

钼及钼合金烧结技术研究及发展

赵 虎[✉]

金堆城钼业股份有限公司, 西安 710077

[✉]通信作者, E-mail: zhaohu126@126.com

摘 要 从粉末冶金烧结理论、烧结设备、烧结工艺参数及新型烧结技术等方面概述了钼及钼合金烧结技术的研究现状及进展。结论指出, 钼及钼合金烧结理论仍集中在传统粉末冶金理论体系; 烧结技术发展方向是获得全致密化、细晶、均质化的烧结坯体; 发展趋势是烧结设备及工装与粉末冶金新技术结合更为紧密, 出现更多交叉研究; 研究热点和难点是大型钼及钼合金坯件烧结致密化、微观组织均质化、细晶化及复杂烧结态异型坯件烧结过程中形状精确控制等。

关键词 钼及钼合金; 烧结技术; 烧结理论; 致密化; 研究进展

分类号 TF125. 2+ 41

Research and development on the sintering techniques of molybdenum and molybdenum alloys

ZHAO Hu[✉]

Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, China

[✉]Corresponding author, E-mail: zhaohu126@126.com

ABSTRACT The progress and prospect on the sintering techniques of molybdenum and molybdenum alloys were summarized in this paper, including sintering theory, sintering equipment, and sintering processing parameters, and new sintering techniques. In the results, the sintering theory of molybdenum and molybdenum alloys still focuses on the traditional theory of powder metallurgy. The development of sintering technology is to obtain the fully densified, fine crystal, and homogenized sintered billets. The tendency of sintering technology is the closely combination of sintering equipment and tooling with new powder metallurgy technology, resulting in more cross-research. Fully densification, microstructure homogenization, fine crystallization, and precise shapes controlling of sintered complex shapes molybdenum products during the sintering processing of large molybdenum and molybdenum alloys billets will be the hot and difficult points on the studies of molybdenum and molybdenum alloys sintering techniques.

KEY WORDS molybdenum and molybdenum alloys; sintering techniques; sintering theory; densification; research progress

钼及钼合金金属坯件通常采用粉末冶金工艺 (powder metallurgy , P/M) 制备, 钼及其合金粉末

经压力成形后, 必须经过高温烧结, 才能具有低杂质、高致密、高强度等金属化特性。钼金属的致密

收稿日期: 2018-12-24

基金项目: 国家重点研发计划重点专项资助项目 (2017YFB0306003)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019.05.010; <http://journals.ustb.edu.cn>

化过程不可逆,因此烧结技术是粉末冶金工艺制备钼及钼合金金属材料最后也是最关键的一个环节^[1-2]。本文从烧结机制、烧结设备工装、烧结方法及工艺等方面概述了钼及钼合金烧结技术的现状和进展,并指出了其发展趋势。

1 钼及钼合金烧结机制

纯钼烧结属于单元系固相烧结,而钼合金的烧结与其合金元素有关。大多数微量掺杂的钼合金(Mo-La、Mo-Y、Mo-Ce)、两种甚至三种元素复合掺杂的稀土钼合金、掺杂 Ti、Zr、Hf、C 元素的 TZM、MHC、TZC 系合金、掺杂 Si、Al、K 的 AKS 合金以及大量掺杂高熔点金属元素(Re、W、Ta、Nb、Ti、Cr、Si 等)的合金均属于多元系固相烧结(本文中合金参杂量均为质量分数)。加入钼酸盐类制备的 Mo-Na(K) 复合材料以及少数含有低熔点金属(与钼熔点相差较大)的钼合金(Mo-Cu、Mo-Ni 合金)烧结过程属于多元系液相烧结。

目前,有关钼及钼合金烧结理论的研究皆属于粉末冶金烧结的理论体系,对上述钼及钼合金粉末烧结理论的研究主要集中在烧结过程热力学分析和烧结动力学分析。烧结热力学驱动力主要来自粉末系统自由能的降低,钼粉末会出现自发烧结现象^[3];而烧结致密动力学机制主要有粘性流动、蒸发与凝聚、体积扩散、表面扩散、晶界扩散以及塑性流动等^[4-5]。固相烧结是单元系或多元系多孔钼及钼混合粉末素坯在烧结温度和烧结时间作用下的孔隙表面自由能降低、孔隙扩散、粘连、固结、缩小直至消失的过程。谢辉等^[6-7]对钼的固相烧结模型进行了计算机模拟研究,并提出了相场模型和烧结密度预测专家系统;Blainel 等^[8]也将主烧结曲线概念应用于钼的烧结研究之中。液相烧结时钼合金两相或多相

互不相溶,是一种特殊的烧结方式,其热力学动力来自液相金属表面和固-液两相界面张力相互作用引起的液相流动、固液两相溶解和固相颗粒的活化烧结,其动力学机制可归结为毛细管力带动的颗粒重排、溶解析出及多孔骨架烧结。

2 钼及钼合金烧结设备

钼烧结工艺因素包括加热方式、温度控制、气氛控制等。不同钼及钼合金由于原料的物化指标与掺杂元素不同,以及烧结坯性能要求的不同,对烧结工艺和设备的选择有所不同。垂熔烧结由于受限于产品规格和产量已不再使用。钨钼制品烧结必须在氢气(H₂)、真空或惰性气氛中进行,以避免严重的氧化和烧损,常见加热方式有中频感应加热、电阻加热两种;因此,烧结设备主要分为中频感应加热或电阻加热 H₂ 气氛烧结炉、中频感应加热或电阻加热真空烧结炉以及真空与 H₂ 气氛、真空或 H₂ 气氛与惰性气氛(如 Ar/N₂)可置换的多功能烧结炉。

中频加热是由中频机组将电能转化为交变磁场,交变磁力线切割处于坩埚或炉体中的物料产生感应电动势,进而使粉末坯件内部产生涡流,在涡流作用下,利用焦耳原理使材料发热进而达到高温烧结的目的。工业中常用的中频频率为 2500 Hz,中频炉烧结钼及钼合金时通常在 2000 ℃,最高可达 2300 ℃。工业中常见的中频炉炉体的结构如图 1 所示。电阻炉将电能转化为热能,通过辐射、对流和传导方式将热量传给钼制品从而达到高温烧结的目的。电阻炉工作温度通常在 2000~2600 ℃。电阻炉依靠钨坩埚、钼隔热屏等发热和保温,温度场相对稳定均匀,是较为理想的烧结方式。但电阻炉功率大、升温速率慢且降温缓慢,能量消耗非常大,特别是真空状态时烧结周期及降温周期更长,能耗巨大。

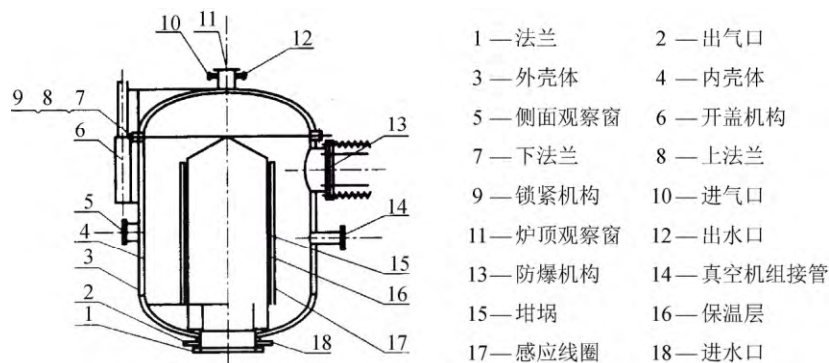


图 1 中频感应烧结炉炉体装置示意图

Fig.1 Device map of intermediate frequency furnace

相比电阻炉,中频炉电能转化率高,且由于炉体结构中耐火材料少,升、降温速率快,在真空条件下中频炉加热和降温的效率优势更大,因而非常有利于节能降耗。谢辉^[9]和武洲^[10]等研究了中频炉 H₂ 气氛和真空电阻炉烧结钼制品,指出真空电阻炉烧结纯钼制品的氧含量更低,钼制品的密度和组织均匀性皆优于中频 H₂ 气氛烧结。生产统计结果显示:在中频感应烧结炉烧结钼制品时存在着炉体不同位置温度场不均和板状、棒状及异形件不同位置产品性能有差异的缺点,这与中频烧结时控温不精确、加热坩埚辐射不均匀、产品形状不规整导致产生的感应电动势强弱不同有密切关系。中频炉通常采用热电偶和红外线测温、PID 控温,热电偶是间接性测温,热电偶加红外测温在 1500 以上需要人工调节对焦,这种测温及控温方式使中频炉温度控制精度低,导致炉温温度场不均匀。中频感应烧结时可将待烧结坯体放置在线圈中间,通过中频感应形成感应电流直接加热烧结坯体,使待加热坯体表面产生感应涡流,形成集肤效应。集肤效应会导致坯体表面的感应电流强度向中心降低,因此坯体表面孔隙首先消失,形成致密层而妨碍坯体内部的杂质排除、孔隙弥合和整体致密化。采用在中频感应线圈和坯体之间放置已经烧结致密的可发热钨或钼坩埚的间接式加热,可弱化集肤效应。为进一步提高中频生产效率,张常乐^[11]研究了钼制品中频烧结快速冷却技术,降低了烧结工艺周期。

目前,国内钼及钼合金烧结设备与国外先进设备尚存在一些差距,工装设备及控制手段的差异导致了烧结坯体的性能差异。在国内,尽管中频感应烧结炉存在着温度场不均匀导致烧结钼及钼合金制品性能不均匀的问题,但由于其生产成本低、生产效率高、生产大型化产品时设备易于制作等诸多原因,大多钼生产企业仍主要采用中频炉烧结钼制品。金堆城钼业公司有 1 台装料坩埚规格达到 $\phi 1650 \text{ mm} \times 2500 \text{ mm}$ 的氢气气氛中频炉(见图 2),是国内目前最大的钼烧结设备。国际上钼及钼合金主流烧结设备已采用电阻烧结炉,其设备的电气化控制、温度场控制系统较先进。金堆城钼业公司从国外引进了 2 台 $\phi 600 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$ 高温电阻烧结炉(见图 3),该炉有真空和氢气两用系统,在接近 2000 烧结时真空度可达到 0.02 ~ 0.008 Pa,为制备高品质钼合金烧结坯体提供了设备保障。



图 2 氢气气氛中频烧结炉 ($\phi 1650 \text{ mm} \times 2500 \text{ mm}$)

Fig.2 Hydrogen atmosphere intermediate frequency furnace ($\phi 1650 \text{ mm} \times 2500 \text{ mm}$)



图 3 高温电阻烧结炉

Fig.3 High temperature resistance sintering furnace

3 钼及钼合金烧结工艺

钼及钼合金烧结工艺一直是研究的热点,其手段和目标集中在通过调整升温速率、保温台阶、保温时间、最高烧结温度、降温制度以及烧结气氛等因素获得平均晶粒度小、相对密度高或孔隙率低以及 C、O 等关键化学元素达标的钼金属材料。

3.1 纯钼烧结

笔者曾研究了纯钼在不同温度阶段下的密度、晶粒大小、晶粒形貌、孔隙形态、杂质挥发、烧结强度等变化规律。图 4~6 所示为纯钼坯氧含量,相对密度和抗弯强度的烧结变化规律,如图所示,纯钼在低于 1600 进行烧结时,随烧结温度的提升,纯钼坯中氧含量显著降低,在高于 1600 烧结时降低趋势变缓,当坯中氧含量达到 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 后很难再降;钼坯在低于 1200 烧结时,相对密度变化不大、强度增大,在 1300 ~ 1700 烧结时,钼坯相对密度和强度迅速提高,在高于 1800 烧结时,钼坯相对密度和强度趋于稳定值。图 7 所示为烧结中钼坯孔隙发生的变化,孔隙的收缩及消失贯穿纯钼烧结全过程,从早期钼坯中的网络状孔隙开始,相对狭小的连接通道逐步收缩、细小、消失,随后形成以相对较大空隙为核心并相互隔离的闭孔,然后相互隔离的闭孔体积进一步缩小,形状开始球化收缩,最后闭孔不断闭合直到绝大多数闭孔消失。

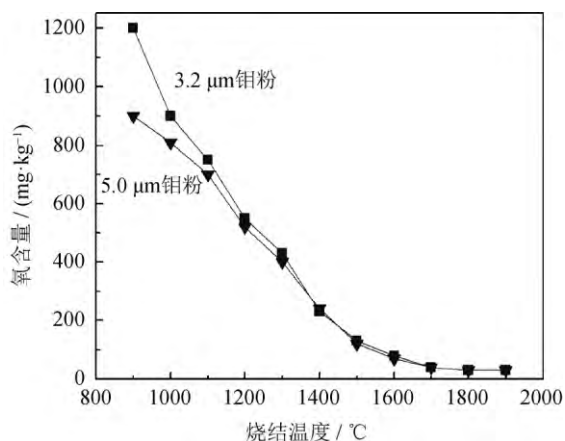


图 4 纯钼坯氧含量烧结变化规律

Fig.4 Oxygen content of pure molybdenum billets during sintering

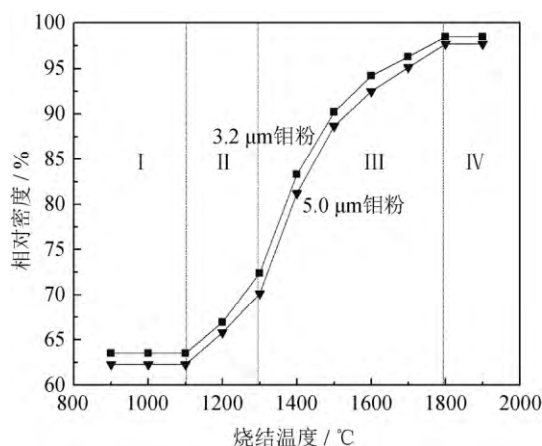


图 5 纯钼坯相对密度烧结变化规律

Fig.5 Relative density of pure molybdenum billets during sintering

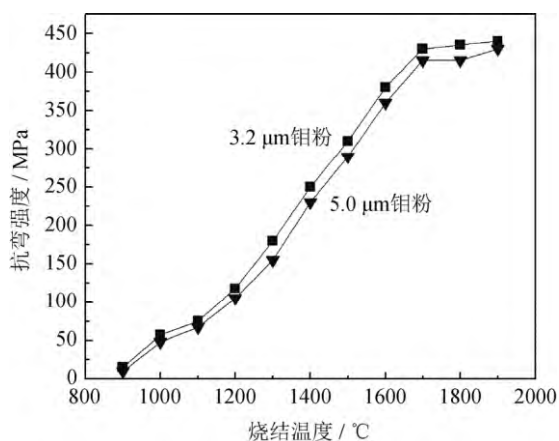


图 6 纯钼坯抗弯强度烧结变化规律

Fig.6 Bending strength of pure molybdenum billets during sintering

3.2 钼合金烧结

(1) 稀土钼合金

稀土钼合金烧结在中频炉 H_2 气氛中烧结,第二相掺杂元素以 La_2O_3 、 Y_2O_3 及 CeO_2 形式存在于晶内或者晶界处,晶界处第二相粒子与其他杂质元素复合成复合强化相。为了提高 Mo-La 烧结效率和较高的相对密度,通常采用快速升温和提高烧结温度的工艺进行,但此工艺容易导致粗大晶(图 8)和“环晶”(图 9)。冯鹏飞^[12]和杨秦莉等^[13]研究了稀土元素对稀土钼烧结进程的影响规律,图 10 为稀土钼合金典型的烧结工艺曲线,研究指出稀土钼合金烧结时应缓慢升温,并在适当的温度保温烧结以消除粗大晶粒和“环晶”;同时也指出 Y_2O_3 不仅对钼晶界有净化作用,也对烧结进程有延迟作用,因此在相同的烧结工艺中 Mo-Y 晶粒尺度较小,相对密度较低。Mo-Ce 烧结工艺可调节性较广,但通常不单独作为一种合金使用,通常与 Y 混合掺杂形成 Mo-Y-Ce 合金。

(2) TZM、MHC、TZC 系钼合金

将 Ti、Zr、Hf 的碳化物或氢化物及各种形态的 C 元素加入钼中,利用碳化物强化的 TZM、MHC、TZC 系合金应用非常广泛,此类合金烧结制成坯时,控制碳、氧是研究的热点和难点。此类合金之前大多用熔炼法制备,熔炼时碳挥发剧烈且氧含量较低,因此需要添加过量的碳,并且熔炼坯需经挤压和锻造等大变形加工以破碎粗大的柱状晶,成材率低且生产成本巨大^[14]。目前,利用粉末冶金法制备此类合金已成为主流,低氧 TZM 合金逐渐成为发展的方向^[15]。国外如 PLANSEE、HC.STARCK 等公司烧结 TZM 合金大多采用电阻真空烧结,其炉体真空度高,氧含量可控制在 $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,甚至达到 $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下。国内钼加工企业也逐步由中频 H_2 烧结改为真空烧结以获得低氧含量的 TZM 合金,但不同炉次和批次的产品物化指标有差异,氧含量在 $500 \sim 1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围波动。MHC、TZC 合金在中频 H_2 和真空炉中烧结有显著差异,这是因为其碳化物形成机制和扩散机理更为复杂,真空烧结时,碳挥发剧烈并带走氧,在坯体中形成大量残留的孔隙,导致烧结坯密度偏低,不利于 MHC 合金后续加工^[16],也会降低 TZC 作为顶头材料的使用寿命^[17]。在中频 H_2 中烧结过程中, H_2 与粉末中氧形成水蒸气,碳损失现象更为明显;随着经长期烧结挥发至炉体中的积碳和当炉烧结时基体材料挥发的碳形成碳化气氛,当炉体中 H、C、O 等达到

一定平衡后基体材料碳含量不再降低,固留在基体中形成钼的碳化物强化相。因此 MHC、TZC 烧结时炉体内气氛非常关键但又难以控制,这也是同炉

次烧结此类钼合金坯料微观组织和性能差异大的根本原因。通常,生产中采用专用中频炉烧结 TZC 合金。

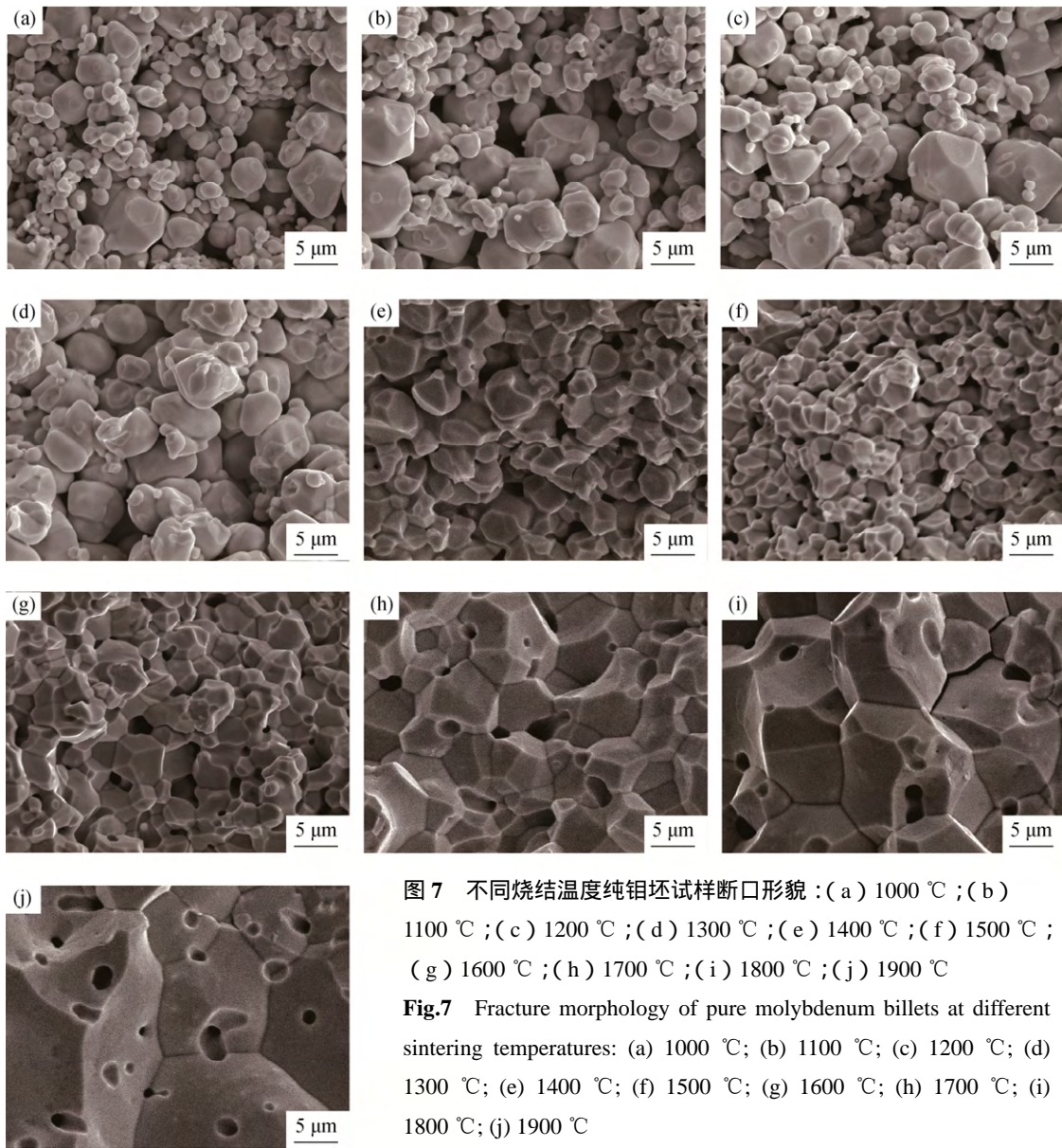


图7 不同烧结温度纯钼坯试样断口形貌:(a) 1000 °C;(b) 1100 °C;(c) 1200 °C;(d) 1300 °C;(e) 1400 °C;(f) 1500 °C;(g) 1600 °C;(h) 1700 °C;(i) 1800 °C;(j) 1900 °C
Fig.7 Fracture morphology of pure molybdenum billets at different sintering temperatures: (a) 1000 °C; (b) 1300 °C; (e) 1400 °C; (f) 1500 °C; (g) 1600 °C; (h) 1700 °C; (i) 1800 °C; (j) 1900 °C

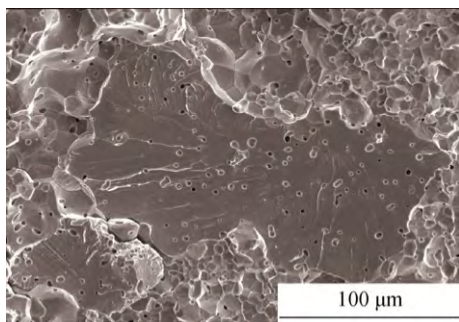


图8 稀土钼烧结过程中出现的粗大晶粒

Fig.8 Coarse grain morphology of rare earth molybdenum alloys billets during sintering

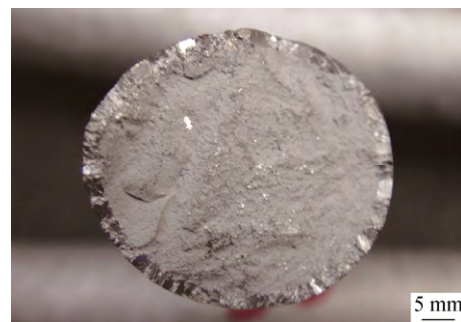


图9 稀土钼烧结坯周围出现的环状晶粒

Fig.9 Circular coarse grain morphology around the rare earth molybdenum alloys billets during sintering

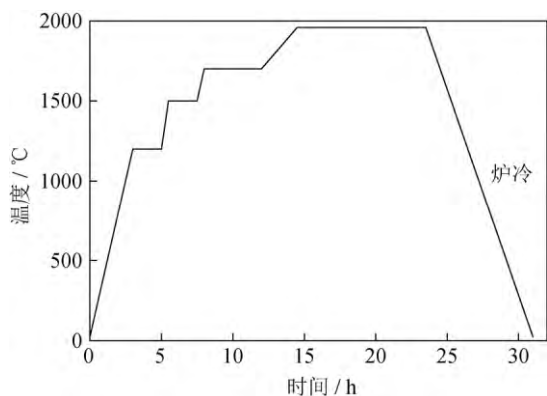


图 10 稀土钼合金典型的烧结工艺曲线

Fig.10 Typical sintering process curve of rare earth molybdenum alloys billets

(3) AKS 合金

掺杂 Si、Al、K 的 AKS 合金在中频 H₂ 中烧结^[18]。AKS 合金随着掺杂元素含量的提高, 烧结坯晶粒细化, 晶粒大小趋于一致。AKS 合金烧结时 Si、K 挥发较大, 且 K 收得率低于 Si 收得率, 因此成分的控制是烧结工艺难点。研究者对 Si-Al-K 第二相粒子在加工成钼板或钼丝中的强化机制存在不同的认识^[19],

烧结后第二相粒子的状态被确定为球化颗粒, 经透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 检测发现, 小颗粒存在于晶界上, 而较大的第二相粒子主要分布在晶界。

(4) Mo-Re、Mo-W 合金

Re 和 W 的熔点分别为 3186 和 3410 , 均高于 Mo。常用 Mo-Re 合金中 Re 质量分数为 3% ~ 51%, 常见的 Mo-W 合金有 Mo10W、Mo30W、Mo50W 等。目前主流 Mo-Re、Mo-W 合金制坯时大多利用 H₂ 气氛中频烧结, 随着 Re、W 添加量 (质量分数) 的增加, 烧结温度应逐渐提高, Mo-Re、Mo-W 最高烧结温度可达 2200 ~ 2300 , 烧结后相对密度可达到 95% 以上, 烧结温度的提高对设备温控系统和耐火材料等提出更高要求。从图 11 中 Mo-Re、Mo-W 相图^[20]可见: Mo-Re 是固溶合金, 在固相烧结过程中, Re 在 Mo 中的溶解度随温度提升逐渐提高, 大约在 2525 其固溶度最大, 达到 59%; 在固相烧结最高温度阶段, Re 质量分数为 3% ~ 51% 的 Mo-Re 合金形成 α 相, 温度降低后溶解度逐渐降低^[21]; Mo-W 两相无限固溶, 固相烧结形成单相 Mo-W 合金。

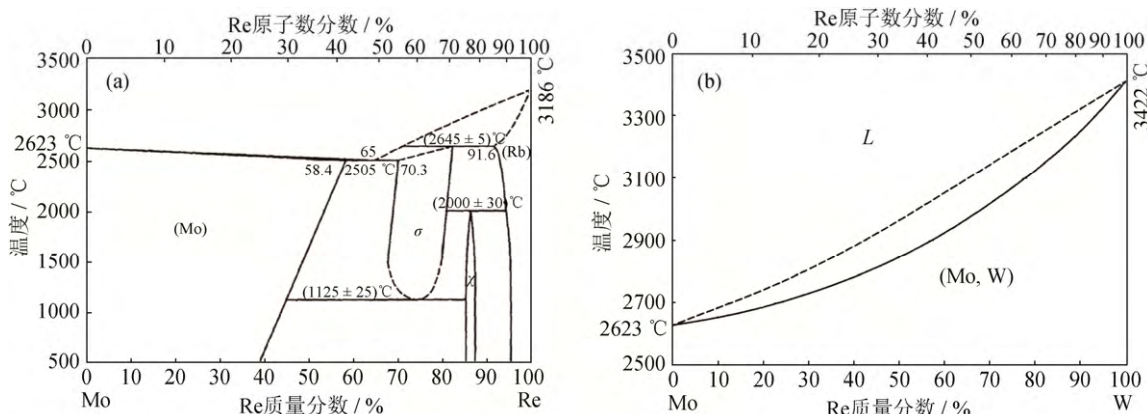


图 11 Mo-Re 和 Mo-W 合金相图^[20]: (a) Mo-Re; (b) Mo-W

Fig.11 Phase diagram of Mo-Re alloys and Mo-W alloys^[20]: (a) Mo-Re; (b) Mo-W

(5) Mo-Ta、Mo-Nb、Mo-Ti 及 Mo-Cr 合金

Ta、Nb、Ti、Cr 具有较强的氢吸附作用, 如果利用 H₂ 气氛烧结 Mo-Ta、Mo-Nb、Mo-Ti、Mo-Cr 合金坯体, 掺杂颗粒吸附的氢会溶解于孔隙和晶界, 使得烧结坯孔隙率显著提高, 当掺杂量较大时, 烧结过程还会出现开裂现象, 另外“氢脆”作用会导致烧结坯加工性能显著恶化, 因而 Mo-Ta、Mo-Nb、Mo-Ti、Mo-Cr 不宜在 H₂ 气氛中烧结。Ta 熔点高达 2996 , Nb 熔点 (2468) 略低于 Mo, 研究表明, 即使将 Mo-15Ta 高温烧结温度^[22] 提高到接近

2000 , 坯体相对密度也仅为 92%, 继续提高烧结温度会引起晶粒粗大且无法提高致密性; Mo-10Nb 在 1950 烧结 5 h, 孔隙度和氧含量较低^[23]。Ta、Nb 与 Re、W 一样, 与 Mo 可形成无限固溶体^[20], 而 Ti、Cr 与 Mo 的相图较复杂 (图 12)。以 Ti 为例, 其熔点为 1668 , Ti 微量掺杂的 Mo-0.5Ti 及 Ti 质量分数低于 11% 掺杂的 Mo-Ti 合金粉烧结时, Ti 颗粒溶解在 Mo 基体中形成固溶强化相, 文献中未见 Ti 质量分数高于 11% 的 Mo-Ti 合金的制备。

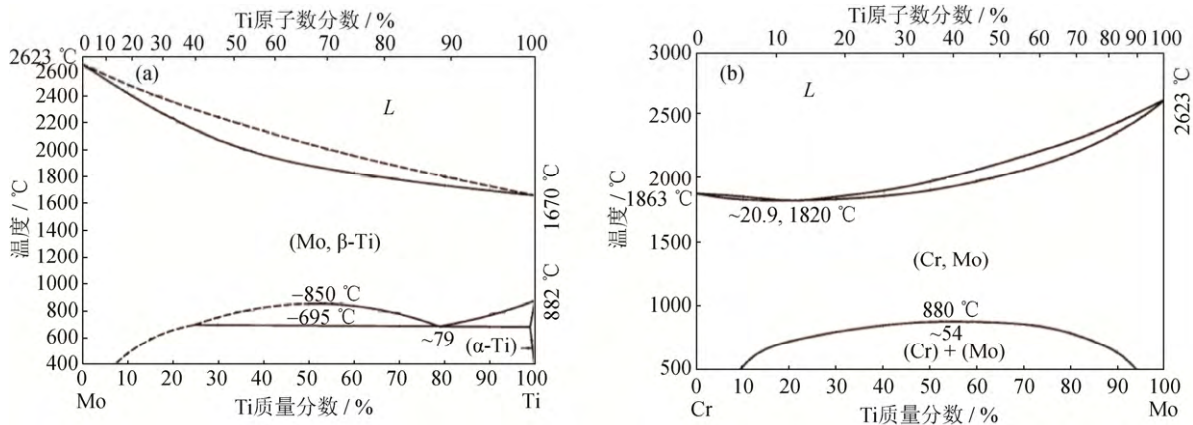


图 12 Mo-Ti 和 Mo-Cr 合金相图^[23]: (a) Mo-Ti; (b) Mo-Cr

Fig.12 Phase diagram of Mo-Ti alloys and Mo-Cr alloys^[23]: (a) Mo-Ti; (b) Mo-Cr

(6) Mo-Si 合金

MoSi₂ 是一种用于制造高温发热元件的重要材料, 可用做航空航天用高温结构材料, 是最常见的 Mo-Si 系材料。MoSi₂ 的制备方法主要包括机械合金化、自蔓延高温合成、热等静压法、固态置换反应和原位反应自生复合技术等。席俊杰^[24]认为采用原位反应热压制备工艺可实现 MoSi₂ 材料的产业化, 在 MoSi₂ 烧结材料时应避免单质 Mo 的出现, 以防止高温条件下单质 Mo 与氧气反应生成气相的 MoO₃, 使发热元件表面鼓泡, 造成玻璃膜破坏失效^[25]。

(7) Mo-Na (K) 合金

将 Na、K 等碱金属的盐类或其它形式化合物添加至 Mo 基体中制备的 Mo-Na (K) 合金被应用在薄膜太阳能电池中, 可提高其光电转换效率^[26]。有研究将 Na₂MoO₄·2H₂O、Na₂CO₃、Na₂O₂ 添加至 Mo 基体中, 利用真空热压等温烧结方法制备 Mo-Na 合金靶材^[27]。热压烧结技术是将干燥粉料充填入模型内, 再从单轴方向边加边加热, 使成型和烧结同时完成。这种烧结方式优点是粉料在烧结时处于热塑性状态, 有助于颗粒的扩散接触、流动传质, 因而压力仅为冷压时的 1/10; 同时也可降低烧结温度, 缩短烧结时间, 从而获得细晶材料和近乎全致密的材料。但是热压烧结过程及设备复杂, 生产控制要求很严格, 对模具材料要求更高, 生产效率较低, 所能制备的材料规格不大, 因此热压烧结法制备 Mo-Na (K) 等钼合金不能形成规模化生产。

(8) Mo-Cu 合金

关于 Mo-Cu 合金的研究和报导较多。Cu 与 Mo 的熔点相差较大且无法实现固溶, 混合粉末未压坯在液相烧结时依靠液相金属元素的流动实现固相金属 Mo 颗粒的扩散烧结, 但由于 Cu 与 Mo 的热膨胀和冷收缩不同步导致其烧结体的残留孔隙度大, 无法

实现完全致密烧结。在液相烧结法制作的 Mo-Cu 合金微观组织中, Mo 晶粒多以条状形式出现, 被 Cu 完全包裹的单个卵形 Mo 晶粒较少存在, 这与熔渗法制备的 Mo-Cu 中 Mo 被 Cu 包裹形成网络状的微观组织有较大差异, 两者物理性能也有一定差异。工业应用的 Mo-Cu 制作方法是先预制 Mo 素坯, 然后在适当温度下烧结固化为特定孔隙率的多孔 Mo 骨架^[28], 最后在液相 Cu 中浸渗处理。多孔 Mo 骨架烧结及浸渗可在 H₂ 或真空气氛进行, 可分步完成也可两步同时完成。烧结及浸渗温度不宜过高, 以避免 Mo 骨架形成封闭的孔隙导致浸渗时液相 Cu 难以完全渗入 Mo 骨架之中而残留孔隙, 同时也要避免液相 Cu 剧烈挥发导致使微观组织不均匀。

4 新型钼及钼合金烧结技术

近年来, 低温活化烧结、放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS)、微波烧结、热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 烧结等粉末冶金新技术发展迅速, 为钼及钼合金烧结提供了更多研究的思路 and 方向, 交叉研究成为热点。

4.1 低温活化烧结

有研究表明在钼中添加 Ni、Co 等元素可降低钼的烧结温度并获得细晶致密的钼合金材料^[29], 这对于制备 W-Mo-Fe-Ni (Co) 合金有一定的指导意义。在湿氢气中, 钼颗粒表面的活化能被大大激发, 费氏粒度为 3.2 μm 的钼粉压坯经 1450 烧结后相对密度达到 97.84%, 晶粒数为 6000~7000 个/mm², 活化烧结的效果显著^[30]。利用费氏粒度小于 2.0 μm 的超细钼粉可实现低温烧结^[31], 烧结温度降低至 1500~1550, 可获得晶粒度达到 6 级的烧结钼板坯, 大大降低了烧结温度和周期, 经轧制获得的 0.5 mm 厚度的钼箔性能与普通 3.0~4.0 μm 钼粉

制备的钼箔性能相当。

4.2 放电等离子烧结

放电等离子烧结技术^[32]是一种具有升温快、烧结时间短、所制得的材料致密度高、外加压力和烧结气氛可控等特点的材料制备新技术。相对于传统技术,放电等离子烧结技术主要利用放电等离子体进行烧结^[33],具有快速、低温、节能、环保等多项优势和特点。由于放电等离子烧结技术是在粉末颗粒间直接通入脉冲电流进行加热烧结,因此被称为等离子活化烧结(plasma activated sintering, PAS)。放电等离子烧结已逐渐应用在纳米材料、梯度功能材料、金属材料等材料的制备之中。

4.3 微波烧结

微波烧结^[34]利用材料吸收微波能转化为内部分子的动能和热能,使材料整体均匀加热至一定温度而实现致密化烧结的目的。微波烧结是快速制备高质量新材料和制备具有新性能传统材料的重要技术手段之一,从原理上讲,微波烧结技术具有节能明显、加热均匀(温度梯度为传统方式的 1/10)和生产效率高的特点,但微波烧结时炉体中的气氛很难保证处于纯 H₂ 状态,这可能会导致钼在高温烧结时氧化和烧损严重。虽然目前微波烧结钼制品缺乏有效大量试验^[35],但研究前景被普遍看好。

4.4 热等静压

热等静压技术发展初始时是为了将成形后的铸件、铝合金、钛合金、高温合金等疏松缩孔的铸件进行热致密化处理,以达到 100% 致密化,提高铸件的整体力学性能。笔者曾利用此原理研究了热等静压技术烧结 Mo-15Ta 的工艺,将相对密度为 92% 的 Mo-15Ta 烧结坯相对密度提高至 99.8%。目前热等静压技术应用更为广泛,可将待处理的制品放置到密闭容器(模具)中,向制品各个方向施加各向相同的压力(Ar 或 N₂ 介质),同时进行高温处理,在高温高压作用下,坯件得以烧结和致密化。

热等静压是高性能材料生产和新材料开发不可或缺的手段^[36]。热等静压可以直接进行粉末成形与烧结,即将粉末装入金属包套中,然后加压升温,使粉末直接烧结致密化;也可以将已经压制的批料或预烧结的批料装入金属包套之中,然后经高压高温作用,获得几乎全致密的金属坯件。目前国外制作钼及钼合金如靶材大多采用热等静压法,国内钨钼企业近几年也逐渐采用此方法制备 Mo-Ta、Mo-Nb 等钼合金材料以获得高品质的钼溅射靶材。

5 结束语

综合来看,钼及钼合金烧结技术发展的方向是获得全致密、细晶、均质化的烧结坯体。钼金属的烧结理论研究属于传统的粉末冶金烧结理论体系。烧结设备及工装与粉末冶金的新技术发展结合更为紧密,因而工艺研究和控制手段更为丰富多样,出现更多交叉研究的趋势。从产品的要求和设备发展的方向来看,大型钼及钼合金坯件烧结致密化、微观组织均质化、细晶化及复杂烧态异型坯件烧结过程中形状精确控制等技术将成为钼及钼合金烧结技术的研究热点和难点。

参 考 文 献

- [1] Huang P Y. *Theory of Power Metallurgy*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004
(黄培云. 粉末冶金原理. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2004)
- [2] Xu K D. *Science and Engineering of Molybdenum Material*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014
(徐克玷. 钼的材料科学与工程. 北京: 冶金工业出版社, 2014)
- [3] Edtmaier C, Schubert W D, Gierl C, et al. Pre-sintering behaviour of Mo-powder // *18th Plansee Seminar*. Reutte, 2013: RM 97/1
- [4] Kim S H, Kim D G, Park M S, et al. Sintering kinetics analysis of molybdenum nanopowder in a non-isothermal process. *Met Mater Int*, 2011, 17(1): 63
- [5] Garg P, Park S J, German R M. Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2007, 25(1): 16
- [6] Xie H, Sun J, Yang L X, et al. Phase field simulation of Mo powder during sintering process. *Foundry Technol*, 2006, 27(12): 1366
(谢辉, 孙军, 杨刘晓, 等. Mo 粉末烧结过程的相场模拟. 铸造技术, 2006, 27(12): 1366)
- [7] Jia L, Xie H, Lü Z L. Expert system for density prediction of Mo sintered bodies. *China Molybd Ind*, 2008, 32(5): 30
(贾磊, 谢辉, 吕振林. Mo 粉末压坯烧结密度预测专家系统. 中国钼业, 2008, 32(5): 30)
- [8] Blaine D C, Gurosik J D, Park S J, et al. Master sintering curve concepts as applied to the sintering of molybdenum. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(3): 715
- [9] Xie H, Yang L X, Zhao B H, et al. Influence of sintering modes on sintering quality of Mo products. *Foundry Technol*, 2007, 28(5): 642
(谢辉, 杨刘晓, 赵宝华, 等. 烧结方式对 Mo 烧结品质的影响. 铸造技术, 2007, 28(5): 642)
- [10] Wu Z, Sun Y J, Comparison of sintering quality of

- molybdenum products from mid-frequency furnace and electric resistance furnace. *China Molybd Ind*, 2008, 32(3): 50
(武洲, 孙院军. 钼制品在中频炉与电阻炉中烧结品质的比较. 中国钼业, 2008, 32(3): 50)
- [11] Zhang C L. Fast cooling technique of intermediate frequency furnace for molybdenum products. *Mater China*, 2012, 31(4): 55
(张常乐, 钼产品的中频炉快冷技术. 中国材料进展, 2012, 31(4): 55)
- [12] Feng P F, Fu J B, Liu R Z, et al. Analysis on time sequence characteristics of occurrence status of lanthanum in Mo alloy wires. *Chin J Rare Met*, 2011, 35(4): 486
(冯鹏发, 付静波, 刘仁智, 等. La 元素在钼合金丝中赋存形式的时序性分析. 稀有金属, 2011, 35(4): 486)
- [13] Yang Q L, Meng Q L, Feng P F, et al. Effect of rare-earth Y and Ce on the mechanical properties of Mo alloy. *China Molybd Ind*, 2012, 36(5): 51
(杨秦莉, 孟庆乐, 冯鹏发, 等. 稀土 Y、Ce 对钼合金力学性能的影响. 中国钼业, 2012, 36(5): 51)
- [14] Dong D, Huang H T, Xiong N, et al. Application of molybdenum and molybdenum alloys in nuclear reactors. *China Molybd Ind*, 2018, 42(4): 6
(董帝, 黄洪涛, 熊宁, 等. 钼及钼合金在核反应堆中的应用. 中国钼业, 2018, 42(4): 6)
- [15] Yu Z T, Wang K S, Hu P, et al. Progress of low oxygen TZM molybdenum alloy. *Mater Rev*, 2015, 29(1): 92
(于志涛, 王快社, 胡平, 等. 低氧 TZM 合金研究进展. 材料导报, 2015, 29(1): 92)
- [16] Zheng X, Bai R, Wang D H, et al. Research development of refractory metal materials used in the field of aerospace. *Rare Met Mater Eng*, 2011, 40(10): 1871
(郑欣, 白润, 王东辉, 等. 航天航空用难熔金属材料的研究进展. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1871)
- [17] Shi Z Q, Huang X L, Yi Y P. Analysis on the influencing factors of molybdenum anvil service life. *China Molybd Ind*, 2014, 38(5): 57
(史振琦, 黄晓玲, 易永鹏. 影响钼合金顶头使用寿命因素浅析. 中国钼业, 2014, 38(5): 57)
- [18] Chen Q, Li D C, Bu C Y. Effect of aluminum-potassium-silicon on properties and microstructure of molybdenum powder and sintered ingots. *Chin J Rare Met*, 2007, 31(3): 300
(陈强, 李大成, 卜春阳. 掺杂 Si-Al-K 对钼粉及其烧结制品组织、性能的影响. 稀有金属, 2007, 31(3): 300)
- [19] Iorio L E, Bewlay B P, Larsen M. Dopant particle characterization and bubble evolution in aluminum-potassium-silicon-doped molybdenum wire. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33(11): 3349
- [20] Tang R Z, Tian R Z. *Binary Alloy Phase Diagram and Crystal Structure of Intermediate Phase*. Changsha: Central South University Press, 2009
(唐仁政, 田荣璋. 二元合金相图及中间相晶体结构. 长沙: 中南大学出版社, 2009)
- [21] Chen C, Wang M P, Tan W, et al. Study on preparation of molybdenum-rhenium alloys by powder metallurgy methods. *Mater Rev*, 2008, 22(5): 74
(陈畅, 汪明朴, 谭望, 等. 粉末冶金方法制备钼铼合金的研究. 材料导报, 2008, 22(5): 74)
- [22] Zhao H, Shi Z Q, Fu J B, et al. Densification method of Mo15Ta alloy and its microstructure & properties. *Foundry Technol*, 2017, 38(9): 2108
(赵虎, 史振琦, 付静波, 等. Mo15Ta 合金致密化方法及其组织和性能研究. 铸造技术, 2017, 38(9): 2108)
- [23] Dang X M, An G, Li J, et al. Effect of niobium powder granularity and sintering method on Mo-Nb alloy. *Powder Metall Technol*, 2016, 34(4): 272
(党晓明, 安耿, 李晶, 等. 铌粉粒度和烧结方法对钼铌合金的影响. 粉末冶金技术, 2016, 34(4): 272)
- [24] Xi J J. Preparation and applications of MoSi₂ materials. *Powder Metall Technol*, 2010, 28(1): 61
(席俊杰. MoSi₂ 材料的制备及其应用. 粉末冶金技术, 2010, 28(1): 61)
- [25] Huang W J, Zhou Y, Li S, et al. Study on phase composition and microstructure of typical MoSi₂ heating elements. *J Zhengzhou Univ Eng Sci*, 2017, 38(6): 88
(黄文江, 周颖, 李斯, 等. 典型 MoSi₂ 发热元件物相与显微结构分析. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(6): 88)
- [26] Lin Y C, Tu Y Y, Shen C H. Na-doped Mo target sputtering for Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells. *J Mater Sci Mater Electron*, 2013, 24(2): 514
- [27] Zhu Q, Chen L B, Wang N, et al. Preparation of Mo-Na targets by vacuum hot pressing technique. *China Molybd Ind*, 2015, 39(6): 55
(朱琦, 陈良斌, 王娜, 等. 真空热压烧结制备 Mo-Na 合金靶材的研究. 中国钼业, 2015, 39(6): 55)
- [28] Segurado J, Parteder E, Plankensteiner A F, et al. Micromechanical studies of the densification of porous molybdenum. *Mater Sci Eng A*, 2002, 333(1-2): 270
- [29] Gong W P, Chen T F, Gong Y P. Thermodynamic investigation on the liquid sintering of the refractory Mo alloys. *Min Metall Eng*, 2006, 26(3): 65
(龚伟平, 陈腾飞, 龚育平. 钼合金耐火材料液相烧结性能热力学研究. 矿冶工程, 2006, 26(3): 65)
- [30] Zhang J P, Hui J S, Zhao H. The effect of sintering method on molybdenum microstructure and performance. *China Molybd Ind*, 2015, 39(3): 41
(张菊平, 惠军胜, 赵虎. 烧结方式对钼制品组织性能的

- 影响研究. 中国钼业, 2015, 39(3): 41)
- [31] Yang Q L, Zhao H, Zhuang F, et al. Study on the influencing factors of oxygen content in the preparation of Mo plate with ultrafine power. *Foundry Technol*, 2018, 39(9): 1916
(杨秦莉, 赵虎, 庄飞, 等. 超细钼粉制备钼板过程中 O 含量影响因素研究. 铸造技术, 2018, 39(9): 1916)
- [32] Wang Q F, Zhang Y M, Guo X H, et al. The latest development and research progress of spark plasma sintering process. *Rare Met Cemented Carbides*, 2014, 42(3): 44
(王庆福, 张彦敏, 国秀花, 等. 放电等离子烧结技术的研究现状及进展. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(3): 44)
- [33] Sakamoto T. Sintering of molybdenum powder compacts by spark plasma sintering. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 1997, 44(9): 845
- [34] Madigan J, Gigl P, Agrawal D. Continuous microwave sintering of tungsten carbide products. *Sintering Powder Metall*, 2005, (9): 109
- [35] Zhang C L. Performance analysis and comparison of molybdenum plates from different sintering ways. *China Molybd Ind*, 2012, 36(5): 55
(张常乐. 不同烧结方式的钼板坯性能比较分析. 中国钼业, 2012, 36(5): 55)
- [36] Lin X H, Li L P, Li B, et al. Application of hot isostatic pressing in preparation of rare and refractory metal products. *Powder Metall Ind*, 2017, 27(3): 63
(林小辉, 李来平, 李斌, 等. 热等静压在稀有难熔金属产品制备中的应用. 粉末冶金工业, 2017, 27(3): 63)

(上接第 381 页)

- [20] Li J L, Li S S, Li W, et al. Nanocrystalline aluminum powder prepared via cryomilling. *J Aeronaut Mater*, 2012, 32(2): 38
(李炯利, 厉沙沙, 李伟, 等. 低温球磨制备纳米晶纯铝粉体. 航空材料学报, 2012, 32(2): 38)
- [21] Yang C, Liu L H, Cheng Q R, et al. Equiaxed grained structure: A structure in titanium alloys with higher compressive mechanical properties. *Mater Sci Eng A*, 2013, 580: 397
- [22] Kang L M, Yang C, Zhao Y J, et al. Bimodal eutectic titanium alloys: Microstructure evolution, mechanical behavior and strengthening mechanism. *Mater Sci Eng A*, 2017, 700: 10
- [23] Williamson G K, Hall W H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall*, 1953, 1(1): 22
- [24] Witkin D B, Lavernia E J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling. *Prog Mater Sci*, 2006, 51: 1
- [25] Gubicza J, Chinh N Q, Krállics G, et al. Microstructure of ultrafine-grained fcc metals produced by severe plastic deformation. *Curr Appl Phys*, 2006, 6: 194
- [26] Gutierrez-Urrutia I, Muñoz-Morris M A, Puertas I, et al. Influence of processing temperature and die angle on the grain microstructure produced by severe deformation of an Al-7% Si alloy. *Mater Sci Eng A*, 2008, 475: 268
- [27] Martienssen W, Warlimont H. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Berlin: Springer, 2005