

难熔金属

材料与工程应用

NANRONG JINSHU CAILIAO YU GONGCHENG YINGYONG

■ 殷为宏 汤慧萍 编著



冶金工业出版社

Metallurgical Industry Press

难熔金属材料与工程应用

殷为宏 汤慧萍 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2012

内 容 提 要

本书系统全面地阐述了难熔金属钨、钼、钽、铌、锆及其合金材料及其工程应用,全面反映了现代难熔金属材料研发和产业的新进展和热点。

全书共7章,主要内容包括难熔金属的性质、资源、提取冶金、加工、合金的分类、加工材料产品结构、金属学、合金材料、氧化与防护、材料的工程应用和对难熔金属及其合金未来发展的展望,其中材料及其应用为本书的主线。本书不仅收集了国内外难熔金属材料传统领域的重要成果和信息,还尽可能地展现当前国内外难熔金属材料发展新动向和新水平,包括一些国际上有重要影响的难熔金属材料专业研发单位和生产企业的水平。

本书可供从事材料科学与工程技术人员,特别是从事难熔金属材料研究的科研人员参考,亦可作为高等院校金属材料专业和相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

难熔金属材料与工程应用.殷为宏,汤慧萍编著. —北京:
冶金工业出版社,2012.6

ISBN 978-7-5024-5902-4

I. ①难… II. ①殷… ②汤… III. ①难熔稀有金属—
金属材料 V. ①TG146.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第100762号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷9号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 jchs@cnmip.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 彭子赫 版式设计 葛新霞

责任校对 卿文奉 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5902-4

三河市双峰印刷装订有限公司印刷;冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销
2012年6月第1版,2012年6月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;32.75印张;794千字;510页

99.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

难熔金属材料是材料科学的重要组成部分。难熔金属由于具有许多优异的特性，甚至有些是独树一帜的特性，而被广泛应用于国民经济的许多领域，成为国防建设的战略材料和高技术发展的关键材料以及与人民生活质量息息相关的重要材料，因此，难熔金属材料在现代人类文明发展中已确立了自己的突出地位，在过去和现在起着独特作用，在未来的年代里也必将继续起着重要作用，甚至仍是不可替代的作用。难熔金属材料的生产水平和应用在一定程度上可以反映一个国家材料科学与工程的发展水平和综合国力。

世界难熔金属材料的研发，特别是应用研究，在世界工业发达国家起始于20世纪初，而在我国从新中国成立之后才开始起步，比世界工业发达国家整整晚了半个世纪。尽管如此，在自力更生和引进先进技术相结合的发展方针指引下，我国以惊人的发展速度把自己在难熔金属资源上的优势转变成产业上的优势，并成为当今世界上难熔金属材料大国。如我国钨业方面成为世界上“四个第一”国家，即资源储量第一、产量第一、贸易第一和消费量第一；钼业方面成为世界上资源储量第一、产量第一和消费第一的国家；钽业已进入世界“三强行列”（美、中、德）。

世界难熔金属材料发展历程表明，需求和应用是推动难熔金属材料产业发展的驱动力。尽管难熔金属元素发现的年代比较早（钼，1778年；钨，1781年；铌，1801年；钽，1802年，铼，1925年），但找到它们的重要应用年代却比较晚，直到20世纪初，美国库里奇用粉末冶金法在世界上首次成功地研制出延性钨丝，取代了白炽灯中的碳丝，开创了难熔金属材料发展的新纪元，标志着世界难熔金属材料工程化的开始，随后难熔金属材料领域与许多新技术领域（如钢铁、半导体、微电子等）相互渗透，发展成难熔金属材料产业，形成材料—应用—新材料—新应用循环发展局面。

难熔金属是指元素周期表中熔点高于铂（即熔点大于1769℃）的所有金属的统称。本书涉及的难熔金属钨、钼、钽、铌和铼是难熔金属族群中非常重要的成员，这些金属具有矿物资源丰富，产量大，应用面宽等特点，特别在我国这些特点尤为突出。

作者曾多年从事难熔金属材料的研发工作，曾多次参与这方面的重要编

写活动，并在下列手册、重大咨询项目中承担稀有金属材料，特别是难熔金属方面的撰稿和负责组稿任务：全国科学技术名词审定委员会的《材料科学技术名词》（科学出版社，2010）；师昌绪院士、李恒德院士和周廉院士主编的《材料科学与工程手册》（化学工业出版社，2004）；师昌绪院士、李恒德院士主编的《中国材料发展现状及迈入新世纪对策》咨询项目总报告（山东科学技术出版社，2002）；中国工程院、中国科学院的咨询项目中的有色金属材料咨询报告，2000年出版；《稀有金属手册（下）》（冶金工业出版社，1994）等。在上述的背景下，作者试编一部难熔金属材料与应用方面的著作，本书以材料与应用为主线，在力求实用性前提下汇集更多、更精的传统工艺成果，并引入近年来新的成果和前沿信息，全面介绍钨、钼、钽、铌、锆材料的性质、性能、制备技术、产品结构和标准、氧化防护、难熔金属材料金属学、工程应用，并对难熔金属材料未来发展进行展望。在本书编写过程中，作者邀请了曾共同参与编写《材料科学与工程手册》的汤慧萍教授共同撰写本书，作者对她多年来在粉末冶金难熔金属材料 and 金属多孔材料研发方面取得的成果表示赞赏。

在本书的编写过程中，作者得到了本单位——西北有色金属研究院的大力支持，对此表示衷心感谢；作者引用了《材料科学与工程手册》中的部分内容，参阅了国内外许多学者的文献著作，在此谨向他们一并表示感谢。

由于难熔金属材料与应用涉及的知识范围广，加之作者水平有限，因此在取材和论述等方面存在不妥、不足和疏漏，敬请读者批评指正。

殷为宏

于西安西北有色金属研究院

2011年11月

目 录

1 导论	1
1.1 难熔金属材料发展的简要回顾	1
1.2 国外难熔金属材料现状	2
1.3 我国难熔金属材料发展现状	4
1.3.1 资源加工深化	4
1.3.2 产能和产量状况	5
1.3.3 材料高性能化	5
1.3.4 加工制品现状	6
1.3.5 新技术、新装备	6
参考文献	7
2 钨、钨合金材料与工程应用	9
2.1 钨的基本性质	9
2.1.1 钨的物理性质	9
2.1.2 钨的化学性质	12
2.1.3 钨的力学性能	12
2.2 钨的矿物资源	13
2.3 钨的提取冶金	13
2.3.1 钨的矿物分解	13
2.3.2 钨化合物提纯	13
2.3.3 金属钨粉的制取	14
2.4 钨材料加工	16
2.4.1 钨锭坯的制取	16
2.4.2 钨的变形加工	26
2.4.3 钨的深度加工	29
2.5 钨、钨合金的分类和加工材产品结构	30
2.5.1 分类	30
2.5.2 产品结构	31
2.6 钨的金属学	36
2.6.1 钨合金相图	36
2.6.2 钨的合金化	48
2.6.3 钨及其合金的热处理	53

2.6.4 钨的低温延性·····	53
2.7 钨合金材料·····	55
2.7.1 掺杂钨丝·····	55
2.7.2 高密度钨基合金·····	68
2.7.3 钨铜(银)复合材料·····	78
2.7.4 钨镍合金·····	84
2.7.5 钨-氧化钽合金·····	89
2.7.6 钨-稀土氧化物合金·····	94
2.7.7 多孔钨·····	99
2.7.8 钨的固溶合金(钨钼合金、钨铌合金、钨钽合金)·····	107
2.7.9 硬质合金·····	110
2.8 钨的成分分析·····	116
2.8.1 钨粉、钨条、三氧化钨、仲钨酸铵的分析方法·····	116
2.8.2 金属钨、钨丝、钨条的分析方法·····	117
2.8.3 钨材、钨产品及硬质合金的分析·····	117
2.9 钨及其合金的氧化与防护·····	118
2.10 钨及钨合金材料的工程应用·····	119
2.10.1 钨业与照明工程·····	120
2.10.2 钨与电力工程·····	123
2.10.3 钨与电子技术·····	125
2.10.4 钨在制造业中的应用·····	127
2.10.5 钨在核工业中应用·····	132
2.10.6 钨与宇航工程·····	136
2.10.7 兵器工业中的钨·····	139
2.10.8 钨在玻璃、陶瓷工业中的应用·····	144
2.10.9 钨与表面技术工程·····	145
2.10.10 钨与医疗器件·····	147
2.10.11 钨在合金钢中的应用·····	148
2.10.12 钨材的工程应用与性能的关系·····	150
参考文献·····	150
3 钼、钼合金材料与工程应用·····	158
3.1 钼的基本性质·····	158
3.1.1 钼的物理性质·····	158
3.1.2 钼的化学性质·····	159
3.1.3 钼的力学性能·····	159
3.2 钼的矿物资源·····	160
3.3 钼的提取冶金·····	160
3.3.1 辉钼精矿的氧化焙烧·····	160

3.3.2 纯钼化合物的制取	160
3.3.3 金属钼粉的制取	161
3.4 钼材料加工	162
3.4.1 钼坯锭的制取	162
3.4.2 钼的变形加工	169
3.4.3 钼的深度加工	171
3.5 钼、钼合金分类和加工材产品结构	171
3.5.1 分类	171
3.5.2 产品结构	173
3.6 钼的金属学	180
3.6.1 钼合金相图	180
3.6.2 钼的合金化	191
3.6.3 钼的低温延性	195
3.7 钼合金材料	197
3.7.1 掺杂钼（高温钼）	198
3.7.2 钼钛合金	201
3.7.3 钼钛锆系合金	204
3.7.4 钼铪、钼铪锆系合金	216
3.7.5 钼铌合金	219
3.7.6 钼钨合金	223
3.7.7 钼-稀土氧化物合金	224
3.7.8 钼铜复合材料	232
3.8 钼的成分分析	237
3.8.1 钼粉、钼条、三氧化钼、钼酸铵的成分分析方法	237
3.8.2 钼合金的分析方法	238
3.8.3 高纯钼的分析方法	238
3.9 钼及其合金的氧化与防护	238
3.9.1 钼及其合金的氧化	238
3.9.2 钼合金涂层防护	239
3.10 钼及钼合金材料的工程应用	244
3.10.1 钼材料在宇航工程中的应用	245
3.10.2 钼与照明工程	246
3.10.3 钼与电子技术	250
3.10.4 钼在制造业中的应用	254
3.10.5 钼材料在核聚变堆中的应用	258
3.10.6 钼材料在玻璃、陶瓷工业中的应用	260
3.10.7 钼材料在兵器工业中的应用	263
3.10.8 汽车工业中的钼	265

3.10.9 钼材料在医疗器件中的应用	265
3.10.10 钼在合金钢中的应用	266
参考文献	267
4 钼、钼合金材料与工程应用	273
4.1 钼的基本性质	273
4.1.1 钼的物理性质	273
4.1.2 钼的化学性质	274
4.1.3 钼的力学性能	276
4.1.4 钼的加工性能	278
4.2 钼的矿物资源	278
4.3 钼的提取冶金	279
4.3.1 钼精矿的分解	279
4.3.2 钼化合物的分离和提纯	279
4.3.3 金属钼的制取	280
4.4 钼材料加工	288
4.4.1 锭坯制备	288
4.4.2 塑性变形加工	290
4.5 钼和钼合金分类及加工材产品结构	295
4.5.1 分类和化学成分	295
4.5.2 产品结构及规范	296
4.6 钼的金属学	305
4.6.1 钼合金相图	305
4.6.2 间隙元素对钼的强化作用	314
4.6.3 钼的强化	315
4.6.4 钼合金的延-脆性转变温度	317
4.7 钼合金材料	317
4.7.1 Ta-2.5W 合金 (FS-63)	317
4.7.2 Ta-7.5W 合金 (FS-61)	318
4.7.3 Ta-10W 合金 (FS-60)	319
4.7.4 高钨含量的钼合金	321
4.7.5 Ta-8W-2Hf 合金 (T-111)	324
4.7.6 Ta-10W-2.5Hf-0.01C 合金 (T-222)	326
4.7.7 Ta-8W-1Re-0.7Hf-0.025C 合金 (Astar 811C 合金)	328
4.7.8 钼铌合金	328
4.8 钼的化合物	329
4.8.1 钼的氧化物	329
4.8.2 钼的卤化物	330

4.8.3 钽的碳化物	330
4.8.4 钽的氮化物	330
4.8.5 钽的硼化物	331
4.8.6 钽的氢化物	331
4.8.7 钽的金属间化合物	331
4.8.8 钽酸盐及其晶体材料	332
4.9 钽、钽合金及化合物的分析	333
4.9.1 钽及氧化钽的分析方法	333
4.9.2 钽合金、碳化钽、钽酸锂晶体分析	334
4.10 钽及其合金的氧化与防护	334
4.11 钽及其合金材料的工程应用	335
4.11.1 钽在电子工业中的应用	337
4.11.2 钽及其合金材料在宇航中的应用	339
4.11.3 钽及钽合金材料在化学工业中的应用	341
4.11.4 钽及钽合金材料在高温技术方面的应用	343
4.11.5 钽在硬质合金中的应用	344
4.11.6 钽合金材料在核能工业中的应用	344
4.11.7 钽在生物医学中的应用	345
4.11.8 钽在镍基高温合金中的应用	345
4.11.9 钽的工程应用与性能关系	348
参考文献	348
5 铌、铌合金材料与工程应用	351
5.1 铌的基本性质	351
5.1.1 铌的物理性质	351
5.1.2 铌的化学性质	352
5.1.3 铌的力学性能	355
5.1.4 铌的加工性能	358
5.2 铌的矿物资源	358
5.3 铌的提取冶金	359
5.3.1 铌的矿物分解	359
5.3.2 铌钽的分离和提纯	359
5.3.3 铌化合物的制取	359
5.3.4 金属铌的制取	359
5.4 铌材料的加工	361
5.4.1 锭坯制备	361
5.4.2 塑性变形加工	368
5.4.3 热处理	373

5.5 铌和铌合金的分类和加工材产品结构	374
5.5.1 分类和化学成分	374
5.5.2 加工材产品结构	374
5.6 铌的金属学	382
5.6.1 铌合金相图	382
5.6.2 间隙元素对铌的强化作用	394
5.6.3 铌的固溶强化	397
5.6.4 铌合金的延-脆性转变温度	398
5.7 铌合金材料	399
5.7.1 Nb-1Zr 合金	400
5.7.2 Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr 合金 (C-103)	405
5.7.3 Nb-10W-2.5Zr 合金 (Nb-752)	407
5.7.4 Nb-10W-1Zr-0.1C 合金 (D-43)	409
5.7.5 Nb-15W-5Mo-1Zr-0.1C 合金 (F-48)	412
5.7.6 Nb-28Ta-10W-1Zr 合金 (Fs-85)	414
5.7.7 弹性铌合金	415
5.7.8 低密度铌合金	419
5.7.9 铌超导合金	421
5.7.10 其他典型铌合金	425
5.8 铌的化合物	425
5.8.1 铌的氧化物	425
5.8.2 铌的氢化物	426
5.8.3 铌的氮化物	426
5.8.4 铌的碳化物	427
5.8.5 铌的硼化物	427
5.8.6 铌的硅化物	427
5.8.7 铌的卤化物	427
5.8.8 铌酸盐	428
5.8.9 铌的金属间化合物	429
5.9 铌、铌合金及化合物成分分析	429
5.9.1 铌及氧化铌的成分分析方法	429
5.9.2 铌合金、碳化物成分分析方法	430
5.10 铌及其合金的氧化与防护	431
5.10.1 铌及其合金的氧化	431
5.10.2 铌合金化防护途径	433
5.10.3 铌合金的抗氧化防护	434
5.11 铌及其合金材料的工程应用	439
5.11.1 铌及其合金材料在宇航工程中的应用	440

5.11.2	铌及其合金材料在航空工程中的应用	447
5.11.3	铌在超导技术中的应用	448
5.11.4	铌和铌合金材料的防腐应用	454
5.11.5	铌在化纤工业中的应用	455
5.11.6	铌合金材料在照明工业中的应用	456
5.11.7	铌在电子工业中的应用	456
5.11.8	含 Nb 的 γ -TiAl 合金在航空、汽车及核能源材料中的应用	458
5.11.9	铌在钢和高温合金中的应用	460
5.11.10	铌和铌合金材料在生物医学上的应用	464
	参考文献	465
6	铈、铈合金材料与工程应用	469
6.1	铈的基本性质	469
6.1.1	铈的物理性质	469
6.1.2	铈的化学性质	469
6.1.3	铈的力学性能	470
6.2	铈的矿物资源和提取冶金	470
6.2.1	铈的矿物资源	470
6.2.2	铈的提取冶金	470
6.3	铈的加工	473
6.3.1	锭坯制取	473
6.3.2	铈的塑性变形加工	474
6.3.3	铈的近净形加工	476
6.3.4	铈的再生-铈二次回收	478
6.4	铈的金属学	480
6.4.1	铈合金相图	480
6.4.2	铈效应	488
6.4.3	铈的加工硬化	488
6.4.4	氧含量对铈的力学性能的影响	489
6.5	铈合金和高纯铈	489
6.6	铈的化学成分分析方法	491
6.7	铈的氧化与防护	491
6.8	铈、铈合金材料的工程应用	491
6.8.1	铈在石油、石化工业中的应用	491
6.8.2	铈在宇航工程中的应用	492
6.8.3	铈在涂层技术中的应用	493
6.8.4	铈材料在高温加热装备中的应用	494
6.8.5	铈在电真空技术中的应用	494

6.8.6 铍在冶金工业中的应用	495
参考文献	496
7 展望——难熔金属材料发展的新动向和新挑战	498
7.1 难熔金属材料的纳米化技术和挑战	498
7.1.1 纳米粉体的制备	498
7.1.2 纳米块体的制备	499
7.2 难熔金属材料高纯化与挑战	501
7.2.1 “纯度”水平的指标评价	501
7.2.2 微量和超微量元素的作用和影响	502
7.2.3 高纯化工艺途径的选择	503
7.2.4 纯度分析和测定	503
7.3 难熔金属材料的抗氧化防护技术与挑战	503
7.3.1 防护层结构的合理设计	504
7.3.2 寻找防止护层材料“粉化效应”的途径	505
7.3.3 控制某些防护层的“渗沉效应”	505
7.4 难熔金属材料领域里的梯度化技术	506
7.4.1 热应力缓和型 FGM	506
7.4.2 耐磨型 FGM	507
7.5 难熔金属材料稀土化技术和挑战	507
7.6 难熔金属材料复合化技术与挑战	508
参考文献	509

1 导 论

钨 (W)、钼 (Mo)、钽 (Ta)、铌 (Nb)、铼 (Re) 是非常重要的金属, 它们在难熔金属族群中具有矿产资源丰富、材料产量大、用途广的特点。这些金属的共同特征是熔点高 (都在 2400℃ 以上, 其中钨的熔点高达 3410℃, 是所有金属熔点之冠), 耐高温、耐磨损, 因而成为高性能结构材料中的一类高温结构材料。钨、钼及其合金由于耐高温性能好、密度大、抗高温冲击和疲劳, 被广泛用于电光源、电子、电力、冶金、兵器、核聚变、化工、玻璃等行业; 钽、铌及其合金由于蒸气压低、热膨胀系数小、耐腐蚀性能好, 被广泛用于电子、航空航天、核能、化工等部门。此外, 由于它们各自具有某些特殊性能, 如钨的特高密度, 钼的高刚性, 钽、铌的高比容和生物相容性等, 因而成为重要的功能材料, 用于尖端科技, 如航天、新能源、国防军工等重大工程领域。这些难熔金属及其合金材料往往是不可替代的关键材料的支撑材料, 在一些经济发达国家, 它们的矿产资源被列为重要的战略物资。

1.1 难熔金属材料发展的简要回顾

尽管难熔金属元素发现的年代都比较早 (Mo, 1778 年; W, 1781 年; Nb, 1801 年; Ta, 1802 年; Re, 1925 年), 但找到它们的重要应用年代却较晚 (20 世纪后)。难熔金属材料的发展与其应用息息相关, 发展历程概括起来经历了起步—应用开发—蓬勃发展—高新技术发展阶段。

20 世纪初, 美国工程师库里奇 (Coolidge) 用粉末冶金法在世界上首次成功地制出延展性钨丝, 取代了白炽灯中的碳丝, 标志着世界难熔金属材料工程化的开始。随后在工业发达国家建起灯泡厂, 不久又研制出 W-ThO₂ 丝, 以后又出现了致密金属钨。

20 世纪 20 ~ 30 年代难熔金属材料发展进入应用开发阶段。钨在灯泡工业取得成功应用之后, 又相继在电子管、机械加工、航空等部门得到应用, 形成产业。一批难熔金属材料生产厂家开始建立, 如奥地利的普兰西金属公司 (1921 年, 以钨、钼、钽加工为主), 美国的扇钢公司 (1922 年, 以钽、铌制品为主), 德国的赫尔曼·斯达克公司 (1920 年, 以难熔金属粉末为主) 等。1923 年发明了烧结碳化钨钴合金, 自此以后, 它成为硬质合金工业的基础。20 年代末发明了掺杂钨, 并成为以后的掺杂钨丝工业的基础。30 年代末, 创制出 W-Cu、W-Ag、W-Ni-Fe 高密度合金, 钽在电容器中取得成功应用。

20 世纪 40 ~ 70 年代, 难熔金属材料步入蓬勃发展期。第二次世界大战以后, 由于许多新技术, 诸如半导体、卫星、激光等和传统工业对难熔金属材料的需求越来越大, 世界上又出现一大批新建厂家, 如日本的真空冶金公司、法国的奥克兰公司等。1945 年前后逐渐成熟的电弧熔炼和电子束熔炼技术成为生产难熔金属坯锭的另一个主要技术, 并同粉末冶金法并驾齐驱, 前者主要用于钽、铌锭的生产, 后者主要用于钨、钼坯的制取。

这一阶段的重要进展是: 在钨方面, 掺杂钨进入深化研究和工业规模生产阶段, 特别

是 1967 年以后, Walter, Moo 等人运用电子显微镜技术, 对钾泡的行为和作用进行了定性研究, 使钨丝质量显著提高; 研究 W-Re 合金中 Re 的“软化”行为和作用, 成为发展耐震钨丝的重要基础; 研究 W-Ce 合金, 以便取代有放射性的 W-ThO₂ 材料; 发现 W-Ni-Fe 高密度合金经过真空热处理之后, 不但力学性能有明显提高, 而且还可以进行旋锻或轧制。在钼方面, 开发出一系列新型钼合金, 如 Mo-0.5Ti、TZM、TZC、MHC、ZHM 等; 开始了稀土钼 (Mo-La₂O₃) 和掺杂钼的研究和开发。在钽铌方面, 钽电容器由军用扩大到民用, 市场大大拓宽。

难熔金属材料的国际性学术交流日益活跃, 1954 年, 国际难熔金属领域有影响的学者、教授和工程师云集在奥地利举行了首届国际普兰西难熔金属研讨会, 此后, 每隔 3 ~ 4 年举行一次, 延续至今。

1.2 国外难熔金属材料现状

20 世纪 80 年代以后, 难熔金属材料工业步入高技术发展阶段, 产业化技术更加先进, 产品研发向纵深方向发展。

(1) 锭坯生产方面: 锭坯制取技术是加工过程中的承前启后技术, 在这一阶段锭坯不断向大型化发展。以前, 钼的最大锭坯尺寸 (直径) 只能达到 $\phi 360\text{mm}$, 钨锭坯为 $\phi 200\text{mm}$ 。20 世纪 80 年代以后, 由于工艺和装备的长足进步, 锭坯尺寸更大了, 普兰西公司生产的最大钼锻件已达到 $\phi 760 \times 1100\text{mm}$, 单重达 5t, 据称, 其锭坯达 6t 重。钨坯过去大都采用垂熔法生产, 尺寸不可能太大, 而此阶段发展间接加热法生产锭坯, 使得制取大尺寸坯锭成为可能, 世界最大钨锭坯尺寸已达 $\phi 250\text{mm}$, 重量超过 1.2t。以前, 钽、铌锭的直径通常为 $\phi 200 \sim 400\text{mm}$, 现阶段已扩大到 $\phi 500\text{mm}$, 特别值得一提的是, 新近发展起来的冷炉床熔炼可以熔炼出均质钽、铌合金板坯, 这表明熔炼技术有了突破性的进展。

(2) 钨、钼加工方面: 用粉冶法制得的钨、钼坯由于晶粒较细, 可直接进行轧制或锻造开坯。目前, 商用钨板最大尺寸可达 $(1.52 \sim 12.70)\text{mm}$ (厚) $\times 610\text{mm}$ (宽) $\times (710 \sim 2438)\text{mm}$ (长), 厚度公差 $\pm 4\% \sim 5\%$, 宽度公差 $\pm 0.2\%$, 最大钼板尺寸 $(4.77 \sim 19.1)\text{mm}$ (厚) $\times 1219\text{mm}$ (宽) $\times 2000\text{mm}$ (长), 公差情况与钨的相同。

在钨、钼棒、丝材生产方面: 用连续轧制法代替传统的旋锻法对烧结坯条进行开坯加工, 不但提高了生产率, 而且还克服了旋锻开坯工艺本身固有的缺陷, 提高了材料内部组织均匀性, 为丝材加工打下良好的基础。普兰西金属公司在世界上最先采用连轧技术生产钼丝, 通过 10 机架连轧, 钼棒尺寸由 $\phi 55\text{mm} \rightarrow \phi 20\text{mm}$, 再由 $\phi 20\text{mm} \rightarrow \phi 4.5\text{mm} \sim 5.0\text{mm}$, 然后拉丝。

20 世纪 70 年代西德科克斯 (KOCKS) 公司制造的三辊 Y 形轧机 (后被美、英引进), 发展成为目前世上生产钨、钼棒材最先进的装备, 可将坯条连续轧制到 $\phi 2.5\text{mm}$, 直接上大转盘拉丝机拉丝, 最大转盘直径现已达 1.2m。

旋压工艺是近年来发展较快的无切削或少切屑的一种横向轧制赶形工艺, 适用于长筒形钨、钼零件或管材加工, 特别是薄壁管材加工。化学气相沉积法 (CVD) 现已成为生产钨的异型制品的重要方法。

(3) 钽铌加工方面: 熔炼法制得的钽、铌锭由于晶粒粗大等原因, 一般均需先经挤压开坯, 然后用其他方法加工成各种型材。铌和铌合金可直接挤压或铜套挤压, 但是管材

生产都采用铢包铜套挤压。钼、铌铸铢还可以直接锻造成轧制板坯,但需采用玻璃涂层作润滑剂。板材轧制通常在二辊或四辊轧机上进行,而箔材在 20 辊轧机上进行。(0.127 ~ 1.000)mm(厚)×1092mm(宽)×915000mm(长)的大型钼卷,1220mm(宽)×3660mm(长)的钼-铜、钼-铝或钼-钢大型复合板早已问世。

(4) 合金化方面:强化机制的运用不断地创制出新系列的难熔金属合金,这些机制包括固溶强化机制、沉淀强化机制、弥散强化机制,钾泡强化机制以及它们相互结合的复合强化机制。

钨、钼合金系方面:Ti、Zr、Hf 的碳化物是强化和提高 Mo 的高温强度的重要强化剂,前两个元素是早期使用的,后来发现以 Hf 代替 Ti,强化效果更好,于是出现了 MHC (Mo-Hf-C) 和 ZHM (Mo-Hf-Zr-C) 系合金。固溶强化对改善 W、Mo 的低温脆性有重要作用,运用“铈效应”加上碳化物强化效应可把钨合金的耐热性能提到新的水平。20 世纪 90 年代还发现 Ir 作添加剂会给钨合金带来良好的性能。用添加稀土元素来改善钨、钼材料的高温性能和取代有放射性的 W-ThO₂ 阴极材料仍是当前难熔金属界的热门研究课题,20 世纪 60 ~ 70 年代出现的 W-CeO₂ 在性能方面并不能完全取代 W-ThO₂,80 年代以后,中国、日本、美国、奥地利、德国和瑞典等开展了单元和复合稀土氧化物系列的钨、钼材料的研发,旨在实现完全取代 W-ThO₂ 材料。90 年代以来,稀土钼的高温性能有了较大提高,根据近期报道,添加 La₂O₃、Sm₂O₃、Nd₂O₃ 和 Y₂O₃ 的钼丝的再结晶温度明显地高于纯钼的再结晶温度,前者为 1500 ~ 1600℃,而后者为 1000 ~ 1200℃,高温抗下垂性能也大幅度提高。掺杂钨、钼方面的新进展表现于大力加强对钾泡强化的研究,照明工业中,为了提高光效和节约能源,要求把灯丝材料工作温度进一步提高到 2500 ~ 3000℃,在这样苛刻的条件下,高温抗蠕变性能尤为重要,近期,人们对掺杂机制-再结晶机制-强韧化机制进行了综合研究,从而使钾泡强化研究由定性的描述向定量化发展。

钼、铌合金系方面:钼的强化以固溶强化为主,也有把固溶强化与弥散强化结合起来的。20 世纪 90 年代以后,出现了高 W 含量的 Ta 合金,如 Ta-12W、Ta-13W 和 Ta-15W,它们的高温强度大幅度提高,比如 1600℃ 下的 Ta-12W 合金的强度比传统的 Ta-10W 高出 25%,但伸长率下降 36%。铌合金的发展主要集中在高强铌合金、抗氧化铌合金和中强塑性铌合金方面。美、英、法和苏联所研发的铌合金都是通过控制合金中活性金属与碳的原子比和加入较高量的钨或钼或二者来提高强度,如 Nb1 (Nb-30W-1Zr-0.06C),B88 (Nb-28W-2Hf-0.067C) 是典型的高强铌合金,而 B1 (Nb-15Ti-10Ta-2Hf-3Al) 是可加工的抗氧化铌合金。

(5) 高纯难熔金属:由于超大规模集成电路 (VLSI) 已过渡到微细加工阶段 (线宽 0.3 ~ 0.2 μm),这就对难熔金属的纯度提出了特殊要求——杂质含量很低或极低,特别是对放射性元素含量的要求更加严格,例如对钨靶材中的铀、钍元素含量要求低于 1×10^{-9} 。高纯和超高纯难熔金属的研究现阶段主要围绕以下几个方面:微量和超微量元素的作用和影响;提纯工艺,改进提纯设备;防止加工处理中的污染问题;微量和超微量元素的分析方法。

准确测定高纯难熔金属中微量元素的含量极为重要,目前,国际上只有几种分析方法:中子活化分析法 (NAA)、二次离子质谱分析法 (SIMS)、辉光放电质谱分析法 (GDMS)、火花源质谱分析法 (SSMS) 和同位素稀释质谱分析法 (IDMS),其中 GDMS

是欧美国家常用分析方法。

近年来,高纯难熔金属的研发水平虽有长足进展,但在国际市场上,只有几个厂家能提供 5N 和 6N 的金属粉末和溅射靶材产品,如德国的斯达克公司、日本采矿株式会社、日本 Ulvac 真空金属公司等。

(6) 难熔金属及合金抗氧化防护涂层:难熔金属及其合金作为结构材料一般要在 1000℃ 以上使用,妨碍其在大气中应用的关键问题是氧化问题。至今,解决这个问题的主要途径有:从合金本身入手,寻找具有高抗氧化能力的合金和合金表面施加抗氧化的防护层。

从 20 世纪 40 年代起首先对 Mo 及其合金,继之对 Nb、Ta 和 W 及其合金的防护进行了广泛研究。中温长周期使用的防护层(1050 ~ 1250℃, 100 ~ 500h)和高温短期使用的防护层(1400 ~ 1700℃, 几分钟 ~ 几小时)的研究和开发已取得重要进展。近年,普兰西金属公司宣布已能生产在大气中使用温度达 1450℃,工作时间 100h 的抗氧化涂层——SiCrFe 涂层(用于钼组件)和使用温度高达 1600℃,工作时间 200h 的适于钽和钼合金紧固件用的防护涂层——MoSi₂ 涂层。

1.3 我国难熔金属材料发展现状

我国难熔金属材料工业发展起步于钨、钼加工业,20 世纪 50 年代初在电光源工业的推动下开始用粉冶法制备钨、钼丝材,1953 年研制出国产第一盘钨丝,1954 年又研制出第一盘国产钼丝,1958 年建成大型钨、钼原材料生产厂——株洲硬质合金厂;60 年代在国防尖端任务的带动下,研发耐震钨丝,进行大钼板中试;70 年代建成一批难熔金属材料骨干企业,形成加工体系;80 年代在军民兼顾,发展民品方针下,加工材产能大幅度上升;90 年代进入市场调控、需求牵引的发展时期,全面研发高技术含量的难熔金属材料;进入 21 世纪,难熔金属材料工业发生重大的战略转变,从主要以增加产量的发展模式向着依靠提高技术水平和深加工水平的可持续发展模式转变,以便达到质量、产量同步增长。

1.3.1 资源加工深化

我国难熔金属资源丰富,其中钨、钼的工业储量均处于世界前列,钽、铌储量也较丰富。从资源上看,可以说难熔金属产业属于中国的优势产业之一。

我国难熔金属资源深加工在最近 10 多年里发生了十分可喜的变化,资源的产品结构变化显著。以钨矿产资源出口为例(见表 1-1),20 世纪 70 年代以前,输出的几乎全是矿砂或精矿;从 80 年代开始,精矿输出大大下降,中间制品输出迅速增加;到 90 年代中期,中间制品输出继续猛增,并开始输出少量钨的再加工品(钨粉)和深加工制品(丝、棒、板、硬质合金等),而精矿输出几乎为零。进入 21 世纪,再加工制品输出增幅加大,特别是最近 5 年,深加工制品输出增幅更大,并出现进口钨精矿局面,例如 2007 年进口了 9310t 钨精矿。钼资源加工也发生很大变化,其产品输出由过去的以钼精矿为主转变为以中间产品(氧化钼、钼铁)为主,2003 年和 2004 年中间产品分别占钼产品出口的 90.8% 和 93.1%,深加工制品分别占 9.2% 和 6.9%,而过去它们几乎为零。钨钼深加工制品进入国际市场是变我国富有资源为产业优势的好兆头。这意味着我国难熔金属材料工