

## 钼合金粉末冶金研究进展

张 强, 蔡永丰, 李晓静, 刘赫雄, 张 楠, 周文元, 赖 陈, 董丽然, 王金淑

## Research progress of molybdenum alloys prepared by powder metallurgy

ZHANG Qiang, CAI Yongfeng, LI Xiaojing, LIU Hexiong, ZHANG Nan, ZHOU Wenyuan, LAI Chen, DONG Liran, and WANG Jinshu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2022070002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 钼合金顶头制备技术研究进展

Research progress on the preparation technology of molybdenum alloy piercing plug  
粉末冶金技术. 2021, 39(5): 452-461

#### 钼及钼合金烧结技术研究及发展

Research and development on the sintering techniques of molybdenum and molybdenum alloys  
粉末冶金技术. 2019, 37(5): 382-391

#### 氧化锆含量对钼合金组织和性能的影响

Effect of  $ZrO_2$  content on microstructure and properties of molybdenum alloys  
粉末冶金技术. 2021, 39(5): 429-433

#### 粉末冶金技术制备钼基复合材料研究进展

Research progress of molybdenum-based composites prepared by powder metallurgy technology  
粉末冶金技术. 2021, 39(5): 462-470

#### 钼合金制备工艺的研究进展

Research progress on preparation technology of molybdenum alloy  
粉末冶金技术. 2017, 35(4): 304-309

#### 钼及钼合金溅射靶材的研究现状与发展趋势

Research status and development trend of molybdenum and molybdenum alloy sputtering target materials  
粉末冶金技术. 2018, 36(5): 393-398



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

# 钼合金粉末冶金研究进展

张 强<sup>1)</sup>, 蔡永丰<sup>1)</sup>, 李晓静<sup>1)</sup>, 刘赫雄<sup>1)</sup>, 张 楠<sup>1)</sup>, 周文元<sup>1)</sup>, 赖 陈<sup>1)✉</sup>,  
董丽然<sup>2)✉</sup>, 王金淑<sup>1)✉</sup>

1) 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124 2) 香港大学机械工程系, 中国香港 999077

✉通信作者, E-mail: laichen1990@163.com (赖陈); lrdong@hku.hk (董丽然); wangjsh@bjut.edu.cn (王金淑)

**摘 要** 钼及其合金具有优异的高温力学性能, 被广泛应用于冶金、机械、化工、航空和核工业等领域。粉末冶金是钼合金的主要制备方法。通过固溶强化、第二相强化、细晶强化等多种强化手段可以提高钼合金的力学性能, 从而拓宽钼合金的应用范围。本文介绍了粉末冶金制备钼合金的研究进展, 包括粉体制备方法、压制工艺及坯体烧结工艺等, 讨论了钼合金的强韧化方法及其机理, 并展望了粉末冶金法制备钼合金的发展方向, 以期对钼合金的设计和制备提供一些思路。

**关键词** 钼合金; 粉体制备; 烧结技术; 强化方式

**分类号** TG142.71

## Research progress of molybdenum alloys prepared by powder metallurgy

ZHANG Qiang<sup>1)</sup>, CAI Yongfeng<sup>1)</sup>, LI Xiaojing<sup>1)</sup>, LIU Hexiong<sup>1)</sup>, ZHANG Nan<sup>1)</sup>, ZHOU Wenyuan<sup>1)</sup>,  
LAI Chen<sup>1)✉</sup>, DONG Liran<sup>2)✉</sup>, WANG Jinshu<sup>1)✉</sup>

1) Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

2) Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

✉Corresponding author, E-mail: laichen1990@163.com (LAI C); lrdong@hku.hk (DONG L R); wangjsh@bjut.edu.cn (WANG J S)

**ABSTRACT** Molybdenum and molybdenum alloys prepared by the powder metallurgy method are widely used in metallurgy, machinery, chemical industry, aviation and nuclear industry, attributing to the outstanding mechanical properties at elevated temperatures. The mechanical properties of molybdenum alloys can be improved by solid-solution strengthening, second phase strengthening, fine grain strengthening, and other strengthening methods, broadening the application of molybdenum alloys. The research progress of molybdenum alloys prepared by powder metallurgy was introduced in this paper, including the powder preparation method, pressing process, and bulk sintering process. Moreover, the methods and mechanisms of strengthening and toughening for the molybdenum alloys were discussed in details. Finally, the development direction of molybdenum alloys prepared by powder metallurgy method was prospected to provide some ideas for the design and preparation of the molybdenum alloys.

**KEY WORDS** molybdenum alloys; powder preparation; sintering technology; strengthening mechanism

熔点超过 2000 °C 的金属材料通常被称为难熔金属, 例如钨、钼、钽、铌、锆等金属。其中钼 (Mo) 及其合金是应用十分广泛的难熔金属材料, 且是重要的战略资源材料。钼因具有熔点高、热膨

收稿日期: 2022-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52130407)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2022070002; <http://pmt.ustb.edu.cn>

胀系数低、导电性和导热性高等优点<sup>[1-5]</sup>, 在冶金、机械、化工、航空、核工业等领域有着广泛应用, 被誉为“代表未来金属”<sup>[6-8]</sup>。钼作为我国具有资源优势的矿产资源, 在我国已探明的总储量约 900 多万吨, 占世界总量 48% 以上。然而我国钼金属的加工技术与国外存在较大差距, 国产钼制品都是以自主加工的初级产品为主, 高端的钼制品仍依赖进口, 无法将资源优势转变成为经济优势和科技优势, 形成了钼资源生产规模大、经济价值高、产品层次低的特点。因此, 立足实际市场需求, 加强科研投入, 解决卡脖子难题, 是我国钼制品产业升级的必要条件, 也是产品更新换代的急切需求<sup>[9-13]</sup>。

纯钼金属自身存在低温脆性、再结晶脆性和韧-脆转变温度低等多种缺陷, 严重限制了纯钼在工业上的应用<sup>[14-16]</sup>。为了解决上述问题, 通常采用合金化的方法来改善纯钼的力学性能, 该方法有效拓宽了钼制品的工程应用范围。钼合金的制备工艺主要包含掺杂钼合金粉末的制备、压力成形和高温烧结三个方面。本文介绍了钼掺杂粉体的制备方法、坯体压形和烧结工艺, 总结了钼合金的强韧化手段以及钼合金的应用领域, 展望了钼合金的发展趋势, 以期对钼合金的设计和制备提供一些思路。

## 1 钼合金粉体的制备

### 1.1 钼合金粉末的掺杂方式

在钼中添加合金化元素可以起到细化晶粒、提高力学强度和塑性、提升再结晶温度和改善钼合金韧性的作用。通常钼粉体合金化的方法有三大类: 固-固掺杂法 (S-S doping), 液-固掺杂法 (S-L doping), 液-液掺杂法 (L-L doping)<sup>[17]</sup>, 通过这三种方法可以将第二相颗粒或合金元素掺杂或固溶到钼基体中。

#### 1.1.1 固-固掺杂法

固-固掺杂法又称机械混合法, 该方法通常是通过高能球磨方法来实现钼粉的合金化, 该方法是将氧化物 (碳化物) 粉末或固溶掺杂的金属粉末与纯钼粉混合, 通过调节高能球磨的转速、时间和球料比等参数, 来获得不同粒径尺寸的掺杂钼粉。该方法对设备的要求低, 且操作简单, 产生的废料废气少, 环境负担小, 且产品产量大, 制备周期短。因此该方法多用于工业化生产掺杂钼粉体或掺杂钼合金材料。但是该方法的缺点是在制备过程中不可避免的引入大量杂质, 如 C、N、O、Si、Al 等,

由于杂质元素多存在于钼合金的晶界处, 因此会显著降低钼晶粒间的界面结合强度, 从而使钼合金容易发生脆断, 因此该方法制备的钼合金的强度和塑性均较低; 其次, 固-固掺杂法制备的钼合金中第二相颗粒团聚严重, 粗大且脆性的第二相硬质颗粒在钼合金塑性变形过程中发生脆断, 在钼基体中引入大量微裂纹, 微裂纹的进一步扩展和连接, 导致钼合金断裂失效; 第三, 该方法容易导致钼合金中第二相颗粒和钼合金组织分布不均匀, 最终导致钼合金产品工作稳定性差。

何欢承等<sup>[18]</sup>通过固-固掺杂球磨法制备了 0.6 mm 厚的钛锆钼 (titanium zirconium molybdenum, TZM) 合金和 La-TZM 合金板材。研究表明,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂细化了 TZM 合金的晶粒, 提高了 TZM 合金的再结晶温度。何斌衡等<sup>[19]</sup>通过固-固掺杂制得不同组分的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂钼合金, 研究表明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  能够有效细化钼合金的晶粒尺寸, 改善晶粒分布均匀性, 并提高其综合力学性能。

#### 1.1.2 液-固掺杂法

液-固掺杂法又被称为调浆法, 将稀土硝酸盐溶液与  $\text{MoO}_2$  或  $\text{MoO}_3$  粉末混合, 依次通过干燥、分解、还原、压制和烧结工艺制得钼合金。与固-固掺杂法相比, 采用液-固掺杂方法制备的钼合金第二相分布更加均匀。

早在 1994 年, 周美玲和王金淑等<sup>[20-23]</sup>采用液固掺杂方法制备了钼钨合金坯体和丝材, 该团队成功制备出了具有良好热发射功能性的钼钨合金材料, 随后该团队一直致力于对该方法制备的钼钨合金的强度、塑性和断裂韧性等力学性能以及热电子发射性能进行系统的表征和分析<sup>[21-23]</sup>。此外, 西安交通大学孙院军团队<sup>[24-25]</sup>同样采用液-固掺杂工艺制备了稀土氧化物掺杂钼合金, 研究发现, 将稀土硝酸钨溶液与  $\text{MoO}_2$  颗粒均匀混合后经干燥、氢气还原后可制得纳米尺寸稀土氧化物掺杂的钼合金粉末。

#### 1.1.3 液-液掺杂法

液-液掺杂法是将稀土硝酸盐水溶液与钼酸铵的水溶液均匀混合, 通过共沉淀法或溶胶-凝胶法 (还需络合剂如柠檬酸等) 制备前驱体, 将前驱体粉末烘干后在马弗炉中高温煅烧, 以去除前驱体中的 C、N、H 等元素, 最终获得粒径大小和形貌可控的稀土氧化物掺杂  $\text{MoO}_3$  的氧化物混合粉末, 最后使用氢气对氧化物混合粉末进行还原处理, 最终获得稀土氧化物掺杂钼金属粉末。早在 2001 年,

Subramanian 等<sup>[26]</sup>已尝试采用液-液掺杂的溶胶-凝胶法制备纳米尺度  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂的氧化物弥散强化 (oxide dispersion-strengthened, ODS) 合金。

虽然液-液掺杂法可以实现稀土氧化物与钼基体间的分子级别混合, 相比较于固-固掺杂和液-固掺杂法, 该方法获得的稀土氧化物的分布更加均匀且弥散。但是该方法无法实现任意氧化物均可以纳米尺度均匀掺杂到钼基体中, 目前该“理想”结构多处实验室研发水平。纳米尺度氧化物弥散分布在钼基体中这种“理想”结构是由多种影响因素共同决定的, 例如氧化物的种类、粉体制备方式及烧结工艺等。以稀土氧化物为例<sup>[27]</sup>, 实验发现, 由于氧化物与钼金属单质是不互溶的, 在高温下,  $\text{La}_2\text{O}_3$  在钼晶粒中存在的结构体能量 ( $E$ ) 大于 0, 因此  $\text{La}_2\text{O}_3$  在钼基体内为热力学不稳定状态,  $\text{La}_2\text{O}_3$  具有很强的热驱动力从钼晶粒中脱附 (扩散) 出来, 从而存在于钼晶界处。在高温下, 纳米尺寸  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒进一步聚集长大, 最终成粗大的第二相晶粒。因此制备纳米尺度  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂钼合金具有一定的难度, 且该结构钼合金材料在工业上产业化应用具有一定难度。目前报道的纳米尺寸  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂钼合金中的  $\text{La}_2\text{O}_3$  质量分数普遍低于 1%, 以减少纳米尺寸  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒团聚的机率。实验发现, 即使降低  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加量, 采用液-液掺杂方法并结合较低温烧结工艺 (1850 °C 保温 4 h), 在钼基体中仍不可避免的存在亚微米或微米尺度的  $\text{La}_2\text{O}_3$  粗大颗粒<sup>[28]</sup>。但是同为氧化物的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{HfO}_2$  在钼晶粒中存在的体能量虽然大于 0, 但却低于  $\text{La}_2\text{O}_3$  的体能量, 因此在实验中发现, 即使是高质量分数  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (4%)<sup>[27]</sup> 或  $\text{HfO}_2$  (8.6%)<sup>[29]</sup> 掺杂, 也可以获得纳米尺度氧化物掺杂的 W/Mo 合金材料。因此, 上述“理想”结构的获得, 不完全取决于掺杂工艺, 还取决于氧化物的物理属性。

为了研究掺杂方法对钼粉体特性的影响, 张丹丹等<sup>[30]</sup>采用不同掺杂方式制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂钼合金粉末。研究发现, 固-固掺杂的钼合金粉末颗粒粗大, 且大小不均匀, 粒径为 1~4  $\mu\text{m}$ ; 液-固掺杂制得的粉末粒度和固-固掺杂水平相当, 但颗粒粒径分布的均匀性明显改善, 颗粒粒径以 1  $\mu\text{m}$  为主, 少部分粒径大于 2  $\mu\text{m}$ ; 液-液掺杂工艺能够实现分子级别的混合, 大部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均匀分布在钼晶粒内部, 少部分均匀分散在晶界处。可见液-液掺杂方法最大限度地实现了掺杂相的均匀混合, 能够获得良好的表面形貌、成分均匀性和颗粒分布, 有

助于改善粉体的烧结性能和提高材料的强度、塑性和韧性<sup>[31]</sup>。

固-固掺杂工艺操作简单、成本低, 但是颗粒尺寸分布不均匀且第二相分布均匀性较差; 液-固工艺制备的粉末颗粒尺寸的均一性优于固-固掺杂, 但是工序复杂、成本高, 且颗粒尺寸的均匀性不是最佳; 液-液掺杂制得的粉体均匀性是最佳的, 能够实现分子水平的混合, 但是该方法工序复杂、生产成本低、产出规模小, 而且相比较于前两种工艺, 液-液掺杂法具有更高的环境成本, 例如会产出废气 ( $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_2$ ), 因此该方法目前很难在工业上推广使用。如何既获得“理想”的结构和性能, 又须是环境友好型制备方法, 需要粉末冶金领域的工作者进一步研究。

## 1.2 钼合金粉末制备工艺

随着工程制造技术领域的发展, 市场对钼合金的性能提出了更高的要求, 导致钼粉朝着超细、粒度均一方向发展, 这对钼粉的制备提出了更高要求。钼粉的主要制备方法有球磨法、溶胶-凝胶法、冷冻干燥法、喷雾干燥法、原位生成法等。

### 1.2.1 球磨法

球磨法是将掺杂的氧化物粉末或固溶掺杂的金属粉末与钼单质粉末混合, 通过高能球磨过程来实现氧化物掺杂或钼合金化。李大成等<sup>[32]</sup>采用自行设计的高能机械化学球磨机在室温下将钼粉置于煤气气氛下高能球磨得到了亚微米的碳化钼粉体。在球料比为 8:1 的情况下, 经过 30 h 球磨, 粉体平均粒度在 100 nm 左右。

### 1.2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法<sup>[33]</sup>是将硝酸盐溶液与钼酸铵溶液进行混合, 加入适量的柠檬酸做络合剂, 在一定温度下水浴搅拌后形成溶胶, 溶胶脱水后形成凝胶, 进一步烘干凝胶后得到干凝胶, 高温焙烧干凝胶后可得到掺杂的氧化物混合粉末, 氧化物混合粉末通过高温氢气炉被还原得到细小、粒度均匀的氧化物掺杂钼合金粉末。

### 1.2.3 冷冻干燥法

冷冻干燥法<sup>[34]</sup>制备钼合金分为两个阶段: 预冷冻和冷冻干燥。预冷冻是将钼酸铵溶液、硝酸盐溶液和聚合物分散剂溶液混合, 通过超声波震动或机械搅拌来使溶液混合均匀, 待悬浮液澄清之后进行冷冻干燥。向悬浮液中快速倒入液氮进行预冷,

当冷冻干燥器温度降低并稳定后, 将预冷冻的悬浮液快速放入冷冻干燥器中进行冻干, 最后可得到松散的前驱体粉末。前驱体粉末通过高温氢气还原过程可以得到细小、松散的钼合金粉末。采用冷冻干燥法制得的 Mo-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末平均粒度可达 56 nm, 远小于传统制备方法制备的钼合金粉末<sup>[35]</sup>。

#### 1.2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将溶液在高速气流作用下破碎成细小的液滴, 同时液滴被迅速蒸发干燥结晶, 从而得到超细粉末的一种制备方法。操齐高等<sup>[36]</sup>采用溶液喷雾干燥法制备仲钼酸铵和仲钨酸铵前驱体混合物粉末, 再将前驱体粉末在氢气气氛下进行高温还原, 获得了粒径 0.5~3 μm 的球形 Mo-W 固溶合金粉。

#### 1.2.5 原位生成法

原位合成法是一种最近发展起来制备复合材料的新方法。基本原理是不同元素或化合物之间在一定条件下发生化学反应, 而在金属基体内生成一种或几种陶瓷相颗粒, 以达到改善单一金属合金性能的目的。通过这种方法制备的复合材料, 增强体是在金属基体内形核、自发长大, 因此, 增强体表面无污染, 基体和增强体的相溶性良好, 界面结合强度较高。同时, 不像其它复合材料, 省去了繁琐的增强体预处理工序, 简化了制备工艺。Xu 等<sup>[37]</sup>制备了一种原位合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强钼合金, 该方法直接将 MoO<sub>2</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液结合, 在还原工艺中, 通过 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的直接分解在钼单质颗粒中原位形成 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒; 经过高温烧结后, 具有良好结合性的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒均匀分布在钼基体中, 可起到细化合金晶粒, 提高合金硬度的作用。

### 1.3 新型钼成形技术发展

钼粉的成形技术朝着“成形件高致密、近净成形”的方向发展。相比较于广泛使用的等静压成形技术, 以下几种成形技术具有很大的创新性, 可用于粉末的近净成形。

#### 1.3.1 温压技术

温压技术主要是利用原料粉末和高温聚合物润滑剂进行混料, 之后再和常规的粉末冶金技术进行统一, 开展压制以及烧结工作, 最终就可得到粉末冶金的零件。利用该项技术可以生产出密度、强度较高且质量优质的零件, 因此, 该方法实际应用的范围较广。但目前适合于钼合金的混料配方尚需试

验确定。

#### 1.3.2 流动温压技术

流动温压技术是在原料粉末中加入润滑剂, 来提高粉末的流动性、填充能力和成型性, 在成型过程中, 与金属粉末注射成型工艺相结合, 形成了一种全新的冶金零部件成型技术。该项技术提高了混合粉末的流动性以及填充成型性, 从而可以在 80~130 °C 下, 在传统压机上精密成型具有复杂几何外形的零件, 如带有与压制方向垂直的凹槽、孔和螺纹孔等零件, 而不需要其后的二次机加工。流动温压技术既克服了传统粉末冶金技术在成型方面的不足, 又降低了注射成型技术的成本, 具有十分广阔的应用前景。目前, 该技术尚处于研究的初始阶段, 在混合粉末的制备方法、适用性、成形规律、受力状况等方面的研究均未见报导。

#### 1.3.3 高速压制技术

高速压制技术是国外推行的一项新技术, 该技术可将生产零件的过程与传统的压制工序保持一致。粉末可通过送粉靴自动将混合粉填充模腔进行压制成形, 随后将零件顶出, 并将其转入到烧结工序之中。高速压制压坯的径向弹性后效很小, 压坯的尺寸偏差小, 可用于粉末的近净成形, 且生产效率极高; 但其设备吨位较大, 尚不具备制备大尺寸工件的能力, 且该工艺过程的噪音污染严重。

## 2 钼合金烧结技术与应用

钼合金的烧结工艺是粉末冶金技术的研究重点, 通过对升温速度、保温时间、降温机制和烧结气氛的控制来获得高致密、低孔隙度的烧结坯体。钼合金的分类比较丰富, 不同种类的钼合金烧结工艺不同, 常见钼合金的性能和应用见表 1。

### 2.1 钛锆钼合金烧结

钛锆钼合金是指将 Ti、Zr、Hf 等活性元素以碳化物或者氢化物形式加入钼中烧结得到的钼合金。制备此类合金的难点在于控制碳、氧等杂质元素的含量<sup>[38]</sup>。熔炼法是传统的制备钛锆钼合金的方法, 由于该方法制备钛锆钼合金时碳挥发剧烈, 因此需要添加过量的碳, 但是过量碳容易导致晶界杂质偏聚, 从而降低钼合金强塑性。此外, 熔炼法获得的合金需要通过大变形加工来破碎粗大的柱状晶, 导致成品率降低且成本高<sup>[39]</sup>。因此目前多采用真空热压烧结或者中频烧结法制备钛锆钼合金<sup>[40]</sup>, 由于烧

表1 钼合金的性能和应用

Table 1 Properties and applications of the molybdenum alloys

合金种类	主要性能	产品或应用	
Mo-Cu	导电导热性好、加工性好	电子封装材料、电触头材料、散热器	
Mo-W	高温强度高、耐腐蚀	锌冶炼炉耐蚀部件	
Mo-Re	低温延展性好	热离子交换器、电子元器件	
Mo-Ti	高温强度高、抗蠕变性好	航天结构材料、大功率陶瓷管栅极	
Mo-Zr	再结晶温度、高温强度高、蠕变速率低	航天结构材料、核工业材料	
二元系合金	Mo-Hf	再结晶温度、高温强度高	航天结构材料、核工业材料
	Mo-Si	高温强度高、抗蠕变性好	飞机和航空航天工业高温应用
	Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	高温强度高、再结晶温度高	高温喷嘴喷管、穿孔不锈钢管的钼顶头
	Mo-Ni	耐腐蚀	合金靶材、常用于酸性环境下
	Mo-Na	耐火度高、高温抗蠕变性能好	旋转溅射管形靶材、高温炉板料
	ODS-Mo	高温强度高、抗蠕变性好	电源灯丝、核工业材料、电极、坩埚
	TZM	高温强度高、抗蠕变性好	电子管栅极材料、压铸模具
	MHC	高温强度高、抗蠕变性好	火箭助推器、烧蚀舟皿
	ZHM	高温强度高、低温延展性好	高温合金的等温铸造模具
多元系合金	MWH	强度、硬度高、高温性能好、抗烧蚀	火箭高温构件、电子管的灯丝、零件
	Mo-Si-Al-K	再结晶温度高、塑性好	灯脚、芯线丝和支架丝
	Mo-Si-B	力学性能好、抗氧化	飞机和航空航天工业高温应用
	Mo-W-Cu	高强度、耐高温和抗烧蚀	燃气舵、喉衬等耐烧蚀部件

注：MHC指Mo-Hf-C合金，成分是Mo-1.2Hf-0.005C；ZHM指Mo-Hf-Zr-C合金，成分是Mo-0.5Zr-1.5Hf-0.2C；MWH指Mo-W-Hf-C合金，成分是Mo-23.72W-1.2Hf-0.08C。

过程中碳化物形成机制和扩散机理的不同，两种烧结方式得到的钼合金有显著差异。真空烧结过程中由于碳与氧发生反应而挥发，因此容易在坯体中留下大量的孔隙，降低坯体相对密度，不利于后续加工<sup>[41]</sup>。中频烧结是在氢气气氛下进行，氢与粉体中的氧形成水蒸气，同时由于存在碳挥发，在坯体周围形成了碳化氛围，从而抑制坯体中碳的进一步挥发，最终碳在坯体内形成碳化物。此外，王承阳等<sup>[42]</sup>发现减小孔隙率、提高相对密度能够有效提升钛钨钼合金的硬度和室温抗拉强度，当相对密度达到最大值98.6%时，钼合金的硬度也达到了最大值（HV<sub>10</sub> 240），抗拉强度也达到最大值（820 MPa）。所以，炉体内的气氛和孔隙度的控制是中频烧结的关键。由于具有优良的高温性能、较强的再结晶温度、良好的导热性能等，钛钨钼合金被广泛应用于航空航天领域，如用作火箭喷嘴、喷管喉衬、配气阀体，还可用于压铸模具、高温炉发热体、隔热屏等。

## 2.2 氧化物弥散强化钼（ODS-Mo）合金烧结

一般在氢气气氛保护下采用中频烧结制备稀土

钼合金，坯体中稀土元素以稀土氧化物形式存在于钼晶内或晶界处。冯鹏发和杨秦莉等<sup>[43-44]</sup>研究了稀土元素对烧结过程的影响，指出了稀土钼合金烧结时应缓慢升温，并在适当的温度保温以消除粗大晶粒和“环晶”；同时，发现稀土氧化物不仅能够吸附晶界杂质，还能延迟烧结进程。曹维成<sup>[45]</sup>研究发现稀土氧化物的掺杂会增加孔隙度，降低钼合金的相对密度，钼合金的硬度也随着相对密度的降低而降低，如何提高钼合金相对密度是研究的关键。Hu等<sup>[34]</sup>采用冷冻干燥法和低温中频烧结法制备了相对密度高达99.6%的Mo-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金，其具有优异的力学性能（HV<sub>0.2</sub>（487±28）的高硬度、902 MPa的高屈服强度和1110 MPa的高抗压强度）。ODS-Mo合金及其产品应用广泛，如稀土钼丝可用作电光源灯丝和高温炉发热体等。ODS-Mo合金是优质的钢管热穿孔顶头及宇航、核工业材料，合金产品可用于玻璃熔化电极、坩埚及高温烧蚀舟皿等。ODS-Mo合金还可替代钨钨阴极用作大功率电子管的热阴极材料，并能有效降低电子管的工作温度，提高其可靠性。

### 2.3 Mo-W、Mo-Re 固溶合金烧结

Mo-W、Mo-Re 系列合金主要采用 H<sub>2</sub> 氛围保护的中频烧结方法制备。Mo-W、Mo-Re 合金的烧结温度随着 W、Re 含量增加而升高, 最高烧结温度达 2200~2300 °C, 相对密度可达 95% 以上。高温烧结对烧结设备的要求较高, 且高温烧结得到的钼合金晶粒粗大, 性能不佳; 低温烧结晶粒虽然得到细化, 但合金相对密度降低, 因此如何优化烧结工艺得到高致密又细晶的钼合金是研究的重点。钼铍合金和钼钨合金具有较高的抗拉强度、良好的延展性和高温性能, 被广泛应用于航空航天、核能、电子、军工等高科技领域, 如作为结构包套材料用于空间核反应堆的热离子交换器, 制成箔材和极细丝材作为弹性元件用于加热器、热电偶等高温设备中。

### 2.4 钼铜 (Mo-Cu) 合金烧结

钼铜合金是由不能互溶的钼和铜制备而成的“伪合金”。由于钼和铜的熔点相差太大, 因此钼铜合金主要以液相烧结方式制备。这种烧结方法依靠液相金属的流动促进固相金属 Mo 颗粒的扩散烧结, 由于 Mo 和 Cu 的热膨胀系数不同, 烧结体存在较大的孔隙, 因此难以实现完全致密。在微观组织中, Mo 主要呈现条状, 极少存在被 Cu 包裹的 Mo 颗粒<sup>[38]</sup>。另一种制备钼铜合金的方法是熔渗法, 通过预先烧结多孔 Mo 骨架, 然后向骨架中浸溶液相 Cu, 其微观组织主要是 Cu 包裹 Mo 形成的网络结构<sup>[38]</sup>。采用该方法制备 Mo-Cu 合金时, 烧结和浸渗的温度不能过高, 否则会造成钼骨架的孔隙封闭, 不利于液相 Cu 渗入骨架。陈国钦等<sup>[46]</sup>制备出钼颗粒分布均匀、相对密度为 99% 以上的高铜体积分数钼铜合金, 且钼铜界面干净、平滑, 不存在任何界面反应物和非晶层。钼铜合金优良的性能使其具有广泛的应用领域: (1) 可调节的热膨胀系数和高导热导电性使得合金可以用于封装集成电路及高功率半导体器件, 如大功率晶体管、大功率微波器件中的基片和散热原件等; (2) 无磁性、低热膨胀系数和高弹性模量使钼铜合金可满足一些特殊仪器仪表的要求, 如磁控管、低噪音行波管; (3) 良好的力学性能、抗烧蚀性和抗热震性使合金适合用于超高压电触头材料、喷管喉衬、电子束靶等高科技器件; (4) 密度较低且变形加工较钨铜材料容易, 使钼铜合金在航天、军工方面也有一定的应用, 如用作磁炮的导轨材料、穿甲炮弹的弹药罩等。

### 2.5 新型烧结技术

#### 2.5.1 微波烧结

微波烧结将微波能转换成动能和内能, 使得材料整体加热然后达到致密化烧结的目的。与传统烧结技术相比, 微波烧结技术具有加热速度快、降低烧结温度、缩短烧结时间和改善性能等明显优点。对 Mo-W-Cu 微波烧结研究发现<sup>[47]</sup>, 在 1000 °C 的烧结温度和 5 min 的烧结时间下, 微波场实现了辐射对 Mo、W、Cu 颗粒的完全穿透, 从而有效地促进了 Mo、W 和 Cu 之间的扩散和固溶。

#### 2.5.2 大电流烧结

大电流电场烧结工艺是近年来提出的一种新型快速烧结技术, 主要利用电流通过试样产生焦耳热来实现快速烧结致密化。该方法具有在比传统烧结方法更低的温度和更短的时间内实现材料烧结致密化的关键优势。研究发现大电流电场烧结制备 W-Mo-Cu 合金中的孔隙减少, 相对密度、显微硬度及电导率提高<sup>[48]</sup>。

#### 2.5.3 放电等离子烧结

放电等离子烧结是一种具有升温快、烧结时间短、所制得的材料相对密度高、外加压力和烧结气氛可控等特点的材料制备新技术。与传统烧结技术相比, 具有快速、低温、节能、环保等多项优势和特点。研究发现放电等离子烧结钼合金平均晶粒大小仅为 3.74 μm, 烧结坯抗拉强度、抗压强度分别高达 765 MPa 和 2307 MPa, 相较于常压氢气烧结的钼合金, 无论晶粒大小、均匀性、抗拉强度、抗压强度都更加优异<sup>[49]</sup>。

#### 2.5.4 低温活化烧结

在钼中加入 Ni 等元素可以降低烧结温度, 在低温下烧结可以获得高相对密度的钼合金。研究发现<sup>[50]</sup>不加 Ni 的 Mo-Cu 合金在 1300 °C 温度下烧结, 其相对密度最高为 88%, 而添加少量 Ni 后烧结, 相对密度提升至 97.1%, 添加少量活化元素 Ni 有助于合金的烧结致密化。

微波烧结、大电流烧结、放电等离子烧结、低温活化烧结等粉末冶金新技术发展迅速, 为钼合金粉末冶金提供了新思路 and 方向。钼合金的相对密度及孔隙分布对其性能具有重要影响, 但是受限于粉体制备技术和烧结技术, 高相对密度的钼金属材料仍难以获得, 丰富烧结工艺、提高钼合金相对密度需要更深入、细致和系统的研究。因此, 如何获得

相对密度高、孔隙度可控的烧结坯体是钼合金的重要发展方向。

### 3 钼合金的强化方式

为了提高钼金属的强度、塑性，通常会在钼中添加合金化元素来实现合金化，该方法操作简单、成本低、工艺成熟，适合工业生产，但是性能很难取得更好突破。钼合金主要的强化手段有固溶强化、沉淀强化、弥散强化和细晶强化。

#### 3.1 固溶强化

在钼中加入合金元素可以引起晶格畸变，从而阻碍位错运动，提高钼合金的强度和韧性。根据元素添加量的不同，固溶强化又可以分为微量元素固溶强化和大量元素固溶强化。

微量元素固溶强化型钼合金主要指添加少量的钛、锆、铪等元素（主要是 IVB 族元素）形成 Mo-0.5Ti、Mo-0.5Zr 等二元系合金，并在基体中形成  $(\text{Mo,Ti})_x\text{O}_y$ 、 $(\text{Mo,Hf})_x\text{O}_y$  颗粒<sup>[51]</sup>，引起钼晶格畸变，阻碍位错运动。但是，当合金类元素含量过高时，形成的第二相会偏聚在晶界，造成钼合金的力学性能下降<sup>[52]</sup>。

大量元素固溶强化型钼合金一般指 Mo-W、Mo-Re 系列合金。钨、铼等元素的原子半径和钼原子的相差不大，可以形成置换固溶体。铼不仅熔点高，而且可以和钼大量固溶，提高钼合金的再结晶温度和延展性，降低塑脆转变温度，有利于改善钼合金的高温 and 室温性能<sup>[53]</sup>。钨、钼均为体心立方结构，且钨的熔点高 3410 °C，钨的添加可以提高钼合金的高温强度，但是添加量过多，会造成大量晶格畸变，降低塑性，影响加工性能。

#### 3.2 沉淀强化

沉淀强化是通过原位生成或者直接加入方式向钼基体中引入第二相颗粒，通过钉扎作用阻碍位错滑移和晶界运动，从而抑制钼晶粒长大，获得细晶粒材料。第二相颗粒强化在不改变塑性和韧性的同时，可以有效提高材料硬度和强度，从而提高材料的抗蠕变强度以及高温力学性能。钼合金沉淀强化的第二相颗粒一般都是碳化物或稀土氧化物。碳化物弥散强化通常是向钼基体中加入微量的 Ti、Zr 和 C，其中的金属元素在高温下与碳反应生成细小弥散的碳化物，这些碳化物具有熔点高、密度低、热稳定性好等优点，并均匀分布在晶内或晶界处，与基体形成较低能量的半共格晶界，改善晶界的结合力<sup>[52]</sup>，并阻碍位错运动，提高材料的强韧性。范

景莲等<sup>[54]</sup>采用粉末冶金法制备了不同含量（质量分数）ZrC 和 TiC 的 Mo-Zr、Mo-Ti 合金，如图 1 所示，随着碳化物含量的提高，钼合金的强度增加。但是，当碳化物质量分数超过 0.4% 后，碳化物与钼晶粒的界面结合处容易产生裂纹，使钼合金的强韧性下降。当 ZrC 或 TiC 添加质量分数为 0.4% 时，合金的室温强度达到最高。微量活性元素也可以与晶界处的杂质生成细小且均匀分布的第二相颗粒，并对位错产生钉扎作用，从而提高材料的力学性能。

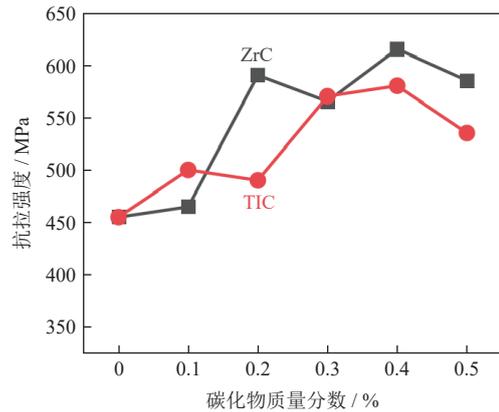


图 1 TiC 和 ZrC 质量分数对合金室温抗拉强度的影响<sup>[54]</sup>

Fig.1 Effect of the mass fraction of TiC and ZrC on tensile strength of the alloys at room temperature<sup>[54]</sup>

#### 3.3 弥散强化

稀土氧化物弥散强化是指 La、Ce、Y 等稀土氧化物掺杂到钼基体中，在钼的晶界和晶内以氧化物的形式存在。这些稀土氧化物颗粒具有熔点高、热稳定性好和化学性质稳定等优点，在钼合金塑性变形过程中对位错起到钉扎作用，位错运动绕过第二相颗粒后形成位错环，并在第二相颗粒周围形成应力场，阻碍后续位错绕过，使流变应力显著提高。稀土元素可以在晶界内和杂质元素（如氧、氮）等形成第二相颗粒，清洁晶界并钉扎位错。这类钼合金的再结晶温度比纯钼高 400~500 °C，高温退火后仍有较好的室温韧性。采用喷雾干燥法制备的 Mo-La 合金<sup>[16]</sup>，氧化镧均匀分布在晶界和晶内，能够有效细化晶粒和抑制晶粒的异常长大。在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数低于 5% 时，钼合金的屈服强度随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加而提升，见图 2。

对弥散强化第二相颗粒的要求如下：（1）颗粒尺寸要尽可能小（10~50 nm），尺寸越小，位错需要克服阻力越大，钉扎作用越强，可以更有效地阻碍晶界迁移，提高材料的强度；（2）颗粒与基体金属无相互作用，在高温条件下颗粒相互集聚的

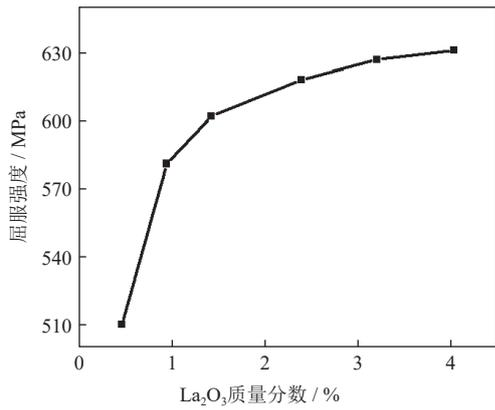


图 2 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数对钼合金屈服强度的影响<sup>[16]</sup>

Fig.2 Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mass fraction on the yield strength of molybdenum alloys<sup>[16]</sup>

倾向性小; (3) 第二相颗粒具有熔点高、硬度高, 热稳定性好等优点。

### 3.4 细晶强化

细晶强化主要是通过细化合金的晶粒来提高材料的力学性能。晶粒尺寸越小, 单位体积内的晶粒数量越多, 在受到外力作用下, 材料的塑性变形可以在多个晶粒内同时进行, 从而减少应力集中的现象。细晶强化又可以称为晶界强化, 通过晶界对位错的阻碍作用实现基体的强化。如图 3 所示<sup>[55]</sup>, 晶界对位错在晶粒间的转移存在阻碍作用, 晶界越多晶粒越细, 晶界面积就越大, 对位错运动起到有效的阻碍作用, 抑制了金属内部裂纹的扩展, 对材料起到显著的强化作用。

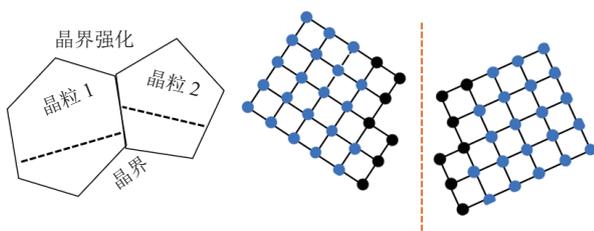


图 3 细晶强化机制示意图<sup>[55]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of the fine-grained strengthening mechanism<sup>[55]</sup>

由霍尔佩奇 (Hall-Petch) 公式 ( $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ , 式中  $\sigma_y$  为屈服强度,  $d$  为晶粒直径,  $\sigma_0$  和  $k_y$  都是常数) 可以看出多晶材料的屈服强度与晶粒大小有直接关系, 晶粒越细化, 材料强度越高。但是, 当晶粒细小到 30 nm, 纳米金属的性能不再满足该关系式, 如图 4 所示<sup>[56]</sup>, 出现了屈服强度下降的现象, 因此在一定范围内细化晶粒可以改善钼合金的强度、

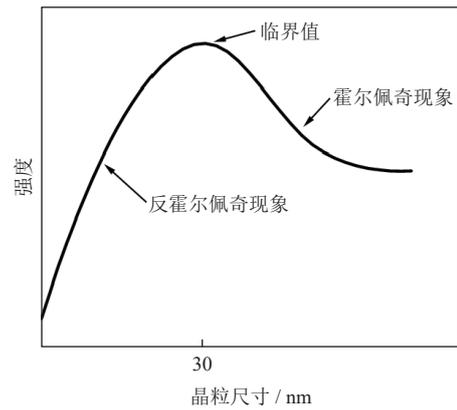


图 4 霍尔佩奇公式中晶粒尺寸和强度的关系<sup>[56]</sup>

Fig.4 Relationship of grain size and strength in Hall-Petch equation<sup>[56]</sup>

塑性和韧性。

合金化也具有细化晶粒的作用。Chen 等<sup>[57]</sup> 在钼中掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 研究发现亚微米和纳米 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒可以均匀分布在钼基体中。当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数低于 0.9% 时, 钼晶粒显著细化; 掺杂质量分数达到 0.9% 时, 钼合金具有最大的屈服强度, 约是纯钼的 1.8 倍, 如图 5 所示。图中 ML1~ML5 分别指 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂质量分数为 0.3%、0.6%、0.9%、1.5%、2.5%, 其中  $\sigma_0$  是基体强度,  $\sigma_{HP}$  是晶粒细化的贡献,  $\sigma_{or}$  是奥罗万强化的贡献, 可以看出细晶强化对钼合金的强化有重要贡献。

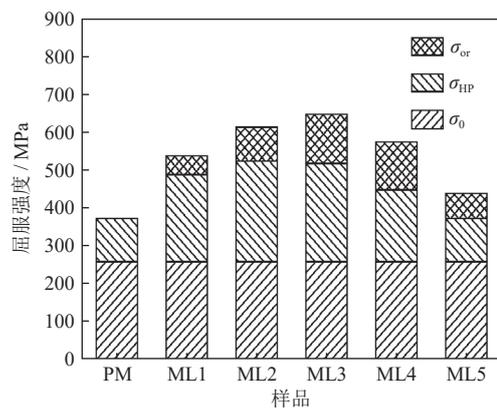


图 5 钼合金强化贡献的计算<sup>[57]</sup>

Fig.5 Calculated strengthening contribution of the Mo-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys<sup>[57]</sup>

在钼中掺杂其他元素来实现合金化强化, 掺杂的元素与钼基体结合, 可以有效的细化晶粒, 同时元素形成的第二相与基体固溶或者弥散分布在基体内, 阻碍位错的运动, 提高钼合金的强韧性。但是随着对钼合金性能的需求进一步提高, 对钼合金强

化提出了更高的要求,单一的合金化强化越来越难以使钼合金满足应用要求,需要进一步丰富强化方法。

#### 4 结论和展望

钼具有高熔化温度、高导热性和优异的力学性能等特点,在冶金、机械、化工、航空和核工业等行业有着广泛的应用。随着社会和科技的进一步发展,对钼合金的综合性能要求也越来越高,因此,对钼合金的粉末冶金技术和强化方法需要更加深入、细致的研究,主要包括以下几点:(1)在液-液掺杂工艺的基础上进一步完善掺杂工艺和制备方法,降低成本和工序的复杂程度,拓宽工程应用范围;(2)探索新型压形工艺,向着近净成形为主要目标的新型固结技术发展;(3)优化粉末冶金烧结工艺,研究探索高致密化、低孔隙度为主要目标的新型烧结工艺;(4)根据强化机理,将合金化强化和其他强化方法相结合,探索更高效的强化手段,以满足日益增长的高性能要求。

#### 参考文献

- [1] Xu J Y, Yang X M, Liu M, et al. State of China molybdenum industry development in 2013. *China Molybd Ind*, 2014, 38(3): 5  
(许洁瑜, 杨晓明, 刘萌, 等. 2013年中国钼工业发展状况. *中国钼业*, 2014, 38(3): 5)
- [2] Jiang L J, Li L P, Yao Y F, et al. Annual review of molybdenum in 2014. *China Molybd Ind*, 2015, 39(1): 1  
(蒋丽娟, 李来平, 姚云芳, 等. 2014年钼业年评. *中国钼业*, 2015, 39(1): 1)
- [3] Wang M, Deng Y S. Global molybdenum market in 2015. *China Molybd Ind*, 2016, 40(1): 55  
(王敏, 邓永山. 2015年全球钼市场评述. *中国钼业*, 2016, 40(1): 55)
- [4] Xu B. *Study on Microstructure and Properties of High Performance Sintered Molybdenum Materials for Extrusion Dies* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2010  
(徐兵. 挤压模具用高性能烧结钼材料组织与性能的研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2010)
- [5] Wang J P, Zhang H C, Wang J G, et al. Analysis of global molybdenum resource supply and demand structure and some suggestions. *China Min Mag*, 2016, 25(Suppl 2): 1  
(王家鹏, 张洪川, 王建国, 等. 全球钼资源供需形势分析及对策建议. *中国矿业*, 2016, 25(增刊 2): 1)
- [6] Cheng H Z, Fan J L, Liu T, et al. Preparation and research development of TZM molybdenum alloys. *China Molybd Ind*, 2008, 32(6): 40  
(成会朝, 范景莲, 刘涛, 等. TZM钼合金制备技术及研究进展. *中国钼业*, 2008, 32(6): 40)
- [7] Wang D H, Yuan X B, Li Z K, et al. Progress of research and application for Mo metal and its alloys. *Rare Met Lett*, 2006, 25(12): 1  
(王东辉, 袁晓波, 李中奎, 等. 钼及钼合金研究与应用进展. *稀有金属快报*, 2006, 25(12): 1)
- [8] Jia Z C, Lin B T. Progress in increasing low temperature ductility and high temperature oxidation resistance of Mo alloys. *Powder Metall Ind*, 2009, 19(1): 49  
(贾佐诚, 林冰涛. 提高钼合金低温塑性和高温抗氧化性的新进展. *粉末冶金工业*, 2009, 19(1): 49)
- [9] Zhou T J, Feng W, Zhao H B, et al. Coupling effects of tungsten and molybdenum on microstructure and stress-rupture properties of a nickel-base cast superalloy. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2018, 28(1): 45
- [10] Primig S, Clemens H, Knabl W, et al. Orientation dependent recovery and recrystallization behavior of hot-rolled molybdenum. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2015, 48(3): 179
- [11] An G, Sun J, Sun Y J, et al. Preparation and influencing factors of molybdenum targets and magnetron-sputter-deposited molybdenum thin films. *Mater Sci Forum*, 2018, 913: 853
- [12] Xue K M, Wang Z, Liu M, et al. Mechanical properties of micro- and nano-scale during high pressure torsion of pure molybdenum. *Rare Met Mater Eng*, 2019, 48(6): 2033  
(薛克敏, 王喆, 刘梅, 等. 纯钼高压扭转过程中微纳尺度的力学性能. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(6): 2033)
- [13] Chen Z X. Research on development strategy of molybdenum mine in Heilongjiang Province. *World Nonferrous Met*, 2019(9): 63  
(陈忠新. 黑龙江省钼矿发展战略研究. *世界有色金属*, 2019(9): 63)
- [14] Liu H, Ju J H, Zhang J L, et al. Strengthening and toughening of molybdenum alloy and its development trend. *China Molybd Ind*, 2011, 35(2): 26  
(刘辉, 巨建辉, 张军良, 等. 钼合金的强韧化与发展趋势. *中国钼业*, 2011, 35(2): 26)
- [15] Ju Y P, Wang A Q. Current research status of Mo alloys. *Powder Metall Ind*, 2015, 25(4): 58  
(居炎鹏, 王爱琴. 钼合金研究现状. *粉末冶金工业*, 2015, 25(4): 58)
- [16] Liu P P, Fan J L, Cheng H C, et al. Effect of La on microstructure and mechanical property of Mo-alloy. *Powder Metall Technol*, 2009, 27(3): 185  
(刘拼拼, 范景莲, 成会朝, 等. 稀土La对钼合金组织和性能的影响. *粉末冶金技术*, 2009, 27(3): 185)
- [17] Wang L, Sun J, Sun Y J, et al. Effect of doping methods on microstructure and mechanical properties of Mo-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy. *Rare Met Mater Eng*, 2007, 36(10): 1827  
(王林, 孙军, 孙院军, 等. 掺杂方式对Mo-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金组织和力学性能的影响. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(10): 1827)
- [18] He H C, Wang K S, Hu P, et al. Effect of lanthanum doping on recrystallization behavior of TZM alloy sheet. *Rare Met Mater Eng*, 2015, 44(5): 1297  
(何欢承, 王快社, 胡平, 等. 掺杂稀土元素镧对TZM合金板材再结晶行为的影响. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(5): 1297)
- [19] He B H, Yang H L, Ruan J M. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on microstructure and properties of molybdenum alloy. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2012, 17(2): 234  
(何斌衡, 杨海林, 阮建明. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量对钼合金组织和性能的影响. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(2): 234)
- [20] Zhou M L, Li J, Zuo T Y. Study on the structure and properties of La-Mo wire. *Chin J Nonferrous Met*, 1994, 4(2): 45  
(周美玲, 李俊, 左铁镭. 钨钼丝组织结构和性能的研究. *中国有色金属学报*, 1994, 4(2): 45)
- [21] Wang J S, Dong L R, Liu W, et al. Progress on RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo/W matrix secondary emitter materials. *Sci China Technol Sci*, 2017, 60(10): 1439
- [22] Wang J S, Zhou M L, Zuo T Y. Advance in rare earth cathode doped refractory metal materials. *Mater China*, 2009, 28(3): 1  
(王金淑, 周美玲, 左铁镭. 稀土难熔金属阴极材料的研究进展. *中国材料进展*, 2009, 28(3): 1)

- [23] Wang J S, Li B Z, Zhou M L. A study of the emission property and mechanism of La-Mo cathode. *Vac Electron*, 2007(6): 5  
(王金淑, 李保真, 周美玲. La-Mo阴极发射性能及机理研究. 真空电子技术, 2007(6): 5)
- [24] Liu G, Zhang G J, Jiang F, et al. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility. *Nat Mater*, 2013, 12(2): 344
- [25] Zhang G J, Liu G, Sun Y J, et al. TEM *in situ* observation of crack propagation in lanthanum oxide dispersion strengthened molybdenum alloy. *Rare Met Mater Eng*, 2010, 39(5): 828  
(张国君, 刘刚, 孙院军, 等. 氧化镧弥散强化钼合金裂纹扩展的TEM原位观察. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(5): 828)
- [26] Subramanian R, Shankar P, Kavithaa S, et al. Synthesis of nanocrystalline yttria by sol-gel method. *Mater Lett*, 2001, 48(6): 342
- [27] Dong L R, Li J H, Wang J S, et al. Fabrication and reduction process of dispersive Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Mo super-fine powders comparing with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Mo powders. *Powder Technol*, 2019, 346: 78
- [28] Cheng P M, Yang C, Zhang R, et al. Enhancing the high-temperature creep properties of Mo alloys via nanosized La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle addition. *J Mater Sci Technol*, 2022, 130: 53
- [29] Dong Z, Ma Z Q, Liu Y C. Accelerated sintering of high-performance oxide dispersion strengthened alloy at low temperature. *Acta Mater*, 2021, 220: 117309
- [30] Zhang D D, Ni F, Xu L J, et al. Effects of doping methods on microstructure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo composite material. *Rare Met Cement Carb*, 2011, 39(3): 35  
(张丹丹, 倪锋, 徐流杰, 等. 掺杂方式对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo复合材料组织及性能的影响. 稀有金属与硬质合金, 2011, 39(3): 35)
- [31] Wang S Q, Ni D Z, Zhang N, Study on production technology of high temperature molybdenum billet. *Rare Met Mater Eng*, 1998, 27(4): 46  
(王思清, 倪德忠, 张楠. 高温钼坯生产工艺研究. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(4): 46)
- [32] Li D C, An G, Liu G J, et al. Sub-micron MoC powders prepared by high-energy mechanochemistry method. *Powder Metall Technol*, 2008, 26(3): 205  
(李大成, 安耿, 刘高杰, 等. 高能机械化学法制备亚微米MoC粉体. 粉末冶金技术, 2008, 26(3): 205)
- [33] Wei S Z, Zhou Y C, Duan S H, et al. Effect of lanthanum oxide content on microstructure and properties of molybdenum plate. *J Henan Univ Sci Technol Nat Sci*, 2013, 34(2): 1  
(魏世忠, 周玉成, 段素红, 等. 氧化镧含量对钼板组织与性能的影响. 河南科技大学学报(自然科学版), 2013, 34(2): 1)
- [34] Hu W Q, Sun T, Liu C X, et al. Refined microstructure and enhanced mechanical properties in Mo-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys prepared by freeze-drying method and subsequent low temperature sintering. *J Mater Sci Technol*, 2021, 88: 36
- [35] Hu W Q, Wang L, Ma Z Q, et al. Nano Mo-La-O particles strengthened Mo alloys fabricated via freeze-drying technology and low temperature sintering. *Mater Sci Eng A*, 2021, 818: 141448
- [36] Cao Q G, Zhao P C, Rong W, et al. Preparation of molybdenum alloy micropowder via spray drying method. *Rare Met Mater Eng*, 2020, 49(10): 3627  
(操齐高, 赵盘巢, 戎万, 等. 喷雾干燥法制备钼合金微粉的研究. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(10): 3627)
- [37] Xu L J, Wei S Z, Li J W, et al. Preparation, microstructure and properties of molybdenum alloys reinforced by *in-situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2012, 30(1): 208
- [38] Zhao H. Research and development on the sintering techniques of molybdenum and molybdenum alloys. *Powder Metall Technol*, 2019, 37(5): 382  
(赵虎. 钼及钼合金烧结技术研究及发展. 粉末冶金技术, 2019, 37(5): 382)
- [39] 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)
- [40] Yu Z T, Wang K S, Hu P, et al. Progress of low oxygen TZM molybdenum alloy. *Mater Rep*, 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)
- [41] 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)
- [42] Wang C Y, Chang Y, Zhang H L, et al. Effect of ZrO<sub>2</sub> content on microstructure and properties of molybdenum alloys. *Powder Metall Technol*, 2021, 39(5): 429  
(王承阳, 常洋, 张林海, 等. 氧化锆含量对钼合金组织和性能的影响. 粉末冶金技术, 2021, 39(5): 429)
- [43] 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  
(冯鹏飞, 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)
- [44] 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, 冯鹏飞, 等. 稀土Y、Ce对钼合金力学性能的影响. 中国钼业, 2012, 36(5): 51)
- [45] Cao W C. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped on the mechanics performance of molybdenum alloys. *China Molybd Ind*, 2006, 30(3): 40  
(曹维成. 氧化钇掺杂对合金烧结钼组织及性能的影响. 中国钼业, 2006, 30(3): 40)
- [46] Chen G Q, Zhu D R, Zhan R, et al. Highly dense Mo/Cu composites fabricated by squeeze casting and their thermal conduction properties. *Chin J Nonferrous Met*, 2005, 15(11): 1864  
(陈国钦, 朱德志, 占荣, 等. 挤压铸造法制备高致密Mo/Cu及其导热性能. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1864)
- [47] Zhou H L, Feng K Q, Ke S X, et al. Study on the microwave sintering of the novel Mo-W-Cu alloys. *J Alloys Compd*, 2021, 881: 160584
- [48] Zhou H L, Feng K Q, Liu Y F. Densification, microstructure, and properties of W-Mo-Cu alloys prepared with nano-sized Cu powders via large electric current sintering. *Adv Powder Technol*, 2022, 33(8): 103703
- [49] Lu Y, Yang D L. High-performance ultra-fine grain Mo alloy prepared by SPS sintering. *Hot Work Technol*, 2021, 50(10): 40  
(卢瑶, 杨栋林. SPS烧结制备高性能超细晶钼合金. 热加工工艺, 2021, 50(10): 40)
- [50] Li Z F, Tang H P, Liu H Y, et al. Influence of activating element Ni on performance of Mo-Cu alloy. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2006, 11(3): 185  
(李增峰, 汤慧萍, 刘海彦, 等. 活化元素Ni对Mo-Cu合金性能的影响. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(3): 185)
- [51] Lu M Y, Fang J L, Cheng C H, et al. Influence of TiC addition on properties and microstructure of Mo-Ti alloy. *Rare Met Mater Eng*, 2010, 39(6): 985  
(卢明园, 范景莲, 成会朝, 等. TiC的添加对Mo-Ti合金性能与组织结构的影响. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(6): 985)

- [52] Leichtfried G, Schneibel J H, Heilmaier M. Ductility and impact resistance of powder-metallurgical rhenium alloys. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(10): 2955
- [53] Cao W C, Liu J, Ren Y X. Effect of doping different trace elements on properties of molybdenum materials. *Rare Met Lett*, 2006, 25(8): 29  
(曹维成, 刘静, 任宜霞. 掺杂不同微量元素对钼材性能的影响. 稀有金属快报, 2006, 25(8): 29)
- [54] Fan J L, Qian Z, Cheng H Z, et al. Effect of trace TiC/ZrC on property and microstructure of TZM alloy at room and high temperature. *Rare Met Mater Eng*, 2013, 42(4): 853  
(范景莲, 钱昭, 成会朝, 等. 微量TiC/ZrC对TZM合金室温及高温性能与组织的影响. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(4): 853)
- [55] Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale. *Science*, 2009, 324: 349
- [56] Zhou Y H, Hu P, Chang T, et al. Research progress of strengthening and toughening modes and mechanisms of molybdenum alloys. *J Funct Mater*, 2018, 49(1): 1026  
(周宇航, 胡平, 常恬, 等. 钼合金强韧化方式及机理研究进展. 功能材料, 2018, 49(1): 1026)
- [57] Chen X, Li B, Wang T, et al. Strengthening mechanisms of Mo-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys processed by solid-solid doping and vacuum hot-pressing sintering. *Vacuum*, 2018, 152: 70

### (上接第 11 页)

- [53] Chen H M, Hu B F, Li H Y, et al. Microstructure characteristics of FGH95 superalloy powders prepared by PREP. *Acta Metall Sinica*, 2003, 39(1): 30  
(陈焕铭, 胡本芙, 李慧英, 等. 等离子旋转电极雾化FGH95高温合金粉末颗粒凝固组织特征. 金属学报, 2003, 39(1): 30)
- [54] Chen H M, Hu B F, Yu Q M, et al. Heat transfer and solidification behavior of droplets during plasma rotating electrode processing. *Chin J Nonferrous Met*, 2002, 12(5): 883  
(陈焕铭, 胡本芙, 余泉茂, 等. 等离子旋转电极雾化熔滴的热量传输与凝固行为. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 883)
- [55] Li L, Dai Y, Lü P. Study on the technology of producing AlSi10Mg aluminum alloy powder by plasma rotating electrode method. *Adv Mater Ind*, 2018(12): 23  
(李礼, 戴煜, 吕攀. 等离子旋转电极法制取AlSi10Mg铝合金粉末工艺的研究. 新材料产业, 2018(12): 23)
- [56] Wang H, Bai R M, Zhou X M, et al. Comparative analysis of Inconel 718 powder prepared by PREP method and AA method. *New Technol New Prod China*, 2019(19): 1  
(王华, 白瑞敏, 周晓明, 等. PREP法和AA法制取Inconel 718粉末对比分析. 中国新技术新产品, 2019(19): 1)
- [57] Hsu T I, Wei C M, Wu L D, et al. Nitinol powders generate from plasma rotation electrode process provide clean powder for biomedical devices used with suitable size, spheroid surface and pure composition. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 13776