

烧结钼板坯中裂缝的形成初探

刘仁智, 安耿, 付静波, 王引婷

(金堆城钼业股份有限公司, 陕西 西安 710075)

摘要:将不同团聚态钼粉混合后进行压型、预烧及烧结。对压型中孔洞的形成原理及在后续预烧、烧结中的演变进行了探索研究,结果表明,硬团聚钼粉在压型中难于破坏而易于形成原始孔洞,这种空洞在预烧中不能消除,在烧结中容易形成分层的内部缺陷。

关键词:团聚;钼粉;压型;预烧;烧结;孔洞

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1006-2602(2009)02-0038-04

THE FORMATION AND DEVELOPMENT OF CREVICE FOR SINTERED MOLYBDENUM PLATE

LIU Ren-zhi, AN Geng, FU Jing-bo, WANG Yin-ting

(Jinduicheng Molybdenum Group Co., Ltd., Xi'an 710075, Shaanxi, China)

Abstract: The molybdenum powder with different agglomeration state was mixed, then the mixed powder experienced pressing, pre-sintering and sintering. The truth which holes came into being during die-pressing and developed in pre-sintering and sintering was researched. The results displayed hard agglomeration molybdenum powder was difficult to destroy during pressing, so it is easy to pile into primary holes for them, they couldn't disappear during pre-sintering and formed separation in inner plate during sintering.

Key words: agglomeration; molybdenum powder; die-pressing; pre-sintering; sintering; crevice

0 前言

钼的高温元件广泛应用于照明、航空航天、原子反应堆和高温炉等领域,钼元件的质量直接影响到这些领域的发展,由于钼金属坯料的制备多采用粉末冶金的生产方式,因而对原料钼粉的化学成分、形貌及后续压型、烧结工艺的要求较高,原料及后续生产工艺的微小偏差都可能导致最终产品出现各种缺陷,使产品质量产生波动,影响其使用价值。粉末冶金的生产方式所固有的烧结制品存在大量烧结孔的现象仍然是当前尚未解决的一大难题,通过改进压型及烧结工艺的方法并未彻底解决这个问题。原料钼粉的生产中存在着还原气氛相同,钼酸铵的晶形不同得到氧化钼的团聚状态不同^[1],致使还原钼粉的团聚状态也不同,即使原料晶形相同,炉体不同部位还原气氛存在的差异,也会导致还原过程中钼粉的形貌差异,而这种不同团聚状态的钼粉在生产中屡见不鲜,但其在后续生产中的演变及对后续产品的影响并没有引起重视。本文旨在把不同团聚状态

的钼粉进行混合以模拟这种钼粉经压型、预烧和烧结后其形貌的变化,探索烧结产品有可能出现内部裂缝的原因。

1 试验过程

将不同团聚状态的钼粉在混料机中混合 30 min,将混合钼粉称量 20 g 经压片机压制成小钼板坯,压制压力 30 MPa,保压时间 3 min;压片经过 1 200 °C,30 min 预烧;预烧后的钼片经过 1 860 °C,2 h 中频烧结;对不同团聚状态下的钼粉、压坯断口、与烧结坯断口及烧结坯断口进行扫描电镜分析。

2 试验结果

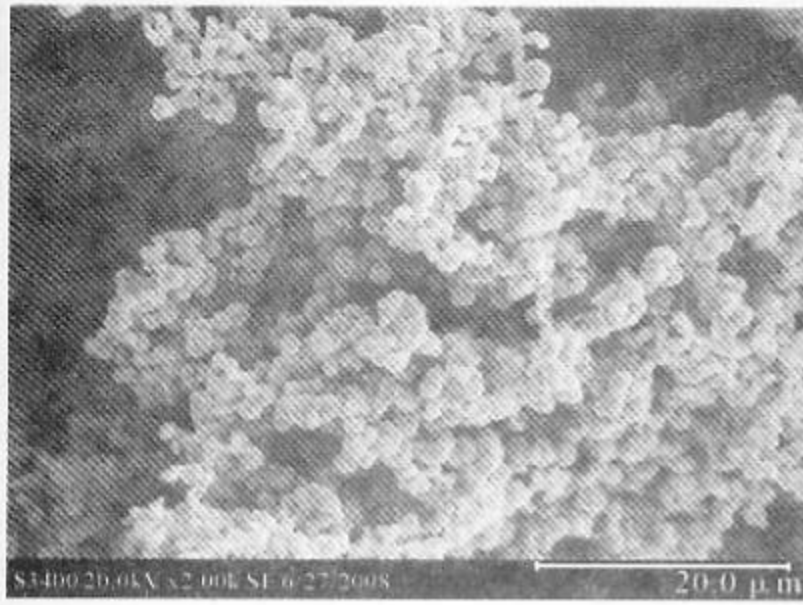
2.1 原料

原料钼粉的形貌如图 1 所示,图 1a 中的钼粉颗粒团聚疏松,颗粒为球形,这种钼粉的团聚经混料和压制易于破裂,图 1b 中的钼粉团聚体由纵横交错的条形颗粒交织而成,这种钼粉在混料和压制过程中较难破裂,图 1c 为 2 种钼粉经混合后的显微形貌,混料后团聚疏松的团块整体或局部发生破碎形成细粉颗粒,而团聚紧密的团聚体形貌基本未发生变化,部分分离的小颗粒嵌入团聚体的缝隙中,形成更为密实的团块,图 1d 为混合后钼粉在低倍下的形貌,

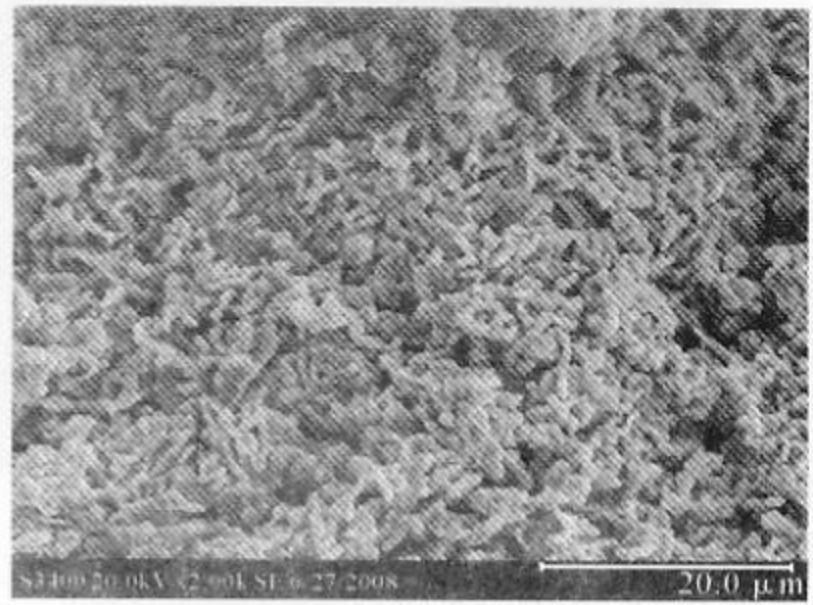
收稿日期:2009-01-23

作者简介:刘仁智(1979-),女,硕士,工程师,主要从事金属材料加工工艺、加工性能研究。E-mail:liurenzhi1998@163.com

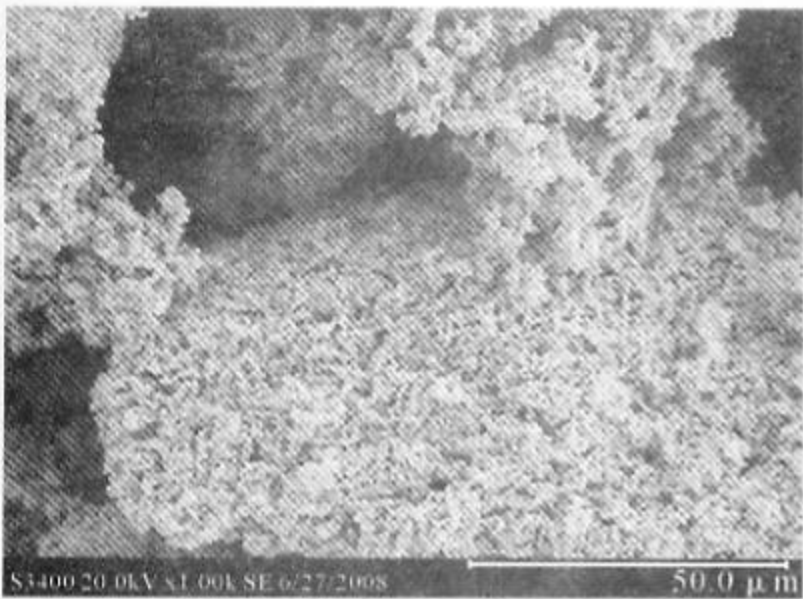
可见2种不同团聚形态的钼粉。



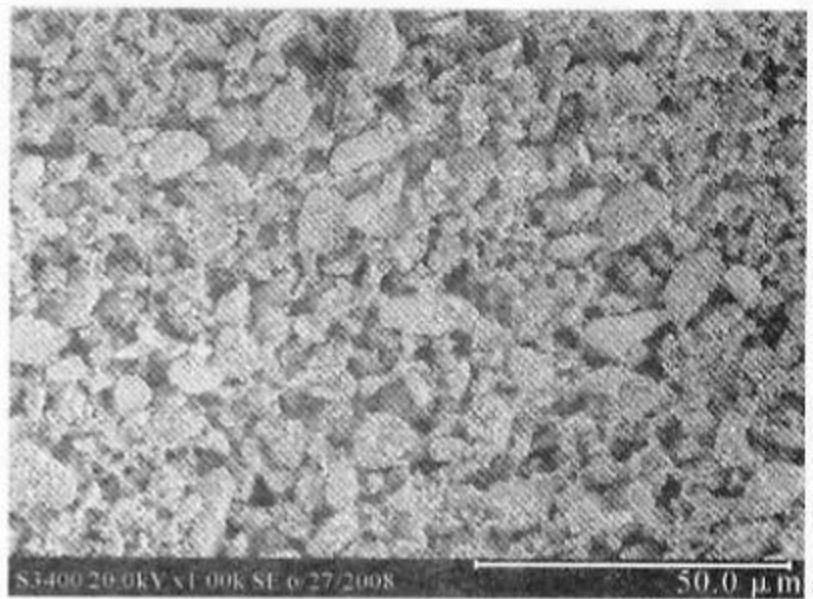
a 球形疏松团聚的钼粉显微形貌



b 团聚密实条形的钼粉显微形貌



c 混合后高倍下2种钼粉的显微形貌



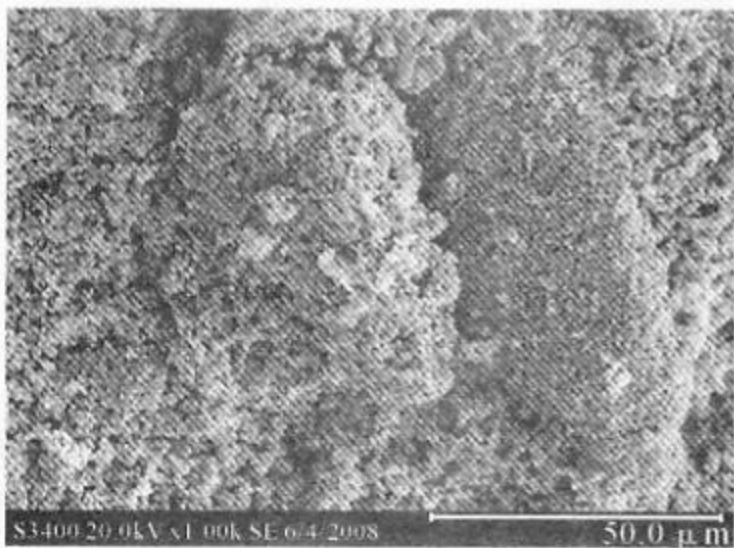
d 混合后低倍下2种钼粉形貌

图1 原料钼粉形貌

2.2 压型

混合后钼粉进行压型试验,不同团聚状钼粉在压坯中的形貌如图2所示,由图2a可见,在压坯断口中有2个硬团聚块^[2],团聚体越紧密其自身越容

易形成一个独立区域,图2b为低倍下不同团聚状钼粉在压型后的状态,紧密团聚的钼粉在压制压力下容易因拱桥效应而产生空洞。



a 高倍下压坯断口形貌



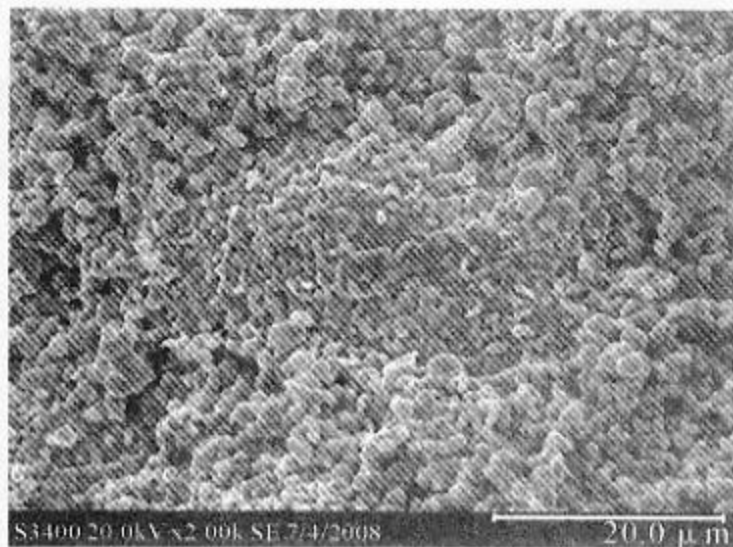
b 低倍下压坯断口形貌

图2 压型后断口形貌

2.3 预烧

压坯预烧后的断口形貌如图3所示,由图3a可见,非团聚和团聚疏松的钼粉预烧后的显微形貌

仍为颗粒状,而团聚紧密的钼粉呈现熔融态,图3b仍能看见由于拱桥效应而产生的空洞并未因预烧而消失。



a 高倍下预烧断口形貌



b 低倍下预烧断口形貌

图3 压坯预烧后的断口形貌

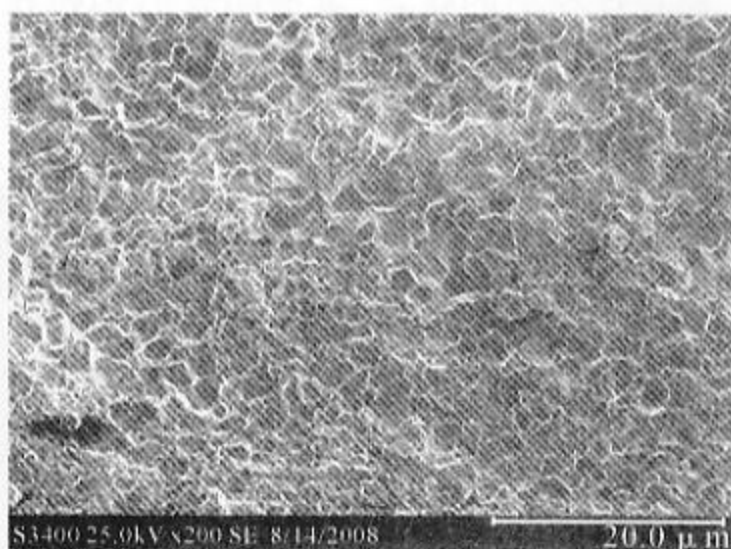
2.4 烧结

对烧结坯进行断口分析,断口形貌如图4所示。图4a晶粒大小不均匀,其中大晶粒区与小晶粒区交错分布,图4b仍为大晶粒区与小晶粒区交错分布且大晶粒区与小晶粒区出现分层,小晶粒区出现较多烧结孔,大晶粒区烧结孔少。

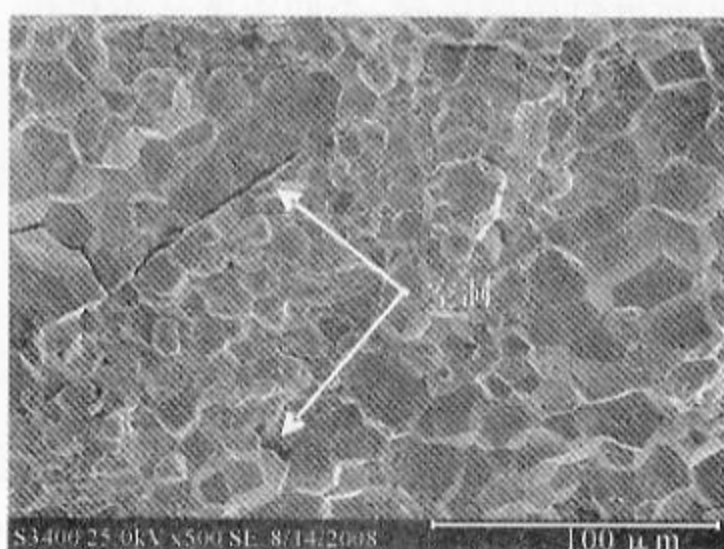
3 讨论

3.1 压型中的空洞

压型中由于硬团聚钼粉颗粒相互搭接形成拱桥效应如图5,图5是由图2中提取出来的模拟图片,图中较形象地给出了6个硬团聚^[2]钼粉颗粒在压型过程中因难于破坏而相互搭接形成空洞,增大压制压力,这种空洞仍无法消除。



a 无裂纹断口形貌



b 产生裂纹断口形貌

图4 烧结坯断口形貌

3.2 预烧中的空洞

团聚钼粉是由颗粒钼粉为降低表面势能而通过范德华力或固定的桥键作用形成的更大颗粒^[2]。团聚疏松和团聚紧密的2种钼粉颗粒从显微照片中可见其为细钼粉粘结而成,而硬团聚钼粉粘结更紧密,表明其显微颗粒也更细小,颗粒表面能也更高,

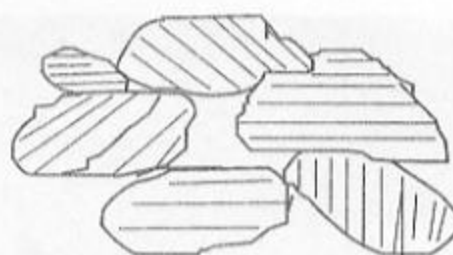


图5 不同钼粉颗粒之间形成拱桥效应

在预烧中这种硬团聚块中的细颗粒因表面活化能高更容易达到烧结状态而呈熔融态;而团聚疏松的钼粉仅仅产生进一步团聚。随着温度的升高钼粉颗粒逐渐软化,由于重力的作用,首先向没有承力的空洞偏移,但预烧的温度只能达到使钼粉颗粒软化的目的,预烧时间短,在软化的过程中钼粉颗粒发生变形从而对一些较大空隙进行局部填充,因此对于“拱

桥效应”形成的空洞没有明显的改善。

3.3 烧结中的分层

随着烧结温度的升高,预烧变形的钼粉颗粒进一步软化,呈熔融状态,钼粉颗粒间接触面积增大,也更紧密。高温下熔融状的钼粉颗粒的原子运动加剧并达到最高峰,紧密粘结的钼粉颗粒间接触表面

的原子获得高温提供的热能并转化为高速运动需要的动能,这个动能大到足以克服原子间的势能时,两个钼粉颗粒表面的原子首先挣脱原来钼粉颗粒的束缚进入新的钼粉颗粒表面,这时就形成了最初的烧结颈,随着温度的进一步升高,原子运动加剧,接触面越来越大,这时2个或2个以上的钼粉颗粒逐渐合并为1个大的钼金属晶粒。压制过程中形成的空洞,在预烧中有了局部改善,在高温烧结中沿空洞方向没有约束力,因此晶粒向孔洞方向的生长较迅速,空洞尺寸逐步缩小但其尺度远远大于空洞两侧金属原子运动能跨越的距离,随着烧结的完成,降温的出现,烧结制品中出现的分层就这样保留下来。

4 结 论

通过对不同团聚态钼粉进行混合、压型、预烧和

烧结,对各个工艺段的断口进行扫描电镜分析,探测空洞的最初雏形及后续演变形成内部微裂纹或微孔的过程,并对其形成原因进行分析讨论,得出如下结论:

(1)硬团聚钼粉容易因拱桥效应而在压型过程中形成最初的空洞;

(2)在预烧过程中这些空洞因重力的影响尺度有所变小;

(3)在烧结过程中空洞尺寸进一步缩小,最终成为内部分层保留下来。

参考文献

- [1] 徐志昌,张 萍. 钼粉的相似和团聚原理[J]. 中国钼业,1997,21(3):29-32.
- [2] 徐志昌,张 萍. 微细钼粉的团聚及其对钼丝加工的影响[J]. 中国钼业,2001,25(6):86-87.

2009 年主要钼生产商计划减产

近期,多数大型钼生产商宣布在2009年减产。

美国 Freeport - Mc - MoRan 铜金公司:计划美国 Henderson 矿区减产1000万磅/年(该地区2008年产量为4000万磅),位于秘鲁的 Cerro Verde 矿区减产300万磅/年(2008年生产300万磅)。

加拿大 Thompson Creek Metals 公司:计划生产2000~2400万磅/年(2008年生产2500~2600万磅)。

智利 Codelco 公司:预计生产5000万磅/年

(2008年生产5500万磅)。

智利 Antofagasta 矿区:计划生产1785万磅/年(2008年和2007年产量分别为1720万磅和2250万磅)。

美国 Kennecott 公司:2008年生产2337万磅,比2007年的3285万磅已有所减少,目前还未透露其2009年的计划产量,但鉴于目前矿石品位较低,预计2009年钼产量必将下降。

(信息来源:《世界有色金属》2009年第3期)

全球不锈钢产量同比下降7%

据国际不锈钢论坛(ISSF)统计数据,2008年全球不锈钢粗钢产量为2590万t,同比下降6.9%,比2006年下降了2%。2008年4季度全球不锈钢产量减少30%,导致全年产量的大幅下降。受金融危机的影响,全球汽车产量大幅下降,因此,4季度全球不锈钢粗钢降至了480万t,相当于2004年2季度的水平。2008年主要地区的不锈钢粗钢产量分

别为:(1)亚洲(不含中国):810万t(同比下降10.3%);(2)中国:690万t(同比下降3.6%);(3)西欧和非洲:830万t(同比下降4.8%);(4)美国:230万t(同比下降11.1%);(5)中东欧:33.3万t(同比下降8.6%)。

(信息来源:安泰科2009-03-16)