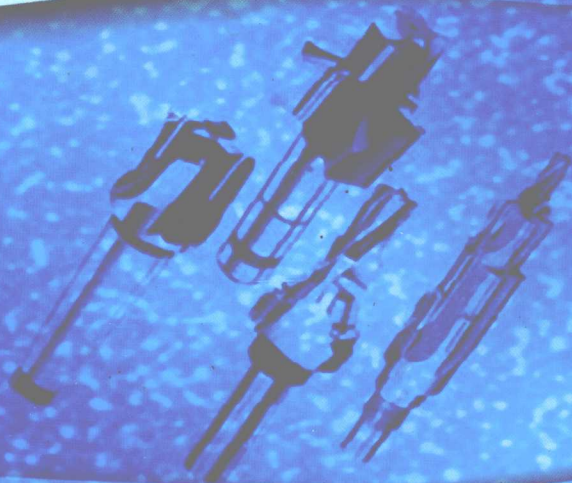


# 钼粉末冶金过程 及钼材料

谢 辉 张国君 王德志 著  
吕振林 赵 鹏 孙院军



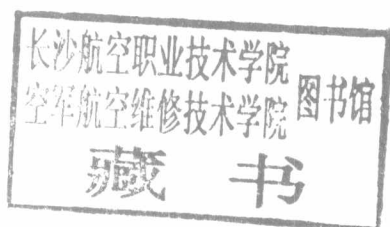
科学出版社

# 钼粉末冶金过程及钼材料

谢 辉 张国君 王德志 著  
吕振林 赵 鹏 孙院军



KH 950 2 0370728 2



科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书内容主体为作者近年来在钼粉末冶金过程及钼材料方面的研究成果。全书共分为7章。第1章主要介绍了钼的基本性能和钼材料的主要应用领域;第2章主要论述了钼粉末的还原过程及其理论;第3章主要阐述了钼粉末压制和烧结过程的数值模拟和实验研究;第4章主要论述了稀土氧化物掺杂钼合金的力学性能及强韧化机制;第5章主要介绍了二硅化钼及其复合材料的应用与制备;第6章主要介绍了钼基纳米复合阴极材料的制备及其电性能;第7章主要介绍了氧化钼和硫化钼基纳米材料。

本书可作为高等院校粉末冶金、材料类专业师生的教学参考书,也可供从事钼冶金与钼材料方向的研究人员和技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

钼粉末冶金过程及钼材料 / 谢辉等著. —北京:科学出版社,2012

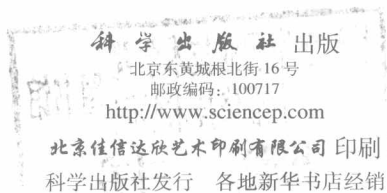
ISBN 978-7-03-033463-3

I. ①钼… II. ①谢… III. ①钼-有色金属冶金:粉末冶金 ②钼-金属材料 IV. ①TF841.2 ②TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 016541 号

责任编辑:耿建业 张海丽 / 责任校对:李 影

责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室



2012年2月第一版 开本:B5(720×1000)

2012年2月第一次印刷 印张:17 3/4

字数:344 000

定价:65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

现代科技与工业的高速发展对高温环境下的结构材料性能提出了更为苛刻的要求,具有高强韧性的耐高温材料因此成为研究热点。相对而言,难熔金属及其合金的研究较为活跃。具有良好性能的钼及其合金对国民经济和国防建设具有重大意义。钼金属材料自工程应用以来,受到西方发达国家的高度重视,并为此投入大量的人力、物力和财力进行长期深入的研究。因此,钼金属材料的技术、装备、工艺优势主要集中在西方发达国家,市场应用最多的也是西方发达国家。具有相对优势的资源型,包括中国在内的第三世界钼产国,不得不面对“高端技术在西方,市场主体在外方”的状况,承担着资源输出和初级产品加工的角色。

我国已探明的钼资源位居世界第一,同时也是世界上钼产品出口量较大的国家之一。目前,我国已有的主要钼产品包括钼精矿、钼酸铵、氧化钼、钼粉、钼烧制品和钼深加工制品,如电光源用钼丝、钼杆、喷涂钼丝等。从产品结构来看,钼制品及高性能钼材料在企业产品结构中的比例还很小,这种状况与国内钼冶金企业自身在钼制品及其深加工方面的技术储备较弱是密不可分的。迄今为止,国内尚未见有对钼粉末的还原、压制、烧结等方面的系统研究报道。企业广泛采用的生产工艺大多是从钨行业移植、改进而来,这种行业状况极大地限制了我国钼制品品质的提高及该行业的发展。如何尽可能地利用一切手段,快速调整产品结构,是我国钼冶金和加工企业的当务之急。尤为紧迫的是稳定和提高钼粉末冶金制品及其深加工制品的质量,延伸钼产品的加工深度。

针对上述情况,本书作者将其在此领域的研究结果和理解整理出来。以钼酸铵为原料,重点阐述了钼粉末制备、压制和烧结的基本理论,系统介绍了稀土氧化物掺杂钼合金、二硅化钼和钼基纳米材料方面的探索研究。本书结构框架由西安理工大学谢辉规划与组织,第1章由金堆城钼业股份公司孙院军撰写,第2章由中南大学王德志和程仕平撰写,第3章由西安理工大学谢辉撰写,第4章由西安理工大学张国君撰写,第5章由西安理工大学吕振林撰写,第6、7章由长安大学赵鹏和王新刚撰写,全书由谢辉统稿。

希望借本书的出版,能使相关领域的研究或技术人员对钼材料的粉末冶金过程和钼基材料的研究现状有系统的认识 and 了解,为钼行业的发展尽绵薄之力。

本书的研究工作得到了国家自然科学基金委员会、科技部以及金堆城钼业股份公司技术中心的支持。另外,本书得到了西安理工大学材料科学与工程学院、陕西省重点学科建设专项基金的支持,在此表示感谢。

由于作者的许多研究工作还不够成熟,加之作者水平有限,书中难免会存在不当之处,敬请读者批评指正。

作 者

2011 年 10 月

# 目 录

## 前言

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第 1 章 概述                        | 1  |
| 1.1 钼合金研究现状                     | 2  |
| 1.1.1 纯钼                        | 2  |
| 1.1.2 固溶强化钼合金                   | 3  |
| 1.1.3 ASK 掺杂钼合金                 | 5  |
| 1.1.4 氧化物/碳化物掺杂钼合金              | 6  |
| 1.1.5 多组元钼合金                    | 8  |
| 1.2 钼合金的应用                      | 8  |
| 1.3 中国钼工业地位及市场现状                | 10 |
| 1.4 中国钼生产现状                     | 11 |
| 1.5 钼深加工业技术发展现状                 | 13 |
| 1.6 中国钼产业政策现状                   | 14 |
| 参考文献                            | 15 |
| 第 2 章 钼粉末还原过程                   | 18 |
| 2.1 钼粉制备过程中的相变                  | 18 |
| 2.1.1 原料分析                      | 18 |
| 2.1.2 以钼酸铵为原料分阶段还原制取钼粉          | 20 |
| 2.1.3 以钼酸铵为原料直接焙解氢还原制取钼粉        | 34 |
| 2.1.4 蓝钼的发现                     | 37 |
| 2.2 钼粉制备过程中的动力学及机理研究            | 39 |
| 2.2.1 钼酸铵焙解的动力学及机理              | 39 |
| 2.2.2 $\text{MoO}_3$ 氢还原的动力学及机理 | 56 |
| 2.3 钼粉制备工艺优化研究                  | 66 |
| 2.3.1 影响钼粉性能的工艺因素分析             | 67 |
| 2.3.2 工艺优化设计                    | 76 |
| 2.3.3 回归方程的分析                   | 79 |
| 2.3.4 二阶段还原过程中最佳工艺参数区间的选取       | 89 |
| 参考文献                            | 90 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| <b>第3章 钼粉末压制与烧结过程</b>              | 92  |
| 3.1 钼粉末冷等静压成形                      | 92  |
| 3.2 钼粉末压坯的烧结过程                     | 96  |
| 3.2.1 钼粉末压坯烧结过程的数值模拟               | 96  |
| 3.2.2 钼粉末压坯烧结过程的实验研究               | 106 |
| 3.3 钼粉末烧结工艺优化初探及评价                 | 133 |
| 参考文献                               | 139 |
| <b>第4章 稀土氧化物掺杂钼合金的力学性能及强韧化机制</b>   | 142 |
| 4.1 稀土氧化物颗粒的选择                     | 142 |
| 4.2 稀土氧化物掺杂钼合金材料制备技术               | 143 |
| 4.3 稀土氧化物掺杂钼合金拉伸性能                 | 145 |
| 4.3.1 稀土氧化物掺杂钼合金拉伸应力应变曲线           | 145 |
| 4.3.2 退火温度对纯钼拉伸性能的影响               | 146 |
| 4.3.3 稀土氧化物种类和含量对钼合金拉伸性能的影响        | 147 |
| 4.3.4 拉伸试样断口观察                     | 148 |
| 4.4 断裂韧度实验结果                       | 153 |
| 4.4.1 稀土氧化物种类和含量对钼合金断裂韧度的影响        | 153 |
| 4.4.2 裂纹扩展方式观察                     | 155 |
| 4.4.3 断口形貌观察                       | 158 |
| 4.5 稀土氧化物掺杂钼合金的强韧化机制               | 160 |
| 4.5.1 钼合金材料的变形和强韧化机制               | 160 |
| 4.5.2 稀土氧化物掺杂钼合金的强化机制              | 162 |
| 4.5.3 稀土氧化物掺杂钼合金的韧化机制              | 167 |
| 参考文献                               | 172 |
| <b>第5章 MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料</b> | 176 |
| 5.1 MoSi <sub>2</sub> 的晶体结构和基本特性   | 176 |
| 5.1.1 MoSi <sub>2</sub> 的晶体结构      | 176 |
| 5.1.2 MoSi <sub>2</sub> 的性能        | 177 |
| 5.1.3 MoSi <sub>2</sub> 的制备        | 183 |
| 5.1.4 MoSi <sub>2</sub> 的应用        | 184 |
| 5.2 MoSi <sub>2</sub> 基复合材料        | 189 |
| 5.2.1 MoSi <sub>2</sub> 基复合材料的制备   | 191 |
| 5.2.2 MoSi <sub>2</sub> 基复合材料的性能   | 204 |
| 参考文献                               | 211 |

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| <b>第 6 章 钼基纳米复合阴极材料及其电性能</b> .....                             | 215 |
| 6.1 钼阴极材料的研究进展 .....                                           | 215 |
| 6.1.1 Mo-稀土氧化物阴极材料的研究 .....                                    | 215 |
| 6.1.2 W/Mo-稀土氧化物阴极材料发射机理的研究 .....                              | 216 |
| 6.1.3 显微组织细化提高电极材料发射能力的研究 .....                                | 217 |
| 6.2 纳米复合稀土氧化物钼粉体的制备 .....                                      | 218 |
| 6.2.1 高能球磨制备纳米复合稀土氧化物钼粉 .....                                  | 218 |
| 6.2.2 溶胶-凝胶法制备的纳米复合 Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 ..... | 219 |
| 6.3 纳米复合 Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金的制备 .....         | 221 |
| 6.4 Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金的显微组织分析 .....          | 222 |
| 6.4.1 Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金的物相分析 .....          | 222 |
| 6.4.2 Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金显微组织的 SEM 分析 .....   | 223 |
| 6.4.3 Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金中氧化物粒子的 TEM 分析 ..... | 225 |
| 6.4.4 烧结温度对 Mo-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 合金显微组织的影响 .....  | 225 |
| 6.5 阴极材料的真空击穿场强比较 .....                                        | 227 |
| 6.6 阴极材料抗烧蚀性能比较 .....                                          | 231 |
| 6.6.1 真空一次击穿后阴极表面的形貌及分析 .....                                  | 231 |
| 6.6.2 真空 100 次连续击穿后阴极表面的形貌及分析 .....                            | 234 |
| 参考文献 .....                                                     | 236 |
| <b>第 7 章 钼基纳米材料</b> .....                                      | 238 |
| 7.1 纳米 MoO <sub>3</sub> 国内外研究情况及其应用领域 .....                    | 238 |
| 7.1.1 纳米 MoO <sub>3</sub> 国内外研究情况 .....                        | 238 |
| 7.1.2 纳米 MoO <sub>3</sub> 的应用领域 .....                          | 239 |
| 7.2 水热法制备 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维 .....                          | 241 |
| 7.2.1 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维的国内外研究情况 .....                      | 241 |
| 7.2.2 水热法制备 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维工艺过程 .....                    | 241 |
| 7.2.3 影响水热法合成 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维的工艺因素 .....                 | 242 |
| 7.2.4 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维的结构表征 .....                         | 247 |
| 7.2.5 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维形成机理分析 .....                        | 249 |
| 7.3 用 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维制备超细金属钼粉 .....                      | 251 |
| 7.3.1 钼金属纳米粉体国内外研究进展 .....                                     | 251 |
| 7.3.2 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维的氢气还原实验 .....                       | 252 |
| 7.3.3 MoO <sub>3</sub> 纳米纤维还原机理探讨 .....                        | 255 |
| 7.4 气相法合成无机富勒烯结构纳米 MoS <sub>2</sub> .....                      | 256 |
| 7.4.1 制备 IF-MoS <sub>2</sub> 纳米材料的方法 .....                     | 257 |

---

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 7.4.2 化学气相反应合成 IF-MoS <sub>2</sub> 纳米材料的研究进展 ..... | 259 |
| 7.4.3 IF-MoS <sub>2</sub> 纳米材料的应用 .....            | 261 |
| 7.4.4 IF-MoS <sub>2</sub> 纳米颗粒的合成实验 .....          | 262 |
| 7.4.5 IF-MoS <sub>2</sub> 的 HRTEM 表征 .....         | 265 |
| 7.4.6 IF-MoS <sub>2</sub> 纳米粒子的形成机理 .....          | 267 |
| 参考文献.....                                          | 269 |

# 第 1 章 概 述

现代工业的高速发展对高温环境下使用的结构材料性能提出了更高的要求。这一要求促使研究开发具有高强韧性的耐高温材料成为热点,其中对难熔金属及其合金的研究最为活跃。难熔金属是指元素周期表中 VB 和 VIB 族的金属。所有难熔金属都具有 1800℃以上的高熔点,与普通金属相比,难熔金属及其合金能够在更高的温度下使用。常用的难熔金属包括钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、铬(Cr)、铼(Re)、钼(Mo)和钨(W)。比较这几种金属可得:钒和铬的熔点(1902℃和 1857℃)不够高;钨太重,性脆,加工困难;钽是稀贵金属;铼加工硬化厉害,塑性成型困难;铌塑性潜力很大,但价格较高;钼不但具有高熔点(2620℃)、高弹性模量(320~350GPa)、高耐磨性、良好的导电导热性能、低膨胀系数( $5.03 \times 10^{-6}/\text{K}$ )、良好的耐酸碱及耐液体金属的腐蚀等性能,而且地球储量较丰富。因此,钼及其合金成为在钢铁、冶金、机械、化工、原子能、电子、宇航等各工业部门都得到广泛应用的耐高温材料。

钼元素发现于 1778 年,是用硝酸分解辉钼矿时得到钼酸,并获得了钼盐以及氧化钼<sup>[1]</sup>。在 1782 年,Hjelm 得到了纯金属钼<sup>[2]</sup>。但因为当时没有熔炼钼所需要的高温设备,所以没有能够再炼出这种金属。直到 1893 年 Moissan 用电炉加热碳和二氧化钼( $\text{MoO}_2$ )的混合物,才得到了含钼 92%~96%的铸态金属<sup>[3]</sup>。直至生产致密金属的粉末冶金法和压力加工工艺研究获得成功,才开始金属钼的工业生产。

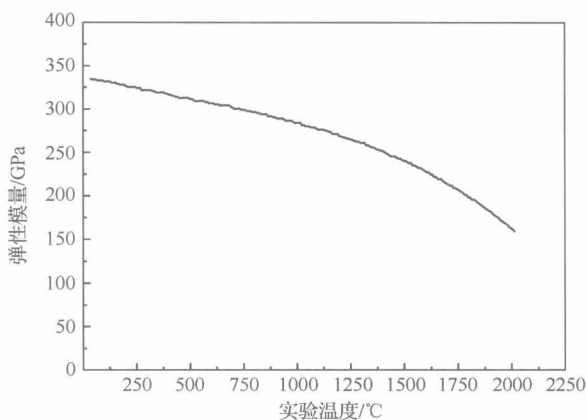
钼晶体结构为 A2 型体心立方,空间群为  $O_h^2$  (1m3m)。钼不会因改变温度而发生晶体学相变。钼金属材料具有体心立方金属所固有的韧脆转变和低温脆性的本征特性,特别是钼金属材料对氧、氮等间隙原子在晶界的偏聚非常敏感,使得钼金属材料的塑性在室温下就降低到了脆性范畴,这种脆性是造成钼金属材料深加工困难的本质原因<sup>[4~6]</sup>。

钼是地壳中分布量很少的一种元素,其丰度为  $3 \times 10^{-4}$ 。据 2008 年美国地质调查局统计,全世界钼资源的储量为 3000 万吨,钼工业储量超过 750 万吨。其中美国钼储量为 270 万吨,居世界第一位;中国钼储量为 214 万吨,居世界第二位;智利钼储量为 110 万吨,居世界的第三位;加拿大、墨西哥等其他国家拥有钼储量 150 余万吨。由此可见,除了美国、加拿大外,钼资源储量主要集中于第三世界国家。

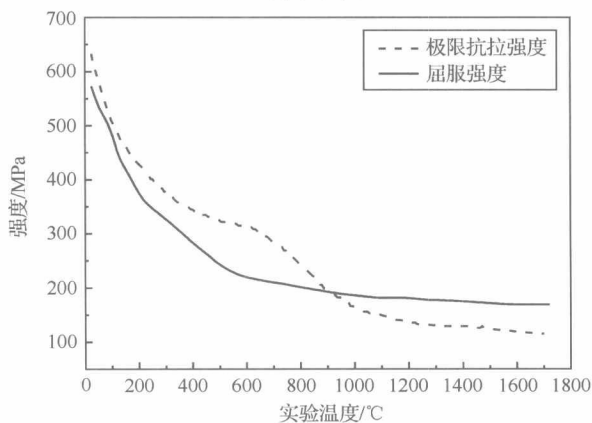
## 1.1 钨合金研究现状

### 1.1.1 纯钨

图 1-1 为再结晶状态的纯钨在不同实验温度条件下的力学性能<sup>[7~9]</sup>。图 1-1(a)表明,随着温度的升高,纯钨的弹性模量降低幅度较小,到达 2000℃时仍然具有较高的抵抗弹性变形的能力。图 1-1(b)表明,强度降低幅度较大,虽然在 900℃以后强度值趋于稳定,但可以看出无论是在室温还是高温,纯钨金属的强度值都偏低。图 1-1(c)表明,尽管断裂韧性随着温度的升高而升高,但断裂韧性的绝对值普遍偏低。



(a) 弹性模量<sup>[7]</sup>



(b) 强度<sup>[8]</sup>

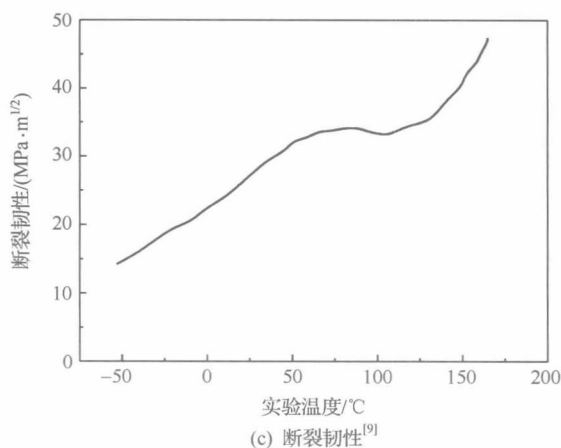


图 1-1 纯铅金属力学性能随温度的变化

对纯铅金属而言,由于韧脆转变温度在室温附近,导致其在室温下也呈现脆性,即塑性较差,尤其在受冲击载荷作用时塑性更差。而随着科技的发展,对耐高温材料的高温性能,特别是综合性能(包括热冲击、中子辐照、高能粒子轰击等),提出了越来越高的要求,纯铅金属早已不能胜任如此苛刻的工作条件。

### 1.1.2 固溶强化铅合金

为提高纯铅的强度,降低脆性和改善其塑性,人们通过添加合金元素形成固溶强化铅合金来改善纯铅的性能,其中包括添加微量固溶元素的铅合金和添加大量固溶元素的铅合金两种。

在铅中添加微量钴(Co),可以用来制造电子管栅极或其他要求有较高延伸率的铅丝。钴均匀分布在铅的晶格内,利用钴在铅中的固溶强化作用来改善铅丝的延性。钴的掺杂可以使铅丝退火后在大的变形速率下不但具有较纯铅稍高的屈服强度,还具有较大的延伸率。掺钴铅丝在 1150℃ 下退火时延伸率高达 32%,甚至在 2000℃ 下退火后,其延伸率仍在 20% 以上<sup>[10]</sup>。例如添加质量分数为 0.05% 的钴可使灯泡生产中细铅丝的卷绕螺旋变得更为有利<sup>[11]</sup>,因此添加微量钴的铅合金在电灯及电子工业领域获得广泛应用。这种微量固溶元素的加入尽管可明显提高铅合金的延性,但强化效果很弱,只稍高于纯铅。

添加大量固溶元素的强化型合金,主要指铅铋、铅钨系列合金。主要是依靠大量合金元素的加入后能与铅形成合金固溶体来提高合金的耐热强度和硬度。

铅铋合金因其高温强度高、低温延性好、优良的焊接性及耐蚀性行为而著称。图 1-2 为铅铋合金和纯铅的力学性能随退火温度的变化曲线<sup>[12]</sup>。从图中可以看出,添加铋提高了铅合金的再结晶温度,退火温度即使升至 2200℃,添加铋的铅合

金强度及韧性均优<sup>[13]</sup>。同时发现,添加 40% 铼的钼合金的性能要优于添加 5% 铼的钼合金。实验结果表明添加 40%~50% 铼的钼合金的性能最优,例如 Mo-46% Re 合金,其韧脆转变温度总是低于 $-70^{\circ}\text{C}$ 及高于 $-180^{\circ}\text{C}$ <sup>[14]</sup>。钼铼合金的强化系数很低,允许在室温下进行冷变形,直到获得显微尺寸的丝材和箔材。钼铼合金还具有抗中子辐射和耐腐蚀性能<sup>[15,16]</sup>。该合金独一无二的力学性能和许多有价值的物理性能综合在一起,使其可以应用在电子器件、电器、无线电技术等方面。文献[10]指出,用铼合金化引起金属电子结构发生变化,降低了金属原子键的方向性,以及堆垛缺陷的能量,提高了剪切模量和间隙杂质的溶解度,所有这些因素都促进了金属塑性的提高。但是铼的稀缺和昂贵大大限制了这种合金的广泛应用。

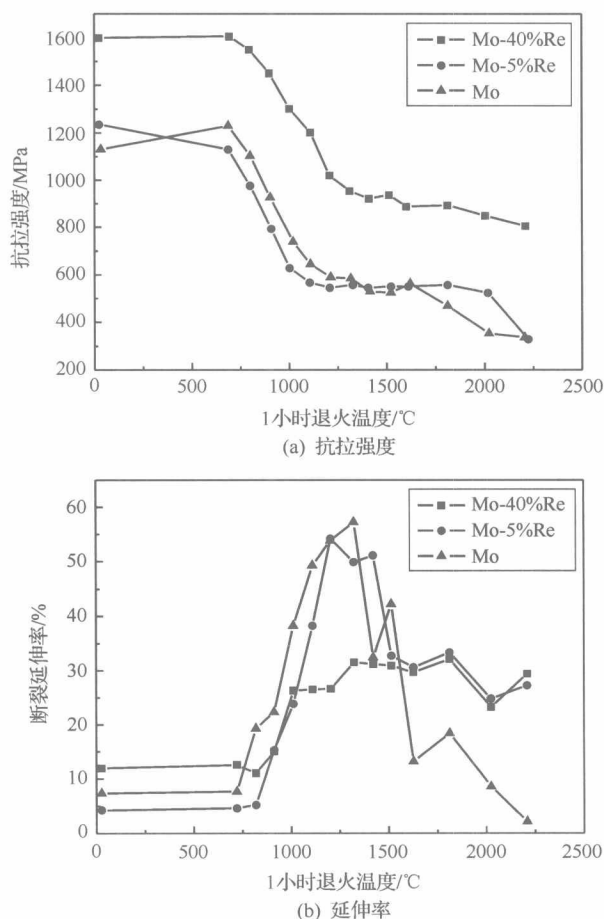


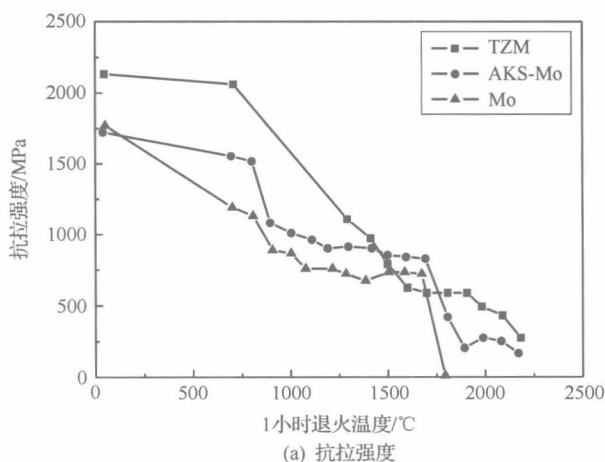
图 1-2 退火温度对  $\phi 1\text{mm}$  钼-铼(Mo-Re)丝材及纯钼片材力学性能的影响<sup>[12]</sup>

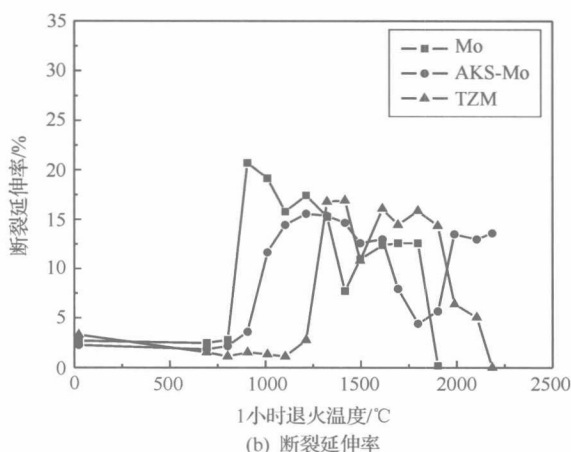
钼中添加钨可以形成连续固溶体,当钨的添加量不超过 10%时,对钼的热变形没有影响;当钨的含量超过 20%时,合金锻造塑性变形抗力增加;当钨的含量继续升高时,合金用自由锻造进行变形很困难,铸件内甚至出现大量裂纹,但是合金的耐热强度明显提高<sup>[1]</sup>。钼钨合金(Mo-(5~30)W)还具有优良的耐液态锌腐蚀的能力<sup>[1]</sup>,因此该合金在铰链生产工业中取得应用,但钼钨合金较差的加工性能限制了其应用范围的进一步拓展。

### 1.1.3 ASK 掺杂钼合金

ASK 掺杂钼合金这种方法是 20 世纪 70 年代末开发出来的,所谓 ASK 掺杂钼合金是在氧化钼被还原之前掺杂铝(Al)、钾(K)及硅(Si)的化合物的混合物后所制备的钼合金。ASK 掺杂剂被还原以后,铝、钾和硅元素都混入钼粉颗粒中。铝会在随后洗涤时被排除或在烧结时被挥发,在烧结棒中将残留硅、钾以及硅钾化合物。由于它们在钼中是不溶的,所以最终被封入气泡中,形成的“钾泡”直径很小,并能导致燕尾状连锁的长晶搭接结构的再结晶钼晶粒的形成,这样的晶粒结构使 ASK 掺杂钼合金在高温下具有比纯钼高的强度和韧性<sup>[17,18]</sup>(图 1-3),以及优良的抗下垂性能和蠕变性能。“钾泡”理论认为 ASK 掺杂钼合金经过大变形加工后,钾泡阻碍了晶界移动和位错运动,从而提高了钼合金的力学性能<sup>[19]</sup>。

由于 ASK 掺杂钼合金制备工艺复杂,对强度和韧性的提高幅度不显著,目前已被稀土氧化物掺杂钼合金所取代。

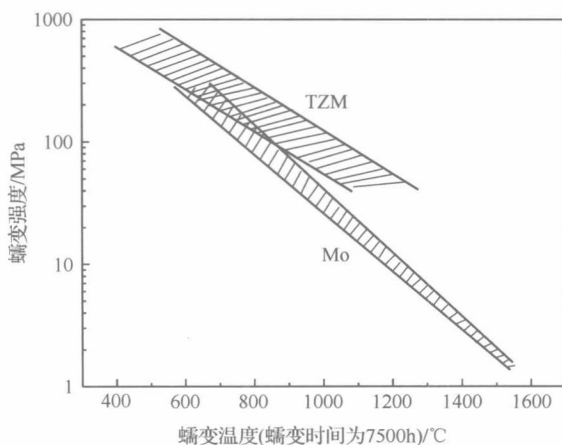


图 1-3 纯钼、ASK-Mo 及 TZM 合金的力学性能对比<sup>[15]</sup>

#### 1.1.4 氧化物/碳化物掺杂钼合金

氧化物/碳化物掺杂钼合金是目前应用最广泛的钼合金。此类掺杂钼合金制备比 ASK 掺杂钼合金制备简单方便,效果更明显,主要包括碳化物掺杂钼合金和氧化物掺杂钼合金两种,也有采用硫化物、氮化物和金属间化合物作为弥散相的研究报道<sup>[20~22]</sup>。

碳化物掺杂钼合金是添加钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)等活性元素与碳反应生成难熔碳化物(TiC、ZrC、HfC)的钼合金。其中应用最广泛的碳化物掺杂钼合金是添加 TiC 和 ZrC 所制备的 TZM 合金,该钼合金具有较纯钼及 ASK 掺杂钼合金高的强度和韧性<sup>[15,23~27]</sup>,如图 1-3 所示。当 TZM 合金被剧烈地冷加工及在低于再结晶温度下使用时,其蠕变强度高于纯钼金属,如图 1-4 所示<sup>[28]</sup>。

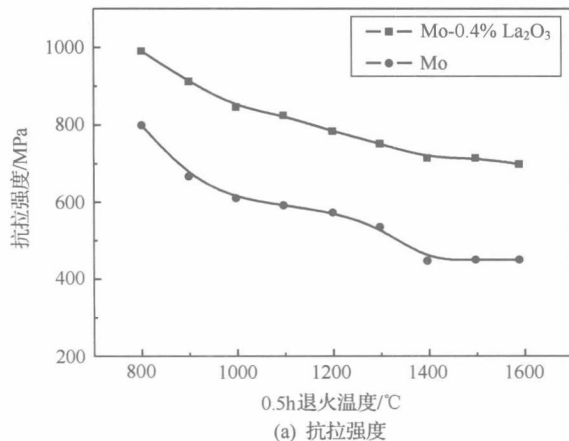
图 1-4 纯钼及 TZM 合金的蠕变强度对比<sup>[28]</sup>

在 TiC 和 HfC 掺杂钼合金的研究中发现,弥散颗粒以  $\text{Ti}(\text{O}_x, \text{C})$  和  $\text{Hf}(\text{O}_x, \text{C})$  化合物的形式出现在钼合金晶界,有效阻止了再结晶晶粒的长大,从而提高了钼合金的高温力学性能<sup>[29]</sup>。

使用机械合金化和热等静压方法制备的碳化物掺杂钼合金具有细小的晶粒尺寸和高的再结晶温度,质量分数为 1.0% 的 TiC 掺杂钼合金在 1800℃ 温度下退火 1h 后晶粒尺寸还保持在  $2\mu\text{m}$ ,即使在 2000℃ 温度下退火 1h,晶粒尺寸仍仅为  $4\mu\text{m}$ <sup>[30]</sup>。

在对相同含量的碳化物 TiC、ZrC、HfC 和 TaC 掺杂钼合金的研究中发现<sup>[31,32]</sup>,由于 ZrC 和 HfC 对阻止晶粒长大的效果优于 TaC 和 TiC,因此 ZrC 和 HfC 掺杂钼合金的性能优于 TaC 和 TiC 掺杂钼合金。

碳化物的弥散强化作用在 1400~1500℃ 时最为明显,在 1500℃ 以上使用时由于碳化物软化,不稳定,明显降低了钼合金力学性能<sup>[1]</sup>,而在此温度条件下高熔点的氧化物掺杂钼合金则表现出优越的性能<sup>[33,34]</sup>,因此研究人员选用了各种氧化物来强化钼合金,例如稀土氧化物<sup>[35~37]</sup>、CaO、MgO 等<sup>[38,39]</sup>。但目前由于稀土氧化物掺杂钼合金的强度和韧性较纯钼和其他钼合金都有明显的提高<sup>[40~44]</sup>,如图 1-5 所示,从而受到关注而被广泛研究。稀土氧化物掺杂钼合金,又称氧化物弥散强化钼合金(ODS Mo),是添加  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等稀土氧化物的钼合金。这些稀土氧化物的加入不仅提高了钼合金的再结晶温度<sup>[45~47]</sup>,也改善了其抗下垂性能,而且使钼合金有较好的高温蠕变性能(表 1-1)<sup>[48,49]</sup>。文献[10]认为,钼中添加稀土氧化物与钼中添加硅、铝和钾不同的是:钼中添加稀土氧化物是稀土氧化物粒子在再结晶时沿轴向排列来影响金相组织;而钼中添加硅、铝和钾是以钾泡存在的方式来使金相组织呈燕尾状搭结结构。稀土氧化物添加的钼合金不仅是新型的结构材料,也是新型的热电子发射材料<sup>[50,51]</sup>。



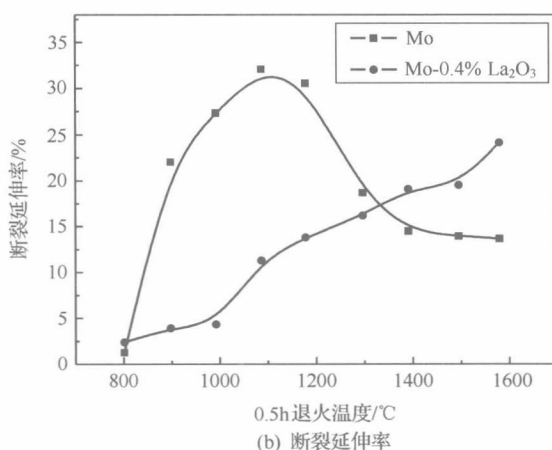


图 1-5 纯钼和氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ )掺杂钼合金丝的力学性能对比<sup>[44]</sup>

表 1-1 钼合金的稳态蠕变速率<sup>[48]</sup>

| 合金                           | 温度/°C | 强度/MPa | 蠕变速率/ $\text{h}^{-1}$ |
|------------------------------|-------|--------|-----------------------|
| AKS-Mo                       | 1800  | 10     | $5 \times 10^{-5}$    |
| Mo-1% $\text{Y}_2\text{O}_3$ | 1800  | 10     | $5.2 \times 10^{-6}$  |

### 1.1.5 多组元钼合金

将固溶强化与碳化物强化、碳化物强化与 ODS 强化、ODS 强化与气泡强化等结合的综合强化可实现性能进一步改善,这类合金被称为多组元钼合金。这类多组元钼合金中的一部分可以形变热处理,使其强度进一步提高。碳化物强化钼合金,通过添加稀土氧化物如 ZHM- $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mo-ZrC-HfC-Y}_2\text{O}_3$ ),实现了中温和高温应用性能的最优组合<sup>[52]</sup>。这些稀土元素与锆、铪等合金元素相互作用导致形成例如由 Y-Hf-Zr 氧化物构成的多元相,减缓了间隙杂质碳和氧在晶界处的严重偏析,使晶界结合能力增强,减少了晶界断裂。因而降低了合金的室温脆性,也降低了延脆转变温度,表现出良好的综合力学性能。添加  $\text{CeO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  的多组元钼合金还具有优良的半导体性能<sup>[53]</sup>。但由于多组元钼合金的制备工艺较复杂,在生产中较难控制,目前尚未在工业化中得到广泛应用。

## 1.2 钼合金的应用

钼及其合金已在机械工业、化学工业、石油工业、冶金工业、金属加工工业、航空航天工业、核能技术等领域得到了成功应用。现代高新技术的迅猛发展为钼及