

难熔金属文集

(第六届难熔金属学术交流会)



Re Ta Mo Nb Zr H



出版说明

《第六届难熔金属学术交流会》是由国家科委冶金新材料专业组、中国金属学会、中国有色金属学会和稀有金属情报网共同组织，于1988年11月1日至6日在湖南省大庸市召开的。会议由冶金工业部钢铁研究总院、北京有色金属研究总院和西北有色金属研究院联合举办。出席会议的有中国科学院、冶金工业部、有色金属工业总公司、机械电子部、航空航天部、核工业部和轻工业部各系统的大专院校、科研设计院、所和工矿企业等单位102名代表。会议收到论文91篇，其中综合性报告5篇、钨及钨合金论文32篇、钼及钼合金论文23篇、铌及铌合金论文9篇、钽及钽合金论文4篇、钛锆铪论文5篇、难熔金属涂层及表面处理论文5篇、有关工艺设备论文4篇，其它方面的论文4篇。

会议责成冶金工业部钢铁研究总院吕忠、张金兰、徐用忍、刘叔芬、北京有色金属研究总院康志军，西北有色金属研究院孙洪志、赵铁夫、西北有色金属加工厂于少昌、鲁利国、上海钢铁研究所苏英豪、和科学院金属研究所唐全红、等六个单位的同志组成编审组，编审本届学术会议的全部论文和报告。编审组根据会议决定，在兴城召开了审稿会、对全部论文进行了认真审阅。收到论文、报告共60篇，会议决定选入55篇论文，其它以文摘形式编入本文集。

自上届难熔金属学术交流会以来，我国难熔金属在科研、生产和应用方面又有了较大的进展、特别是难熔金属材料的性能及机理的研究取得不少新的成果。钨丝生产技术引进消化工作已经取得很大成效，这些都已收入到本文集。牟慧妍和吕忠负责编辑工作，杨文希插图。在编辑工作中得到匡方同志的指导和帮助。由于编辑水平有限、错误和不妥之处，敬请批评指正。

第六届难熔金属会议论文集编辑组

1990年2月15

历届难熔金属会议概况

届次	时 间	地点	主 办 单 位	发表的 论文篇数
第一届	1974年10月8—16日	长沙	中南矿冶学院 宝鸡有色金属研究所	154
第二届	1976年12月10—15日	广州	广州有色金属研究所 宝鸡有色金属研究所	55
第三届	1979年9月16—21日	宝鸡	宝鸡有色金属研究所	86
第四届	1982年6月15—19日	上海	上海钢铁研究所 上海有色金属研究所 宝鸡有色金属研究所	98
第五届	1985年10月21—25日	沈阳	沈阳有色金属加工厂 科学院金属研究所 宝鸡有色金属研究所	89
第六届	1988年11月1—6日	大庸	冶金工业部钢铁研究总院 北京有色金属研究总院 西北有色金属研究院	91

目 录

国外难熔金属进展	孙洪志 (1)
中国钨钼制品的生产与出口前景	杨宇铎 (9)
难熔金属在电真空器件中应用	韩忠德 (13)
普兰西工厂难熔金属进展	宋 琳 (15)
难熔金属加工材国内外标准述评	孟庆林 (17)

钨及其合金

显像管用钨钼合金丝发展预测	宋 琳 (27)
掺杂钨丝再结晶机理的研究	蒋显亮 左铁镛 (29)
掺杂钨丝特异再结晶行为的研究	陈中春 周美玲 左铁镛 (31)
掺杂钨丝绕丝横裂原因初探	朱恩科 (35)
W ₁₀ Ni ₄ Cu合金触头材料的研制	牟科强 吕大铭 唐安清 凌贤野 (36)
W-Ni-Fe高比重合金的微观组织结构	康志军 张宝生 (39)
不同的复合粉末状态对W-Ni-Cu重合金显微组织和物理机械性能的影响	黄建忠 李晋尧 王建业 (41)
烧结后处理对90W-4Ni-2Fe-4Mo钨合金机械性能的影响	惠 军 周世铎 (45)
钨铜触点材料的热等静压处理	吕大铭 唐安清 牟科强 凌贤野 (49)
W-Cu复合材料烧蚀——侵蚀的研究	章振东 胡廷显 (52)
Zr、C及Mo对钨渗铜材料高温强度的影响	章振东 胡廷显 (55)
焊接无磁不锈钢用电极材料	徐贵兰 (62)
控制高比重钨基合金质量的几个关键问题	屈树岑 (64)
高比重钨合金再生工艺研究	陈景先 甘长炎 缪汉平 张宝生 (68)
钨喷口材料扬氏模量, 切变模量, 泊松比测定方法	魏丽坤 尤清照 彭栋秀 (70)
W ₃₁ 钨条生产工艺引进消化研究报告	池秋林 刘辉 封方东 (74)
钨条烧结时掺杂元素的变化	高胜玉 (78)
大口径无缝薄壁变形钨管试验报告	吴凤照 张淳芳 周志荣 (80)

钼及其合金

国内钼材生产应用概况	石玉峰 (85)
钾泡列分布对掺杂钼板室温韧性影响的研究	金平安 蒋显亮 (90)
TZMC钼合金断裂韧性的初步探讨	邢英华 吕忠 (93)
两种钼片拉伸断裂的SEM研究	萧正利 尤世武 (96)
烧结态PM-TZC钼合金室温脆性的研究	邢士强 刘志超 (99)
钼在烧结态PM-TZC钼合金中的存在形式及对合金力学性能的影响	邢士强 刘志超 (103)

试样的取向及状态对粉冶TZM板材性能的影响	王慧芳	俞淑延 (107)
高温钼粉的粒度对成材率的影响	向铁根	曾建辉 刘戊生 (110)
钼的活化烧结及性能	李朝金	蔡宗玉 (112)
低温活化烧结超细晶粒钼板坯的轧制工艺及其特性	杨斌	宋丽叶 (115)
超细钼粉氧活化烧结工艺研究	宋丽叶	杨斌 (120)
钼粉粒度对烧结坯组织及性能的影响	吕忠	邢英华 (125)
粉冶纯钼棒的精密锻造探索		张德尧 (127)
精密锻造对粉冶纯钼棒性能的影响		张德尧 (129)
Φ100毫米粉冶钼管旋压工艺研究		昌文华 (132)
铂铑包覆钼合金搅拌器的研制	蔡靖宇	殷国平 苏英豪 (136)
铸态钼锭的精锻		胡宗式 (139)
钼的抗氧化涂层的研究和应用	张存默	贾中华 (141)

铌、锆及其合金

姿态发动机喷注器Nb-1Zr材料研制	庄祥麟	浦桂玲 (143)
C-103铌合金防护涂层微观结构的研究		张存默 (146)
热处理对Nb-40Ti-5.5Al合金棒材显微组织的影响	黄特伟	周凤英 (149)
粉末铌合金D ₄₃ 的热等静压成型	曾果特	王声宏 郭凌云 (152)
姿态控制推力室SCb-291材料研究	庄祥麟	浦桂玲 (155)

钽及钼合金

钽及钽基合金的表面渗碳强化	唐全红	庄祥麟	方金法	章育华 (158)
高纯氧化钽涂层陶瓷坩埚及其应用				张心灵 (160)
钽包银、铂金电极的研制	庄祥麟	于文川	金秋生	于秋蕴 郑天禹 (164)
钽丝坯条烧结的再研究	刘贵材	姜燕雄	何灿 (168)	

其 它

钨板和带的工艺及性能				杨宇锋 (170)
煤造气炉测温热电偶保护管材质的选择				张巴刚 (172)
氧化物金属陶瓷的研究现状及展望				张金兰 (174)
新型圆筒形混料桶	吕忠			邢英华 (176)
纤维织构离散区内亚微观结构的不均匀性	李树堂	刘丹敏		朱建海 (178)
高比重粉坯挤压成型工艺探索	白淑珍	屈树岑	时元龙	康志军 (180)
FN3高比重合金的研制			方名尧	黄宗浩 (180)
荧光灯内环境对钨丝表层的影响分析	龚铁楠	关铭濂		明旭光 (180)
Nb-Zr-1合金的试制和生产	陈泰元		陈忠	(181)
银-碳化钨12-石墨3触头材料的加工与应用			潘鼎文	(181)

国外难熔金属进展

孙洪志

西北有色金属研究院

自1900年初开始,难熔金属虽然在化学和电子工业中有了一些具体应用,但到了50年代末期才有批量加工材生产。当时难熔金属板材生产的品种和等级相当于不锈钢和高温合金,生产费用主要来自国防部门资助,这为难熔金属在核能和航天工业上的应用打下了良好基础。

60年代初到70年代初十年间,宇航方面应用的难熔金属及其合金的研制工作,十分活跃,研制出的大部分合金都有极好的高温性能,但由于低温塑性差和抗氧化性能不好而应用受到限制。后来由于两个决定改变了这种积极、活跃的研究局面^[1]。一是1973年开始无限期终止空间核动力装置的研制工作,另是航天飞机上的碳-碳材料(耐1648℃)和二氧化硅(耐650~1200℃)隔热瓦代替了具有耐热涂层的难熔金属。从此,难熔金属及其合金的研究经费、人员和设施大大减少。

近几年来,特别是近三、四年来,小型空间核动力装置的研制工作又重新提出来,奇特的航天器例如“东方快车”号国家航天飞机上的部件,都需要相当简单而现在又没有的高温材料,因而又唤起人们对难熔金属及其合金的兴趣,围绕难熔金属在宇航方面的应用,对其抗氧化性能和非传统加工技术进行了探索性研究,取得了一些初步结果。难熔金属在民用工业中的应用,处在相对稳定阶段,据估计,到90年代初不会有大的发展。本文就国外难熔金属的生产、消费、合金研究、加工技术和应用现状,做了综述。

一、生产、消费和市场情况^[2-6]

1. 钨

国外生产的钨主要满足刀具工业、钻探工业和钢铁工业的需要。钨在这三个部门的消费量约占总消费量的75%。最近几年,由于世界性石油价格下跌,石油钻探业出现灾难性的衰落,钻机台数急剧减少,市场上出现了碳化钨刀具的代用品加涂层的长寿命刀具、钻头,以及钢铁工业近几年也不太景气,所以钨在天然气、石油钻探、开采部门、机床部门和钢铁部门的消费量显著下降。另外,中国以同精矿差不多的价格出售仲钨酸铵(APT),使西方国家的钨冶炼厂家感到购买APT要比买钨精矿更便宜,结果使钨精矿的部分消费被中国的APT取代。在这种情况下,国外钨精矿的价格从140美元/吨的顶峰下降到目前的只有40美元/吨的低谷。按目前价格水平,国外主要钨矿山没有哪一家能够在不承担财政亏损的前提下进行生产。于是,1986年西方主要钨矿山相继关闭停产。钨铁生产也存在类似情况,法国和西德的钨铁生产厂全部关闭。中国作为一个钨资源大国,在世界钨市场中有举足轻重的影响。国外钨工业尽管出现上述情况,但在钨加工材方面,生产、消费和市场情况似乎变化不大,并略有增加。由于这方面资料很难收集全,故以美国、日本为例。美国历年来由钨粉生产的加工材的数量是:1982年约1500吨,1983年约1550吨,1984年约2000吨,1985年约1900吨,1986年估计为900吨。钨在美国电气行业的消费量是:1980年约450吨,1985年约670吨,预计到2000年可能达到2000吨。在日本1985年的

钨加工材产量达456吨，比1984年提高了3%；细钨丝产量增长12%；包金的钨丝增长59%。据统计，钨加工材的消费量占钨的总消费量的15%。据称如果不开拓新的应用

领域，钨市场很难迅速复苏。因此，扩大钨加工材用量也是很重要的方面，并且潜力很大。美国和日本的钨加工材的价格如表4所示。

表4 美、日钨加工材价格（美国：美元/磅，日本：万日元/公斤）

	钨粉	钨 ($\phi 0.2\text{mm}$)	钨棒 ($\phi 2.0\text{mm}$)	碳化钨粉 (WC99)
美国	9.07~9.53			
日本	0.41~0.46	24	1.8~2.0	0.13~0.19

2. 钼

表5列出世界各国钼的产量和消费量，表6列出美国的初级钼产品的产量（包括钼铁、金属和合金粗料、废料、丝材、粉末和制品），表7列出日本钼钨加工材的产量，表8列出钼在各部门的消费比例，表9列出钼产品价格。从这些表可以看出，国外钼的产量大于消费量，但通过厂家努力，使供求接近平衡，价格没有大的变化。据美国矿务局报告，钼矿山开工率为40~50%。钼在各工业部门的消费情况近年来没有什么变化，钼在钢铁工业的消费量仍占总消费量的75%左右。钼及其合金加工材的消费量仅占总消费

量的6%左右，是很小一部分。

3. 铌

铌自30年代以来就作为炼钢添加剂进入了钢铁工业，后来与钛、锆形成的合金进入了宇航工业。各国生产的铌主要用于上述两个部门。因此世界铌的产量和消费量与钢铁工业和宇航工业关系十分密切。铌在钢铁工业的消费量占总消费量的85~90%。1985年钢铁工业对铌的需求曾出现上升的趋势，但在1986年内美国钢铁市场对铌的需求量一直下降。这种趋势扩大到西欧和日本。由于铌在宇航部门消费量的资料报道甚少，故铌和铌合金的产量很难估计。铌和铌合金加工材

表5 世界钼生产、消费情况（万吨）

	1982		1983		1984		1985		1986*	
	生产	消费	生产	消费	生产	消费	生产	消费	生产	消费
美国	4.08	1.50	1.50	1.40	4.60	1.77	4.72	1.68	4.26	1.77
加拿大	1.13		0.86		0.82		0.68		0.82	
智利	2.00		1.54		1.68		1.81		1.81	
西欧		2.49		3.76		2.90		2.95		3.08
日本		1.18		1.09		1.18		1.22		1.13
东方国家		1.13		1.04		1.13		1.18		1.18
其它	0.82	0.59	0.73	0.64	0.82	0.68	0.86	0.73	0.82	0.77
总计	8.03	6.89	4.63	7.93	7.92	7.66	8.07	7.76	7.71	7.93

表6 美国的钼初级产品产量(万吨)

	生产量	交货量	消费量	厂家库存量
1982	3.00	2.10	1.25	2.24
1983	1.70	2.30	1.23	1.28
1984	3.60	3.00	1.57	1.00
1985	4.00	3.35	1.51	0.95
1986P	1.90	2.62	1.27	W

P—初步数字; W—保密

表7 日本钼钨加工材产量(吨)

	1980	1981	1982	1983
钨材	399	357	354	391
钼材	190	193	192	264

表9 钼产品的价格(美元/磅, 日本: 万日元/公斤)

国 家	三 氧 化 钼		丝 ($\phi 1\text{mm}$)	电极棒 ($\phi 50\text{mm}$)	板 (0.2mm)
	筒 装	罐 装			
美 国	3.75~3.89	3.80~3.90			
日 本			1.6~1.8	1.4~1.5	3.8~4.2

面几乎消费了其余的部分。60年代初期, 电容器的电容量为1800—2000cv/g, 目前达到20000cv/g。钽电容器cv值的提高, 使钽电容器的用量增加。从表10可以看出, 美国、日本和欧洲的电容器产量都在不断增加。在美国, 由于这一年钽电容器销售量暴跌20%之后, 对电容器级钽粉的需求大大减少。在1986年, 尽管美国和欧洲用钽量减少, 但日本钽消费量增长了7~8%, 因而世界钽的总消费量保持在1985年的水平。1986年碳化钽和钽磨料产量都增加了, 分别达到55吨和38吨。钽原料价格因需求量大小而随机波动, 有涨有落, 但钽加工材和钽制品的价格基本稳定, 见表11。

表8 钼在各部门的消费比例

	合金钢	不锈钢	工 具 钢	铸铁 轧 辊	超合金	钼金属	化工品	其它
1984	44	22	8	6	3	6	10	1
1985	43	23	8	6	3	6	10	1

的价格几年来比较稳定。例如在美国钽板的价格稳定在40~60美元/磅, 钽粉价格稳定在34—48美元/磅; 在日本, 钽锭(99.8%以上)小批量订购的价格在5万日元/公斤, 钽厚板(2~3mm)的价格在8万日元/磅。

4. 钼

世界钼消费量大致没有变化, 估计为1050吨。钼在电子工业的消费量占总消费量的55%, 在烧结碳化物切削刀具方面的消费量为30%, 而在耐蚀化工设备和高温合金方

表10 钽电容器的产量(百万支/年)

	美 国	日 本	欧 洲
1965	106	9	—
1970	284	50	140
1975	357	241	295
1980	837	1332	448
1985	865	1982	441

二、难熔金属合金的近期研究

1. 脆性研究。

难熔金属合金脆性的近期研究主要集中在钼合金, 因为钼合金用作航天部件例如垫

表11

钽材的价格(美国:美元/磅, 日本:万日元/公斤)

	粉 末	棒	板 (0.5mm)	丝 ($\phi 0.25\text{mm}$)	箔 (0.012mm)
美 国	130~170	140~170	140~170		
日 本	7~9		8~9.6	10~10.8	17.6~20

圈、帽、法兰和活塞比其它难熔金属有更突出优点,例如高温强度高、抗氧化并容易买到,但钼的室温脆性限制了它的广泛应用。钼及其合金棒材的横向室温脆性是日前广大用户研究的主题^[7-10]。结果发现, TZM ($\text{Mo}-0.5\text{Ti}-0.08\text{Zr}-0.04\text{c}$)合金棒纵向上有极好的延性(通常大于20%),而横向上延性很差(几乎为零),认为这是由 $\langle 110 \rangle$ 纤维织构和晶界上分布的断裂的碳化物及其伴生的裂纹造成的。采用再结晶退火和附加形变热处理可以消除这个问题,例如再结晶钼棒经 1177°C 、1h+微锻后,其横向上的延伸率由0提高到27%;再结晶的TZM合金经 1482°C 、1h+微锻后,其横向上延伸率由0提高到11%;认为这是晶粒伴随再结晶和锻造过程细化的结果。

Mo-Re合金目前仍在研究,着重于Mo-48.9%Re的高变形率变形研究和低Re的Mo-Re合金研究^[11-17]。研究结果,对Re的增塑效应有歧义。其一,认为溶质Re有增塑效应,含有11-13%Re的Mo-Re合金有最好的塑性;其二,认为碳-氧比小于2($\text{c/o} < 2$)的Mo-Re合金,都倾向于低塑性,与Re添加量无关;其三,认为Mo-Re和W-Re合金中出现的是固溶强化而不是固溶软化。

2. 抗氧化性研究。

在过去30年中没有研究出一种能在高温下和在空气中本能地抗氧化的合金,它们必须在其表面涂复一种更能抗氧化的材料来保护。从工业角度看,有4种保护涂层即硅化物、铝化物、贵金属和Ni-Cr合金已成功地

用来保护难熔金属。最成功和广泛使用的涂层就是金属基的二硅化物,例如钼上的 MoSi_2 。涂层的厚度通常为2~5mm,在高于 1204°C 温度时其寿命为1000小时以下;在低于 1093°C 的温度时,高于10000小时。

近来开始研制这样一种铌基合金,它能在其表面自生一种氧化物保护膜。这种保护膜是一种防止氧向内扩散的天然阻挡层,最好能在工作温度下形成。美国洛克希德导弹航天公司已开始实施这项计划^[18],认为在Nb-Al合金中添加Ti是自生保护膜的最有效元素,例如Nb-24Ti-46Al-3.3Cr-4.4V(at%)合金就能在 1400°C 自生出氧化铝保护膜^[19,10],下一步工作是在低于 1200°C 温度下使其生成这种保护膜。

3. 抗蠕变性研究。

在60年代和70年代初,美国制订了空间核动力反应堆计划,研制了用于高温和抗长时蠕变的难熔金属合金。这些计划大部分在70年代初停止了。最近美国空间核动力堆新计划的提出,又引起对难熔金属长时蠕变性能的兴趣。Conway^[21]和Harak等人^[22,23]调查和分析了难熔金属合金的现有蠕变数据,并鉴别了重要蠕变数据的技术条件,以便提出新合金开发计划应遵循的重要方面。通过调查和分析认为,近期蠕变性能的研究工作主要集中在V a族金属(Nb和Ta)而不是VI a族金属(Mo和W)。

通过一系列研究^[24-26],发现固溶强化的铌合金比碳化物强化的钼合金更适合于长时间(7年)空间核动力堆应用,其中Nb-Hf-W和Nb-Hf-Ta三元系合金有最高的蠕

变强度值。钼合金的蠕变性能近来研究的不多, Klopp等人^[27]对Astar 811C钼合金的长时蠕变性能数据做了收集和汇总。

4. 民用研究^[28-32]。

当前, 围绕市场上的需要, 从节能降低成本和改善性能角度考虑, 对一些老合金做了一些深化改造和应用研究。例如, 日本东邦金属公司研制成功了一种添加氧化钨或氧化钼的钨合金, 用作TIG焊接、等离子束焊接的电极棒。这种合金电极棒起弧时间长并且稳定。至于钨和钼为什么有这样好的作用, 在理论上还不太清楚。这种合金的新市场有钢铁、有色合金等焊接领域。 $\phi 2.4 \times 150\text{mm}$ 的电极棒, 添加钨的为650~750日元/根, 添加钼的比添加钨的贵15~20%。为了获得更好的高温钼材, 许多研究者利用难熔金属碳化物弥散强化、固溶强化和沉淀强化等手段继续提高钼的再结晶温度、高温强度、抗氧化性能和耐磨耐蚀性能。最近探求了一些既有高温强度又有良好低温成形能力的合金, 例如TZC钼合金($\text{Mo}-1.0\text{Ti}-0.14\text{Zr}-0.1\text{C}$)和ZHM钼合金($\text{Mo}-0.72\text{Zr}-0.14\text{Hf}-0.1\text{C}$), 经改型后通过固溶处理和时效处理, 抗蠕变性能可提高一个数量级, 优于TZM钼合金。苏联、日本等国目前研制了一些新牌号的钼合金。日本东京钨公司正致力于Al、Si、K掺杂钼的研究。据称加入0.015% Al_2O_3 、 SiO_2 和 K_2O 的钼粉, 压制成型后于1830℃烧结, 并于100~1400℃下加工成模具, 其性能比TZM合金要好, 寿命比SKD-61合金长25倍。日本东芝公司在钼粉中加入1~5% La_2O_3 或在掺杂钼粉上再加入1~5% La_2O_3 , 有效地改善了强度、塑性, 是电子工业中的良好阴极材料。苏联研制的在 $\text{Mo}-(4.2\sim 4.4)\% \text{Cu}-(2\sim 4)\% \text{Ni}-(0.3\sim 0.7)\% \text{Co}$ 合金中加入 $(0.2\sim 0.7)\% \text{Zr}$ 和 $(0.05\sim 0.02)\% \text{B}$, 可降低合金线膨胀系数的各向异性, 因而被用作仪表零件

的特殊材料。

美国扇钢公司研制出一种新的铌基合金, 化学组成为 $\text{Nb}-30\text{Ti}-20\text{W}$, 是一种耐磨耐蚀的合金, 可焊接、可成形、可机加工。经氮化处理后, 表面形成两相组织, 硬质相和延性相, 表面耐磨、耐蚀、韧性好。这种铌基合金已投放市场, 将在油田、化工和坩埚工业中获得应用。美国卡伯特公司研制了一种高强耐蚀新牌号的钼合金, 成分为 $\text{Ta}-37.5\text{Nb}-2.5\text{W}-2\text{Mo}$ 。这种合金的耐蚀性能和玻璃差不多, 在酸、盐浓度高的场合下使用不会出现缝隙腐蚀, 抗氢脆性好。该合金可加工成锭、棒、条、线、环、板、盘和管等, 用于化工部门。

三、生产工艺的改进和设备能力的扩大

1. 原料质量对钨钼生产和性能影响的研究。

现在一般生产的工业钨钼粉末都可达99.9%以上的纯度, 其粒度范围为 $0.1\sim 350\mu\text{m}$ 。钨、钼及其合金中的主要杂质是间隙元素(碳、氧、氮和氢), 它们约占杂质总量的一半。这些杂质虽然在其后的熔铸、加工过程中能排除一部分, 但最终还是有一部分残留在制品里。所以, 原料的纯度和性能对最终产品有很大的影响。国外工程技术研究了制粉工艺对钨、钼粉纯度、粒度和合金均匀性的影响; 研究了粉末粒度对压坯操作、烧结操作的影响; 以及粉末纯度对烧结后成分和性能的影响; 对熔炼后成分和性能的影响。综合各地研究结果, 得出以下两点结论: (1) 原始钨粉末的物理化学特性对其制品的性能产生很大的影响。事先对钨粉末的粒度大小和分布加以控制, 可以在致密化处理后获得细晶钨坯, 并且提高粉末冶金成形的收得率。烧结(垂熔)或电弧熔炼, 通常可将碳、氧、氮和氢的含量降低到合格的水平。影响延性和热加工温度的痕量金属杂质, 不能由烧结加以去除, 但通过电弧熔炼可在不同程度上加以去除。因此, 原始粉

末中的金属杂质通常被带进最终产品中。美国芬斯特公司正着手实现一项广泛而系统的研究计划,以确定原材料质量对粉末冶金法生产的薄钨板性能的影响。(2)就由钼酸铵或仲钼酸铵生产钼而言,原料处理的工艺过程似乎不影响金属杂质含量。可是,由三氧化钼用氢还原得到的钼,其金属杂质含量是变化不定的,因而可能在最终产品中保留过高的金属杂质。间隙杂质含量主要与烧结或电弧熔炼操作有关,而电弧熔炼则能制得较纯的、适于大规模加工制造的坯料。但原料中间隙杂质含量很高时,使得致密化操作难于进行。

2. 钨、钼烧结棒的轧制成形工艺。

几十年来,钨、钼烧结棒的旋锻工艺是难熔金属线材粉末冶金中最广泛采用的工艺。但这种工艺工序多,危害工人身体健康的噪声大,生产效率相当低。鉴于这种情况,近几年来不少难熔金属工厂在探索种种有效的生产工艺。烧结棒的轧制成形工艺,与旋锻工艺相比,其优点是:能提高钨钼丝质量,减少分层和纵向撕裂;加快金属传递速度,减少工序,提高了劳动生产率;节约电能和氢气,减少操作人员,降低成本;消除震动,减少噪音,改善了劳动条件。苏联人通过直径0.3mm钼丝的生产试制,按金属消耗、设备折旧、工资费用和单位成本等五项进行新旧工艺对比,结果表明,以轧制代替旋锻,每吨钼材可降低费用798.5卢布。美国通用电气公司(GE)和通用电话电子公司(GTE)均采用轧制开坯直接拉拔工艺生产钨、钼线材。在GE, 3000℃垂熔烧结的方条于1500℃在二辊轧机上热轧,轧细后直接投入拉拔,没有旋锻工序。在GTE, 长方形的大型垂熔条,通过电加热的连续炉加热,在柯克斯轧机上开坯,轧成棒材(六角形棒材边长127mm, 重达6kg), 然后转入旋锻、拉拔。柯克斯轧机是一种三辊式多机架高速连续轧机, 轧制速度高达3048m/

min。在许多国家, 难熔金属的轧制工艺已取代传统的旋锻工艺, 成为粉末冶金工业中许多工厂最重要的加工技术。

日本东邦金属公司经过几年努力, 终于在1984年研究成功了用粉末冶金法生产无缝钨管的工艺: 粉末成型——烧结——中空钨锭——热锻和拉伸——成品管。加工时用钼作芯棒; 钨管坯中掺杂有钾、铝和硅, 目的在于提高材料的再结晶温度。目前, 东邦金属公司能生产规格为 $\phi(5\sim10)\times(1.5\sim5)\times500\text{mm}$ 的无缝钨管, 最近把生产的管材直径扩大到30mm。此外, 该公司还能生产外径为5mm、壁厚为1~1.5mm的螺旋管。人们打算用东邦金属公司生产的无缝钨管取代钼制品用作高温部件, 例如超高温炉部件、等离子喷镀用的喷嘴。热电偶外壳和真空沉积用的钨坩埚等。

3. 设备能力的扩大

美国卡伯特公司安装了一台造价高达300万美元的真空电弧重熔炉。炉子直径为45.72cm, 主要用来熔铸铌合金。这项重要投资是卡伯特公司为增长着的超导工业服务计划的一部分。

美国扇钢公司已开始了2300~2500万美元的投资计划, 以便生产出更好的、纯度更高的铌和钼合金, 并全面提高其工厂的生产能力, 使该公司在超导合金新领域获得立足点。该公司目前计划改造的关键是安装一台电子束炉和配套设备。投资400万美元, 用以解决铌、钼及其合金(包括Nb-Ti合金)的质量。预计新炉于1988年二季度开始启用, 到1989年年底达到年产450吨的生产能力。与此同时还安装两台新的真空电弧炉, 所有配套装置的总投资为950~1000万美元, 其中也包括电容器钼粉和钼丝的工艺改进费。新的电子束炉和真空电弧炉将使扇钢公司既能生产更纯的金属和合金, 又能熔炼出较大的铸锭用于生产较宽的板材。原有的两台电子束炉只能熔炼直径为25.4~27.94cm的铸锭而新

炉子可以生产直径为 38.1 ~ 40.64cm 的铸锭。扇钢公司的其它改造计划或正在进行的改造项目有：(1) 安装一台新的电子束自动焊机，1987年9月底完工。另外还新添了两台退火炉，总共化费700—800万美元；(2) 在锻造方面，计划安装较大的压力机和操作机，锻件重量可达90kg；(3) 添置一些不同类型的烧结炉和改善其钼还原装置。

四、难熔金属应用概况^[39-42]

1. 钨

约16%的钨用于纯金属及其合金，例如触点、穿甲弹和屏蔽用高比重合金(90~98%) W-Ni-Fe、焊接电极和发射电子用 W-(1~5)%ThO₂合金、灯泡和阴极射线管等用纯钨和掺杂钨丝、高温加热炉发热体、隔热屏等构件、渗银(铜)火箭喷管钨喉衬、高功率硅整流器热吸收基板等。近年来，钨在许多武器系统中得到了应用。液相烧结的钨基合金(W-5Ni-5Fe、W-7.5Ni-2.5Cu和W-1.5Ni-1.5Fe)，通常用作中、大口径反坦克炮的穿甲弹芯；液相烧结的碳化钨芯常常用作轻型炮弹；钨合金也一直用作防空、防导弹的预制破片杀伤弹。1984年在英国和阿根廷交战期间，涂复钨的炮弹发挥了很大威力。在纤维增强的复合材料中，钨丝是硼纤维的代用材料，提高了复合材料的性能，扩大了应用范围，从喷气式战斗机到高尔夫球柄和网球拍。美国西屋电气公司正在研制一种铌/钨合金丝复合材料用于制作空间核动力反应堆的部件。这种新型复合材料可能是目前最强材料之一，工作温度可达980~1650℃。按照美国国家航空和宇宙航行局的ST-100工程计划，到1991年将用铌/钨复合材料制造的100千瓦微型空间核动力发电机送入太空。虽然一般难熔金属材料都具有抗碱金属腐蚀的性能，也适合在外空间的高真空中使用，但在强度方面只能勉强符合要求。例如第一代核

动力反应堆的铌/钨合金在980℃的工作温度下只能工作2~5年，而铌/钨合金丝复合材料甚至在980℃的温度下能工作7~10年。测试结果表明，在1650℃的抗拉强度为56.5kg/mm²。由于铌/钨复合材料仍处于发展初期阶段，第一代空间核动力反应堆还要采用铌/锆或FS-85或T-111合金制造，新的铌/钨复合材料只能用于第三代反应堆。

2. 钼

在过去二十年里，钼的应用领域不断扩大。应用范围涉及到宇航、火箭、核工业，石油、化工、玻璃工业、冶炼、铸造、加工等冶金工业，以及电子、电气和汽车工业。日本矿业公司生产了纯度达五个九的高纯钼，用于制造溅射靶以及超大型集成电路，该公司已有年产5~6吨的高纯钼粉生产能力。在现代电子工业中，主要使用纯钼、Mo-50Re和TZM钼合金作高功率微波管和毫米波电子管中的热离子阴极结构元件，工作温度达1200℃，电流密度为10 A/cm²。近成品形状成形工艺要求的模具材料在高温下具有较高强度、抗蠕变性能和较低的生产成本。这样，TZM和MHC钼合金已成为广泛应用的模具材料，工作温度可达870~1200℃。钼是一种理想的喷镀材料，目前已广泛应用于汽车和一些装饰品，提高了耐磨性和美感。普兰西金属厂每年生产的1000吨钼中，喷镀钼丝就占有500~600吨。近来仍在研究钼或钼合金是否可用作核聚变反应堆第一壁和空间核动力装置的结构材料。据报道，美国阿玛克斯特种金属公司、GTE公司和奥地利普兰西金属厂联合采用烧结—冷等静压工艺试制了大型钼坯，提供给空间激光系统使用，据说该系统是里根总统的“星球大战导弹防卫计划”的一部分。GTE公司生产了一个重达5吨的粉冶钼坯。

3. 铌和钽

铌除了以铌铁的形式长期用作某些合金钢的添加剂之外，还用作宇航系统的结构材

料。最近,空间核动力装置(SP-100计划)重新引起人们的兴趣。SP-100计划中包括一个100千瓦核反应堆,它预计在1993年试飞。在SP-100计划的初期阶段,只考虑用几种钨合金作为反应堆和有关结构件的材料。可能入选的合金有Cb-1Zr和PWC-11(Cb-1Zr-0.10C)。

钽电容器是金属钽的主要消费部门。美国扇钢公司生产了几种特殊用途的钽粉:

(1)含磷的钽粉,用作电容器多孔阳极,提高比容值;(2)渗杂硅的钽粉,用作多孔阳极,减轻钽引线的氢脆性;(3)含少量钼的钽粉,提高电容特性,增得抗氢脆的能力;(4)含少量钒的钽粉,提高钽箔的耐蚀性能。

据报道,1982年美国耗资3亿美元首次建成了大型托马克装置,证明核聚变发电在技术上是可行的。根据美国设计的UW-MAK II型核聚变电站,每100万千瓦发电装置将需超导材料1000~2000吨,钨90吨,钼600~700吨,钛50~60吨,锆58~70吨,钇2~3吨,铌570~1150吨,铍580吨。

五、结语

难熔金属及其合金仍处在应用开发阶段,它们的潜力和优势,还没有充分发挥出来。随着科学技术的进步,尤其制造技术的进步,难熔金属及其合金的性能将进一步提高,生产成本将大大降低,在众多材料竞争中将有更多的新应用领域。

参 考 文 献

- [1] Perkins R.A., in Proc. Conf. "Advanced Compact Reactor System", 1982, P.282-325
- [2] Bunting R.M., 《Eng.Min.J.》, 1987, 188(3), P.60-62
- [3] 《Metal Statistics》, 1987
- [4] 《MPR》, 1986, 41(9), P.702-703
- [5] 刘 雷译,《世界有色金属》, 1987,

(1), P.18

- [6] 《Met.Bull.Monthly》, 1986,(10), P.88-89
- [7] Wadsworth J. et al, 《Metall Trans》, 1984, 15A, P.1741-1752
- [8] Wadsworth J. et al, in Proc. Conf. "Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and its Alloys", 1985, P.13-19
- [9] Wadsworth J. et al, in Proc. 4th Symp. "Space Nuclear Power Systems", 1987
- [10] Oyama T. et al, 《Texture Microstruct.》, 1987, 7, P.1-10
- [11] Wadsworth J. et al, 《Scr Metall.》, 1986, 20, P.637-642
- [12] Wright R.N.《Metall.Trans.》, 1985, 16A, P.881-890
- [13] Wright R.N.《Metall.Trans.》, 1985, 16A, P.891-895
- [14] Lundberg L.B. et al, 《Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and its Alloys》, 1985, P.71
- [15] Lundberg L.B.《AIAA 16th Thermophysics Conf.》, 1981, Paper No. AIAA-81-1105
- [16] Merrigan M. A. et al, "An Initial Evaluation of Molybdenum Alloy for Heat Pipe", LA-UR-83, P.1328, 1983
- [17] Lundberg L.B.《J.Met.》, 1985, 37(4), P.44-47
- [18] Lewis R.E., 《Independent Research and Development Project》, 1987
- [19] Perkins R.A. et al,《LMSC-F195926》, 1987
- [20] Perkins R.A. et al, 《Scr. Metall.》, 1988, 22, P.419, 424
- [21] Conway J.B., 《Refractory Alloy Technology for Space Nuclear Power Applications》, 1984, P.227-251
- [22] Horak J.A., 《Space Nuclear Power System, 1985》, 1985, P.98-110

中国钨钼制品的生产与出口前景

杨宇锋

轻工业部电光源材料研究所

中国的钨钼资源丰富,长期以来钨的储量精矿产量和出口量均占世界首位;钼的已探明工业储量占世界第二位,钼精矿产量也名列世界前茅。近年来,钨钼的出口从原料性初级产品转向主要出口深加工中间产品。虽然引进了许多钨钼生产线,但产品质量稳定程度不一,在国际市场上的竞争力不强,少数生产技术较高的产品还依赖进口,为此必须依靠科技进步,大力开发钨钼的深加工产品,使我国由钨钼资源大国变成钨钼工业大国。

一、钨钼材的生产现状

国内从事钨钼材生产的单位主要隶属于中国有色金属工业总公司、轻工业部和电子工业部,经过五十年代的起步、六十年代的建设、七十年代的发展、八十年代中的设备

技术引进,钨钼加工业发展较快,至今已形成生产能力的有32个企事业单位(包括一个乡镇企业),钨钼板、带、箔、管、棒、线、型材及粉末冶金制品均能生产,基本能满足国内需要,并且出口量逐年有所增加。

近年来,我国年消耗钨和钼的精矿均为1万吨左右。从1983年开始,国内有七个工厂引进钨丝加工设备和技術,有一个工厂引进板材生产设备。所有钨丝加工设备的引进,除西南专用材料厂是由英国配套(部分设备由西德制造)之外,其它均由日本制造,如表1所示,其中从日本钨公司引进的有三家,由东芝引进二家,由东邦公司引进一家,因此生产钨丝的能力增加15亿米/年,钨材和制品的能力可增加100吨/年。

据初步统计,我国钨钼丝的年产能力已

- [23] Horak J.A. et al, 《ORNL / TM—9740》, 1987
- [24] McCoy H.E., 《ORNL/TM—10127》, 1986
- [25] Titran R.H. et al, 《NASA TM—89834》, 1987
- [26] Klein M.J. et al, 《Metall. Trans.》, 1973, 4, P.2449—2454
- [27] Klopp W.D. et al, 《NASA TP—1691》, 1980
- [28] レアメタル・ニュース》, 1986, (1349), P.6
- [29] 刘光俊, 《稀有金属与硬质合金》, 1987,
- [30] Eck R. et al, 《11th Intern. Plansee Seminar 85》, 1985, 2, P.131—150
- [31] 《Mater. Eng.》, 1986, (3), P. 11,
- [32] 《Met. Prog.》, 1985, (2), P.10

- [33] 阎庆甲译, 《钨钼材料》, 1987, (1), P.1—8
- [34] Kohlstrung G. et al, 《Powder Metallurgy Intern.》 1986, 18 (6)
- [35] Барков Л. А. и ДР, Цветные Металлы》, 1985 (6), P.104—106
- [36] 《钨钼材料—赴美考察报告》, 1982, P. 9—10
- [37] 《レアメタル・ニュース》, 1985, (1297), P.5
- [38] 《AMM》, 1987, 95 (154)
- [39] Mullendone J.A., 《Refractory Metals and Their Industrial Application》, 1984, P.84—105
- [40] 《Tungsten 1982》, P.81
- [41] Mazey D.J. et al, 《J. Less—Common Met.》, 1984, (7), P.385—427
- [42] 《J. Met.》, 1986, (9), P.15—19

表1

各钨丝厂引进概况

项目 \ 厂名	赣州	株洲	南京	西 南	上灯	忻州	四平
引进公司	日本钨	东 芝	东 邦	英国科艺	日本钨	东芝	日本钨
投产日期	1984.7	1984.12.	1985.7	1987.	1987.7.	1987	1986.12.
用汇额度(万美元)	97	203	118	330万英镑	250	240	140
引进设备(台套)	17	23	24	30	32	26	30
扩大产量(亿米)	1.7~4 (二期末)	>1	1.3	3亿米 50T坯 6T杆	1.5	2.3	1.3

达36亿米, 钨条约500吨, 钨绞合丝55吨, 钨合金50吨左右。钼及钼合金的年生产能力为300吨, 钨基触头材料的生产能力为150吨, 高比重钨合金的生产能力为60吨左右。近年来钨钼材的产量(不包括硬质合金、触头材料、高比重合金)见表2和表3, 可知1987年全国钨丝总产量为23.76亿米, 其它钨材产量为230吨; 钼丝总产量为4.79亿米, 其它钼材产

量约270.236吨。各种产品所占比例见图1和图2。

表2 钨制品产量

年度 \ 单位	1986		1987	
产量	钨材 (吨)	钨丝 (亿米)	钨材 (吨)	钨丝 (亿米)
有色金属总公司	93.4	0.67	99.2	0.7
轻 工 业 部	76.1	13.3	86.46	14.9
电 子 工 业 部	32.2	6	44.4	8.16
合 计	201.7	19.97	230.05	23.76

表3 钼制品产量

年度 \ 单位	1986		1987	
产量	钼材 (吨)	钼丝 (亿米)	钼材 (吨)	钼丝 (亿米)
有色金属总公司	154.2	0.02	223	0.1
轻 工 业 部	16.3	2.415	15.02	2.437
电 子 工 业 部	19.99	2.386	16.60	2.255
其它单位	0.5	—	25.616	—
合 计	190.4	4.803	270.236	4.792

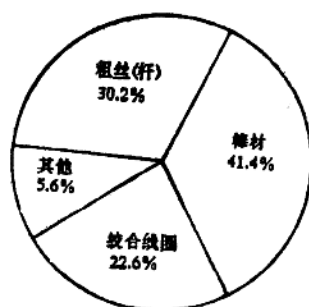


图1 1987年钨材产量(总量230.02吨)



图2 1987年钼材产量(总计270.236吨)

二、钨钼产品的出口及形势

钨精矿一直是我国有色金属出口中的传统产品, 从1949~1987年全国累计生产钨精矿约140万吨, 年平均出口量占世界钨出口总量的30~40%。1987年我国钨精矿总产量为5.2万吨, 出口2.3万吨, 另外还出口钨酸盐6400吨, 钨铁7300吨。

近年来钨的出口产品结构发生较大变

化,中间产品和成品的出口量不断增加,1980年出口初级产品才近百吨,而1986年出口钨酸盐达到4000余吨,钨铁1940吨,钨粉和钨材365吨,精矿出口2.36万吨,其中间产品及制品的出口流向见图3和图4,可知钨酸盐主要出口到美国、日本、瑞典。钨材主要出口到荷兰、新加坡、瑞士等国家。

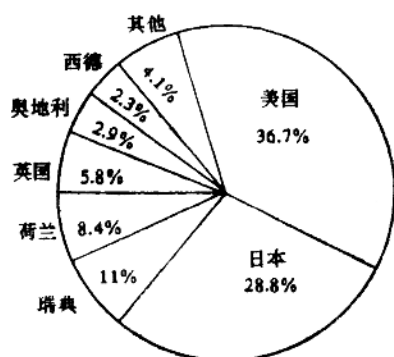


图3 1986年中国钨酸盐出口量
(总计4114.8吨)

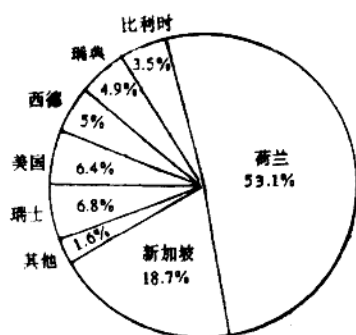


图4 1986年中国钨粉、钨材出口量
(总计365吨)

钨市场正面临价格危机,钨精矿的国际市场价格从1981年的143美元/吨度下降到1986年35~46美元/吨度,1987年为50美元/吨度,1988年5月为56~61美元/吨度。国内市场钨精矿价格从86年4月的8500元/吨上升到13520元/吨,导致钨制品厂生产成本大幅度增加,APT销售价疲软。又由于APT生产厂在继续新建或扩建,其生产能力由8000吨/年增加到20000吨/年,这又导致国内钨

矿价格坚挺,竞争加剧,致使创汇减少,世界钨市场混乱。

我国已探明的钨储量为300万吨,1949~1980年累计出口钨精矿6万吨。自1982年以来,国内钨用量增加,货源紧张。到1985年,国内钨精矿产量大幅度增长,而需求量增长不大,以致钨精矿滞销积压。从1986年起扩大了钨精矿的出口量,同时免去钨铁的出口关税,所以86年精矿产量达2.4万吨,消费1.2万吨,其出口达1.338万吨,其比率占国内产量的一半以上,一举跃为世界第三大钨供应国。由于出口量增加,使国内钨精矿供不应求,矿山价格开始上浮。但纵观市场全局,国内钨消费没有多大增长,国际钨市场仍不景气,价格下跌。加上我国钨矿品位偏低(47~51%),在国际市场缺乏竞争力,只能靠廉价赢得市场。国内价格上浮,势必给出口带来压力。

三、钨钼业的进展及存在问题

中国的钨钼在世界上占有重要地位,振兴钨业,搞活钨业必须深化改革,加强管理,发展深度加工,提高经济效益,充分发挥我国钨钼资源的优势。近几年来,钨钼业取得可喜的进展,主要成绩如下:

1. 新工艺、新技术不断涌现,产品质量不断提高。如钨钼萃取和离子交换、等静压成型圆钨条、Y型连续轧机热轧开坯钨条等工艺获得工业应用。

2. 钨钼材加工设备技术的引进和国内攻关相结合的技术改造、消化、吸收取得一定进展。如拉丝设备的仿制、金刚石拉丝模和石墨乳润滑剂的研究、钨丝裂纹探伤仪的仿制及改进、钨丝丝径均匀化的研制等。

3. 引进国外关键技术设备和检测装置,钨丝质量明显改善,普灯用灯丝及其它钨钼材基本满足国内需要。如普遍采用兰色氧化钨、氢氟酸洗钨粉、大型的“V”型混料筒合批混料、坯条单重由700克/根增加到1200~3000克/根、钨条轧制开坯及多模拉

丝等。

4. 中间原料(仲钨酸铵、仲钼酸铵)数以千吨地进入国际市场,钨粉、钨杆、钨绞合线圈及钨细丝等深加工制品的出口量亦有所增加。

尽管钨钼冶炼和加工技术有了较快的进展,但在生产及出口中还存在一些问题,主要表现在:

1. 原料性的初级产品出口量较大,而深加工制品出口甚少,因此钨钼材在国际市场缺乏竞争力,少量高档钨制品仍由国外进口。

2. 钨钼材的品种规格基本齐全,但有些主要产品尚不能形成工业规模,产品系列不完整,质量不够稳定。

3. 钨钼材的回收率较低,产品成本较高,全员劳动生产率低,许多加工制品的成本要比进口价高得多。

4. 国内尚有50%企业的加工设备落后,自动化和检测水平较低,设备重复引进的现象较严重,对进一步发展钨钼深度加工制品不利。

5. 对钨钼制品的开发和出口缺乏统一规划和实施检查,对出口产品缺乏宏观控制,以致造成多头出口,竞相倾销,互相压价的混乱局面,搅乱了外销市场。

四、对策性建议

钨钼制成品市场与初级产品不同,近年来其价格稳中有升。因而,以少量的钨钼消耗来发展高价值、高利润的深度加工制品是我国振兴钨业、搞活钼业的长远战略决策。在世界上,虽然钨制品只占钨消耗总量的15%,钼制品只占钼消耗总量的6%,但它是一个国家钨钼业水平的综合反映,而且制品

的生产与出口将有较高的经济效益,产品的加工深度增加其价值,出口创汇额也越多。为此提出六点建议:

1. 应加强钨钼的出口管理,调节进入国际市场的钨钼制品贸易量,解决多头对外、压价竞销的现象,以促进市场机制的转变。

2. 建立钨钼的“北京价格”,定期颁布钨钼产品的成交牌价,通过坚持不懈地努力,使之成为世界上有影响、有权威的价格发布中心。

3. 钨丝设备技术的引进基本是成功的,它对改进许多工厂沿用四十年代末苏联的钨丝工艺和技术的落后局面,使我国钨丝加工水平接近七十年代中期的国外水平有推动作用。但应禁止重复引进水平并不很高的钨丝加工设备,不要作日本更新技术的资金提供者。

4. 应加强对引进设备技术的吸收、消化和发展工作,厂所院校应优化组合,发展我国的设备加工业、边缘技术和辅助产品技术。如模具、石墨乳、仿制设备、生产线上的外观尺寸和内在质量检测等。

5. 在社会主义初级阶段,要讲协调和合作,也要提倡竞争,否则产品质量就不可能向高层次发展,产品成本也不可能有较大幅度的下降。

6. 应进一步开展钨钼深度加工产品的研制、开发和生产,加快技术改造步伐,促进钨钼的单一出口与中间制品出口的转化,使深度加工制品占领国际市场,形成合理的出口产品比例结构。在作出合理价格方面,逐步地对世界钨钼市场起指导作用,力争把左右国际市场的主动权掌握在自己手中。