

Si-Al-K 掺杂钼丝研究综述

陈功明 高家诚 王 勇 张 敏

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要 简要介绍了近年来 Si、Al、K 掺杂对钼丝再结晶温度的提高和高温力学性能的改善方面的研究, 同时综合分析了 Si、Al、K 掺杂对钼的作用机理。

关键词 掺杂 钼丝 再结晶 机理

Studies on the Si-Al-K-doped Molybdenum Wire

CHEN Gongming GAO Jiacheng WANG Yong ZHANG Min

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract The recent studies on the increase of recrystallization temperature and the improvement of high temperature mechanical property in the Si-Al-K-doped molybdenum wire are briefly introduced. The mechanism of Si-Al-K doping is also analyzed.

Key words doping, molybdenum wire, recrystallization, mechanism

0 引言

钼是一种难熔稀有金属, 其熔点为 2620°C, 由于其原子间结合力极强, 所以在常温和高温下强度都很高。钼的膨胀率小、导电率大、导热性好, 在常温下不与盐酸、氢氟酸及碱溶液反应, 仅溶于硝酸、王水和浓硫酸, 性能稳定^[1]。因此, 钼在冶金、电子、机械、化工、环保、宇航等部门得到广泛应用^[2~5]。但是, 纯钼的再结晶温度较低, 当温度达到 900~1000°C 时钼丝出现明显的再结晶现象, 组织结构由纤维状转变成等轴状, 发生脆性变化^[6~9]。

很多的研究发现, 向钼中添加某些改性元素可以大幅度地提高钼的再结晶温度和高温强度, 这就是所谓的掺杂钼。添加的改性元素主要有两类: 一类是稀土元素^[10~14], 如 La、Ce、Pr 等; 另一类就是 Si、Al、K 等改性元素。另外, 也有研究者通过稀土复合掺杂来达到改性的目的^[15]。稀土掺杂钼丝的工艺、组织、性能和强化机理的研究已经比较成熟, 并已大量投入生产。但是, 对 Si、Al、K 掺杂钼的研究主要集中在工艺和组织性能上, 对其强化机理的研究相对较少, 最普遍的是 K 泡理论和固态氧化物弥散强化理论^[16~20]。本文拟对 Si、Al、K 掺杂对钼的组织性能的影响及其作用机理进行简要的综合评述。

1 Si-Al-K 掺杂对钼丝组织和性能的影响

大量研究^[21~27]表明 Si-Al-K 掺杂对钼的组织性能有显著的影响, 主要表现为: 钼丝的再结晶温度明显提高, 再结晶后得到长宽比大的大晶粒组织, 而不是等轴状组织; 钼丝的延伸率、高温抗拉强度等力学性能也得到显著改善。

1.1 Si-Al-K 掺杂对钼丝组织的影响

为研究 Si、Al、K 掺杂对钼丝组织和再结晶温度的影响, 有必要研究纯钼丝的再结晶过程以进行对比。大量的研究表明: 纯

钼丝退火温度达到 900~1050°C 时, 纤维组织就有较明显的变化, 部分原来平直的纤维边界出现了微小晶粒, 纤维边界呈现齿状。随着退火温度的升高, 细小的再结晶颗粒越来越多, 纤维组织越来越少, 首先在丝材边部形成部分等轴状晶粒, 然后向丝材中心部发展。1250~1300°C 退火后, 丝材中所有变形纤维组织已全部被等轴状再结晶晶粒所代替, 表明纯钼丝再结晶基本完成^[7~9]。

依据不同的实验工艺条件, 研究者得出的 Si、Al、K 掺杂钼丝的再结晶温度有所不同。有研究者认为 Si、Al、K 掺杂钼丝在 1300°C 时纤维组织明显宽化, 并且在已宽化的纤维边界出现齿状; 在 1500°C 时, 丝材中细小的再结晶晶粒越来越多, 而且部分再结晶晶粒开始长大; 在 1700°C 时, 丝材中部分出现大而长的晶粒且逐渐向边部长大。和纯钼相比, 高温钼丝的再结晶温度提高了约 400°C, 且再结晶后得到长宽比大的大晶粒组织^[9]。另有研究者发现高温钼丝 1600°C 退火后的金相组织与纯钼 1050°C 退火后金相组织大致相同; 经过 1800°C 退火后, 却首先在丝材心部形成燕尾搭接的长大再结晶晶粒, 在丝材边部仍保持纤维组织; 退火温度达到 1950°C 才全部形成燕尾搭接的长大晶粒再结晶组织。这表明掺入 Si、Al、K 形成的高温钼丝再结晶温度较纯钼提高 600°C 以上^[7]。

1.2 Si-Al-K 掺杂对钼丝性能的影响

纯钼丝随退火温度的升高延伸率增加, 当退火温度在 1400°C 左右时, 延伸率达到最大, 随后又随退火温度的升高而下降, 这与再结晶的发生、晶粒长大、晶界减少及晶界上的杂质浓度增加有关^[9]。同样, Si-Al-K 掺杂高温钼丝也呈现出这样的规律, 随着退火温度的升高延伸率先增后降, 只是在高温区延伸率要远高于纯钼丝。

Si、Al、K 掺杂高温钼丝的抗蠕变性能远优于纯钼丝^[7,22,23]; 随着退火温度的升高, 高温钼丝与纯钼丝抗拉强度均下降, 但是

高温钼丝的抗拉强度明显高于纯钼丝;钼坯的维氏硬度随退火温度的升高而下降,改性元素的添加量越高,显微硬度也越高,表明改性元素对钼坯硬度的强化作用^[16]。

2 掺杂元素 Si、Al、K 的作用机理

2.1 掺杂元素演变过程

掺杂元素 Si、Al、K 的作用机理与它们在整个钼丝生产工艺过程中的存在形式及变化情况有着密切的关系。

L. E. Iorio 等^[17]用透射电镜(TEM)观察 Si、Al、K 掺杂还原后的钼粉发现,钼粉基体表面附着有掺杂物颗粒,用 EDS 分析证明了这些掺杂物分为 2 类:硅酸铝和硅酸铝钾,其中大部分为硅酸铝,并且这些掺杂物颗粒都是非晶型的。

对 2000°C 低温烧结试样进行 TEM 和 SEM 观察,发现有 2 种孔洞存在:烧结孔和内壁含有 K 元素的孔洞(K 泡),同时发现硅酸铝钾的相对含量大幅度增加。这说明在低温烧结过程中掺杂物质颗粒开始进行热分解,而物质的热分解与其熔点有关,硅酸铝和硅酸的熔点较低(<1900°C),而硅酸铝钾的熔点较高(>2000°C),在此温度下钼条中的硅酸铝和硅酸很可能已充分分解了,而硅酸铝钾相对比较稳定,因此在低温烧结时掺杂物质偏向于以硅酸铝钾的形式存在^[18~21]。由于 Si 和 Al 在钼基体中的溶解度较大,而 K 不溶于钼基体,所以分解产物中的部分 Si 和 Al 溶于钼基体中,其余部分则通过表面连通孔进入烧结气氛中而挥发掉了。

2350°C 高温烧结试样的观察结果与低温烧结相似,只是 K 泡的分布密度更大,并且还有非晶型硅酸铝钾小颗粒存在^[17~20]。虽然对于钼来说,2350°C 是一个相当高的烧结温度了,但还是要比钨烧结的温度(最终温度可能高于 2800°C)低得多。在 2800°C 时,硅酸铝钾的分解驱动力是很大的,颗粒迅速分解形成 K 泡。对钼来说,2350°C 下掺杂物质的分解驱动力较低,所以在钼基体中就残留了硅酸铝钾颗粒。因此,钼的高温烧结仍然会形成 K 泡和残留的硅酸铝钾颗粒,因为硅酸铝钾的分解驱动力相对于烧结驱动力来说还相当低。在高温烧结过程中,硅酸铝钾的分解速率比低温烧结时要快得多。数据同时表明 K 不能溶于钼基体。烧结过程中 Si、Al 溶于钼基体对 K 泡的形成几乎没有影响,K 泡的形成经历了以下 3 个阶段^[17]:

(1)硅酸铝和硅酸颗粒分解,分解产物要么从坯料表面连通孔中挥发掉,要么以固溶体的形式进入钼基体。

(2)在表面连通孔封闭后硅酸铝钾继续分解,最后只剩下不溶于钼基体的 K。

(3)残留的 K 在高温烧结或再结晶过程中形成 K 泡。

因此,在高温烧结过程中, Si、Al、K 掺杂钼中的硅酸铝钾颗粒分解形成了 K 泡。

2.2 掺杂元素作用机理

研究发现 Si、Al、K 掺杂高温钼丝的纤维状细晶粒表面上分布着与丝轴方向平行的气泡行和部分管状细长孔洞,随着退火温度的升高,管状孔洞全部发生裂变和球化,成为规律排列的小孔列。小孔洞壁部含有一薄层金属 K,而在周围基体中并未发现 K 的存在。这表明高温钼丝中这些大量细小、规则排列的小孔洞确实是由掺杂元素 K 所致,即为 K 泡^[7]。由于 K 泡行的存在对晶界有强烈的钉扎作用,使晶粒只能沿着加工方向向无 K 泡行的地方长大,于是高温钼丝再结晶过程就形成了燕尾搭接

的长大晶粒组织。

晶粒表面除了有规则的 K 泡列外,还分散着很多弥散第二相质点。第二相质点主要含有 Si,可能是 SiO₂ 质点。K 泡与弥散第二相质点对位错的运动和晶界的迁移有强烈的阻碍作用。正是由于 SiO₂ 质点的细化弥散作用,使晶界的迁移受到强烈的钉扎,晶粒的长大只能沿着特定的方向进行,再加上随退火温度的升高形成的 K 泡列,对位错和钉扎作用更加剧烈,大大降低了晶界和亚晶界的可动性及运动速度。而变形金属的再结晶要通过大角度晶界的迁移来实现,所以高温钼丝的再结晶温度较纯钼丝大幅度提高。

由弥散质点理论可知,影响晶界迁移的阻力与弥散质点在单位体积中所占的份量及基体的界面能成正比,与质点的直径成反比。而高温钼丝在加工过程中丝材边部变形量大于中心部变形量,致使 K 泡与 SiO₂ 质点分布不均匀,即丝材边部较中心部 K 泡和 SiO₂ 尺寸小、密度高,导致高温钼丝边部较中心部再结晶更加困难。这就是高温钼丝再结晶首先开始于心部的原因。

在高温钼丝加工过程中,增加变形的深度有助于改善其高温力学性能。增加变形的深度提高了变形在横断面上的均匀程度,使 K 泡与 SiO₂ 质点均匀弥散。随着变形量的增加,K 管愈加细长,高温退火后形成的 K 泡尺寸更小、密度更大,对晶界的钉扎作用更强。

高温钼丝较纯钼丝抗拉强度大的原因有二:一是高温钼丝在加工过程中有 SiO₂、K 泡管对晶界及位错的钉扎作用,造成高温钼丝位错密度增大;二是钼的机械强度极大地取决于晶粒度,而高温钼丝有较纯钼丝更高的晶粒度。纯钼丝在再结晶完成后加工硬化得到完全消除,故其抗拉强度降到最低,退火过程中由于高温钼丝具有较高的位错密度及 K 泡与 SiO₂ 质点本身对位错的钉扎作用,致使其退火后的抗拉强度高于纯钼丝。

由于高温钼丝高温退火后较纯钼丝有更高的强度及更大的晶粒度,决定了较纯钼丝更佳的延伸率。特别是高温再结晶后,高温钼丝形成燕尾搭接与丝轴平行的长晶粒,这种结构晶界与丝轴正交很少,且晶界相互啮合,不易断裂,所以具有较好的抗弯折性能。而纯钼丝再结晶后其等轴状晶界与丝轴垂直的较多,弯曲时晶界受拉应力,极易断裂。

3 存在的问题与展望

到目前为止,国内外对 Si、Al、K 掺杂提高钼丝的再结晶温度、改善高温综合性能进行了大量的研究,结果表明: Si、Al、K 掺杂钼丝再结晶后得到了燕尾搭接的长大晶粒组织,再结晶温度提高了近 400~600°C;掺杂钼丝的高温力学性能也得到了显著的改善。但是,仍然存在以下几个方面的问题:

(1)取同一批次掺杂钼丝成品的不同部位检测其化学成分,检测结果通常存在较大的偏差,说明产品的成分分布不均匀,即存在成分均匀性问题。

(2)在相同的工艺参数条件下制备的不同批次钼丝制品宏观力学性能不一致,即存在性能稳定性问题。

(3)目前广泛采用的是固-液掺杂法制备掺杂钼粉,这可能导致掺杂成分分布不均匀,而液-液掺杂法能解决均匀性的问题,故是掺杂钼制备方法的发展趋势,但液-液掺杂法的设备要求较高,这就面临一个掺杂方式的选择性问题。

(4)目前国内外对掺杂钼的研究主要集中在再结晶温度的

提高以及钼丝综合力学性能的改善上,也就是说研究主要集中在表征方法上,而对掺杂成分的作用机理的研究相对较少。同时,研究者对机理的解释也存在分歧,没有形成一套完善的机理解释,即机理研究的完善性问题。

Si、Al、K 掺杂钼丝在我国基本上处于研制阶段,只有少数的几个厂家投入了少量生产。而国外,如奥地利的普兰西公司早已达到生产阶段,有自己的产品系列,因此我们迫切需要将科研同生产和使用紧密结合,使掺杂钾、硅、铝的钼丝能尽快形成生产规模,广泛投入使用。同时还应结合我国稀土资源优势,开发掺杂稀土的钼材,形成自己独特的掺杂钼材系列。

参考文献

- 1 向铁根. 钼冶金. 长沙:中南大学出版社,2002. 5
- 2 罗振中. 钼的应用及其发展. 中国钼业,2003,27(2):7
- 3 王慧芳. 掺杂钼板材在我国的发展与前景. 中国钼业,1997,21(2):95
- 4 钟培全. 钼与钼合金的应用及其加工方法. 中国钼业,2000,24(5):15
- 5 董允杰,许洁瑜. 我国钼丝制品概况及建议. 中国钼业,2001,25(4):29
- 6 陈响明. 变形钼丝再结晶过程的电镜观察. 中国钼业,1997,21(6):53
- 7 李庆奎. 添加微量元素对钼丝组织性能的影响. 中国钼业,1995,19(10):26
- 8 徐志昌. 改性元素对钼制品性能的影响. 中国钼业,1997,21(10):41
- 9 程仕平,等. 掺杂钼丝的组织 and 性能. 中国钼业,1999,23(8):10
- 10 Wang Jinshu, et al. Effect of La_2O_3 nanoparticles on properties of molybdenum powder. Trans Nonferrous Met Soc, 2001,11(6):860
- 11 Myoung Ki Yoo, et al. Recrystallization of molybdenum wire doped with lanthanum oxide. Int J Refractory Metals & Hard Materials,1995,(13):221
- 12 李淑霞,等. 钼钨合金丝的组织及性能. 稀有金属材料与工程,1999,28(3):186
- 13 韩强. 添加稀土元素对钼基金属组织和性能的影响. 中国钼业,2001,25(3):36
- 14 张久兴,等. 稀土钼合金力学和热发射性能的研究. 稀有金属,2002,26(2):124
- 15 高家诚,等. 复合掺杂钼丝的组织 and 性能研究. 功能材料,2003,34(5):528
- 16 Myoung Ki Yoo, et al. Recrystallization of molybdenum wire doped with potassium silicate. Metall and Mater Trans A,1995,26(4):801
- 17 Iorio L, et al. Doped particle characterization and bubble evolution in aluminum potassium silicon doped molybdenum wire. Metall Mater Trans A,2002,33(11):3349
- 18 Ju Choi, et al. The process of bubble formation in the hot isostatic pressing treated, doped molybdenum wire. Metall Trans A,1990,21(4):919
- 19 Bewlay B P, et al. Observations on the evolution of potassium bubble in tungsten ingots during sintering. Metall Trans A,1992,23(1):121
- 20 Bewlay B P, Briant C L. Discussion of "evidence for the existence of potassium bubbles in ASK-doped tungsten wire", Metall Trans A,1991,22(9):2153
- 21 钟培全. K-Si 掺杂钼中的弥散相分析. 中国钼业,1994,18(6):15
- 22 金和玉. 再结晶钼合金的晶界偏析及其对脆性晶间断裂的影响. 中国钼业,1995,19(8):27
- 23 向铁根,等. 钼丝弯折断裂的探讨. 中国钼业,1997,21(6):47
- 24 王慧芳. 掺杂钼板材的性能研究. 中国钼业,1994,18(11):26
- 25 刘光跃. 耐高温高强度钼丝的研究. 中国钼业,1994,18(11):38
- 26 Yutaka Hiraoka, et al. Parameter representing low-temperature fracture strength in molybdenum having an elongated and large grain structure. Int J Refractory Metals & Hard Materials,1999,(17):339
- 27 张久兴,等. 放电等离子烧结钼的组织 and 性能. 中国有色金属学报,2001,11(5):296

(责任编辑 何欣)

《宇航材料工艺》征订启事

• 中国科技论文统计用刊 • 中国中文核心期刊

• 国际宇航文摘(IAA)、美国化学文摘(CA)、金属文摘(METADEx)收录核心期刊

- 《宇航材料工艺》创刊于1971年,是国内外公开发行的国家级技术类期刊
- 入《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群等
- 在第二届国家期刊奖评比活动中获百种重点期刊奖
- 由航天材料及工艺研究所主办
- 主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践
- 主要栏目有:专论、综述、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等
- 适合于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门,从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读。刊号CN11-1824/V,国际标准刊号ISSN 1007-2330,双月刊64页,国际大16开本,激光照排,逢双月出版,每期10.00元,全年60.00元,2005年的征订工作已经开始,欢迎各界读者从速订阅。

本刊参加了天津半导体杂志社的联合征订,可汇款至天津半导体杂志社,邮编:300220,注明“订阅宇航材料工艺,代号9769”。也可直接在编辑部订阅,信汇至北京市工商银行方庄支行东高地分理处703所,帐号:0200006509014409480(务必将订单与银行回执复印件寄回)

编辑部地址:100076 北京市9200信箱73分箱18号 电话:68383269