

氧化镧对钼铼合金组织及性能的影响研究

刘山宇, 王芦燕, 李曹兵, 李乃拥, 贾坤乐

矿冶科技集团有限公司, 北京

收稿日期: 2025年4月29日; 录用日期: 2025年6月5日; 发布日期: 2025年6月12日

摘要

本文采用固-固掺杂法在Mo-Re合金中掺杂了不同粒度的 La_2O_3 制备了Mo-Re- La_2O_3 合金。2000℃烧结后分析了断口形貌、晶粒尺寸及第二相的粒径尺寸及分布; 测试了Mo-Re- La_2O_3 合金的密度、硬度、抗拉强度, 研究表明: 随着 La_2O_3 粒度的减小对Mo-Re- La_2O_3 合金的晶粒细化作用明显, 同时 La_2O_3 的添加强化了Mo-Re合金的力学性能, 40 nm La_2O_3 对Mo-Re- La_2O_3 合金的力学性能提升最显著。

关键词

钼铼合金, 氧化镧, 晶粒尺寸, 力学性能

Research on the Effect of Lanthanum Oxide on the Structure and Properties of Molybdenum Rhenium Alloy

Shanyu Liu, Luyan Wang, Caobing Li, Naiyong Li, Kunle Jia

BGRIMM Technology Group, Beijing

Received: Apr. 29th, 2025; accepted: Jun. 5th, 2025; published: Jun. 12th, 2025

Abstract

In this paper, Mo-Re- La_2O_3 alloy was prepared by doping different particle sizes of La_2O_3 into Mo-Re alloy using a solid-solid doping method. The fracture morphology, grain size, and particle size distribution of the second phase after sintering at 2000℃ were characterized. The density, hardness, and tensile strength of Mo-Re- La_2O_3 alloy were tested. The research shows that as the particle size of La_2O_3 decreases, the grain refinement effect of Mo-Re- La_2O_3 alloy is significant. The addition of La_2O_3 enhances the mechanical properties of Mo-Re alloy, and 40 nm La_2O_3 has the most significant effect on improving the mechanical properties of Mo-Re- La_2O_3 alloy.

Keywords

Molybdenum Rhenium Alloy, Lanthanum Oxide, Grain Size, Mechanical Property

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Mo 属于难熔金属, 熔点高、蒸汽压低、弹性模量高、高温稳定性好[1]。纯 Mo 低温延性差、再结晶温度低, 影响器件的使用寿命和可靠性[2]。金属 Re 具有熔点高、密度高、强度高、塑性好, 认为是改善钼室温脆性和加工性能最为有效的合金添加元素。在 Mo 中添加 Re 后, 将形成“铼效应”[3], 显著改善钼的室温脆性, 并提升材料强度、抗蠕变性能与焊接性能[4]。研究者们通过系统的研究, 认为其主要原因有: (1) 铼可以和钼形成 MoReO_4 型化合物, 它与 MoO_2 型化合物不同, 不浸润晶界, 从而降低氧对钼晶界的脆化; (2) 铼可以提高合金中 C 和 O 的溶解度, 从而使碳化物、氧化物难以析出, 净化晶界; (3) 钼铼合金在低温变形时可以发生孪生变形, 从而提升材料塑性; (4) 铼使钼的电子结构发生变化, 降低原子键的方向, 降低堆垛层错能, 提高剪切模量。在 Mo 金属中添加 Re 明显提升 Mo 金属的力学性能[5][6], 提升材料强度、抗蠕变性能、力学性能[7]。 La_2O_3 作为稀土氧化物, 在金属材料强化中通过细晶强化、第二相强化协同作用, 显著提升材料的力学性能。 La_2O_3 纳米颗粒在金属基体中钉扎晶界, 阻碍高温加工或退火过程中的晶界迁移, 细化晶粒(Hall-Petch 效应)。例如, 在镁合金中添加 0.5 wt.% La_2O_3 可使平均晶粒尺寸从 50 μm 降至 10 μm 以下, 屈服强度提升 20% 以上。在热变形过程中, La_2O_3 颗粒促进动态再结晶形核, 形成均匀细小的等轴晶, 改善塑性(如铝合金轧制过程中的再结晶晶粒尺寸可降低 30%)。 La_2O_3 的高热稳定性(熔点 $> 2300^\circ\text{C}$)使其在金属熔体中保持固态, 形成纳米级弥散相。例如, 在铜基复合材料中, 1% La_2O_3 可使抗拉强度提高 150 MPa, 同时保持 8% 的延伸率。稀土元素与氧的强亲和力形成清洁的 La_2O_3 /金属界面, 减少孔隙和裂纹萌生。透射电镜(TEM)显示, La_2O_3 与 Al 基体的界面能低至 0.5 J/m², 远低于 Al_2O_3 的 2 J/m²。在钼合金中 La_2O_3 能细化烧结态 Mo 坯的晶粒组织, 弥散强化抑制材料的蠕变, 稀土 La_2O_3 能最有效地提高 Mo 材的高温、室温、低温强度和韧性[8]。正因如此, Mo-Re- La_2O_3 合金可用于 MOCVD 加热器、肼电弧推力器、空间核反应堆电源系统等装备[9]。

本文通过在 Mo-14Re 合金中采用固-固掺杂法添加不同粒度的 La_2O_3 , La_2O_3 粒度分别为 5 μm 、1 μm 、500 nm、40 nm, 通过 La_2O_3 细化晶粒, 研究 La_2O_3 粒度的变化对 Mo-14Re 合金微观组织及力学性能的影响。

2. 实验材料及方法

2.1. 实验材料及加工方法

Mo 粉选择费氏粒度 3.0~3.5 μm , Re 粉选择 75 μm , 分别取不同粒度的 La_2O_3 粉末, La_2O_3 粒度分别为: 5 μm 、1 μm 、500 nm、40 nm, 形貌如图 1~3 所示。首先制备 Mo-Re- La_2O_3 合金样品, 掺杂比例(均为重量比): Mo 粉 85%、Re 粉 14%、 La_2O_3 1%, 按 La_2O_3 粉末粒度从大到小编号为 a、b、c、d。将粉末放入球磨桶中进行球磨混合均匀, 加入直径 3 mm 的氧化锆球进行充分混料 4 h, 球料比为 1:1, 转速为 20 r/min, 每隔 30 min 停止混料降温, 降温时间 10 min。制备得到 Mo-Re- La_2O_3 混合粉末。将混合后的粉末经冷等静压制成试样棒。将试样棒放入中频炉内进行高温烧结, 烧结温度设定为 2000 $^\circ\text{C}$ 保温时间

1 h，得棒状坯料。

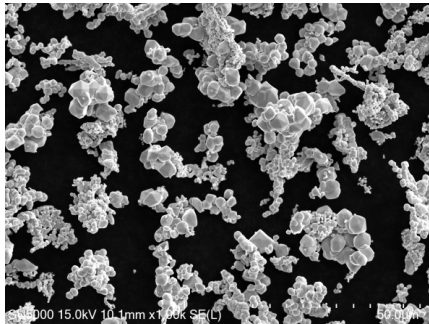


Figure 1. Morphological diagram of molybdenum powder
图 1. 钼粉形貌图

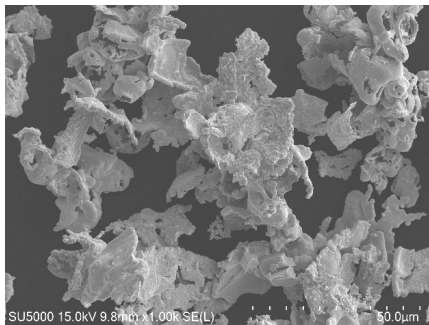


Figure 2. Morphological diagram of rhenium powder
图 2. 铼粉形貌图

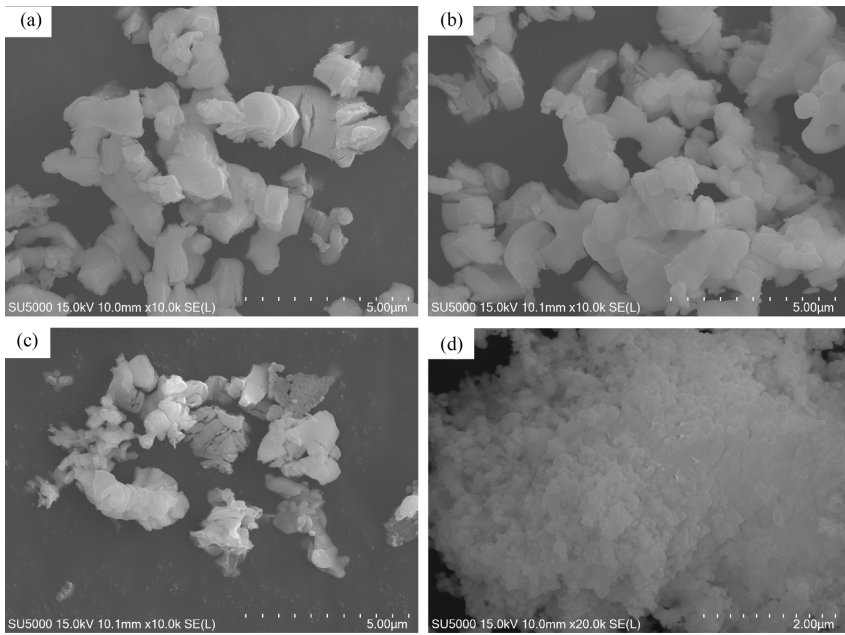


Figure 3. Morphological diagram of lanthanum oxide. (a) 5 μm morphology; (b) 1 μm morphology; (c) 500 nm morphology; (d) 40 nm morphology
图 3. 氧化镧形貌图。(a) 5 μm 形貌；(b) 1 μm 形貌；(c) 500 nm 形貌；(d) 40 nm 形貌

2.2. 性能测试与表征

烧结后的样品采用固体密度计测量样块密度, 维氏硬度仪(402MVATM)检测合金硬度。利用扫描电子显微镜(HITACHI SU-5000)观察合金断口显微形貌, 用 Imagemel 图片分析软件计算第二相粒子尺寸, 用拉伸试验机(GNT-100)测试合金抗拉强度。

3. 实验结果与分析

3.1. 合金形貌分析

烧结试样断口形貌如图 4 所示, 由图 4 可知添加纳米级 La_2O_3 的合金晶粒较微米级添加 La_2O_3 的合金晶粒明显细小, 同级别微米级、纳米级 Mo-Re- La_2O_3 晶粒尺寸差异不明显, 第二相 La_2O_3 的粒度可以影响基体的晶粒尺寸, 纳米级别 La_2O_3 的添加有明显细化晶粒的作用。

粉末冶金制品经压制后烧结, 晶粒长大常常受到阻碍, 这些阻碍主要是加入的第二相。当原始晶界移动碰到第二相质点时, 晶界首先弯曲, 晶界线拉长, 第二相对晶界有较强的钉扎左右, 只有弯曲度大的晶界才能越过第二相移动。因此, 在第二相粒子存在的情况下, 对晶粒尺寸有细化作用, 第二相的数量愈大, 对晶粒长大的阻力就愈强, 最后得到的晶粒就愈细。本实验添加的 La_2O_3 总量相同, 粒度不同, 粒度越细小 La_2O_3 颗粒数越多, 对晶粒长大的阻力就越强, 因此添加纳米级的 La_2O_3 的 Mo-14Re 合金晶粒尺寸细小。

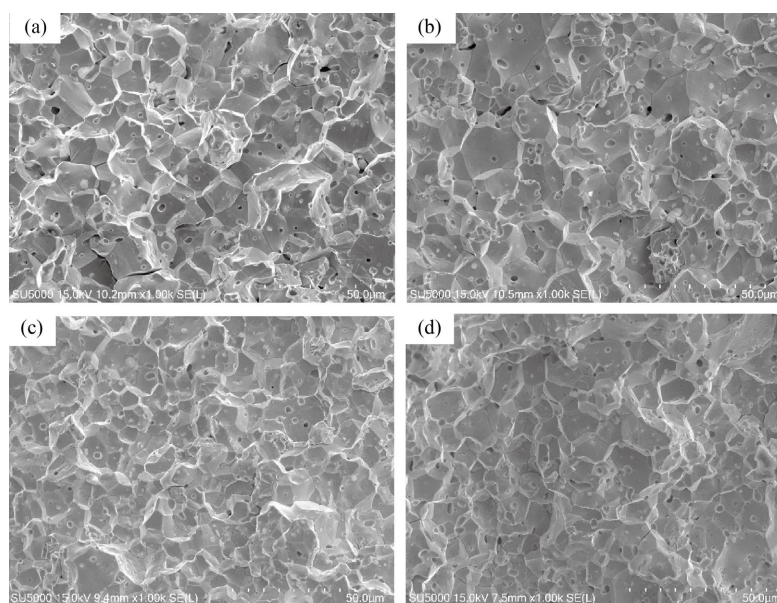


Figure 4. Fracture morphology of Mo-Re- La_2O_3 alloy sintered at 2000°C

图 4. 2000°C Mo-Re- La_2O_3 合金烧结断口形貌

取线切割后的 a、b、c、d 烧结试样薄片镶样, 经金相砂纸机械磨光后, 用腐蚀液对抛光面进行腐蚀后观察, 金相显微镜观察显微组织结构, 观察晶粒尺寸, 用 Imagemel 图片分析软件计算 Mo-Re- La_2O_3 晶粒尺寸, 如图 5 所示, 测得晶粒尺寸如表 1 所示。由图 5 结合表 1 可知随着添加 La_2O_3 粒度的减小, Mo-Re- La_2O_3 合金基体的晶粒逐渐变小, 第二相细化作用明显, 第二相氧化物的粒度能够影响基体的晶粒尺寸。同时可以看出微米级添加 Mo-Re- La_2O_3 晶粒尺寸分别为 17.08 μm 、16.83 μm , 纳米级添加的 Mo-Re- La_2O_3 晶粒尺寸分别为 13.42 μm 、13.16 μm , 同样验证了添加纳米级 500 nm、40 nm La_2O_3 的合金晶粒较

微米级添加 5 μm 、1 μm La_2O_3 的合金晶粒明显细小，同级别微米级、纳米级 $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ 晶粒尺寸差异不明显。

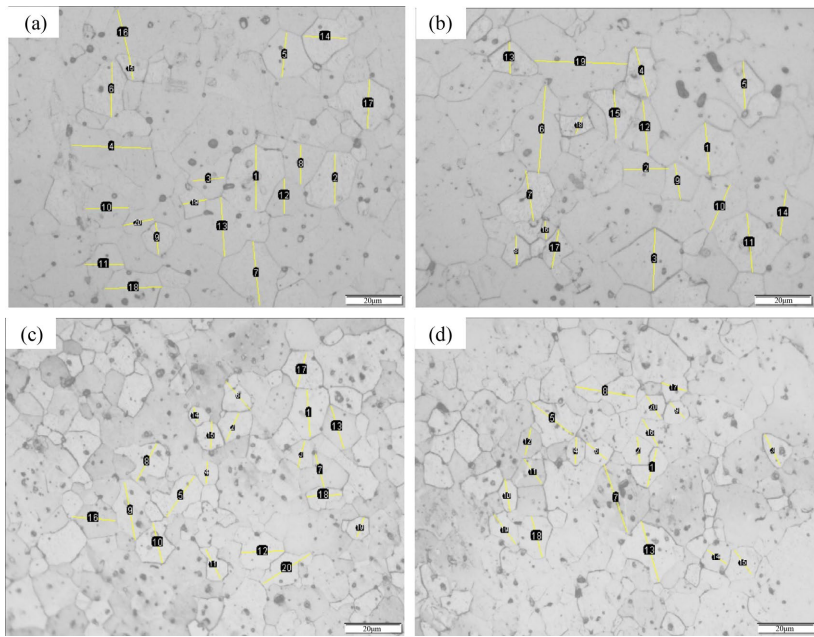


Figure 5. Metallographic structure of $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ alloy
图 5. $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ 合金金相

Table 1. Grain size of $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ alloy
表 1. $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ 合金晶粒尺寸

Doped La_2O_3 particle size	Grain size of $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ alloy
a	17.08 μm
b	16.83 μm
c	13.42 μm
d	13.16 μm

3.2. 第二相晶粒尺寸分析

选取 a、b、c、d 烧结样品进行分析，分析第二相 La_2O_3 的晶粒尺寸大小及分布，烧结后的金相照片及第二相分布图如图 6 所示。由金相图采用 ImageJ 图片分析软件计算得知由掺杂不同粒度 La_2O_3 的第二相晶粒尺寸如表 2 所示。

由图 6 结合表 2 可以看出，随着掺杂 La_2O_3 的粒度的减小第二相的平均尺寸逐渐变小，掺杂 5 μm 和 1 μm 的 La_2O_3 烧结后第二相粒度为 2.1 μm 和 1.2 μm ，纳米级的 La_2O_3 较微米级的 La_2O_3 第二相平均尺寸小一个数量级，分别为 0.23 μm 、0.13 μm ，第二相颗粒数更多，分布更均匀，细化作用更明显。

3.3. 合金力学性能分析

测试 $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ 合金棒材的密度、硬度，将 $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ 合金制备成拉伸试样进行力学性能检测如表 3 所示。由表 3 可以看出掺杂 La_2O_3 后合金密度提升不大，掺杂微米级、纳米级的 La_2O_3 对合计的密度提升并不明显。 $\text{Mo-Re-La}_2\text{O}_3$ 合金的硬度和抗拉强度随着 La_2O_3 粒度变化提升明显， La_2O_3 粉末越细硬

度越大、抗拉强度越高，这表明 La_2O_3 粒度对 Mo-14Re 有显著的强韧化作用，在添加同样比例 La_2O_3 粉末，粉末越细小 La_2O_3 粒子数越多，第二相强韧化效果更明显。形貌分析可知 La_2O_3 粒子主要分布在晶界上，阻止晶界变形、提升强度、增强韧性[10]，添加细粒度的 La_2O_3 可显著提升 Mo-Re- La_2O_3 合金力学性能，粒度是影响合金力学性能的主要因素之一。

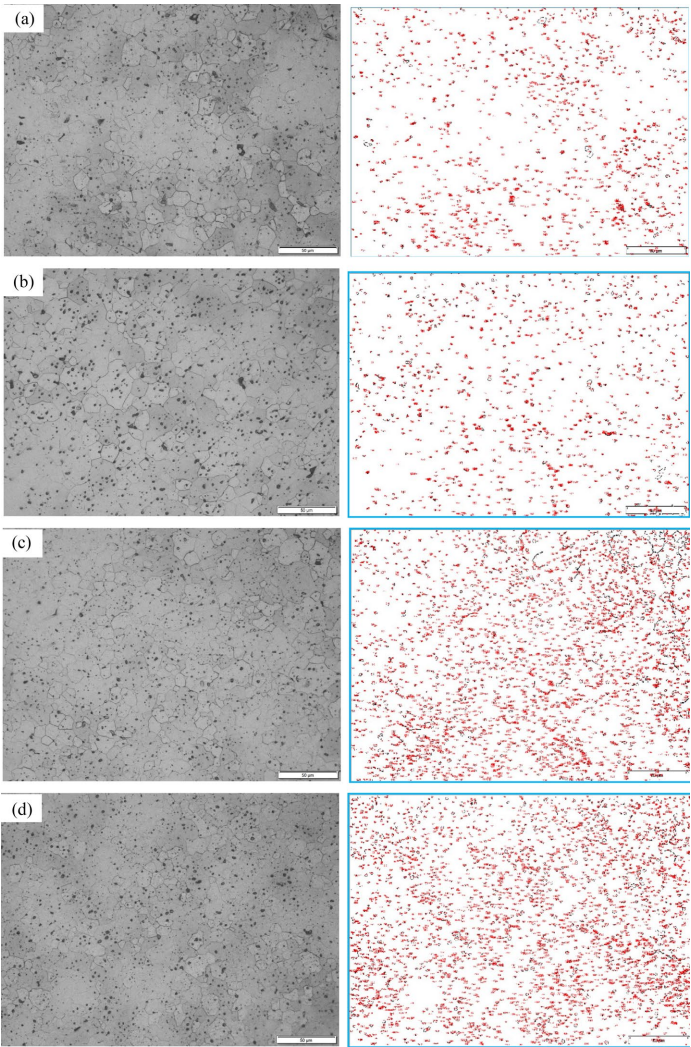


Figure 6. Metallographic structure and second-phase distribution in Mo-Re- La_2O_3 alloy

图 6. Mo-Re- La_2O_3 合金金相及第二相分布

Table 2. Second-phase particle size in Mo-Re- La_2O_3 alloy

表 2. Mo-Re- La_2O_3 合金第二相尺寸

Doped La_2O_3 particle size	Sintering temperature	Average size of the second phase
a	2000	2.1 μm
b	2000	1.2 μm
c	2000	0.23 μm
d	2000	0.13 μm

Table 3. Density, hardness, and tensile strength of Mo-Re-La₂O₃
表 3. Mo-Re-La₂O₃ 密度、硬度、抗拉强度

Test number	Density (g/cm ³)	Hardness (HV _{0.3})	Tensile strength (MPa)
a	10.33	204.92	574
b	10.37	282.71	643
c	10.59	297.26	677
d	10.64	311.73	714

4. 结论

通过固 - 固掺杂法在 Mo-14Re 合金中添加不同粒度 La₂O₃ 颗粒制备得到 Mo-Re-La₂O₃ 合金, 将 Mo-Re-La₂O₃ 合金的微观组织及力学性能进行对比研究得出以下结论:

- 1) La₂O₃ 可以细化 Mo-14Re 合金的晶粒尺寸, La₂O₃ 粒度越小细化越明显, 添加纳米级 La₂O₃ 细化晶粒作用优于微米级;
- 2) 添加 5 μm 和 1 μm 的 La₂O₃ 的 Mo-Re-La₂O₃ 合金烧结后第二相粒度为 2.1 μm 和 1.2 μm, 纳米级的 La₂O₃ 较微米级的 La₂O₃ 第二相平均尺寸小一个数量级, 分别为 0.23 μm、0.13 μm, 第二相颗粒数更多, 分布更均匀, 晶粒细化作用更明显;
- 3) 添加不同粒度 La₂O₃ 的 Mo-Re-La₂O₃ 合金密度变化不大, 随着 La₂O₃ 粒度的减小合金硬度提升, 抗拉强度增大第二相强韧化效果更明显, 在添加量相同的情况下 La₂O₃ 粒度越小对合金力学性能提升显著。

基金项目

国家重点研发计划项目(2022YFB3705401)。

参考文献

- [1] 彭志辉. 稀有金属材料加工工艺学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [2] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [3] 吴王平, 江鹏, 华同曙. 难熔金属铼及其合金的研究进展[J]. 金属功能材料, 2015, 22(2): 48-52.
- [4] 谭拴斌, 郭让民, 等. 钼铼合金的结构和性能[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 788-793.
- [5] 谭强. 钼-铼合金的制造及其应用[J]. 中国钼业, 1998, 22(1): 26-28.
- [6] 谭拴斌, 张小明, 等. 钼铼合金带材的组织 and 性能[J]. 稀有金属, 2004, 28(1): 127-130.
- [7] 增毅, 孙院军, 等. 核反应堆用钼铼合金结构材料研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(4): 307-313.
- [8] 黄洪涛, 王卫军, 等. 钼铼合金在空间核电源中的应用性能研究进展[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(3): 505-511.
- [9] 黄金昌. 美国铼合金公司开发高能电子管冷源用的钼铼合金[J]. 中国钼业, 2022, 26(2): 42-43.
- [10] 刘仁智, 安耿, 杨秦莉, 等. 钼-铼-钨合金微观组织及力学性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2018, 36(6): 429-444.