

镧钼丝组织结构和性能的研究^①

周美玲 李 俊^② 左铁镛^③

(北京工业大学九系, 北京 100022)

摘 要

对掺杂镧的钼粉、坯条、棒料及不同温度退火的丝料的性能及组织结构分析表明: 掺杂粉中的镧以硝酸镧、氧化镧及镧钼氧化物的形态存在, 坯条、棒料及丝材中的镧以氧化镧的形态存在。丝材中呈纤维状的氧化镧在 1600℃ 开始分裂成粒子串。微量镧能显著提高钼的再结晶温度, 并形成宽比大的晶粒, 且能提高其塑性和高温抗蠕变性能, 高镧钼可改善其高温再结晶后的低温脆性, 并具有很好的电子发射性能。

关键词: 镧钼 组织结构 再结晶 强韧化

人们对稀土钼钨的研究早在本世纪 50 年代就已开始, 70 年代发现在钨中掺铈可取代放射性钍钨阴极之后, 稀土钼钨才引起人们的特别兴趣。与钨相比钼的资源更丰富, 比重更小, 加工性能好, 而且稀土钼合金也显示出比稀土钨合金更好的韧性, 因而也具有更广阔的应用前景。

Lee 等^[1]研究发现 Sc 对钼具有净化作用, Endo^[2]等发现稀土可以提高钼的再结晶温度, Eck^[3]发现 La_2O_3 可显著提高钼的再结晶温度及高温抗蠕变性能, 对钼起强韧化作用。已有研究表明镧钼的电子发射性能可达到钍钨水平^[4,5], 因此稀土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。我国的钼及稀土资源都很丰富, 因而研究与开发稀土钼合金具有重要的理论意义和实用价值。

1 实验方法及条件

本实验所用钼原料及纯钼丝取自同一工

厂, La_2O_3 纯度为 99.91%。低镧钼(LLM)和高镧钼(HLM)中所加掺杂剂 La_2O_3 以钼粉重量计分别为 0.2% 和 4.0%, La_2O_3 均以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液形式加入钼中, 经焙解、还原制得镧钼粉, 用粉末冶金法制取坯条, 而后用旋锻、拉伸加工制取不同直径的丝材。选取 d 0.6mm 的镧钼丝及 d 0.65mm 的纯钼(PM)丝在 700℃~2100℃ 进行热处理。测试分析内容包括: 用费氏粒度仪测粉末平均粒度、用失重法测坯条密度; 对 HLM 粉、坯条及丝采用 D500 型 X 射线衍射仪进行相分析; 检测了退火后各种丝材的电阻率及力学性能, 并对相应温度退火的丝材进行了金相、SEM 观察及能谱分析。

2 实验结果及分析

2.1 镧钼粉末粒度及坯条密度

用费氏粒度仪对 PM、LLM 及 HLM 的平均粒度进行测试, 测得它们的 F_{500} 分别为: 2.6、2.0 及 3.0 μm , 可见掺入微量的镧可以细化钼

① 国家攀登计划 A 基金资助项目 收稿日期: 1993 年 7 月 25 日; 修回日期: 1993 年 10 月 30 日

② 北京科技大学

③ 中南工业大学

粉。用失重法测得的坯条密度如表 1, 很明显 LLM 和 HLM 的相对密度比 PM 高, 说明 La_2O_3 对钼坯具有某种活化烧结的作用, 它不仅使密度提高而且使晶粒细小均匀, 按 ASTM 晶粒大小测量方法测得 PM、HLM 的晶粒数分别为: 1.73×10^3 个/ mm^2 、 1.75×10^4 个/ mm^2 。这种晶粒度差异可归结为钼钼坯条中弥散粒子 La_2O_3 对晶界迁移的阻碍作用。

表 1 钼钼及纯钼的坯条密度				
坯 条	测量密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	理论密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	相对于理论密度	
			百分数 %	
纯 钼 (PM)	9.56	10.22	93.5	
垂熔高钼钼 (HLM)	9.70	10.00	97.0	
烧结高钼钼 (HLM)	9.57	10.00	95.7	
垂熔低钼钼 (LLM)	9.90	10.22	96.7	

2.2 HLM 中钼在加工过程中存在形态及分布状态变化

X 射线衍射分析表明: 掺杂硝酸钼的钼粉经 350℃ 焙解后, 钼以硝酸钼和钼钼氧化物 (主要是 La_2MoO_5) 的形态存在, 而再经 840℃ 焙解的 HLM 粉, 除保留有硝酸钼、钼钼氧化物 (主要是 La_2MoO_5 、 $\text{La}_3\text{Mo}_2\text{O}_{16}$ 、 $\text{La}_6\text{Mo}_7\text{O}_{15}$) 之外还出现了氧化钼, 见图 1(a)、(b); 经过 1100℃ 预烧结的条硝酸钼已分解完毕, 钼主要以氧化钼的形态存在, 但仍然可能保留有一定量的钼钼氧化物 (La_2MoO_5 、 La_2MoO_7), 见图 1(c); 垂熔坯条中氧化钼是钼存在的唯一形态。垂熔坯条经随后的旋锻及拉拔加工之后钼仍然以氧化钼的形态存在, 只是氧化钼的形状发生了变化。在坯条中氧化钼主要以球状分布在晶界上, 在旋锻过程中氧化钼粒子在强大的三向压应力及二向压缩一向延伸的变形状态下, 被钼基体变形的夹持作用而延伸变形, 见图 2。这种在旋锻之后伸长了的氧化钼棒条在随后的拉拔过程中将继续随基体进一步拉长。

2.3 钼钼丝的显微组织随退火温度的变化

2.3.1 LLM 的显微组织变化

如图 3 所示, LLM 在 1200℃ 退火后看到纤维组织局部宽化现象, 表明已发生再结晶,

在 1400℃ 和 1500℃ 丝的边部形成了大而长

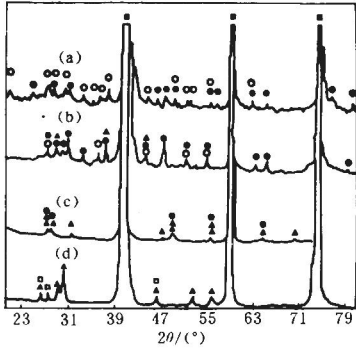


图 1 HLM 粉经 350℃ 及 840℃ 焙解、预烧结及垂熔后的 X 射线衍射图谱
(a)—350℃ 焙解; (b)—350℃ 及 840℃ 焙解;
(c)—预烧结; (d)—垂熔
○— $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; △— La_2O_3 ; ▲— MoO_3 ;
□— MoO_5 ; ■—Mo; ●—钼钼氧化物

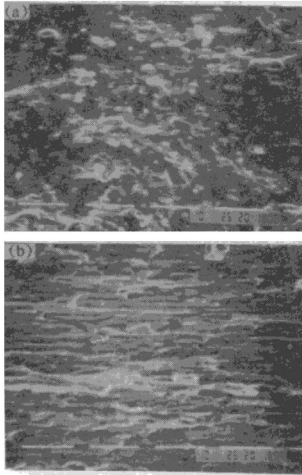


图 2 高钼钼旋锻坯条纵断面扫描
(a) 7.4 mm; (b) 3.0 mm

的晶粒,并随着退火温度的升高逐步向心部的纤维组织吞并,到1600℃只在丝的心部残存有纤维组织,在更高的温度下纤维组织全部被吞并完毕,最终形成一种类似掺杂钨丝中燕尾搭接的大长晶组织。而且由图3(e)可以明显看到沿丝轴方向排列的粗化的第二相粒子串,在1800℃退火丝材的纵断面中,可见到椭圆、圆形孔洞,其中含有的第二相颗粒,能谱分析含铜,见图3(d)。

2.3.2 HLM 在热处理过程中显微组织分析

HLM 丝在低于2000℃退火时其金相组织

保持了纤维状,但在直接通电加热到2200℃(约为熔断电流的90%)后全部形成了细等轴晶组织,甚至在达到熔断温度后仍是等轴晶组织(图4(a)、(b)、(f)),这与LLM完全不同。HLM中掺入的氧化铜在低于1600℃退火后呈线状沿基体纤维方向分布,但在1600℃退火后线状第二相开始分裂(图4(c)),1800℃退火后分裂完毕并沿轴向成串排列,粒径为0.3~1μm。2200℃退火时由于再结晶晶粒长大,晶界运动频繁,第二相扩散增强以及Ostwald熟化促进了第二相粗化,见图4(e),丝材熔断

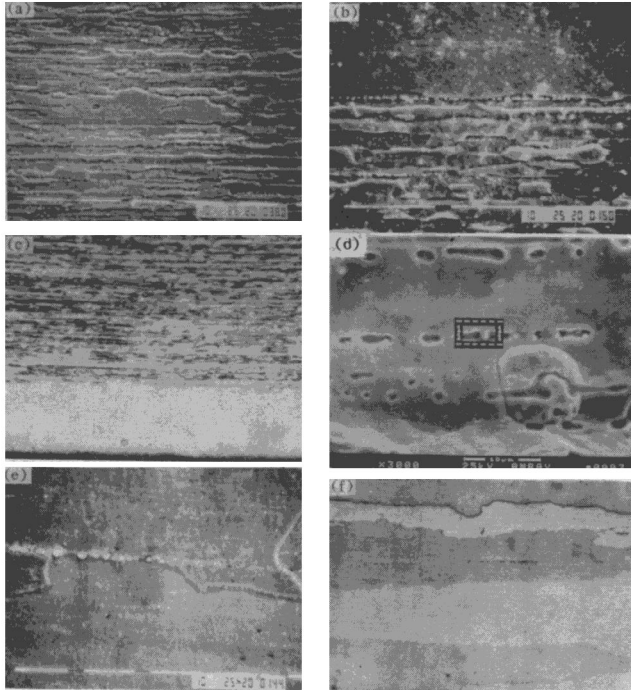


图3 低钨钼丝在不同温度退火后的显微组织

(a)—1200℃, SEM; (b)—1400℃, SEM; (c)—1500℃, ×200;
(d)—1800℃, 断面SEM; (e)—1900℃, SEM; (f)—2000℃, ×200

后,第二相聚集粗化到 5~8 μm ,见图 4(f)。

2.4 PM、LLM 及 HLM 丝材性能随退火温度的变化

2.4.1 电阻率随退火温度的变化

用 QJ19 型单双臂两用電桥测定了镧铝丝及纯铝丝在不同温度退火的室温电阻率,如图 5 所示。

虽然他们各自的电阻率随退火温度变化不明显,但在相应的温度下,纯铝的电阻率居于 LLM 与 HLM 之间,LLM 电阻率最低。在 HLM

中含有体积百分数为 6.6%的导电性能远比铝差的 La_2O_3 ,因而其电阻率最大,而 LLM 的电阻率比 PM 还低,可能是由于掺入微量的 La_2O_3 有游离的 La 存在。

La 的高活性对铝晶界及晶格中的杂质 O、C、N 具有强烈的吸附作用,形成稳定的化合物,起到净化作用,减少了点阵畸变引起的电阻升高。此外,LLM 再结晶后形成长大晶,使其晶界面积特别是横向晶界面积明显小于纯铝和高镧铝,这也可能是其电阻低的原因。

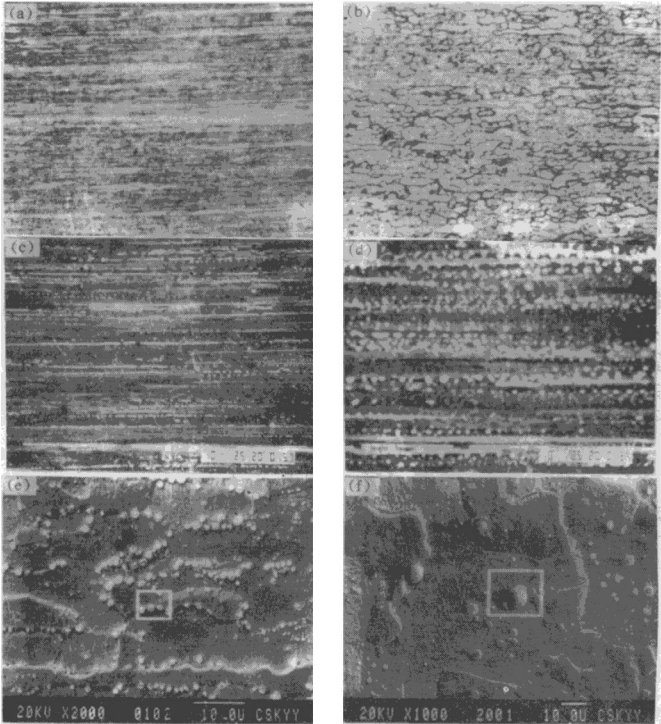


图 4 HLM 丝退火过程中的显微组织及第二相变化
(a)—2 000 $^{\circ}\text{C}$, $\times 200$; (b)—2 200 $^{\circ}\text{C}$ (通电), $\times 200$; (c)—1 600 $^{\circ}\text{C}$, SEM;
(d)—1 800 $^{\circ}\text{C}$, SEM; (e)—2 200 $^{\circ}\text{C}$ (通电), SEM; (f)—熔断(通电), SEM

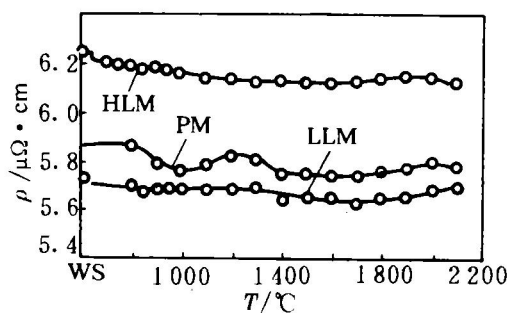


图5 镧钼及纯钼丝电阻率与退火温度的关系(WS—加工态)

2.4.2 PM、LLM及HLM丝材的力学性能与退火温度关系

用电子拉伸机测定了各试样退火后的力学性能 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 及 $\delta\%$,如图6所示。HLM丝材的 σ_b 及 $\sigma_{0.2}$ 均高于PM、LLM,约高出200~250 MPa。塑性指标在高于1600 °C退火后,均高于PM和LLM;LLM则在低于1000 °C退火有较好的塑性,而强度最低,随着退火温度升高,其强度及塑性基本处于HLM与PM之间。

PM在1100 °C附近,强度下降,而塑性则出现最大值,这是在此温度发生了回复和再结晶的缘故。高于1100 °C后塑性下降,出现再结晶室温脆性。研究表明^[6]这是PM晶界杂质浓度升高之故。

LLM虽在1200 °C就出现了再结晶晶粒,但在1400 °C以前,这种再结晶晶粒的长大被第二相所阻碍,基本上仍保留了原来加工态的纤维流线,强度下降缓慢;塑性在1400 °C退火达到最大值;高于1400 °C之后,再结晶晶粒长大,强度与塑性有较大的下降;1600 °C退火后,出现塑性极小值,这与丝材心部和边部严重组织不均有关。

HLM在低于1600 °C退火,强度缓慢下降,塑性较低;高于1600 °C退火后,纤维组织宽化,在纤维条带内形成了细小的再结晶晶粒,塑性明显增加,这与PM、LLM的低温再结晶行为类似。此外高镧钼高于1600 °C退火后,线状氧化镧分裂、球化,使运动位错可从分裂的粒子间滑过,减少了位错在相界面的塞积,

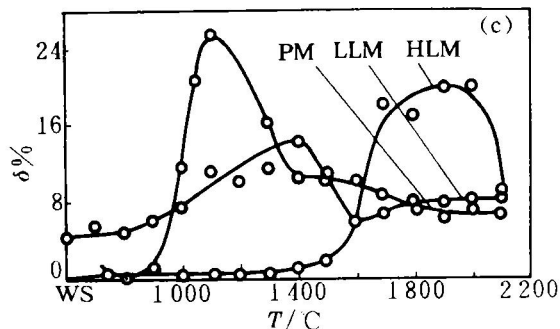
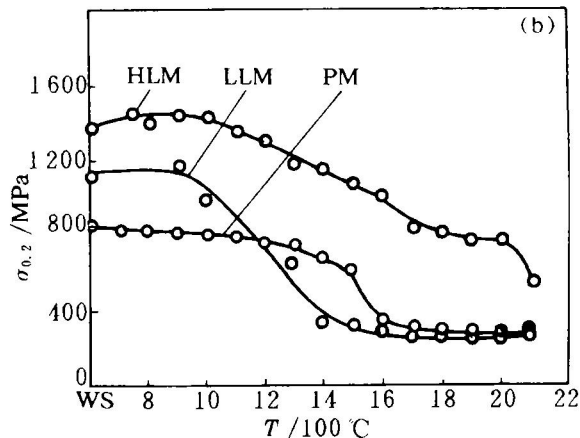
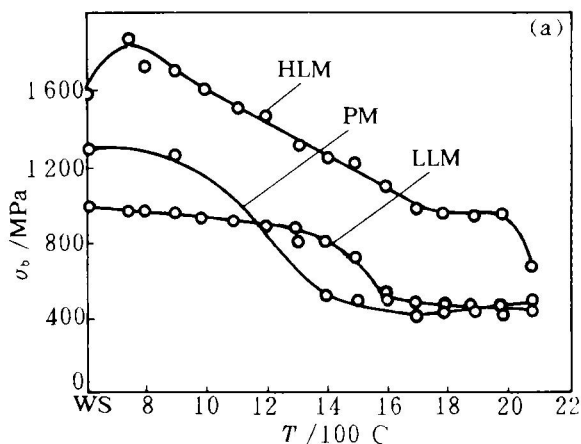


图6 镧钼及纯钼丝室温力学性能与退火温度关系

(a)— σ_b 与退火温度关系;(b)— $\sigma_{0.2}$ 与退火温度关系;

(c)— $\delta\%$ 与退火温度关系

这也可能是其高温退火后塑性提高的原因。

2.4.3 镧钼丝的高温抗蠕变性能

参照钨丝“V”型抗下垂实验方法,测得 $d=0.4$ mm的纯钼和镧钼丝的蠕变值 ΔS 分别为15.7、7.0及16.0 mm。实验表明掺杂微量 La_2O_3 的钼丝具有优良的高温抗蠕变性能,而

高含量 La_2O_3 的 HLM 与 PM 一样蠕变值大。由于是在相同的时间(5 min)内测定的蠕变值,故 ΔS 的大小也反映了蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 的大小。本实验条件基本符合 Herring-Nabarro 蠕变速率方程^[7]:

$$\dot{\epsilon} = A D \sigma \Omega / (K T d^2) \quad (1)$$

若是沿晶界扩散则符合 Coble 蠕变公式^[8]

$$\dot{\epsilon} = A' D' \sigma \Omega / (K T d^3) \quad (2)$$

(1)、(2)式中 σ —应力; D —扩散系数; D' —沿晶扩散系数; d —晶粒尺寸; Ω —原子体积; T —温度; K —玻尔兹曼常数; A 及 A' —系数。

由(1)、(2)式可见,晶粒尺寸极大地影响其高温抗蠕变性能,LLM 的蠕变值小是由于高温下形成少数几个长大晶,而 HLM 和 PM 丝在高温形成众多细的等轴晶,造成严重的晶界滑移,致使蠕变速率高,这与前面的组织分析是吻合的。

2.4.4 HLM 的热电子发射性能

在电子管使用温度范围(1400~1600℃),能否用镧钨丝取代传统的钍钨阴极?为此进行了初步的三极管装管试验,结果表明,HLM 丝有良好的热电子发射性能,在低于钍钨的工作电压下达到钍钨的电子发射性能,饱和电流则高于钍钨,见图7。但电子发射的稳定性不如

钍钨。这无疑由于 La_2O_3 作用的结果,HLM 阴极表面形成了一层 La-Mo 偶极子层,改变了它们原子外壳的电子层结构,降低了其电子逸出功^[9]。电子发射的不稳定性与 La_2O_3 粒子的弥散聚集程度,以及装电子管的制作工艺有关,正待深入研究。

3 结论

(1) 稀土镧加入钨中,可使钨粉及坯条晶粒细化,同时提高钨丝的再结晶温度。

(2) 纯钨丝及不同含量的镧钨丝有不同的再结晶行为和明显不同的物理及力学性能。镧钨丝中,镧主要以 La_2O_3 的形态沿丝纤维流方向呈线状排列并在1600℃开始分裂。高温退火后 La_2O_3 呈颗粒状沿晶界分布。

(3) 掺入微量的 La_2O_3 可明显提高钨丝的高温抗蠕变性能;高含量 La_2O_3 (4.%) 的加入可使钨丝在高温再结晶退火后仍具有优良的室温韧性,并具有优良的热电子发射性能。

参考文献

- 1 Lee K S. Journal of the Less-Common Metals, 1984, 99: 215—244.
- 2 Endo M. In: 12th Inter. Plansee Seminal, 1989, 1: 37—52.
- 3 Eck R. 12th Inter. Plansee Seminal, 1989, 1: 483—491.
- 4 周美玲,李双广,傅炯芳.稀有金属材料与工程,1989,(6): 11—15.
- 5 Bachmann R, Buxbaum C, Gessinger G. US 4083811. 1978.
- 6 左铁镛,周美玲,王占一.中南矿冶学院学报,1982,(1): 47—53.
- 7 Herring C. J Appl Phys, 1950, 21: 437.
- 8 Coble B L. J Appl Phys, 1963, 34: 1979.
- 9 Zhou M, Cheng Z, Zhang J, Li J, Zuo T. In: 13th Inter plansee Seminal, 1993, 1: RM70.

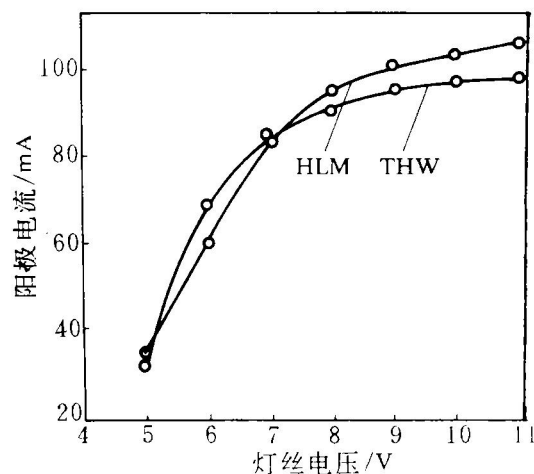


图7 HLM及钍钨(THW)阴极
热电子发射性能比较