

钼丝研究现状

刘萌萌¹ 周玉成² 徐流杰³

(1.河南科技大学材料科学与工程学院; 2.河南科技大学金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心; 3.河南科技大学摩擦学与材料防护教育部工程研究中心)

摘 要 钼丝作为一种重要的钼制品,拥有十分广阔的发展前景,主要应用于线切割行业、喷涂钼丝行业等,但是在制备和使用过程中存在着成丝率低、断丝率高、寿命短等问题,纯钼丝已经无法满足现代工业发展的要求,各种掺杂钼合金丝日益得到重视,对纯钼丝、TZM 合金丝、Al-Si-K 掺杂钼合金丝、Mo-Re 合金丝、稀土掺杂钼丝、Mo-Al₂O₃ 合金丝及多元复合掺杂钼丝的制备方法和研究现状进行了综述,并对钼丝在研究过程中存在的问题进行了讨论、分析和展望。

关键词 钼丝;用途;研究现状

中图分类号 TG146.4⁺12 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.03.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Status of Molybdenum Wire

Liu Mengmeng¹, Zhou Yucheng², Xu Liujie³

(1.School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology;
2.National Joint Engineering Research Center for Abrasion Control and Molding of Metal Materials,
Henan University of Science and Technology; 3.Engineering Research Center of Tribology and
Materials Protection, Ministry of Education, Henan University of Science and Technology)

Abstract: Molybdenum wire, as an important kind of molybdenum products, has a very broad prospects for development, which is mainly used for wire cutting, spraying molybdenum wire industry, et al. However there exist some problems in wire rate low, high rate of broken wires and short service life in the process of preparation and use, so pure molybdenum wire has been unable to meet the development of modern industry, and all kinds of doped molybdenum wire are gradully paid attention. The preparation methods and research status were reviewed of pure molybdenum wire, TZM wire, Al-Si-K doped molybdenum wire, Mo-Re wire, rare earth doped molybdenum wire, Mo-Al₂O₃ alloy wire and composite doped molybdenum wire, and the problems in the research process of molybdenum wire were discussed, summarized and prospected.

Key Words: Molybdenum Wire, Application, Research Status

钼作为一种重要的难熔金属^[1,2],具有较高的熔点(2 620 ℃)和沸点(5 560 ℃)、较低的热膨胀系数、良好的导电导热性能、优异的抗腐蚀性能和高温力学性能^[3~6]。钼及其合金制品被广泛应用于航空航天、石油化工、冶金机械、电子电器、汽车制造等领域,较之钨,钼更易于加工成形,因此,常通过压力加工生产板、带、棒、线材等。其中,钼丝作为重要的钼制品,广泛用于高温加热元件和耐高温结构元件的生产制造。根据用途的不同,钼丝可分为加热炉钼丝、喷涂钼丝、电光源钼丝(大功率高照明度特种灯的灯芯线、支撑丝、边杆和引出线)^[7]、电子器件钼丝和线切割用钼丝等^[8]。

钼丝在工作过程中,常会产生极大损耗,如线切割用钼丝,由于纯钼韧脆转变温度高,常温脆性大,再结晶温度低^[9,10],力学性能也相对较低,在放电-冷却-放电及大电流的严苛工况下,烧损或磨损严重,钼的低温脆性和低强度会导致断丝发生。据统计,我国钼丝的年消耗量达到了1.5×10¹⁰ m,价值高达20亿元,并且还在以30%以上的年增长率持续增长^[11,12]。改善钼丝的力学性能,提高其使用寿命,可节约大量资源,产生巨大的经济社会效益。

如何提高钼丝的再结晶温度,增强其力学性能,降低脆断缺陷,提高拉丝成丝率已经成为近年来的研究热

收稿日期:2020-09-14;修改稿收到日期:2020-10-27
基金项目:国家自然科学基金河南联合基金资助项目(U1804124,U1704152);河南省高等学校重点科研项目资助项目(18A430012)
第一作者简介:刘萌萌,女,1996 年出生,硕士研究生,河南洛阳(471003),E-mail:m18437953662@163.com
通信作者:周玉成,男,1971 年出生,高级工程师,河南洛阳(471003),E-mail:zycwlm@163.com
引用格式:刘萌萌,周玉成,徐流杰. 钼丝研究现状[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(3):310-316.
LIU M M, ZHOU Y C, XU L J. Research status of molybdenum wire[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(3):310-316.

点。本课题基于近年来国内外对钼丝的研究成果,对纯钼丝和几种常见的掺杂钼合金丝的用途、制备方法、研究现状和亟待解决的问题进行了总结概述,并对钼丝的发展前景和未来方向做了展望。

1 纯钼丝

纯钼丝在支架、钼箔带、引出线、绕丝芯线、汽车零件喷涂、加热元件、线切割等行业中应用广泛,其具有高温力学性能和耐磨性差、脆性大和不耐烧蚀等缺点,使其应用受到了一定的限制,已部分被钼合金丝所取代。目前,纯钼丝最主要的应用是喷涂材料,喷涂钼丝是一种具有提高工件的耐磨和耐蚀性能作用的金属喷涂材料^[13],用来对遭受磨损的汽车零部件(如活塞环等),以及机械磨损面进行精细喷涂。喷涂钼丝的生产常采用轧制-拉丝工艺,表面常存在毛刺、起皮、掉皮、划痕和折叠等缺陷,且在拉制过程中断丝频繁,使得钼丝成品率低,生产成本增加。

朱锋等^[14]提出了一种连轧-拉伸加工喷涂钼丝的生产方法,使钼丝表面缺陷得到了改善,裂纹、划痕和毛刺等得到消除,在使用和拉丝过程中断丝率降低。该工艺自动化程度高,生产高效节能,且生产出的喷涂钼丝无焊点,内部纤维化金属组织、性能一致均匀。钼丝进行热喷涂时,与工件的结合度更好,并且可以提高活塞环等汽车零部件的耐磨性能,这是由于工件表面在此过程中形成了更加致密的气孔。除轧制方法外,不同的工艺路线也会对喷涂钼丝的性能和品质产生影响。高永军等^[15]通过对两种不同的工艺路线生产喷涂钼丝的研究,分析了不同的加工工艺对喷涂钼丝的组织 and 性能的影响。工艺 1 是将直径为 6.0 mm 的轧制钼杆在 R180 加热炉(900 ℃)、R150 加热炉(900 ℃)和 R120 加热炉(1 200 ℃)加热和多道次拉拔,最终加工成直径为 2.6 mm 规格的喷涂钼丝;工艺 2 是将直径为 6.0 mm 的轧制钼杆经在线退火炉(1 260 ℃)、R180 加热炉(900 ℃)、改造后的 R150 加热炉(900 ℃)和 R120 加热炉(1 200 ℃)加工成直径为 2.6 mm 的喷涂钼丝。结果表明,纯钼轧制钼杆在 1 010~1 110 ℃条件下进行退火处理,可获得均匀一致的再结晶组织。通过对两种工艺的对比,发现只有在工艺 1 的条件下,各道次才会始终保持纵向纤维组织的状态,并且随着加工道次增加,加工硬化现象趋于严重化。工艺 2 则获得了高温回复态的亚晶组织,改善了应力集中和加工硬化现象,生产出的喷涂钼丝成品劈裂和毛刺现象基本得到消除,塑性提高。

纯钼丝应用于线切割时,由于抗拉强度和伸长率

低、抗烧蚀能力和高温耐磨性差等^[16],会出现断丝频繁、寿命短、效率低等问题。研究表明,制备出具有纯度高、粒度小、分散性好、无团聚、粒径均匀等特点的钼粉,是烧结出致密度高的坯材,进而获得力学性能和高温性能良好的钼丝的基础^[3]。

李晶等^[17]为研究钼粉粒度、形貌和加工方式对钼丝抗拉强度的影响,选用了 4 种粒度、形貌各不相同的钼粉,经轧制、旋锻两种不同的开坯方式,制备出直径为 0.18 mm 的钼丝。结果表明,晶粒越细、形貌越均匀的钼粉,晶界面积就越大、晶界强度就越高,这就使得变形主要发生在晶粒内部,且较多的晶粒分散了形变产生的应力集中,提高了钼丝的抗拉性能。当钼粉颗粒大小不均匀时,会阻碍位错滑移,使钼丝产生加工硬化,同时造成晶粒受力和变形不均匀,影响钼丝的力学性能。轧制加工的开坯方式使材料变形程度变大,晶粒得到细化,生产的钼丝具有更好的力学性能,而旋锻加工会在钼丝表面形成一层纤维组织硬外壳,影响钼丝的加工性能。

综上所述,无论是喷涂钼丝还是线切割用钼丝,其制备工艺、产品品质都需要得到进一步改进和提高。相对而言,纯钼丝力学性能较低,抗磨损抗烧蚀性能差,在拉丝或使用过程中易断丝,使用寿命短。通过细化晶粒,改进拉丝工艺等方法可以在一定程度上改善力学性能,提高成丝率和使用寿命,但由于先天不足,提高幅度很有限。因此,如何改善钼丝的性能、延长钼丝的使用寿命以及合理利用钼资源得到研究者重视。近年来,通过向纯钼中引入硬质粒子或其他合金元素,对钼丝进行固溶强化和弥散强化。第二相的加入还能更有效地阻止晶粒长大,细化晶粒和织构组织,加强了细晶强化的作用。

2 掺杂钼合金丝

为了延长钼制品的使用寿命,改善钼金属的综合性能,通常在纯钼中加入第二相,即掺杂。目前,掺杂被认为是使用最为普遍,且改善钼丝综合力学性能效果最好的方法之一^[18]。

TZM 合金是当前应用最广泛的钼合金之一。在钼中加入少量的如 Zr、Ti 等元素的 TZM 合金(Ti 和 Zr 的最佳含量分别为 0.5%、0.1%~0.4%)^[3],通过固溶强化和弥散强化,使其抗拉强度和再结晶温度得到提高,其综合力学性能得到改善。但是采用固-固掺杂工艺制备 TZM 合金时,Zr、Ti 等元素易发生团聚,易与混料时或钼粉本身携带的氧元素结合形成粗大的氧化物,造成 TZM 合金塑性降低,加工性能变差^[19,20]。有研究者曾尝试拉制 TZM 合金丝材,但其断丝严重,成品率

极低,并且也只能拉成粗丝,目前还难以批量生产^[20]。

近年来,液-固和液-液掺杂工艺的快速发展,使得掺杂的第二相颗粒细小而均匀,合金的性能尤其是塑性得到大幅度改善,各种高性能的掺杂钼合金相继出现,相应的各种钼合金丝材也被成功研制。

2.1 Al-Si-K 掺杂钼合金丝

Al-Si-K 掺杂钼合金即高温钼“HTM”^[10,21],强化机理为“K 泡”原理,再结晶温度比纯钼提高了 400 ℃左右,且得到的是长宽比较大、大晶粒组织,改善了钼丝的高温综合力学性能。所掺杂的元素的含量及制备方法都会对 Al-Si-K 钼合金的性能产生的影响。

王勇等^[22]研究了 Al-Si-K 掺杂残留量对钼丝再结晶温度的影响。选用 3 小段直径为 1.0 mm 的掺杂钼丝进行热分析,结果发现 Si、Al 和 K 的掺杂使钼丝的再结晶温度提高了 560~590 ℃,随着 Si、Al 和 K 掺杂量的增加,钼丝的再结晶温度升高。李大成等^[23]发明了一种高温钼合金丝材及其制备方法。以 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 K_2SiO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备出了直径为 0.5~0.8 mm 的 Al-Si-K 掺杂钼合金丝,该方法制得的掺杂钼丝高温性能好,再结晶温度比纯钼提高了 500 ℃以上,具有耐磨性好、抗拉强度高、成品率高和寿命长等特点,且工艺简单、成本低。添加的 Si、Al 元素起到了固定 K 的作用,减少了 K 元素的挥发,从而形成更多的“K 泡”,钉扎位错和晶界,从而改善了掺杂钼丝的性能。IORIO L E 等^[24]对直径分别为 0.18 mm 和 0.41 mm 的 Al-Si-K 掺杂钼丝进行了观察和分析,更深度地揭示了“K 泡”原理。将 Al-Si-K 掺杂钼丝进行热处理,2 000 ℃下保温 10 min,2 350 ℃下保温 30 min,并进行拉拔处理。对直径为 0.41 mm 的 Al-Si-K 掺杂钼丝进行微观结构观察可知,在 2 000 ℃下热处理 10 min 后,掺杂钼丝发生了较大程度的再结晶,位错密度显著降低,并观察到了 KAlSi_3O_8 和 HAlSiO_3 颗粒。在 2 350 ℃下进行 30 min 的保温后,钼基体实现了完全再结晶,此时晶粒尺寸大于 20 μm ,且位错密度极低, KAlSi_3O_8 颗粒发生分解,第二相主要是 K 气泡。对直径为 0.18 mm 的掺杂钼丝观察可知,在拉伸态掺杂钼丝中没有 KAlSi_3O_8 等掺杂颗粒,只存在排状分布的 K 气泡,与直径为 0.41 mm 的掺杂钼丝相比较,位错密度更低。经 2 350 ℃的热处理后,也没有出现纤维状边界,且 K 气泡变得非常细小。这就是 Al-Si-K 掺杂钼合金丝的强化机理——“K 泡”原理。CHOI J 等^[25]分析了热等静压下 Al-Si-K 掺杂钼合金丝 K 气泡的形成机理,结果表明,掺杂钼丝中 K 气泡的形成是由于 Al-Si-K 复杂氧化物的挥发,而不是由构成氧化物的纯元素挥

发造成的。

Si、Al、K 元素形成的“K 泡”大量弥散分布在晶界处,晶界受到强烈的钉扎,从而使晶界与亚晶界的迁移速度降低,钼基合金的性能得到改善。相比于纯钼丝,Al-Si-K 掺杂钼合金丝的高温抗蠕变性能更加优越,随着退火温度提高,其抗拉强度也得到提高^[26]。Si-Al-K 掺杂钼合金相比其他钼合金而言综合性能较差,主要存在着成分均匀性差,性能不稳定的问题,这是因为 Si、Al、K 的熔点远低于钼,甚至低于正常使用温度,在长期高温服役过程中这些元素会逐渐挥发出来,造成产品的使用寿命变短。另外, Si、Al、K 掺杂钼的成分也较难控制,因此只能通过不断地发现、使用新的添加元素来替代。Al-Si-K 掺杂钼合金丝经常应用于电器行业,一般用于需要一定强度的高温零件,如在白炽灯行业中广泛用于卷芯、灯丝支撑线和箔封等。其成品率和使用寿命都远不及 Mo-La₂O₃ 钼丝,制备工艺也较为复杂。

2.2 Mo-Re 合金丝

迄今为止,铼(Re)是改善钼合金性能效果最好的元素。Mo-Re 合金丝中 Re 的加入可使钼丝的塑脆转变温度大幅降低(最低降到 -254 ℃),改善再结晶脆性,使得钼的常温加工性能更好,即“铼效应”^[27,28]。研究表明,Mo-Re 合金的室温抗拉强度可达 1 000 MPa,伸长率高达 20% 及以上^[29]。Mo-Re 合金可用于制造丝材、箔材、板材、管材和棒材,尤其是可用于制作弹性元件的极细丝材^[30]。国内对钼铼合金的研究起步较晚,且不够深入,由于铼较为稀有、价格昂贵,如何通过掺杂微量的铼得到拥有优异性能的合金制品,是未来 Mo-Re 合金的研究方向^[31]。

朱惠冲^[32]发明了一种含铼元素合金线切割钼丝及其制备工艺,在含有钼、钨的材料中添加 0.01%~0.50% 的铼,既提高了切割丝的使用寿命,又降低了生产成本。将硝酸铼、硝酸钨晶体混合搅拌制成水溶液,在液体中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 并采用湿法造粒,经烘干、过筛、均混等工序后还原成钼粉,再经压条、烧结、锻造、轧制、拉伸成钼丝。将制成的含铼线切割钼丝与纯钼线切割丝进行对比,发现在相同的工作时长内,含铼线切割丝丝径减小量更小,且寿命更长,切割的产品表面粗糙度更低、精度更高,铼元素的添加还使得钼丝的韧性得到了改善。

Mo-Re 合金极具发展前景,但 Re 属于稀有元素,价格昂贵,生产成本极高。我国铼资源匮乏,储量无法满足现代工业的发展。在制备 Mo-Re 合金丝时,先通过粉末冶金法或者熔炼法来制备 Mo-Re 合金粉末,但是前者制得的粉体均匀性较差,后者制得的粉体晶粒组织较为粗大。因此,研发更为高效环保、工艺简单、均

匀性好的制粉方法是制备出性能优良的 Mo-Re 合金丝的首要条件。从性能上来讲, Mo-Re 合金丝非常适合线切割丝,但是目前 Mo-Re 合金丝只用来制作某些行业特殊要求的极细钼丝。

2.3 稀土强化钼合金丝

在钼基体中添加稀土氧化物可以使钼的高温综合力学性能提高、塑脆转变温度降低,抗高温下垂能力、室温脆性和塑性得到明显改善^[33,34],同时使其强度和塑性得到提高,稀土掺杂钼丝广泛应用在高温炉发热体、电光源灯丝及电火花加工电极中。稀土氧化物中较为常用的添加剂有 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 、 La_2O_3 等,添加量通常在 1.0% 左右,粒度可以达到亚微米级别^[3]。在钼合金改性方面,对钼的力学性能提升效果由强到弱排序为: La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 ^[2];对钼的抗下垂性能由强到弱排序为: La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 。总的来说,在钼中掺杂 La_2O_3 比添加其他稀土氧化物,提升综合高温力学性能有效^[35]。

掺杂方式方面,稀土强化钼合金丝的掺杂方式主要有:固-固掺杂、固-液掺杂和液-液掺杂。其中,固-固掺杂法具有工艺简单、节约成本等特点,但是掺杂的第二相均匀性较差,不适合制作钼丝这种大变形的产品。为了探究固-液掺杂法和液-液掺杂法对稀土掺杂钼合金的制备以及对钼丝性能的影响,王林等^[36]分别采用固-液掺杂法和液-液掺杂法,制备了直径为 0.6 mm 的 La_2O_3 掺杂钼丝,并对这两种掺杂方式得到的钼丝进行了拉伸性能测试。结果显示,固-液掺杂法得到的钼丝中 La_2O_3 颗粒的平均粒径为 151.3 nm,而液-液掺杂法的 La_2O_3 颗粒则更为细小,平均粒径为 17 nm;将钼丝在 1 550 °C 下退火 40 min 后进行拉伸性能测试,结果显示固-液掺杂法制备的钼丝伸长率为 12.8%,抗拉强度为 995 MPa,液-液掺杂法制备的钼丝伸长率为 30.8%,抗拉强度为 1 150 MPa。液-液掺杂法得到的钼丝中 La_2O_3 颗粒和位错的分布都更加均匀,产生的塑性变形也更加均匀,抗拉强度和伸长率更加优异,综合性能更好,这是由于 La_2O_3 颗粒对晶界的净化作用、粒子周围的微孔松弛机制对钼起到了韧化作用。液-固掺杂法得到的试样中,极易发生因局部应力集中造成的钼丝断裂,这是由于大颗粒团聚的发生,造成了位错塞积程度的不均匀。但是,液-液掺杂法的工艺成本和能耗大,生产周期较长,工作环境恶劣,且工艺尚不成熟,无法实现大批量生产,目前依旧处于研究阶段。

ZHANG J 等^[33]通过对 La_2O_3 掺杂钼丝的研究,揭示了稀土增强钼合金丝的强化机理。采用粉末冶金工

艺制备了质量分数分别为 0.9% 和 2.5% 的 La_2O_3 掺杂钼合金;以 MoO_2 和 La_2O_3 为原料, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为掺杂剂制备出 Mo- La_2O_3 粉末,经冷等静压制备直径为 17 mm 的圆棒,在 1 850 °C 下烧结 4 h。经拉拔制得直径为 0.28~1.5 mm 的钼合金丝,并进行显微组织观察和拉伸试验。对 La_2O_3 的质量分数分别为 0.9% 和 2.5% (直径分别为 0.28 mm、0.6 mm 和 1.5 mm) 的钼合金丝热处理 TEM 图进行分析可得, La_2O_3 钼合金丝的亚晶粒尺寸随着氧化物质量分数的增加和直径的减小而减小, La_2O_3 钼合金丝的抗拉强度随氧化物掺量的增加或丝径的减小而增大。用螺旋式拉伸试验机测试其屈服强度发现,掺杂的氧化物越多,金属丝越细,其屈服强度就越大。将计算结果与试验数据对比,得出 La_2O_3 钼合金丝的强化机制为亚结构强化、颗粒强化和位错强化,其中主要的强化机制是位错强化。YOO M K 等^[37]研究了 La_2O_3 掺杂钼丝的再结晶机理。试样选用直径为 1 mm, La_2O_3 的质量分数为 0.2% 的钼合金丝,在 1 000~2 000 °C 的氢气氛围下退火处理,时间为 1 h。用 TEM 分别对 1 550、1 650、1 800 和 2 000 °C 下退火后的试样进行显微组织观察,发现在 1 550 °C 退火处理后,试样晶粒呈纤维状结构;在 1 650 °C 退火处理后,试样晶粒出现局部横切纤维状;在 1 800 °C 退火处理后,出现晶粒异常生长,此时硬度突然下降;在 2 000 °C 退火处理后,晶粒出现明显的交错拉长状。结果表明,在 1 650 °C 时,细小的 La_2O_3 颗粒起到了阻碍晶粒变形的作用,在临界温度(本试验为 1 800 °C)时,亚晶粒聚集使晶粒变得细长,细小颗粒形成位错钉扎。

杨晓青等^[7]改进了掺杂 La_2O_3 钼坯制备中的粉末冶金工艺。在氢气氛围下将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 还原成 MoO_2 ,向 MoO_2 中添加 0.2%~0.5% 的 La_2O_3 并混合均匀,采用制坯、旋锻、拉拔的工艺流程制成钼合金丝。将制得的 La_2O_3 掺杂钼丝与纯钼丝进行加工性能定性比较可知,掺杂钼丝的再结晶温度比纯钼丝提高了 500 °C 左右,改善了高温使用性能,使用寿命为纯钼丝的 2 倍,且在使用过程中紧丝次数更少;对掺杂钼丝进行抗弯性能测定时发现,由于再结晶晶粒长大后呈现出大而长的燕尾状搭接结构,钼丝的抗弯性能更好。李大成等^[38]采用固-液真空喷雾掺杂技术,制备出直径为 0.75 mm 的钼合金丝。发现细小的 La_2O_3 颗粒弥散分布在晶界处,与位错产生交互作用,起到了亚晶界强化作用。再结晶之后,出现粗大组织,晶界面积减小,起到了组织强化作用。结果表明, La_2O_3 颗粒(掺杂量仅为 290 mg/kg)的第二相弥散强化作用,使得退火态掺杂钼丝的抗拉强度比纯钼丝提高了 110~200 MPa,加工态提高了 250 MPa,且再结晶温度提高了 400 °C 以上。在微

掺杂钼钨丝制备加工过程中,成本相近,但断丝率明显低于纯钨丝,综合使用性能明显优于纯钨丝。

目前,国内外广泛使用的以纯钨丝和纯钨粉为热喷涂材料生产出来的喷涂钨丝,工艺难以控制、制备成本高,且高温强度和硬度及抗氧化性能并不理想。李世伟等^[39]发明了一种热喷涂用掺杂钼合金丝及其制备方法,解决了这些问题。以 MoO_2 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,采用液-固掺杂法,将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液以喷雾方式添加到 MoO_2 中混合均匀,在 $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的氢气氛围中还原得到掺杂 La_2O_3 的钨粉。将掺杂钨粉装入橡胶套中,在 $160\sim 200\text{ MPa}$ 压力下压制成棒材,经中频炉 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧结、轧制、旋锻、拉伸,制成掺杂钼合金丝。生产出的钨丝高温强度、硬度及抗氧化性能都均优于纯钨丝,且具有成本低、产品损耗率低、产品一致性好和回收率高等特点,有望成为纯钨丝在热喷涂钨丝方面的替代产品。

稀土掺杂钼合金丝已经实现了微米级和纳米级制备,且纳米级制备过程中 La_2O_3 颗粒更加均匀地分布在晶粒和晶界处,起到了更好的弥散强化作用,使丝材的综合力学性能更加优异。稀土掺杂钼合金丝已大量应用于制作丝切割钨丝,使用寿命比纯钨丝大幅提高。线切割的缺点是加工速度慢,导致加工成本升高。近年来,为了提高线切割的加工速度和加工效率,许多新型线切割机床都提供了 5 A 以上的线切割电流,最大达 10 A 。电流强度提高,加工速度会相应提高,可加工的最大厚度也相应增加,但是面临废丝严重的问题,钨丝使用寿命会大幅降低,因此,开发能耐受大电流线切割的新型钼合金丝是未来的研究重点。

2.4 Mo-Al₂O₃ 合金丝

较之稀土氧化物, Al_2O_3 作为陶瓷类氧化物的一种,具有硬度高、高温耐磨性好、弹性模量高、价格便宜等优点^[40~43],但同时也存在着脆性较大和韧性较差的缺点。将 Al_2O_3 和钨的性能特点相结合可以得到一种高温耐磨性较好的复合材料—— $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 合金^[44,45]。在 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 合金的制备过程中,弥散在基体中的第二相颗粒达到微米级或纳米级时将会对钼合金具有强化作用,而微米级的第二相颗粒则会分散在晶界上增加裂纹源,从而降低钼合金的塑性和强度^[46]。

$\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 合金可采用固-固掺杂法、固-液掺杂法、液-液掺杂法来制备,但是前两种方法制备出的钼合金均匀性较差,成品率较低,因此常使用液-液掺杂法。液-液掺杂法中的溶胶-凝胶法可使原料达到分子层面的均匀混合,其还原过程中的沉积机制可以有效地降低粉末颗粒粒径,从而得到纳米尺寸的混合颗粒^[47~49],因

此常被用来制备 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 合金。侯凤亮等^[50]采用溶胶-凝胶法制备出了亚微米级别的 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 钼合金复合粉体。对复合粉体进行形貌观察和显微组织分析可知, Al_2O_3 颗粒平均粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 且分布均匀,起到了钉扎作用,抑制了钨粉颗粒的长大,并且随着 Al_2O_3 颗粒含量增多,抑制作用更加明显;对复合粉体进行压制、烧结得到了 Al_2O_3 掺杂钼基复合材料,对复合材料进行磨损性能研究,发现 Al_2O_3 颗粒与磨料直接接触,对基体起到保护作用,使基体的磨损量减少,改善了钼基体的磨损性能。段柏华等^[49]采用微波烧结工艺制备出了 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。微波烧结可使 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉体快速致密化,在 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 下仅需保温 10 min 就可使致密度达到 96.8% ,且随着烧结时间和温度的增加,复合粉体的致密度和硬度都增加。周玉成等^[51]发明了一种掺杂氧化铝的钼合金及其制备方法,先采用水热法(温度为 $160\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为 $14\sim 16\text{ h}$)制备出 AlOOH 纳米粒子悬浊液,再使用喷雾干燥法制备出钨酸铵和 AlOOH 纳米粒子复合粉体,将复合粉体经 $520\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧保温 $2\sim 5\text{ h}$ 、 $940\sim 980\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气氛围下还原 $4\sim 6\text{ h}$ 、 $180\sim 280\text{ MPa}$ 下冷等静压压制和 $1\,750\sim 1\,900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结制备出钼合金,最后经轧制和拉丝工艺制成直径为 $0.18\sim 0.6\text{ mm}$ 的钼合金丝。所制得的钼合金丝拥有更好的抗磨损性和抗电弧烧蚀性能,应用于线切割时,使用寿命得到了较大提高。

Al_2O_3 作为陶瓷类氧化物中常用的一种掺杂剂,拥有性能好、价格低等特点。 Al_2O_3 的加入增强了钼基体的抗磨损性能, $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 合金丝是目前应用于线切割行业很有前途的一种钼丝。常用的制备方法是液-液掺杂法,得到的复合粉体粒度最小,分布最均匀,掺杂效果最佳,但在大批量生产制备方面的关键技术还有待攻克。未来的发展方向主要集中在两个方面,一是关键工艺的突破,使之适合大批量的生产;二是深入进行机理方面的研究,重点研究大电流线切割条件下第二相颗粒的作用机制。

2.5 复合掺杂钨丝

在掺杂钨丝的研究中,常见的掺杂方式除了单一的稀土氧化物掺杂、陶瓷氧化物掺杂,还有多元复合稀土氧化物掺杂^[52]。李世伟等^[53]发明出一种复合掺杂钨钼钨钼的钼合金丝的制备方法,试验以 La_2O_3 、 Y_2O_3 和 MgO 粉末为掺杂剂,加入到 MoO_2 粉末中,混合均匀,在氢气气氛中进行二次还原,得到复合掺杂钨钼钨钼的钼复合粉,再经压制烧结、轧制、旋锻、拉拔成直径为 0.18 mm 的复合掺杂钨钼钨钼的钼合金丝。试验对掺杂不同比例的 3 种氧化物的钨丝进行抗拉强度测试,结果表明,掺杂钨丝的抗拉强度得到大幅提高。当应用于大电

流条件下的电火花切割时,加工效率明显提高,寿命延长。这是由于添加的 MgO 可使掺杂钼丝的硬度、耐磨损性和耐电侵蚀性提高;添加的 La_2O_3 起到弥散强化作用,可使其韧性和强度提高;添加的 Y_2O_3 钉扎在晶界处,提高了钼基体的强度。冯鹏发等^[54]以 MoO_2 、 Mo-Si_2 为原料制得 Mo-MoSi_2 混合粉体,将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液喷雾掺杂到 MoO_2 粉末中,再将上述两种掺杂好的粉末在球磨机中混合制成 $\text{Mo-MoSi}_2\text{-La}(\text{NO}_3)_3$ 混合粉体,拉拔成直径为 0.18 mm 的丝材。通过与 Mo-La 合金丝的抗拉强度对比得出,在加工性能得到保证的前提下,制得的 Mo-Si-La 合金丝的抗拉强度比 Mo-La 合金丝提高了约 40%。这是因为, La_2O_3 颗粒起到了延迟微裂纹形成和扩散的作用,而硅化物的存在增强了 La_2O_3 颗粒的弥散均匀性,使得其韧化作用更加显著。高家诚等^[55]采用液-固湿法掺杂,将稀土硝酸盐溶液和钾盐溶液按照一定的比例加入到钼粉中,经冷等静压、高温旋锻和拉拔制成直径为 0.4 mm 的 K-La 复合掺杂钼丝。结果表明,复合掺杂 K 和 La 后,钼丝的再结晶温度比纯钼提高了 500~600 $^{\circ}\text{C}$,且再结晶后的钼丝晶粒更加狭长,长宽比变大,综合性能较之纯钼丝更优异。该方法生产的直径为 0.18 mm 的钼丝成丝率达到了 80%,再结晶温度达到了 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上,目前已经投入生产。

随着技术进步,掺杂单一元素的钼合金丝已经不能满足工业生产的需要,稀土已经变成了一种较为常见的掺杂剂,多元复合稀土氧化物掺杂也已经成为了一种趋势,复合掺杂钼合金丝可以获得更好的高温力学性能。如何获得更加均匀的内部组织,减小晶界上掺杂相的富集,使掺杂相的颗粒细小而均匀地弥散分布,是使掺杂钼合金丝寿命提高,塑性增强的关键。而如何获取一种绿色环保、工艺简单、操作方便的多元复合稀土氧化物掺杂钼合金制备方法亟待解决。

3 展 望

钼丝作为一种重要的钼制品应用十分广泛,拥有非常大的市场前景,发展潜力巨大。近年来,电子工业和汽车工业的快速发展对高性能喷涂钼丝需求巨大,要求也越来越高;线切割向高速高效方向发展,切割电流达 5 A 以上,对钼丝的要求也大幅提高。在钼合金丝的制备过程中,掺杂方式的不同、轧制和拉拔方式的不同、掺杂元素的不同等都会对钼丝的成丝率、性能和使用寿命等造成一定的影响。

(1)高性能的钼丝离不开先进的掺杂方式,目前,液-固掺杂方式适用于批量生产,在生产上获得了广泛应用。液-液掺杂方式能够获得更加均匀的掺杂效果和

更加细小的第二相粒子,未来需要重点解决生产效率低等问题。开发适合批量生产的液-液掺杂方式将是未来钼丝掺杂工艺的研究方向。

(2)目前, La_2O_3 掺杂钼丝已经获得了广泛应用,并逐渐取代了纯钼丝,成为了线切割用钼丝的主流产品。但是近年来,线切割开始向大电流方向发展, La_2O_3 掺杂钼丝出现废丝严重、断丝频繁、成本加大的现象,并且稀土元素作为重要的战略资源,应该尽量减少其在工业生产中的使用。研究开发 Al_2O_3 和 ZrO_2 等耐磨陶瓷相作为强化相的钼合金丝,或开发复合强化钼合金丝是未来高性能线切割钼丝的发展方向。

(3)随着汽车、电子等行业的发展,对钼涂层性能要求的逐渐提高,喷涂钼丝也逐渐向高纯度、超细晶、高强度、高耐磨性等方向发展。

参 考 文 献

- [1] 郭金洋,孙虎民.锻造工艺对粉末冶金钼棒组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2019,39(1):9-11.
- [2] 魏世忠,韩明儒,徐流杰,等.钼合金的制备与性能[M].北京:科学出版社,2012.
- [3] 居炎鹏,王爱琴.钼合金研究现状[J].粉末冶金工业,2015,25(4):58-62.
- [4] 张丹丹,倪锋,徐流杰,等.掺杂方式对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 复合材料组织及性能的影响[J].稀有金属与硬质合金,2011,39(3):35-37.
- [5] WANG J T, WANG J, LI Y J, et al. Progress of research on welding for molybdenum alloys[J]. High Temperature Mater. Prog., 2014, 33(3): 193-200.
- [6] 刘强,魏世忠,徐流杰.钼合金的发展概况及研究现状[J].稀有金属与硬质合金,2011,39(4):50-52.
- [7] 杨晓青,贺跃辉,龙郑易.掺杂 La 对钼丝组织和性能的影响[J].稀有金属快报,2006,25(3):30-33.
- [8] 惠保卫,高永军.大单重钼棒坯精锻一连轧生产工艺研究[J].中国钼业,2017,41(3):47-51.
- [9] PRIMIG S, CLEMENS H, KNABL W, et al. Orientation dependent recovery and recrystallization behavior of hot-rolled molybdenum[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2015, 48:179-186.
- [10] 李静,高家诚,王勇.掺杂提高钼丝再结晶温度的研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2003,31(1):22-24,42.
- [11] 刘志东.往复走丝电火花线切割加工技术发展瓶颈及研究思路[J].电加工与模具,2016(z1):5-10.
- [12] 刘金程.大厚度高效电火花线切割加工关键技术的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [13] 吴兴刚,苏晓,姜晓光.喷涂钼丝表面缺陷处理研究[J].中国钼业,2005,29(3):32-35.
- [14] 朱锋,惠保卫,蒙笠,等.一种喷涂钼丝的生产方法.中国:CN107931355A[P]. 2017-11-17.
- [15] 高永军,蒙笠,逯雷,等.提高轧制钼杆生产的喷涂钼丝质量研究[J].中国钼业,2019,43(5):49-51,54.
- [16] 詹志洪.钼丝质量的影响因素分析及工艺改进措施[J].中国钼业,2006,30(2):28-31.

- [17] 李晶, 安耿, 刘仁智, 等. 钼丝抗拉强度影响因素分析[J]. 中国铝业, 2010, 34(2): 49-52.
- [18] 陈响明. 变形钼丝再结晶过程的电镜观察[J]. 中国铝业, 1997, 21(6): 53-56.
- [19] HU P, YANG F, DENG J, et al. High temperature mechanical properties of TZM alloys under different lanthanum doping treatments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 711(7): 64-70.
- [20] WANG K S, TAN J F, HU P, et al. La_2O_3 effects on TZM alloy recovery, recrystallization and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering, 2015, A636(6): 415-420.
- [21] IORIO L E, BEWLAY B P, LARSEN M. Dopant particle characterization and bubble evolution in aluminum-potassium-silicon-doped molybdenum wire[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2002, A33(11): 3 349-3 356.
- [22] 王勇, 高家诚, 李伟勤, 等. Al-K-Si 掺杂残留量及其对钼丝再结晶温度的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(z2): 450-452.
- [23] 李大成, 卜春阳. 一种高温钼合金丝材及其制备方法. 中国: CN1900338A[P]. 2007-01-24.
- [24] IORIO L E, BEWLAY B P, LARSEN M. Analysis of AKS- and lanthana-doped molybdenum wire[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 24(4): 306-310.
- [25] CHOI J, LEE J H, MOON I H, et al. The process of bubble formation in the hot isostatic pressing treated, doped molybdenum wire[J]. Metallurgical Transactions, 1990, A21(3): 919-923.
- [26] 陈功明, 高家诚, 王勇, 等. Si-Al-K 掺杂钼合金丝研究综述[J]. 材料导报, 2005, 19(1): 47-49.
- [27] GAUDENZI R, ISLAND J O, DE B J, et al. Superconducting molybdenum-rhenium electrodes for single-molecule transport studies[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(22): 222 602-222 606.
- [28] AZIZ M, HUDSON DC, RUSSO S. Molybdenum-rhenium superconducting suspended nanostructures[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(23): 233 102-233 105.
- [29] LEONHARDT T, CARLEN JC, BUCK M, et al. Investigation of mechanical properties and microstructure of various molybdenum-rhenium alloys[J]. AIP Conference Proceedings, 1999, 458(1): 685-690.
- [30] LEONARD K J, BUSBY J T, ZINKLE S J. Microstructural and mechanical property changes with aging of Mo-41Re and Mo-47.5Re alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 366(3): 369-387.
- [31] 陈畅, 汪明朴, 谭望, 等. 粉末冶金方法制备钼铈合金的研究[J]. 材料导报, 2008, 22(5): 86-89.
- [32] 朱惠冲. 含铈元素合金线切割钼丝及其制备工艺. 中国: CN104096934A[P]. 2014-07-10.
- [33] ZHANG G J, LIU G, SUN Y J, et al. Microstructure and strengthening mechanisms of molybdenum alloy wires doped with lanthanum oxide particles[J]. International Journal of Refractory Metal & Hard Materials, 2009, 27(1): 173-176.
- [34] 丁阳喜, 陈元凯, 廖芳蓉, 等. 钼及 La_2O_3 对激光原位合成 TiC-VC 颗粒增强镍基复合涂层组织和性能的影响[J]. 有色金属工程, 2016, 6(1): 22-26.
- [35] 段素红, 张国赏, 魏世忠, 等. 液-液掺杂 Mo- La_2O_3 板材的室温力学性能[J]. 稀有金属与硬质合金, 2011, 39(2): 33-36.
- [36] 王林, 孙军, 孙院军, 等. 掺杂方式对 Mo- La_2O_3 合金组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(10): 1 827-1 830.
- [37] YOO M K, HIRAO K A Y, CHOI J. Recrystallization of molybdenum wire doped with lanthanum oxide[J]. International Journal of Refractory & Hard Metals, 1995, 13(4): 221-227.
- [38] 李大成, 卜春阳, 赵宝华, 等. 微掺钼钼丝组织和性能[J]. 中国铝业, 2006, 30(1): 39-41.
- [39] 李世伟, 孟庆乐, 黄立峰, 等. 一种热喷涂用掺钼钼合金丝及其制备方法. 中国: CN102660706A[P]. 2012-09-12.
- [40] 欧阳玲玉, 叶艳君, 刘芳. Al_2O_3 含量对 Mo-WC-Co 钼合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(12): 1 323-1 326.
- [41] LIU J L, SURYANARAYANA C, GHOSH D, et al. Synthesis of Mg- Al_2O_3 nanocomposites by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 563: 165-170.
- [42] NALEPKA K, SZTWIERTNIA K, NALEPKA P. Preferred orientation relationships at the Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ interface: Identification and theoretical explanation[J]. Acta Materialia, 2016, 104: 156-165.
- [43] ZHOU Y C, GAO Y M, WEI S Z, et al. Characterization of Al_2O_3 in high-strength Mo alloy sheets by high-resolution transmission electron microscopy[J]. Microscopy and Microanalysis, 2016, 22(1): 122-130.
- [44] NAWA M, SEKINO T, NIIHARA K. Fabrication and mechanical behavior of Al_2O_3 /Mo nano-composites[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(12): 3 185-3 192.
- [45] SBAIZERRO O, PEZZOTTI G, NISHIDA T. Fracture energy and R-curve behavior of Mo/ Al_2O_3 composites[J]. Acta Materialia, 1998, 46(2): 681-687.
- [46] 范景莲, 成会朝, 卢明园, 等. 微量合金元素 Ti、Zr 对 Mo 合金性能和显微组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(8): 1 471-1 474.
- [47] HALE T. PM stainless steels uses in automotive exhausts[J]. Metal Powder Report, 1998, 53(5): 22-26.
- [48] BEISS P. Effect of density on properties, conductivity and machinability of stainless[J]. Metal Power Report, 1998, 53(6): 39-41.
- [49] 段柏华, 张钊, 杨栋林, 等. 微波烧结工艺对 6% Al_2O_3 /Mo 复合材料结构和性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(4): 59-65.
- [50] 侯凤亮, 倪峰, 崔延遂, 等. Mo/ Al_2O_3 复合材料的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 12(4): 2 175-2 178.
- [51] 周玉成, 魏世忠, 徐流杰, 等. 一种掺杂氧化铝的钼合金及其制备方法以及钼合金丝. 中国: CN106435320A[P]. 2017-02-22.
- [52] 王德志, 刘心宇, 周美玲. Mo- La_2O_3 烧结坯间隙杂质的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(4): 266-268.
- [53] 李世伟, 孟庆乐, 黄立峰, 等. 一种复合掺杂钼钪钇的钼合金丝及其制备方法. 中国: CN109207760A[P]. 2019-01-15.
- [54] 冯鹏发, 刘仁智, 赵虎, 等. Si 和 La 元素对 Mo 丝纤维组织与力学性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2011, 29(5): 328-333.
- [55] 高家诚, 王勇, 李静, 等. 复合掺杂钼丝的组织 and 性能研究[J]. 功能材料, 2003, 34(5): 528-529.

(编辑:张正贺)