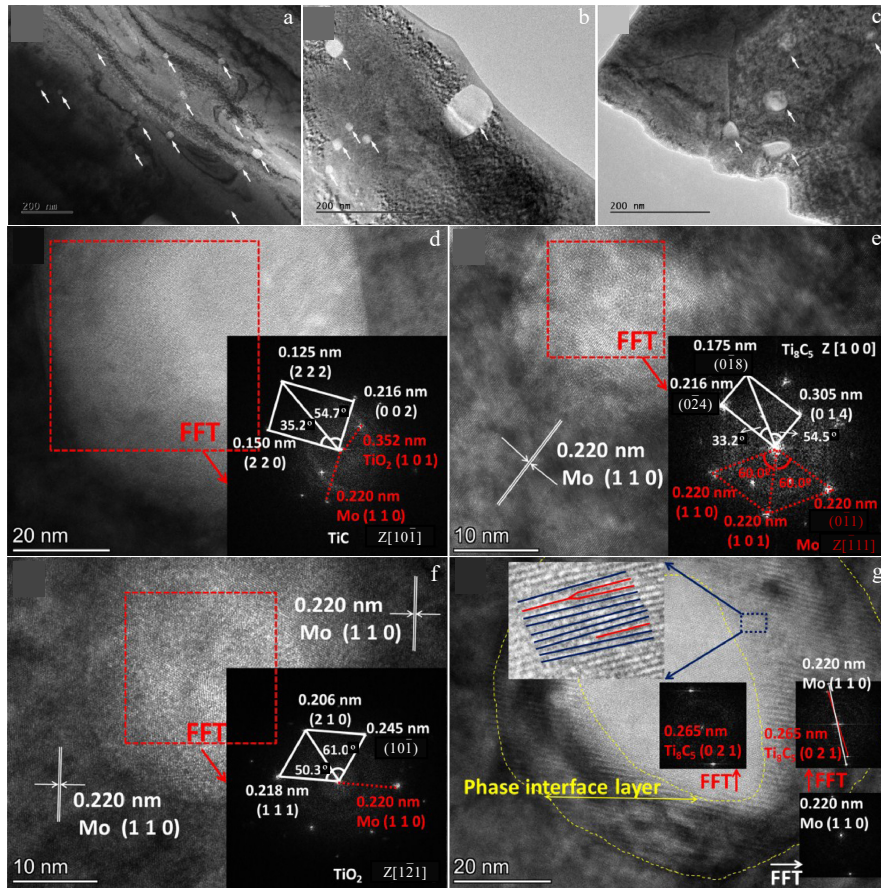


图 1 冷冻干燥制备 Mo-TiC 合金的 TEM 及 HRTEM 照片

Fig.1 TEM (a-c) and HRTEM (d-g) images of Mo-TiC alloy prepared by freeze-drying^[5]

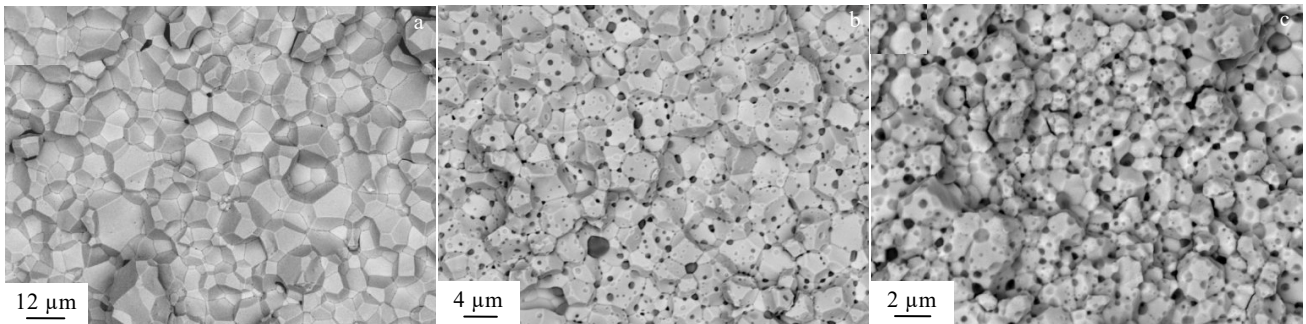


图 2 钼及掺杂钼合金的 BSE 图像

Fig.2 BSE images of Mo and its alloys: (a) Mo, (b) Mo-Y₂O₃ alloy, and (c) Mo-Y₂O₃-TiC alloy^[6]

Jing 等^[8]首先通过机械合金化和热轧处理制备了 Mo-0.5%ZrC 合金板。经过轧制的 Mo-0.5%ZrC 合金在室温下的抗拉强度为 725 MPa，延伸率为 24.1%。随着退火温度的升高，Mo-0.5%ZrC 合金的抗拉强度逐渐降低，延性逐渐增加。在 1300 °C 退火后，Mo-0.5%ZrC 合金的抗拉强度降低到 676 MPa，延伸率增加到 32.8%。此外，该合金的再结晶起始温度高达 1300 °C，比纯 Mo 高出约 300 °C。在 1600 °C 退火后，Mo-0.5%ZrC 合金

的抗拉强度降低到 507 MPa，延伸率增加到 56.4%，表现出优异的室温延性，如图 3 所示。如此优异的性能正是由于添加的 ZrC 纳米颗粒能够钉扎位错和晶界，进而提高了 Mo 合金的强度和热稳定性。此外，ZrC 与 O 发生反应，生成 Zr-C-O 或 ZrO₂ 颗粒，从而抑制 O 对 Mo 晶界的脆化效应。但是，该合金中的第二相颗粒主要分布在晶界附近，平均尺寸达到 260 nm。这些颗粒在高温下容易发生偏聚和长大，使得第二相颗粒的数密度下

降，弥散强化效应减弱。如图 4 所示，1300 °C 退火后，颗粒的尺寸由 0.26 μm 增长至 0.31 μm，1500 °C 退火后，颗粒尺寸进一步增长至 0.49 μm^[8]。因此，相比较冷冻干燥法，机械合金化会导致第二相颗粒尺寸不均匀且主要偏聚在基体晶界处，不能很好地弥散分布到钼晶体内，这大大削弱了 ZrC 对钼合金性能的改善效果，尤其是韧脆转变温度和再结晶温度等指标。为了获得高强度和高延性的 Mo-ZrC 合金，需要进一步降低 Mo 晶粒尺寸，调控 ZrC 颗粒的大小和分布。

随后，Jing 等^[9]又通过粉末冶金和旋锻技术制备了纳米 ZrC 弥散强化的 Mo 合金棒。该 Mo-ZrC 合金在室温和高温下均表现出高强度和高延性，室温下的屈服强度为 920 MPa，总延伸率为 34.4%，如图 5 所示。在 1000 °C 时，该合金的抗拉强度和总延伸率分别为 562 MPa 和 23.5%。当温度达到 1200 °C 时，Mo-ZrC 合金的抗拉强度仍然高达 483 MPa，延伸率为 20.9%。同时，通过该方法制备的 Mo-ZrC 合金具有显著的热稳定性，其起始再结晶温度约为 1400 °C，比纯 Mo 高出约 400 °C。

显微结构分析表明，该合金大部分第二相颗粒均匀分布在 Mo 晶粒内部，平均尺寸为 54 nm，只有少量颗粒位于晶界处，这些晶界颗粒的平均尺寸为 169 nm，如图 6 所示。图 6 中晶内颗粒用实心箭头表示，晶界颗粒用空心箭头表示，图 6d 展示了钉扎位错的 ZrC 颗粒。

由于 ZrC 的主要晶面间距为 0.234 nm(200)和 0.165 nm (220)，这与 Mo 基体的 0.223 nm(110)和 0.157 nm(200)相近，因此他们之间的晶格错配小，倾向于形

成共格或半共格界面，这有利于提高相界面的结合力和合金的力学性能。此外，他们还通过第一性原理计算揭示了位于 Mo 晶界处的间隙氧对 Mo 材料的强度和延性有负面影响，而碳原子和 ZrC 颗粒可以提高界面的断裂强度，这是因为 Mo-C 键要比 Mo-O 键强很多。值得庆幸的是，在高温烧结的过程中，ZrC 可以与间隙氧发生反应生成 ZrO₂，这可以减轻 O 对 Mo 晶界的脆化作用。基于上述组织特征，他们将 Mo-ZrC 合金优异的力学性能和热稳定性主要归因于纳米 ZrC 颗粒的弥散分布、超细晶粒结构以及晶界净化^[9]。

Jing 等^[9]的两次实验使用了相同的粉末、球磨工艺和烧结工艺，但是分别采用了轧制和旋锻作为热加工工艺，热加工的温度范围分别是 1200~1500 °C 和

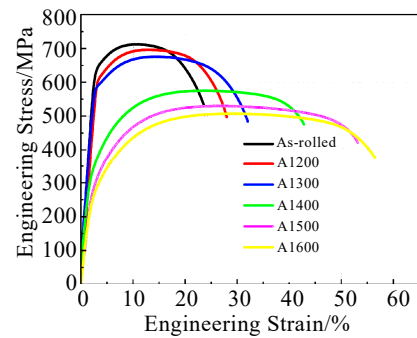


图 3 高温热轧和退火后 Mo-0.5%ZrC 合金的工程应力-工程应变曲线

Fig.3 Engineering stress-engineering strain curves of Mo-0.5%ZrC alloy after hot rolling and annealing^[8]

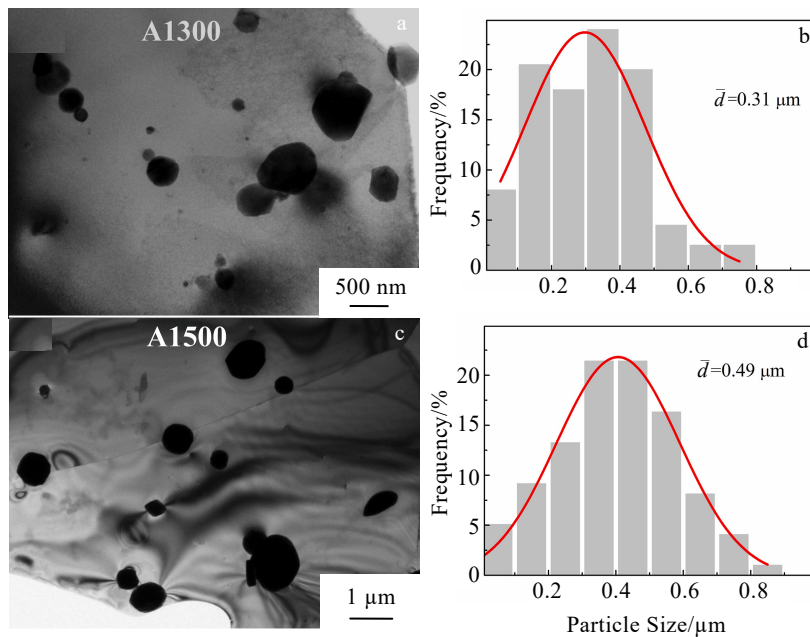


图 4 Mo-0.5%ZrC 合金的 TEM 图像及对应的颗粒尺寸分布

Fig.4 TEM images and the particle size distributions of Mo-0.5%ZrC alloy after annealing at different temperatures: (a-b) 1300 °C and (c-d) 1500 °C^[8]

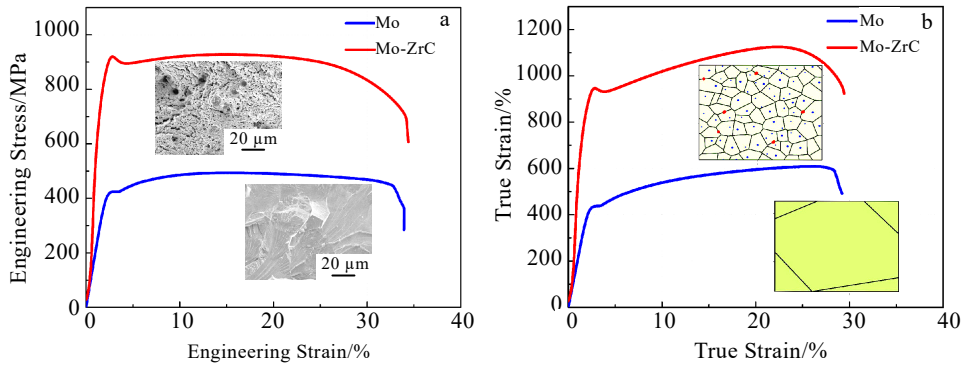


图 5 纯 Mo 和 Mo-ZrC 合金的应力-应变曲线

Fig.5 Engineering stress-engineering strain (a) and true stress-true strain (b)^[9] curves of Mo and Mo-ZrC alloy

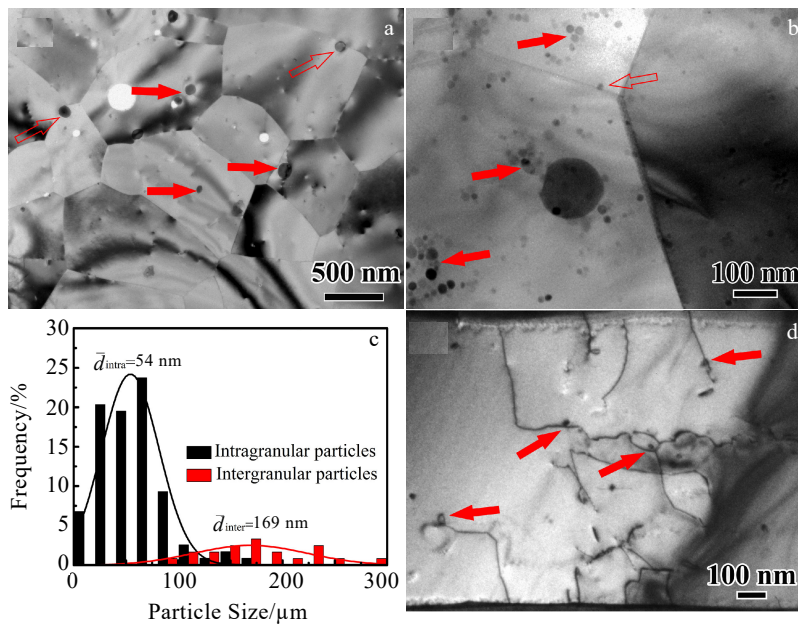


图 6 经旋锻和 1200 °C 退火后 Mo-ZrC 合金的 TEM 照片和颗粒尺寸分布

Fig.6 TEM images (a-b, d) and the particle size distribution (c) of Mo-ZrC alloy after rotary swaging and annealing at 1200 °C

700~1200 °C，制备出的合金性能有很大差异。这主要是由于不同的热加工工艺造成的组织差异，旋锻的合金中，第二相颗粒的平均尺寸为 54 nm，Mo 基体的晶粒尺寸为 0.67 μm，而热轧的合金中，第二相颗粒的平均尺寸为 260 nm，Mo 基体的晶粒尺寸为 25 μm。这说明了热加工工艺和温度对 Mo 合金的组织 and 性能有重要影响。降低热加工温度能够有效地细化钼晶粒和第二相颗粒的尺寸，同时引入大量的位错，提高合金的强度和延性，因此低温热加工是制备高性能钼合金的一个有力手段。

对于 TiC 和 ZrC 两种碳化物，它们作为钼合金中的强化相有以下优势：（1）高温稳定性好，能够有效抑制 Mo 基体晶粒的粗化；（2）能够与 Mo 基体中的 O 杂质反应，减轻 O 对 Mo 晶界的脆化作用；（3）与

Mo 基体形成共格界面，增强相界面的结合力，稳定碳化物颗粒。而相比冷冻干燥和机械合金化两种制备方法，冷冻干燥能够实现碳化物颗粒的极致分散。未来如果能够将冷冻干燥和低温热加工相结合，制备碳化物弥散强化钼合金，那么合金的晶粒组织、碳化物尺寸和分布将会得到更好的优化，合金的力学性能将会大幅提升。

2 氧化物弥散强化

氧化物弥散强化是在钼基体中分散一定量的氧化物颗粒，如 La₂O₃、Y₂O₃、Al₂O₃、ZrO₂ 等，作为硬颗粒来阻碍位错运动和晶界迁移，进而提高钼合金高温强度、高温蠕变性能和再结晶温度的一种手段。掺杂的金属氧化物大致可以分为两大类：稀土氧化物（如

CeO₂、La₂O₃、Y₂O₃) 和陶瓷氧化物 (如 Al₂O₃、ZrO₂ 和 HfO₂)。相比碳化物弥散强化钼合金, 氧化物弥散强化钼中的氧化物颗粒可以在高温下保持稳定, 不会发生相变或分解, 从而保证了合金的高温性能。其次, 氧化物颗粒可以通过化学反应原位生成, 因此其在钼基体中的尺寸、形状与分布可以通过化学制粉精确控制。目前氧化物掺杂钼复合粉末的主要制备方法有: 机械合金化、共沉积湿化学法、溶液喷雾法以及水热反应法。烧结的工艺主要有无压烧结和放电等离子体烧结。本节将主要探讨不同氧化物对钼粉颗粒形貌和尺寸的影响, 分析不同掺杂方法对钼基体中氧化物颗粒尺寸和分布的影响以及对钼基体室温和高温力学性能的影响。

2.1 高烧结活性超细复合粉末制备方法

目前很多研究都集中在制备高烧结活性的超细复合粉末。例如, Zhang 等^[10]通过喷雾法 (固液混合法) 结合碳黑和氢气依次还原的方法, 合成了不同稀土氧化物纳米颗粒 (CeO₂、La₂O₃、Y₂O₃) 掺杂 Mo 复合纳米粉末。研究表明, 稀土氧化物的溶液浓度和类型对氧化物弥散强化(ODS)-Mo 复合前驱粉末的晶粒尺寸没有影响。与纯 Mo 粉相比, ODS-Mo 复合前驱粉末的晶粒尺寸几乎没有变化, 这可能是由于在还原过程中钼氧化物和稀土氧化物之间没有发生反应形成相应的复合氧化物, 因此不能促进 Mo 晶粒在还原过程中的异相成核和生长。

Tkachenko 等^[11]通过喷雾干燥和后续的煅烧、还原, 制备了 3 种类型的粉末, 包括纯钼、掺杂了 1% La₂O₃ 的复合前驱粉末和掺杂了 1% La₂O₃-1% ZrO₂ 的

复合前驱粉末, 它们分别从水溶液和水乙醇悬浮液中喷雾干燥。煅烧后的粉末经过还原处理, 将金属氧化物还原为金属基粉末, 其效率主要取决于用于喷雾的溶液类型 (水溶液或水乙醇混合物) 和其化学组成 (添加 La 和 Zr 前驱体)。掺杂了 La 和 Zr 的粉末比纯钼粉末还原效率更低, 由此可见, 喷雾干燥溶液的初始化学组成、最终微结构和氧化物掺杂钼基复合粉末的氧化/还原性能之间存在着复杂的关系。他们认为从水乙醇混合物中喷雾干燥并在 500 °C 下煅烧是制备高质量复合粉末的最有效方法。

Jiang 等^[12]采用共沉积法和氢气还原制备了 Mo-Y₂O₃、Mo-Y₂O₃-La₂O₃ 以及 Mo-Y₂O₃-CeO₂ 3 种复合粉末, 观察了不同氧化物掺杂对 Mo-Y₂O₃ 复合粉末形貌影响。结果表明, 3 种复合粉末的晶粒尺寸十分相近, 分别为 141、119 和 124 nm, 如图 7a~7c 所示。此外, 他们还观察了不同粉末中氧化物的分布情况, 结果发现 3 种粉末的氧化物都分布在钼晶粒内部, 如图 7d~7f 所示, 蓝色箭头表示包覆在 Mo 粉中的氧化物颗粒。

Hu 等^[13]使用冷冻干燥法合成了超细 Mo-Y₂O₃ 复合粉末, 平均晶粒尺寸为 54 nm, 因此具有较高的烧结活性。在 1600 °C 的低温烧结后, Mo-Y₂O₃ 合金获得了较高的相对密度 (99.6 %), 并且与现有文献中关于 ODS-Mo 的数据相比, 具有最细的晶粒尺寸 (620 nm)。通过与球磨制备的 Mo-Y₂O₃ 合金中的氧化物进行对比发现, 冷冻干燥制备的 Mo-Y₂O₃ 合金中大部分的氧化物都分布在晶内, 如图 8 所示, 并保持细小尺寸 (<50 nm)。力学性能表明, Mo-Y₂O₃ 合金具较高的硬度 ((4772.6±274.4) MPa)、屈服强度 (902 MPa) 和压

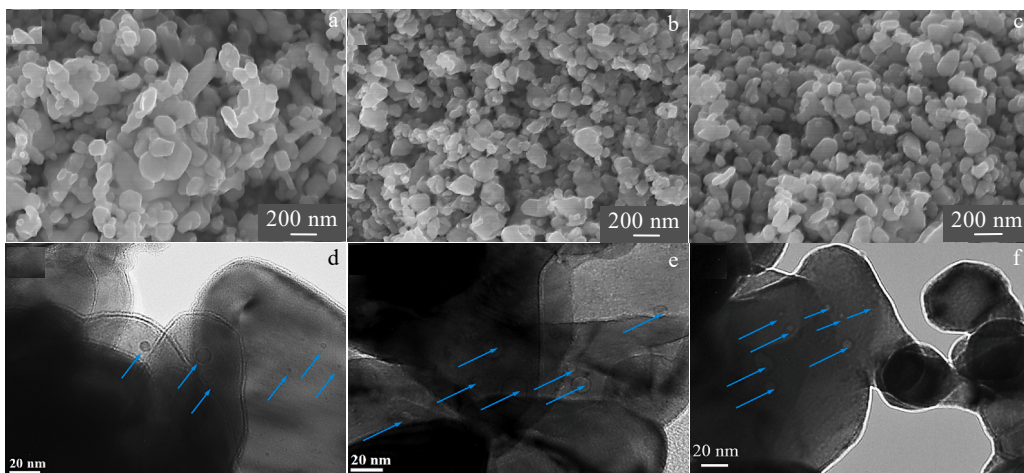


图 7 3 种钼合金粉末的微观形貌和相应的 TEM 图像

Fig.7 Microscopic morphologies and TEM images of the three kinds of Mo alloys powders: (a, d) Mo-Y₂O₃, (b, e) Mo-Y₂O₃-La₂O₃, and (c, f) Mo-Y₂O₃-CeO₂^[12]

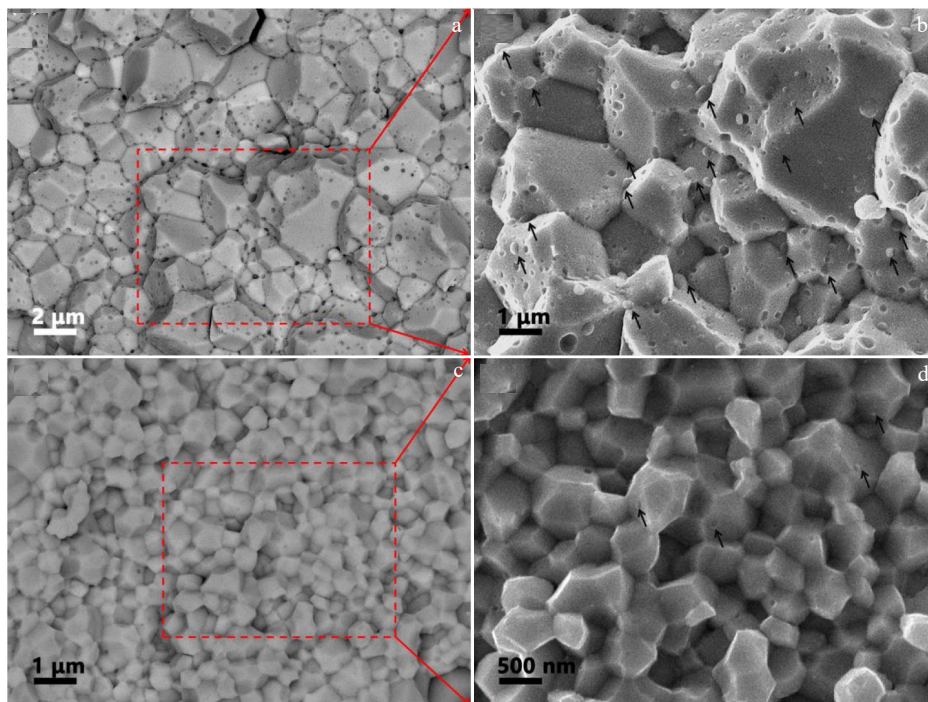


图 8 球磨和冷冻干燥制备 Mo-Y₂O₃ 合金的 BSE 和 SEM 图像

Fig.8 BSE and SEM images of Mo-Y₂O₃ alloy prepared by ball milling (a-b) and freeze-drying (c-d)^[13]

缩强度 (1110 MPa)。此外,他们还利用冷冻干燥和低温烧结的方法制备了含有超细 Mo-La-O 纳米颗粒的钼合金^[10]。这些 Mo-La-O 纳米颗粒的大小约为 5 nm,与钼基体形成共格或半共格的界面。该合金具有高硬度 (4851 MPa) 和高强度 (1201 MPa)。这表明,冷冻干燥法也是一种制备氧化物弥散强化钼合金的有效方法,它能够实现第二相颗粒的均匀分散和基体晶粒的细化,未来需要进一步研究大尺寸样品的制备和力学性能测试。

综上所述,目前制备氧化物掺杂钼复合粉末的方法多种多样,不同方法制备的粉末形貌和尺寸大相径庭,相应的氧化物分布差异也很大。而且不同方法中,氧化物对钼基复合粉末的形貌、尺寸影响也不相同,因此很难用统一的标准去评价。就对弥散强化合金性能的影响而言,Hu 等^[14]和 Jiang 等采用的冷冻干燥法和共沉积湿化学法在复合粉末阶段就能将大部分氧化物分布到钼晶粒内部,而且 Mo 晶粒的尺寸十分均匀、细小,值得借鉴。特别是共沉积湿化学法,它不像机械球磨、喷雾干燥和冷冻干燥,只要简单的混合搅拌就能完成反应,因此十分容易规模化生产。

2.2 氧化物对钼基体的组织结构和力学性能的影响

氧化物弥散强化钼合金的性能受到不同氧化物的种类、尺寸、分布和含量的影响。因此,目前研究的重点是探讨不同氧化物对钼基体的组织结构和力学性

能的影响机制和规律,以期优化氧化物的选择和掺杂工艺,提高钼合金的综合性能。陶瓷氧化物是目前弥散强化钼合金中被广泛使用的一类氧化物。

2.2.1 陶瓷氧化物

Fan 等^[15]通过水热合成、粉末冶金和轧制等一系列工艺,制备了纳米 α -Al₂O₃ 陶瓷颗粒增强的钼合金板。研究了 α -Al₂O₃ 陶瓷 (颗粒尺寸和体积分数) 对钼合金板的微观结构和力学性能的定量影响。 α -Al₂O₃ 陶瓷细化了钼晶粒,并显著提高了合金的微硬度、弹性模量和屈服强度。当 α -Al₂O₃ 陶瓷的体积分数达到 1.28% 时,合金的屈服强度达到峰值,比纯钼提高了 61.07%~90.2%。Mo 基体中弥散分布的 α -Al₂O₃ 引入了奥罗万强化和细晶强化,从而提高了合金的屈服强度^[16]。

陶瓷氧化物还被发现具有促进钼基体致密化的作用。Yan 等^[17]系统地研究了 γ -Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 纳米颗粒对钼复合材料的微观结构和性能的影响。结果发现,纯钼和 Mo-Y₂O₃ 粉末经过 SPS 烧结后,难以同时获得高密度和细晶粒的钼致密体。相反,通过添加适量的 γ -Al₂O₃ 作为第二相,可以有效地促进钼的致密化和晶粒细化。他们成功地制备了具有高相对密度 (98%) 和超细晶粒 (1.67 μm) 的 Mo-Al₂O₃ 复合材料。对于 Mo-Y₂O₃ 复合材料,Y₂O₃ 纳米颗粒没有明显的长大或团聚,大量的 Y₂O₃ 纳米颗粒分布在 Mo 粉末表面,抑

制了晶界扩散和晶界迁移，这不仅显著细化了晶粒尺寸，而且限制了样品的致密化，如图 9b 和 9c 所示。相比之下， κ - Al_2O_3 颗粒的尺寸大约是原始 γ - Al_2O_3 的 10 倍，表明 Al_2O_3 颗粒在 Mo 的晶界上必然发生了移动或迁移，这会减少对 Mo 表面原子扩散的阻碍效应。因此，在相同的烧结工艺下，Mo- Al_2O_3 复合材料的密度接近于纯钼。同时，形成的 κ - Al_2O_3 颗粒也阻碍了晶界迁移，细化了 Mo 基体的晶粒尺寸，如图 9d 和 9e 所示。

Dong 等^[18]发现 ZrO_2 对 Mo 基体既是晶粒生长抑制剂又是烧结促进剂。他们首先通过共沉积湿化学法制备了 Mo- ZrO_2 复合粉末，将纳米 ZrO_2 颗粒均匀分散到 Mo 颗粒之间。然后分析了纯 Mo 粉和 Mo- ZrO_2 复合粉末在 1000、1300 和 1480 °C 下的等温致密化行为和晶粒长大行为，如图 10 和图 11 所示。

在 1100 °C 烧结时，纯 Mo 粉末的致密化速率远大于 Mo- ZrO_2 粉末。然而，这种快速的致密化是以严重的晶粒粗化为代价的，这一点可以从图 11 得到证实。对于 Mo- ZrO_2 粉末， ZrO_2 的添加阻碍了晶界迁移和致密化，这似乎表明，在低温下晶粒生长是 Mo- ZrO_2 合

金致密化的必要条件。而当评估晶粒生长对 Mo 骨架致密化贡献时，却发现 Mo- ZrO_2 体系中 Mo 晶粒生长对其致密化贡献较小，这表明 ZrO_2 颗粒在一定程度上促进了 Mo 基体的致密化。然后他们通过收缩方程模拟了两种粉末的等温烧结过程，发现纯 Mo 主要由体积扩散致密化，而 Mo- ZrO_2 主要由晶界扩散致密化，这是该体系在低温下加速烧结的原因。在 1480 °C 烧

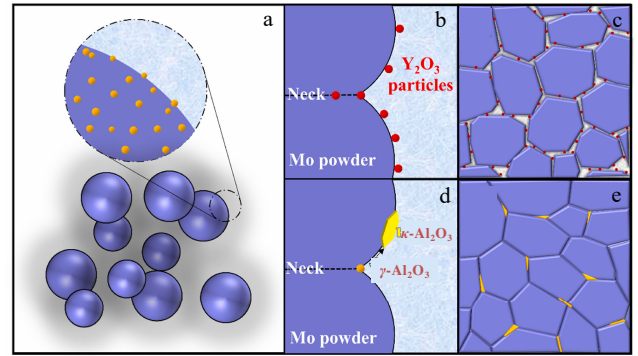


图 9 不同第二相颗粒对烧结过程影响的示意图
Fig.9 Schematic diagrams of influence of second phase particles on sintering process^[17]

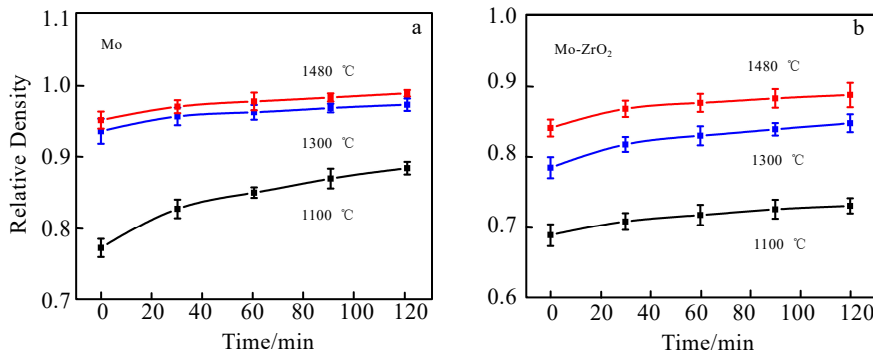


图 10 不同温度下等温烧结过程相对密度与时间的关系

Fig.10 Relationship between relative density and time during isothermal sintering process at different temperatures: (a) Mo and (b) Mo- ZrO_2 ^[18]

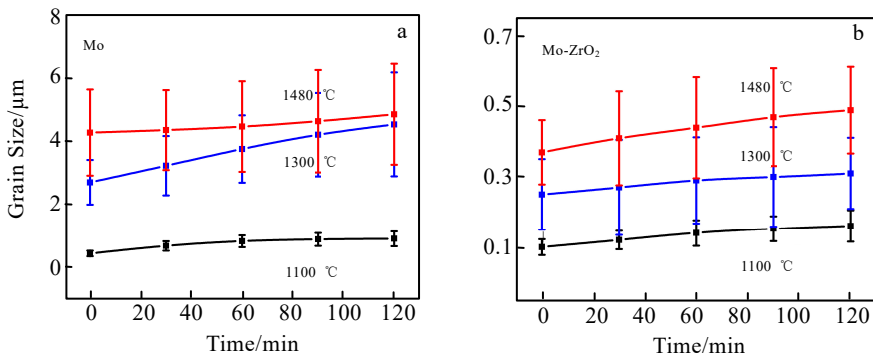


图 11 不同温度下等温烧结过程晶粒尺寸与时间的关系

Fig.11 Relationship between grain size and time during isothermal sintering process at different temperatures: (a) Mo and (b) Mo- ZrO_2 ^[18]

结并热锻后,得到了平均晶粒尺寸为 480 nm 的纳米晶 Mo-ZrO₂ 合金, ZrO₂ 颗粒均匀分布在晶内和晶界,提高了合金的再结晶温度和微观结构稳定性,使得合金具有很高的强度。

综上所述,陶瓷氧化物作为钼合金的强化相,可以细化钼晶粒,提高钼合金的硬度、弹性模量、屈服强度和弯曲强度,同时也可以促进钼基体的致密化,增加钼合金的相对密度。但是,目前对陶瓷氧化物的研究还有一些不足,主要表现在以下几个方面:首先,由于氧化物的掺杂方法、掺杂量、烧结工艺和热加工工艺等因素的不同,导致了不同研究之间的结果缺乏可比性,难以系统地分析氧化物的种类、尺寸、分布和含量对钼合金力学性能的影响规律,以及氧化物之间的相互作用和协同效应;其次,目前的研究只关注了钼合金的硬度、压缩强度和弯曲强度等指标,没有对钼合金的拉伸性能进行测试,忽略了延性和韧性等重要性能指标。因此,为了制备高性能的钼合金,需要优化氧化物的选择和掺杂工艺,综合考虑钼合金的各项性能。在这方面,稀土氧化物弥散强化钼合金的研究已经取得了一些进展,为后续的研究提供了一定的参考价值。

2.2.2 稀土氧化物

Lan 等^[19]采用喷雾干燥、碳热预还原和氢深度还原等步骤,制备了不同稀土氧化物(Y₂O₃、CeO₂和La₂O₃)掺杂的 Mo-W 固溶体复合粉末,其平均粒径在 90~130 nm。将这些粉末在 1600 °C 烧结后,发现 Mo-30W-1La₂O₃(质量分数)合金的晶粒尺寸最小(1.5 μm), Mo-30W-0.25Y₂O₃ 合金的晶粒尺寸最大(2.0 μm)。3 种合金中第二相颗粒的统计结果如表 1 所示。他们分析了不同氧化物对合金微观结构和力学性能的影响机制,认为 La₂O₃ 掺杂的合金具有以下优势:(1) La₂O₃ 颗粒尺寸更细小,能够产生强大的 Zener 钉扎力,有效地阻碍晶界迁移,细化钼晶粒;(2) La₂O₃ 颗粒与 Mo 基体之间的形成能较大,使其更容易偏聚到晶界,增强了晶界的稳定性;(3) La₂O₃ 颗粒与 Mo 基体之间的晶格错配最大,使其对晶界迁移产生最大的拖拽力。因此,Mo-30W-1La₂O₃ 合金具有最高的显微硬度和弯曲强度,如图 12 所示。

Jiang 等^[12]采用共沉积湿化学法和低温烧结的方法,制备了复合氧化物弥散强化的钼合金。他们发现 CeO₂ 掺杂降低了 Mo-Y₂O₃ 合金的压缩屈服强度(340.3 ± 8.1) MPa 和硬度(4018 ± 127.4) MPa,而 La₂O₃ 掺杂则显著提高了这两项性能。从表 2 和图 13 可以看出,该方法制备的合金中,氧化物颗粒主要分布在晶内(蓝色箭头),而不是晶界(红色箭头),这优于 Lan 等^[19]

表 1 Mo-30W 合金中晶内和晶间氧化物颗粒尺寸及体积分数
Table 1 Size and volume fraction of intragranular and intergranular oxide particles in Mo-30W alloys^[19]

Doped oxides	Size of oxide particles/μm			Content of oxide particles/vol%		
	Intragranular	Intergranular	Total	Intragranular	Intergranular	Total
Y ₂ O ₃	0.48	0.68	0.58	0.22	0.78	1
CeO ₂	0.39	0.61	0.50	0.23	0.77	1
La ₂ O ₃	0.34	0.54	0.44	0.18	0.82	1

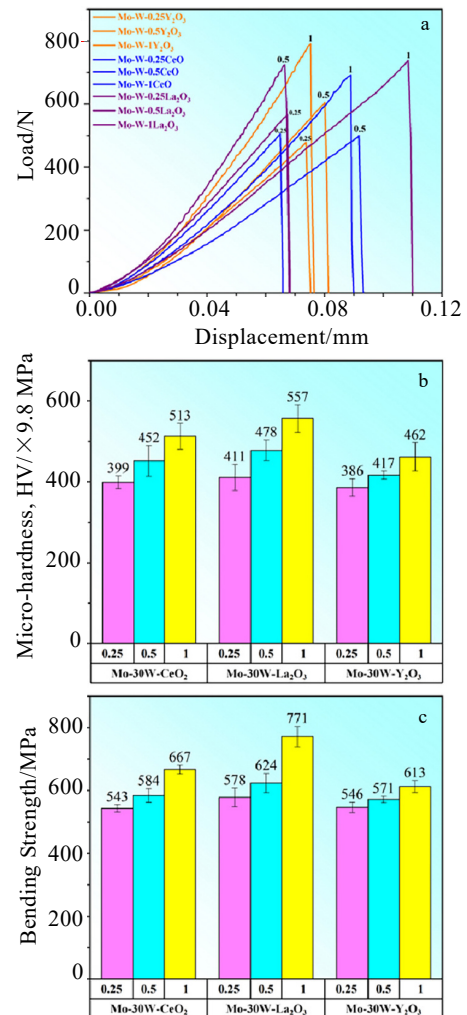


图 12 ODS Mo-30W 烧结坯的力学性能

Fig.12 Mechanical properties of sintered Mo-30W: (a) load-displacement curves, (b) micro-hardness, and (c) bending strength^[19]

采用的喷雾干燥法。另外, CeO₂ 掺杂减少了晶界氧化物的含量,而 La₂O₃ 掺杂增加了晶界氧化物的含量。这是因为 La₂O₃ 的形成能较高,更易偏聚到晶界,会对晶界产生强大的钉扎力。同时, La₂O₃ 与 Mo 基体的晶格错配较大,增加了界面阻力。这两种力协同作用,细化了钼晶粒,提高了 Mo-Y₂O₃ 合金的压缩强度和硬度。

表 2 Mo 合金晶粒尺寸、晶内和晶间氧化物颗粒的统计

Table 2 Statistics of grain size, intragranular and intergranular oxide particles of Mo alloys^[12]

Specimen	Mo-Y	Mo-Y-La	Mo-Y-Ce
$d/\mu\text{m}$	2.1 ± 0.5	1.2 ± 0.3	2.6 ± 0.5
d_{tra}/nm	24	24	30
$\phi_{\text{tra}}/\text{vol}\%$	0.77	0.86	1.07
d_{ter}/nm	45	46	38
$\phi_{\text{ter}}/\text{vol}\%$	0.23	0.39	0.18
$\phi_{\text{matrix}}/\text{vol}\%$	1.00	1.25	1.25

Note: d -average grain size; ϕ -volume fraction; ϕ_{matrix} -total volume fraction in the matrix; tra-intragranular of oxide particles; ter-intergranular of oxide particles

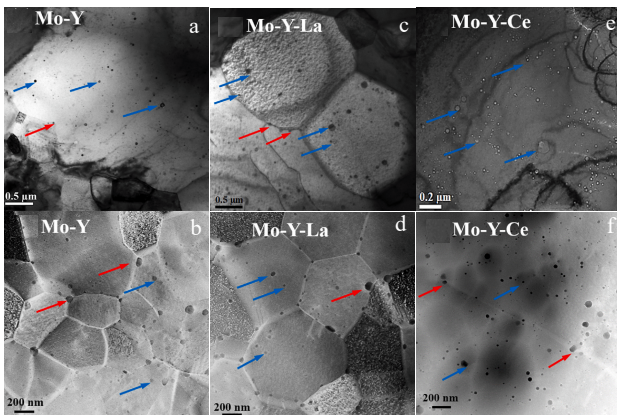


图 13 Mo-Y、Mo-Y-La 和 Mo-Y-Ce 合金的低倍 TEM 图像和 HAADF 图像

Fig.13 TEM (a, c, e) and HAADF (b, d, f) images of Mo-Y, Mo-Y-La and Mo-Y-Ce alloys

根据上述两个研究，不同稀土氧化物在钼基体中的分布有显著差别， La_2O_3 易偏聚于晶界， CeO_2 易分散于晶内。此外，共沉积湿化学法是一种有效的制备方法，能够使大量纳米氧化物弥散于 Mo 晶内，这能有效钉扎和积累晶内位错，从而增强钼合金的应变硬化能力，提高钼合金的强度和延性。

除了上述 2 种方法，还有一种代表性的工艺是液液掺杂法，这种方法与共沉积湿化学法很类似，但是使用不同的前驱盐。Liu 等^[20]发现，采用固液掺杂法制备的 Mo- La_2O_3 合金延展性不高，他们分析了原因，认为是该方法制备的合金中氧化物颗粒易偏聚于晶界，导致晶界弱化。图 14 是固液掺杂法 (a, b) 和液液掺杂法 (c, d) 制备的 Mo- La_2O_3 合金的代表性 TEM 图像。图 14a 展示了晶界氧化物颗粒的脱聚现象；图 14b 展示了晶界氧化物颗粒的断裂现象。图 14c 为拉伸试验前液液法制备合金中的 Mo 晶粒和 La_2O_3 颗粒；图 14d 展示了变形试样中位错与晶内颗粒的相互作用。晶间 La_2O_3 颗粒用空心箭头表示，晶内 La_2O_3 颗粒用实心箭头表示。

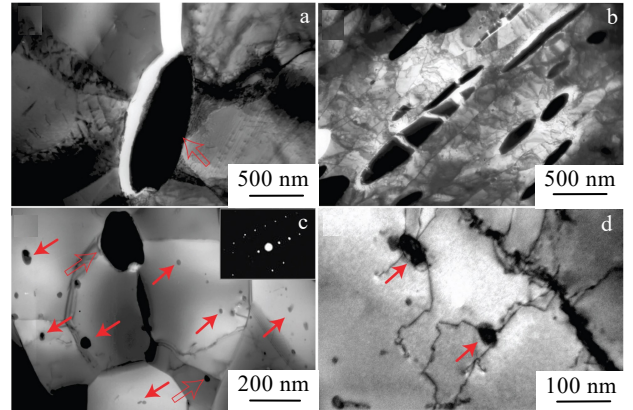


图 14 固液掺杂法和液液掺杂法制备 ODS-Mo 合金的代表性 TEM 图像

Fig.14 Representative TEM images of ODS-Mo alloy prepared by solid-liquid doping (a-b) and liquid-liquid doping (c-d): (a) particle decohesion, (b) particle fracture, (c) Mo and La_2O_3 particles before tensile testing, and (d) interaction between dislocations and intragranular particles in deformed specimens^[20]

由图 14a 和 14b 可以清楚地看到，大尺寸的 La_2O_3 分布在 Mo 晶界，并且沿拉拔方向拉长并断裂成片，这在一定程度上说明 La_2O_3 是柔韧的，能够与 Mo 基体协调变形。但是这些大尺寸颗粒容易在晶界处引入应力集中，并倾向在颗粒附近产生局部应变和裂纹，如图 14a 和 14b 所示。因此，改善 ODS-Mo 合金延性的关键是将这些氧化物颗粒细化到纳米尺寸，并将它们分散到晶粒内部。为此，他们开发了分子水平的液液掺杂技术。在这种情况下，钼存在于液态溶液中，这促进了钼和镧离子的均匀混合。反应首先形成 $\text{NH}_4\text{La}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2$ 沉淀，随后， $\text{NH}_4\text{La}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2$ 诱导 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 在其上异质成核，形成核壳结构。这种核壳结构是热力学稳定的，并且在后续的反应中显著增加了钼晶核的数量。此外，核壳结构使得包裹在钼晶粒内部的 La_2O_3 颗粒相互隔离，阻碍了 La_2O_3 颗粒的聚集，并将 La_2O_3 颗粒的尺寸限制在纳米级别。这种方法使得 La_2O_3 颗粒的分布也有很大的不同，大部分 La_2O_3 颗粒均匀地分散在晶粒内部，只有一小部分位于晶界（见图 14c）。晶内和晶间颗粒的统计分析结果见表 3。由于纳米尺寸氧化物颗粒与迁移的晶界相互作用，所以制备合金的晶粒尺寸只有 $0.5 \mu\text{m}$ 左右。该过程的示意图如图 15 所示，分子水平的均匀混合结合核-壳结构的生成，最终使氧化物颗粒主要分布在晶粒内部。正是这些微观组织特征，合金在室温下具有

较高的强度（约 800 MPa）。分布在晶粒内部的氧化物颗粒还能起到阻碍位错和储存位错的双重作用，如图 14d 所示，导致合金加工硬化能力得到提升，延性得到改善（约 40%）。

但是，如果将氧化物颗粒完全分布于晶粒内部，晶界由于缺乏氧化物颗粒的钉扎会变得不稳定，在高温下容易形成粗晶组织，导致材料脆性加剧。此外，材料的再结晶现象也十分容易发生，因此需要综合调控晶界氧化物的数量和种类。

Liu 等^[21]关于 ODS-Mo 合金的研究为晶界氧化物的选取提供了思路。他们通过液-固掺杂法，将不同质量比的纳米 Y_2O_3 和 CeO_2 与去离子水混合后掺入 MoO_2 粉末中。通过还原、冷等静压、烧结和拉拔，制备了直径为 1.80 和 0.18 mm 的 Mo-0.3 Y_2O_3 、Mo-0.3 CeO_2 和 Mo-0.15 Y_2O_3 -0.15 CeO_2 合金丝。分析了丝材的拉伸性能、第二相微观结构和断口形貌。结果表明，与单一掺杂钼合金粉末相比，2 种纳米氧化物共掺杂可以获得更好的粉末细化效果。在拉拔过程中，分布在晶界的纳米 Y_2O_3 保持了原始形状和完整性，而纳米 CeO_2 则沿拉拔方向拉长并断裂成片，如图 16 所示，这在一定程度上说明了 Y_2O_3 具有硬、脆的特性，

而 CeO_2 则是柔韧的。Mo-0.15 Y_2O_3 -0.15 CeO_2 样品在拉伸过程中会形成细长的纤维状组织，因此可以获得优异的拉伸强度和延伸率。当比较 Mo-0.3 Y_2O_3 和 Mo-0.3 CeO_2 时，Mo-0.3 CeO_2 具有更好的性能，这是因为 CeO_2 的尺寸更小，具有更好的强化效果。另外， CeO_2 可以沿着拉伸方向变形，改善了合金的延伸率。对于 Mo-0.3 Y_2O_3 来说，纳米 Y_2O_3 主要分布在晶界处，阻碍了晶界变形，这可能对材料强度的改善是有利的，但是对延展性的改善不利。

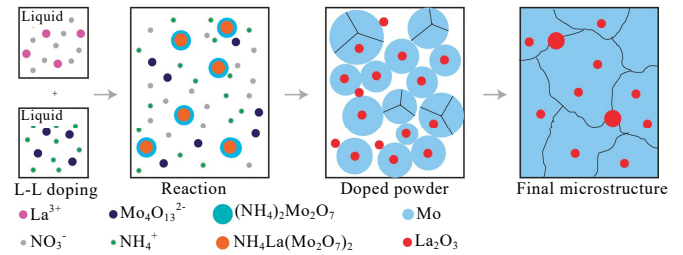


图 15 液液掺杂制备 ODS-Mo 合金的显微组织演化示意图
Fig.15 Schematic diagrams of microstructure evolution of ODS-Mo alloy prepared by liquid-liquid doping^[20]

表 3 固液掺杂和液液掺杂制备的 ODS-Mo 合金中氧化物颗粒和 Mo 晶粒尺寸的统计

Table 3 Statistics for oxides and Mo grain size in ODS-Mo alloy prepared by solid-liquid doping and liquid-liquid doping^[20]

Parameter	Solid-liquid doping	Liquid-liquid doping
Cross sectional average grain size/ μm	1.42	0.54
Longitudinal average grain size/ μm	6.6	2.8
Average size of intragranular particles/nm	150.6	78.2
Average aspect ratio of intragranular particles	1.3	1.1
Average spacing of intragranular particles/nm	-	182.6
Volume fraction of intragranular particles/vol%	0.08±0.04	0.48±0.11
Average size of intergranular particles/nm	232.4	135.1
Average aspect ratio of intergranular particles	4.2	1.8
Average spacing of intergranular particles/nm	924.7	1257.8
Volume fraction of intergranular particles/vol%	0.91±0.11	0.51±0.07

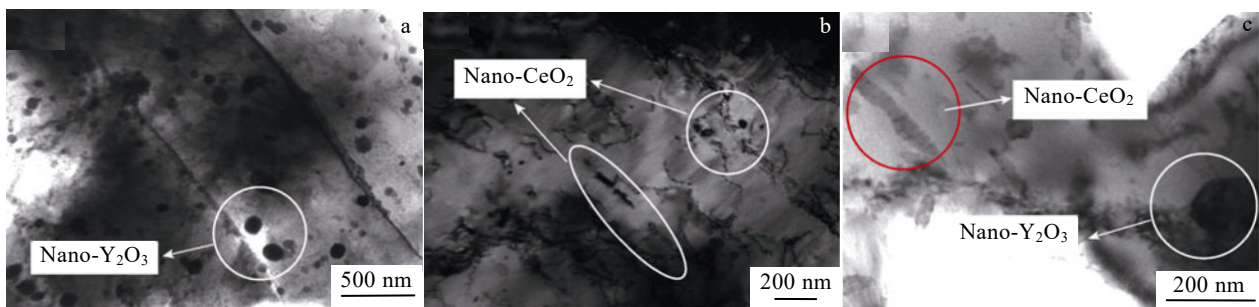


图 16 3 种合金丝的 TEM 图像

Fig.16 TEM images of alloy wire: (a) Mo-0.3Y, (b) Mo-0.3Ce, and (c) Mo-0.15Y-0.15Ce^[21]

段林林等^[22]也研究了 Y_2O_3 与 CeO_2 双相弥散强化对 Mo 合金拉伸性能的影响。与 Mo- Y_2O_3 合金相比, Mo- Y_2O_3 - CeO_2 合金与其强度相当(约 1000 MPa), 但是延伸率从 10%~15%提高到 28.5%。他们认为该合金的应变速率敏感性更大, 会使各个滑移系发生均匀变形。此外, CeO_2 颗粒能够与基体发生协调变形, 从而改善位错分布的均匀性, 降低位错滑移面的有效长度, 减轻界面附近的位错塞积现象, 进而显著提高材料的延展性。除此之外, CeO_2 与 Mo 基体在相界面处晶格匹配良好, 位错密度低, 有效降低了界面能, 缓减了 CeO_2 的团聚。上述这些原因使得 Mo- Y_2O_3 - CeO_2 合金具有较好的延展性。因此, 从弥散分布、相界面关系以及晶界协调变形这几个角度来看, CeO_2 是稀土氧化物中最佳的晶界氧化物类型。

在 1600 °C 时, La_2O_3 、 Y_2O_3 和 CeO_2 的形成能分别为 -630.7、-684.9 和 -703.5 kJ/mol, 因此 CeO_2 是最稳定的稀土氧化物。然而, 高温下的氧化物团聚长大现象仍然存在, 影响了材料的性能。为了抑制氧化物的团聚长大, 复合掺杂是一种有效的方法, 可以通过引入不同的活性元素来调节氧化物的稳定性和分布。Yao 等^[23]为了解决 Y_2O_3 颗粒在晶界的团聚长大问题, 在 Mo- Y_2O_3 合金中添加了活性元素 Zr, 利用氧化物的溶解再析出过程, 原位制备了结构更稳定的纳米 Y-Zr-O 弥散强化 Mo 合金。在 Y-Zr-O 颗粒析出过程中, 活性 Zr 元素还可以显著降低金属基体中 O 的浓度, 从而增强 Mo 晶界。表 4 为 Mo-1 Y_2O_3 -0.6Zr 和 Mo-1 Y_2O_3 -1.2Zr 两个样品中氧化物颗粒的统计表, 由表可以发现, 当 Zr 质量分数超过 0.6% 时, 晶界处的 Y-Zr-O 颗粒过度富集和团聚。当 Zr 添加量为 0.3% 时, 合金具有超细晶粒结构和均匀分散的 Y-Zr-O 纳米颗粒, 因此表现出了优异的强度和延展性。相比纯 Mo, 该合金的屈服强度和延伸率分别提高了 1.87 和 2.98 倍。

表 4 Mo-1 Y_2O_3 -0.6Zr 和 Mo-1 Y_2O_3 -1.2Zr 合金中晶内和晶界氧化物的尺寸和体积分数

Table 4 Size and volume fraction of intragranular and intergranular oxides in Mo-1 Y_2O_3 -0.6Zr and Mo-1 Y_2O_3 -1.2Zr alloys^[23]

Specimen	Intragranular particles		Intergranular particles	
	Size/nm	Volume fraction/vol%	Size/nm	Volume fraction/vol%
0.6Zr	20.23	0.90	74.12	1.82
1.2Zr	25.45	1.82	120.40	2.70

3 总结与展望

弥散强化钼合金是一种在钼基体中分散有细小的第二相颗粒的合金材料, 具有高强度、高延展性和高耐热性等优异的性能, 是航空航天、核能和化工等领域的重要材料。近年来, 弥散强化钼合金的研究已经取得了显著进步, 但是仍然存在一些关键的问题和挑战。例如, 碳化物弥散强化钼合金主要通过机械合金化制备, 该方法工业化生产困难, 且碳化物的尺寸和分布无法精确控制; 碳化物/氧化物弥散强化钼合金在高温烧结过程中会发生第二相颗粒的晶界偏聚现象, 降低合金的性能; 无论晶内还是晶界第二相颗粒, 在高温烧结过程中均易发生团聚长大, 降低第二相颗粒的弥散强化效果。为了克服这些问题, 需要从晶内和晶界第二相颗粒的角度, 综合考虑制备方法、第二相颗粒的选择和设计, 以及对合金性能的影响。

晶内第二相颗粒可以通过阻碍位错运动和滑移, 提高合金的屈服强度和抗蠕变性能。为了保证晶内第二相颗粒的高温稳定性和分布均匀性, 需要选择在高温下不易偏聚到晶界的氧化物或碳化物, 以及开发新的复合粉末制备方法, 特别是碳化物掺杂钼复合粉末, 确保在大批量生产的前提下能将氧化物或碳化物弥散均匀分散到钼粉末中。此外, 还需要深入考察不同类型的第二相颗粒在高温条件下的动力学和热力学过程, 包括偏聚行为、长大机制、稳定性条件等, 为第二相颗粒的选择和设计提供科学依据。

晶界第二相颗粒可以通过阻碍晶界迁移, 提高合金的再结晶温度, 从而稳定晶粒组织。为了保证晶界第二相颗粒的分布均匀性以及与基体的协调性, 需要确保它们与钼基体之间形成良好的界面关系, 并在外力作用下能够与晶界协调变形。同时, 还需要避免晶界第二相颗粒在高温下的团聚长大, 以及由此引起的应力集中和裂纹形成。这一方面的挑战在于理解不同第二相颗粒与晶界之间的相互作用以及对晶界迁移的影响, 以及探索保持晶界第二相颗粒稳定的方法。

总之, 弥散强化钼合金的性能取决于晶内和晶界第二相颗粒的尺寸、分布和稳定性, 这些因素又受到制备方法、第二相颗粒的选择和设计的影响。因此, 需要从多个角度和层次, 综合设计晶内和晶界第二相颗粒, 以实现弥散强化钼合金的性能优化。在此基础上, 结合优异的热加工工艺, 进一步优化第二相颗粒的尺寸和分布, 细化基体晶粒组织, 从而制备出具有高强度、高延展性和高耐热性的弥散强化钼合金, 为材料科学领域带来了新的发展机遇。

参考文献 References

- [1] Li Yan(李艳), Chen Wenshuai(陈文帅), Zhou Zenglin(周增林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1426
- [2] Li Ping(李萍), Lin Quan(林泉), Nie Aiqin(聂爱琴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 673
- [3] Wang Miao(王苗), Yang Shuangping(杨双平), Liu Haijin(刘海金) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3158
- [4] Cao Qigao(操齐高), Zhao Panchao(赵盘巢), Rong Wan(戎万) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3627
- [5] Hu Weiqiang, Du Zunfeng, Dong Zhizhong *et al. Scripta Materialia*[J], 2021, 198: 113831
- [6] Hu Weiqiang, Gong Fengming, Liu Shaocun *et al. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*[J], 2022, 29(11): 2012
- [7] Gan Jianning, Gong Qianming, Jiang Yanqi *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 796: 167
- [8] Jing K, Cheng X, Liu R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 854: 143803
- [9] Jing K, Liu R, Xie Z M *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 227: 117725
- [10] Zhang He, Li Zhibo, Deng Xiaochun *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(8): 2665
- [11] Tkachenko Serhii, Bednařiková Vendula, Ksenzova Olha *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 964: 171307
- [12] Jiang Dongjing, Dong Zhi, Du Zunfeng *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 831: 142344
- [13] Hu Weiqiang, Sun Tao, Liu Chenxi *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 88: 36
- [14] Hu Weiqiang, Wang Lei, Ma Zongqing *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 818: 141448
- [15] Fan Xiaoman, Xu Liujie, Wei Shizhong *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(8): 10400
- [16] Sun Tielong, Xu Liujie, Wei Shizhong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(12): 307
- [17] Yan Shuxin, Sun Guodong, Xu Jianping *et al. Materials Today Communications*[J], 2023, 35: 105821
- [18] Dong Zhi, Chen Songhua, Liu Shaocun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 903: 163982
- [19] Lan Xin, Li Zhibo, Zhang He *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 110: 106014
- [20] Liu G, Zhang G J, Jiang F *et al. Nature Materials*[J], 2013, 12(4): 344
- [21] Liu Renzhi, Wang Kuaishe, Feng Pengfa *et al. Rare Metals*[J], 2014, 33(1): 58
- [22] Duan Linlin(段琳琳), Feng Pengfa(冯鹏发), Dang Xiaoming(党小明) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2021, 39(3): 223
- [23] Yao Liying, Gao Yimin, Li Yefei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 921: 166155

Research Progress in Dispersion Strengthened Molybdenum Alloys

Zhang Danhua¹, Dong Di^{1,3}, Xiong Ning¹, Dong Zhi², Ma Zongqing²

(1. Advanced Technology & Materials Co., Ltd, Beijing 100094, China)

(2. State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Simulation and Safety, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Due to excellent properties such as high melting point, high strength, high hardness and high thermal conductivity, the molybdenum (Mo) and its alloys are widely used in aerospace, nuclear energy, electronics and chemical engineering. However, the material also has some inherent defects, such as insufficient high temperature strength, low room temperature ductility, low recrystallization temperature, poor radiation resistance, etc. Various methods were researched to improve the material performances, and dispersed second phase particle is a simple and efficiency one. This article reviewed the researches on the effects of different metal carbides and oxide strengthening phases on the microstructure and mechanical properties of Mo alloys. The influences of particle morphology, size distribution, volume fraction of oxides and carbides and interface structure with molybdenum matrix on the mechanical properties of molybdenum alloys were analyzed. The characteristics of different doping techniques to obtain high-performance molybdenum alloys were discussed, and the challenges and opportunities of dispersion strengthened molybdenum alloys in industrial applications and production were elaborated. This article aimed to provide scientific basis for the design of dispersion strengthened molybdenum alloys, and to expand the application of Mo alloys in various fields.

Key words: molybdenum alloy; dispersion strengthening; oxides/carbides; mechanical properties

Corresponding author: Ma Zongqing, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, Tel: 0086-22-83536410, E-mail: zqma@tju.edu.cn