

钼金属及其合金的应用

钼金属及其合金的应用

第二版，完整修订版 2013
© IMOA 2013

ISBN 978-1-907470-31-8

由国际钼协会（IMOA）出版
英国伦敦
www.imoa.info
info@imoa.info

由美国俄亥俄州克利夫兰PentaMet 联合有限公司
John A. Shields, Jr. 博士编写
由德国慕尼黑 circa drei 设计

致谢：

IMOA感谢为本出版物提供图表和图片的许多个人、公司和政府组织。按照第一次出现在本出版物中的顺序，他们是：ATI Ladish（封面照片）、洛阳高新金属有限公司、H. C. Starck、材料加工、Plansee、GE 照明、K. S. Hwang教授、Powerex、NSL分析服务、Infineon、材料科学、美国能源部国家可再生能源实验室、维基共享资源、Signet 产品公司、瓦里安医疗设备、Toledo 工程、Thermal Technology、Bodycote、CM熔炉、Sulzer Metco、Mahle集团、Elmet 技术公司和镍合金。

Plansee SE、H. C. Starck有限公司和Elmet 技术公司在本手册编写过程中进行了审阅和评论。特别感谢Plansee SE的Gerhard Leichtfried博士对手册的多版更新进行了仔细详尽的审查，并修正了许多技术内容，为手册的质量做出了实质性贡献。他还帮助组织评审并为小册子提供图片。还感谢Mozolic咨询集团的Jean Mozolic对热喷涂部分的全面审阅和详细评论。

目录

引言	3
钼金属制品是如何制造出来的	4
钼的特性及应用	8
照明	11
电气和电子设备及制造	12
电力设备	12
薄膜和溅射靶材	16
半导体制造	19
医疗设备	20
高温加工	22
热加工	22
液态金属加工	25
熔融玻璃	25
熔炉	27
热喷涂	31
钼的机加工和制造	34
机加工	34
成形和金属加工	36
连接	38
总结	39
参考文献	40

国际钼协会（IMOA）已尽一切努力确保所提供的信息在技术上是正确的。但是，IMOA不代表或不保证本出版物所包含信息的准确性或其对于任何常规或特定用途的适用性。请读者注意，本文包含的材料仅供参考；在未获得适当建议之前，不应依赖它或将其用于任何特定或一般应用。IMOA、其成员、员工和顾问特此声明，对因使用本出版物中所含信息而造成的任何损失、损害或伤害不承担任何责任。本出版物主要使用ASTM和EN国际标准规范，而材料规范可能因国家而异。

引言

钼金属的第一个应用 - 白炽灯中的导线 - 始于20世纪初。之所以选择钼，是由于钼在高温下的稳定性和强度。自此首个应用之后，科学家和工程师已发现，钼还有其他特性使其成为许多应用的首选材料。其中一些利用了钼在高温下的强度和稳定性，正如第一批灯丝。然而钼还具有许多其他特性，使其在传统高温组件以外的应用中具有吸引力，包括：

- 导热率高
- 导电率高
- 热膨胀系数低

- 耐熔融金属腐蚀
- 与大多数玻璃成分相容
- 抗热冲击
- 刚度高，且
- 与灯具和电子设备所用的玻璃结合牢固

由于钼的许多特性对工程师和设计师很有吸引力，所以钼金属及其合金常用于：

- 照明灯具
- 电气和电子设备
- 医疗设备
- 材料加工设备

- 高温炉和相关设备
- 热喷涂涂层，以及
- 航空航天和国防工业用部件

所有这些领域的应用都需要若干特性的独特组合。钼及其合金，以及采用钼金属的复合材料，提供了导热性、导电性、热膨胀性能、高温强度和抗蠕变性能、蒸汽压、环境稳定性以及耐磨损性能等多种特性的独特组合，使其成为理想的选材。这本小册子旨在帮助读者理解为什么这种独特的材料可用于如此多不同的应用，也提供了有关钼及其合金加工和制造技术方面的信息。



热轧钼产生惊人的热量和烟雾 © Luoyang Hi-Tech Metals Co.

钼金属制品是如何制造出来的

由于纯钼在很高的温度下熔化，并且在相对较低的温度下氧化，因此传统的熔炼工艺无法从矿石中提取

金属。而矿石在一系列研磨和分离步骤中进行处理，以将矿石中的 MoS_2 （二硫化钼）与其他成分分

离。这种分离出的材料含有高达约 90% 的 MoS_2 ，在空气中焙烧生成 MoO_3 （三氧化钼）和 SO_2 （二氧

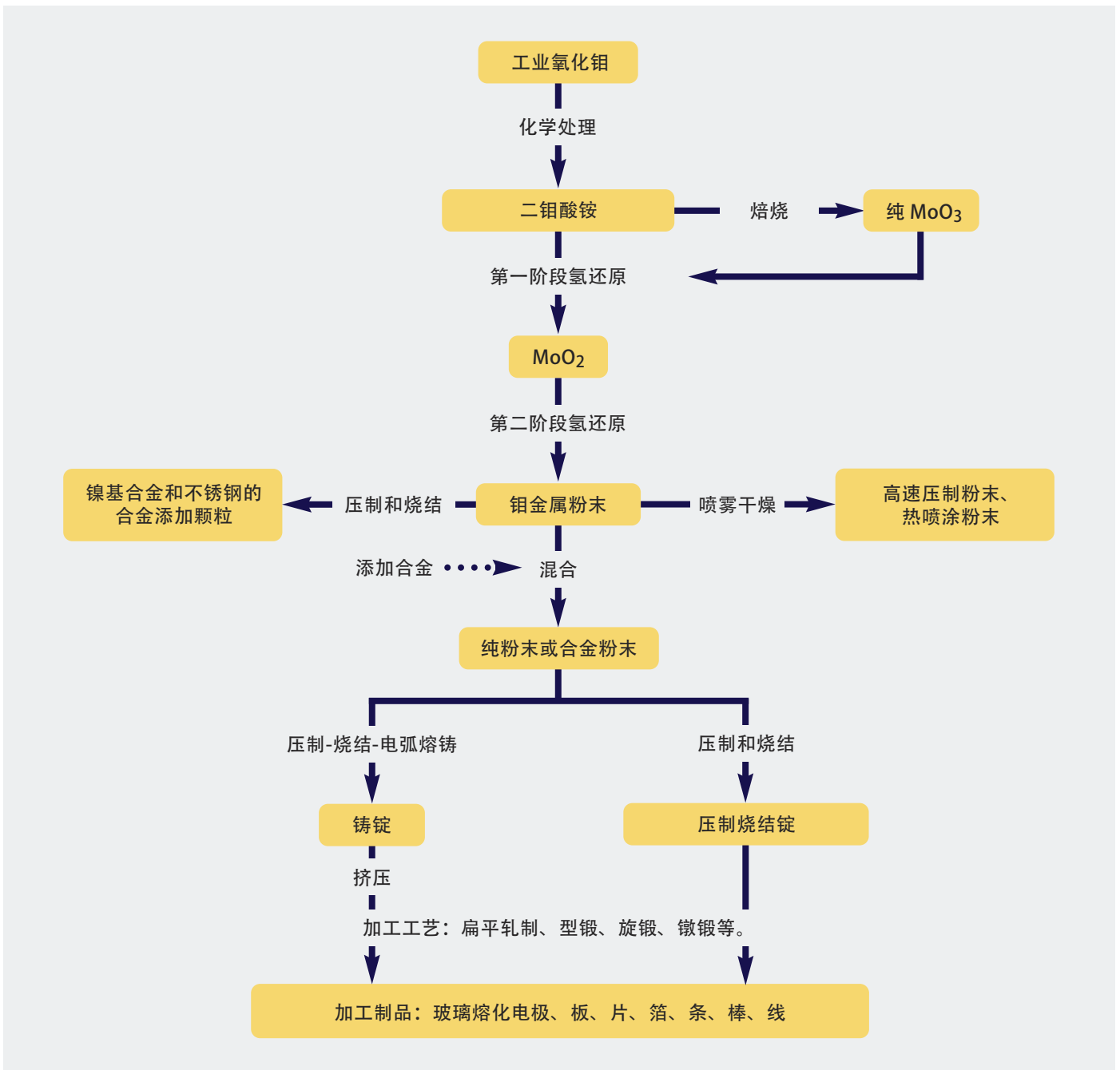


图1 钼金属制品的生产流程图

化硫)。二氧化硫被转化为硫酸并出售用于化学应用。剩余未分离的矿物成分，称为脉石。焙烧后的产品，叫做工业氧化钼，含有约57%的钼和低于0.1%的硫。焙烧过程不能去除脉石，而这对于用以生产含钼合金钢的绝大多数工业氧化钼来说不是问题。在合金钢的冶炼过程中，脉石最终会成为熔渣。但是，工业氧化钼必须经过化学纯化，才能用于生产钼金属。

图1是钼金属的制造流程图，从工业氧化钼开始。首先，氧化钼溶解于氢氧化铵或氢氧化钠中，溶液经过沉淀和过滤、溶剂萃取或两者的结合处理去除杂质。通过结晶或沉淀及过滤提取出高纯度钼酸铵或二钼酸铵（ADM）。这种高纯度化学品是生产钼金属粉末的起始原料。钼酸盐可经煅烧（在空气中加热到高温）生成高纯度的三氧化钼。无论是使用ADM还是焙烧氧化物作为钼金属生产的起始原料，后续流程都是一样的。ADM或焙烧氧化物在氢气中进行两个阶段的化学还原反应，生成纯钼金属粉末。第一阶段还原反应发生在450-650℃的温度范围内，将材料还原为MoO₂，因其颜色而通常称为棕色氧化物。第二阶段还原反应在1000-1100℃的

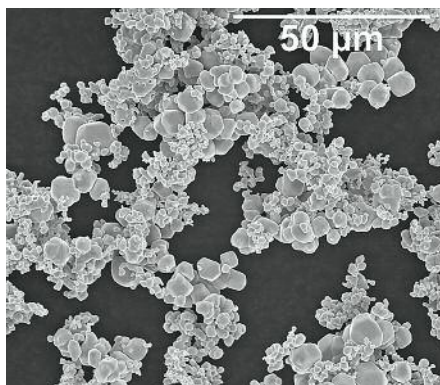


图2 还原态钼金属粉末 © H. C. Starck

温度范围内进行，此过程生成纯度通常为99.97%的钼金属粉末。

这两个阶段是必要的，因为在高温下将原料直接还原为金属可能会导致三氧化钼的大量蒸发，三氧化钼在低至800℃的温度下具有较高的蒸汽压。图2所示的还原态粉末是比较典型的。请注意这些极细和高度不规则的颗粒，每个较大的颗粒由较细颗粒聚集而成。在压制成形中，这种形态有利于压制状态下的强度，但其流动性非常差，使粉末的处理变得困难。与之形成鲜明对比的是图3，这是球形不锈钢粉末的照片，类似于热喷涂和粉末注射成型（PIM）所用的粉末，在这些用途中，流动性至关重要。

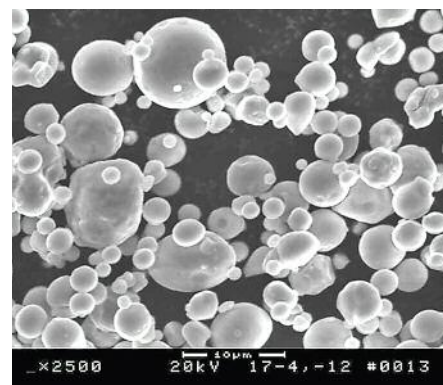


图3 标准的17-4 PH不锈钢粉末气体雾化 © Materials Processing, Inc.

粉末是所有纯钼金属产品的起点。大部分粉末被压制和烧结成颗粒球丸或其他简单形状，作为镍基超级合金和一些不锈钢的合金添加剂出售。一部分粉末经过喷雾干燥（见下方注解）制成球形钼粉。喷雾干燥工艺中使用的粘结剂可以是有机化合物（用于高速压制操作的粉末），也可以是钼酸铵（热喷涂粉末）。

大部分粉末用于制造板材、箔材、棒材和锻件等深加工产品。多从压制和烧结的钼锭开始加工。在压制过程中，将钼粉或钼粉与其它合金的混合成分装入弹性模具中。填充后，将模具抽真空、密封，并与其他填充的模具一起放置在冷等静压机（CIP）中。在大约200兆帕的压力下压制后，将压坯从模具中取出，并在1700-1800℃的氢气中进行烧结。氢气是钼烧结的理想气氛，因为它能以化学的方式减少粉末颗粒上吸附的氧和表面氧化物，提高致密性，并保持金属中的低氧含量。压制和烧结的钼通常含有约5wppm的碳、20-30wppm的氧、小于5wppm的氮和1 wppm或更少

喷雾干燥是将粉末原料与液体混合形成料浆，将料浆雾化成细小液滴，与热气体接触后液滴干燥。液体中含有将粉末颗粒粘合在一起的粘结剂，因此当收集干燥后的液滴时，得到的是单个粉末颗粒被粘结剂粘在一起形成的球形细粉末。粘合剂的选择取决于球形粉末所需要的性能；气体气氛的选择取决于粘结剂的特性和喷雾干燥粉末的自燃性。

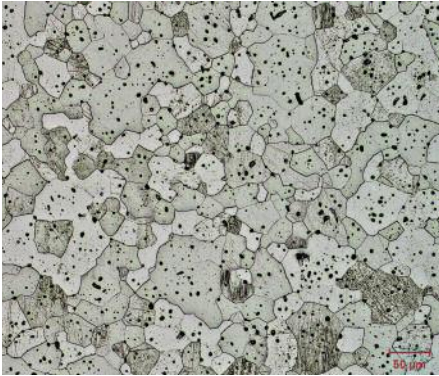


图4 压制和烧结钽的金相组织
© H. C. Starck, 样品由NSL分析服务公司制备

的氢。图4显示了含有等轴晶粒和残余烧结孔隙的压制和烧结钽的金相组织。

少量的钼金属是采用Climax钼业公司20世纪50年代开发的压制-烧结-熔化 (PSM) 工艺生产的。这是一种半连续的工艺，真空电弧炉的电极由粉末制成，送入电弧熔炼炉，并在水冷铜坩埚中熔化。该工艺采用碳作为脱氧剂，因此氧含量非常低（通常低于5wppm），而碳的含量很高（50-100wppm），材料中的氮和氢含量也相当低。熔化过程产生了非常大的铸态晶粒，导致加工性差，因此电弧铸锭必须在高温下挤压，以便在进一步加工前细化其晶粒尺寸。这些因素的结合意味着电弧熔铸工艺比压制烧结工艺生产的轧制产品的尺寸和几何形状范围更窄。

图1未显示电子束 (EB) 熔炼，它主要用于废料的再加工。与PSM工艺不同，EB熔炼不需要粉末。与PSM炉相比，双枪系统生产的铸锭铸态晶粒尺寸控制得更好，因为熔池的热量输入可以低得多，限制了大而细长的铸态晶粒的形成，而这些晶粒的形成会降低加工性能。

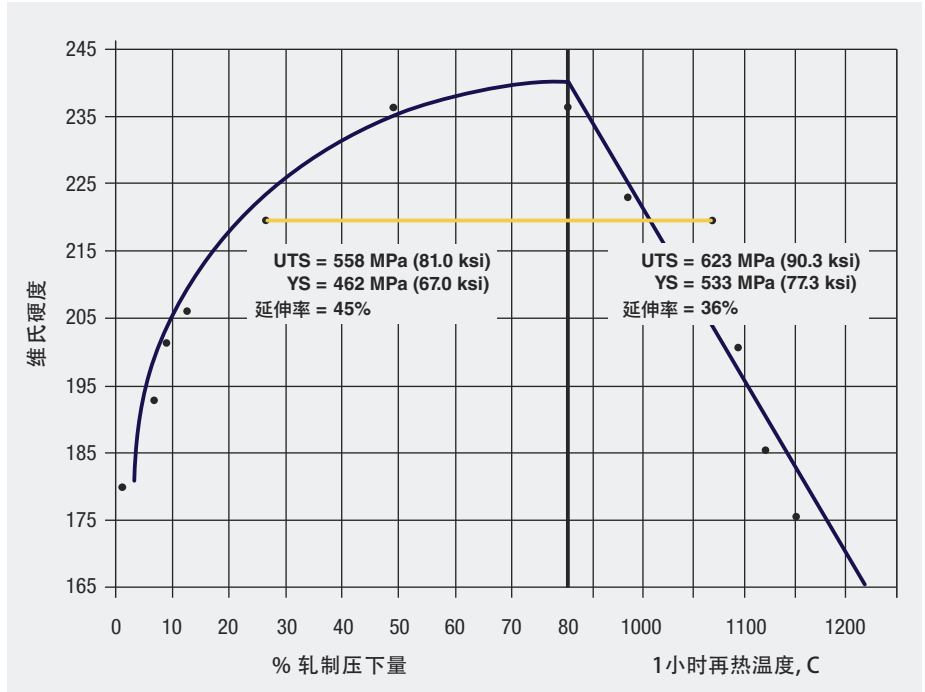


图5 变形对硬度的影响及钽的退火硬度 © H. C. Starck

如图1方框所示，钼金属的加工可在标准设备上进行。由于其熔点高，钼的加工温度远高于其他工程材料。随着变形的累积，加工温度可以降低。大多数加工产品都是在环境温度下制造的。

加工所带来的变形达到了多个目的。首先，它提高了强度和硬度，如图5¹左侧所示。正如所有金属的正常情形，所达到的硬化程度在某一时刻会达到饱和，但这种效应可以通过退火来逆转，如图中右半部分所示。通过选择适当的退火温度和时间，材料可以“消除应力”，降低强度和硬度，恢复在变形过程中失去的大部分延展性。黄色的参考线表明，相同硬度的轧制状态材料与应力消除材料具有不同的拉伸性能。拉伸性能与工艺路径有关；变形和热处理步骤的特定组合形成了最终的金相组织，带来了相应的

拉伸特性。多重变形/退火步骤可对工件施加较大的变形而不耗尽其延展性及使其变脆。最后几乎都要采用某个温度-时间的组合来进行应力消除退火，以便在几乎不损失强度的情况下恢复部分延展性。图6显示了经轧制和最终应力消除退火之后变形量较大的板材的典型金相组织。

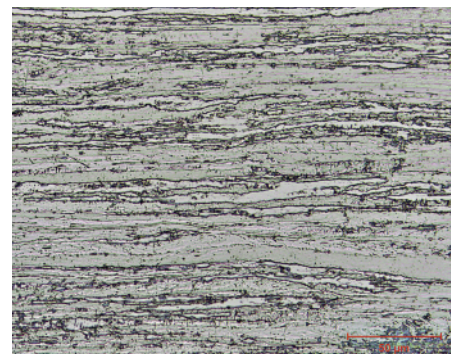


图6 0.77毫米 (0.03英寸) 钽板的典型金相组织 © H. C. Starck, 样品由NSL分析服务公司制备

机械变形的第二个重要影响是降低材料的韧性脆性转变温度 (DBTT)。图7²显示了随着试验温度降低, 钼的拉伸延展性发生的变化。通常, DBTT值被定义为延展性下降到一半 (上平台) 的温度, 使用这种测量方法, 钼的DBTT约为0°C。

许多因素影响钼的延展性, 从而影响其DBTT行为。这些因素包括材料成分和杂质含量、试验应变率、样品中是否存在特意制造的缺口或表面缺陷, 以及热机械加工工艺。图8³说明了热机械加工对DBTT的影响, 使用了包含多批材料弯曲试验结果的数据集。在这些试验中, 采用断裂时的弯曲角度衡量延展性。

试验在1.59毫米板材上进行, 弯曲半径等于板材厚度。由于数据集包含多批材料的测试结果, 包含影响DBTT的其它可变因素, 因此该图显示的是分布带, 而不是单个点。由于样本之间的差异, 分布带有重叠, 因此, 将重叠区域解释为材料经变形和再结晶后比变形和应力消除条件下的相同材料转变温度低是不明智的。实际上, 在改善DBTT方面, 应力消除处理比再结晶有优势是显而易见的。

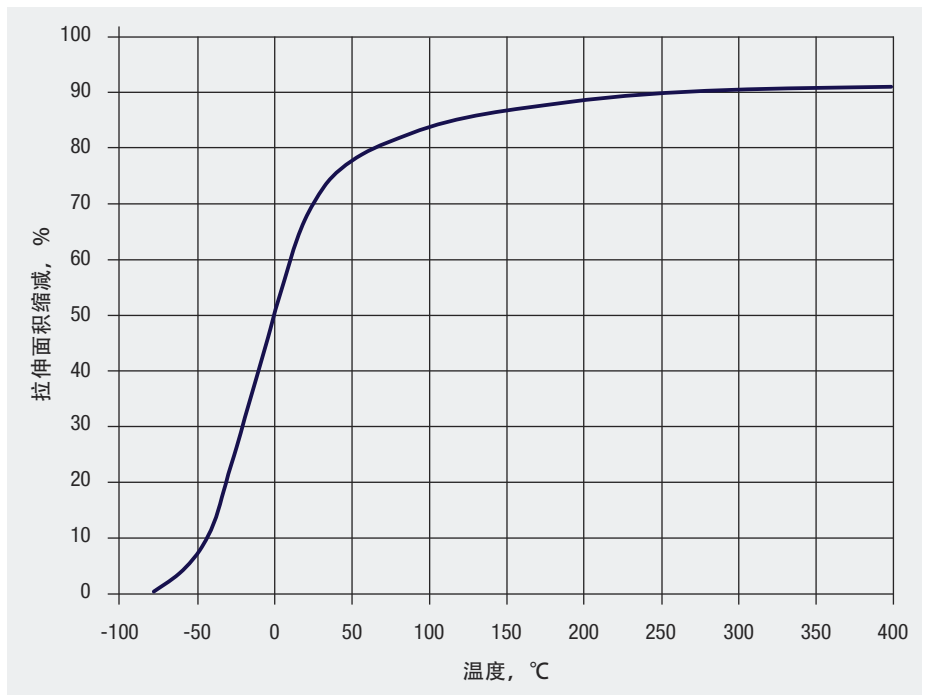


图7 钼的韧性脆性转变行为, 由拉伸试验的面积缩减量来衡量 © H. C. Starck

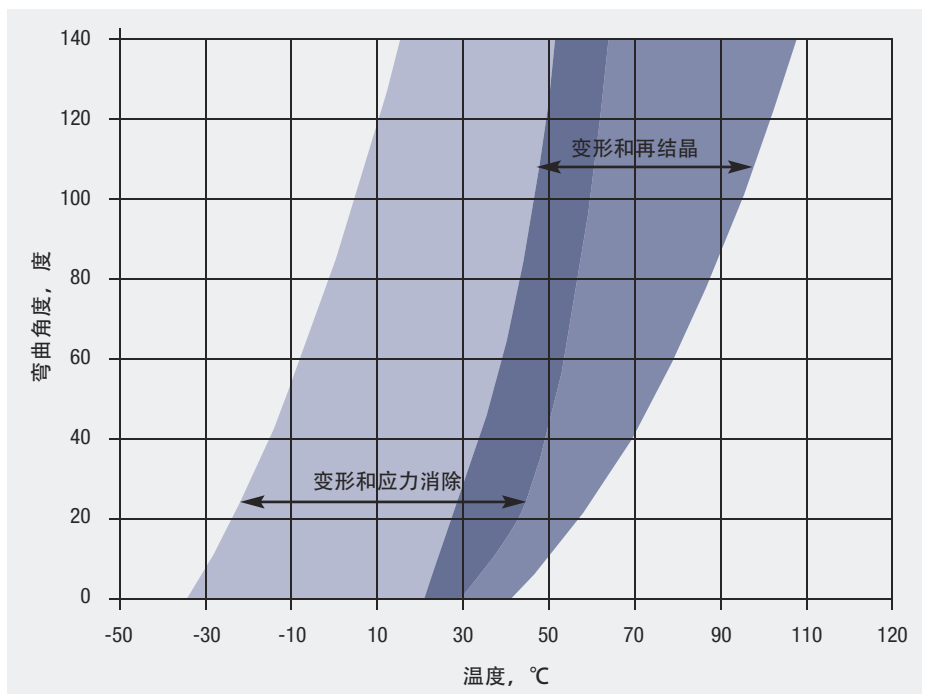


图8 板材在变形和应力消除状态下与变形和再结晶状态下韧性-脆性转变行为的对比, 由三点弯曲试验中出现裂纹的角度来衡量。厚度 = 1.59 mm (1/16 "); 弯曲半径= 厚度; 挠曲率= 483 mm/min (19 in/min) © H. C. Starck

钼的特性和应用

材料的特性与其应用之间存在着密不可分的关系。对于有些应用，某个特性（例如导电性能）至关重要。对于其他应用，某一种材料之所以成为最佳选择是因为其综合性能好。在这种情况下，最佳这个词很重要，它意味着虽然其他材料可能在某一个或两个特性上具有优势，但对于一个具体构件材料所面临的各种工程设计问题，所选的材料提供了最佳的综合解决方案。有时，最佳解决方案不是单一材料，而是几种材料的组合或复合材料，使设计人员能够定制所需要的特性，以应对某个应用带来的挑战。无论如何，那些最终在竞争中脱颖而出的解决方案就是高性价比的解决方案。这意味着像钼金属这样的、按照通常的工程材料标准来看非常昂贵的材料，必定表现出了明显优于竞争材料的优势。

表 I 总结了2012年左右市售的钼基材料的名义化学成分。表中包括钼基合金和钼与其他材料形成的复合材料。钼合金比纯钼强度更高，并可在高于纯钼所能承受的温度下保持该强度。表中的合金部分细分为“替代式”、“碳化物稳定化”和“弥散强化”子表。

替代式合金是最简单的一种合金。其中，合金原子取代了合金体心立方（BCC）晶体结构上的钼原子（图9）。当合金原子取代钼原子时，会使晶格产生应变，从而增加材料的强度。

尽管合金化可增加强度，但不论何种情况，钼主要的强化方式是通过机械变形，一般通过标准的轧制、旋锻和锻造工艺完成。变形可以将钼的强度提高四倍，具体取决于所施加的变形量。对于像线材这类深度加工的材料，甚至可以有更高的增加倍数。退火可以消除加工的影响，恢复其原本的特性。替代式合金的最高使用温度可能比纯钼略高。但是，为了显著地改善高温强度，冶金学家们已寻求其他合金化方法。

碳化物稳定化合金是在钼基体中含有细小的活性金属碳化物颗粒。它们也受益于不以碳化物形式存在的活性金属所给予的少量替代式合金化，以及非碳化物颗粒中的碳原子

和氧原子带来的额外间隙式硬化。这种组合使得钼的强度保持到比纯钼或简单替代式合金所达到的温度更高，因为细颗粒迫使恢复过程在更高的温度下进行。生产工艺是这些合金成功的关键因素。工艺必须确保活性金属和碳首先溶解在钼基体中，然后在后面的工艺过程中以所需的细小弥散相析出。

弥散强化合金使用氧化物第二相，或者在掺杂Al/K/Si材料的情况下，使用不溶解于钼基体的弥散元素相。在这种情况下，在变形加工的一开始，极小且稳定的第二相颗粒就必须存在于材料中。加工的目的是使这些颗粒形成一种特殊排列，从而产生超凡的高温强度和稳定性。

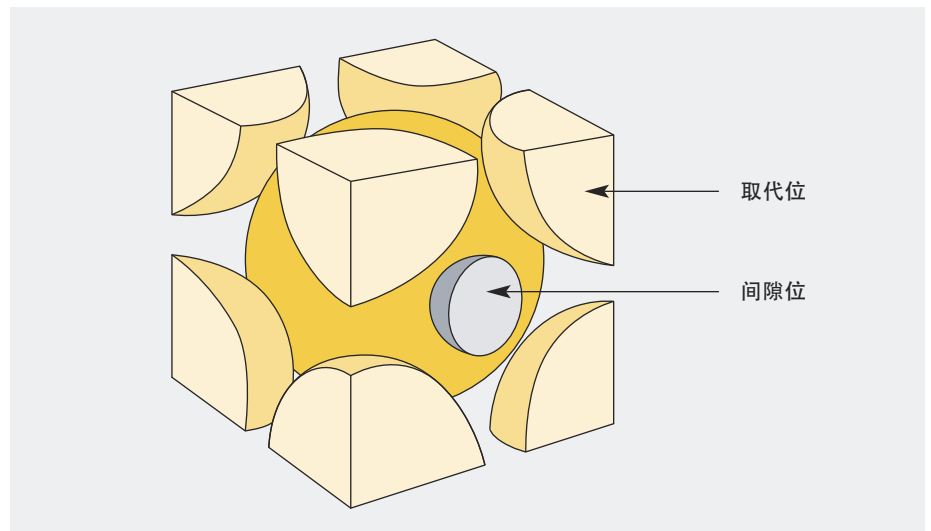


图9 钼原子排列在由“体心”晶胞表示的晶格上，原子在四角和中心。在三维空间面对面复制这个晶胞将构成一个完整的晶体。

表 I 商用钼基材料的名义化学成分

材料	名义成分 (重量%, 除非另有说明)	应用举例
纯钼		
Mo	最低99.95-99.97 Mo (取决于生产厂)	占钼金属产品的大部分: 熔炉和玻璃熔炼组件、功率半导体散热片、制造平板显示器和薄膜太阳能电池薄膜用的溅射靶、喷雾干燥的粉末, 或与有机粘结剂用于高速压制, 或与二钼酸铵(ADM)用于热喷涂
合金		
替代式合金		
Mo-W	10 – 50 W	处理熔融锌的设备, 玻璃搅拌器
Mo-Re	3 Re, 5 Re, 41 – 47.5 Re	热电偶 (低 Re) 和需要低温延展性 (高 Re) 的应用
Mo-Ta	10.7 Ta	触摸屏显示器的薄膜
Mo-Nb	3.0 – 9.7 Nb	触摸屏显示器的薄膜
碳化物稳定化合金		
TZM	0.5 Ti-0.08 Zr-0.03 C	等温锻造模具、注塑模具、金属加工工具、X 射线靶材
MHC	1.2 Hf-0.08 C	挤压模具、金属加工工具
弥散强化合金		
Mo-La ₂ O ₃	0.43 – 1.20 La, 0.075 – 0.21 O	炉子加热元件、烧结船、灯具部件
Mo-ZrO ₂	1.24 Zr, 0.43 O	玻璃熔炼炉部件
Mo-Y ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃	0.37 – 0.43 Y, 0 – 0.06 Ce, 0.11 – 0.12 O	卤素灯组件, 蒸发舟
掺入K/Si的	0.01 – 0.07 Si, 0.005 – 0.03 K, 0.01 – 0.07 O	灯具部件、加热元件
复合材料		
层压材料		
Cu-Mo-Cu	可能有各种铜/钼比; 通常每面的铜厚度在13%和25%之间	半导体和集成电路的散热片
Mo-Ni	通常在一侧粘合 5% 的镍厚度	功率半导体散热器
粉末复合材料		
MoCu	15 Cu, 30 Cu	功率集成电路用散热器: 混合动力汽车、手机蜂窝发射器
Mo-Ti	原子比50% Ti	制造平板显示器和薄膜光伏设备薄膜的溅射靶材
Mo-Na	1 – 3 Na	制造薄膜光伏设备电极的溅射靶材
热喷涂粉末		
纯钼	99.0 Mo	活塞环、同步环、连铸和铸锭模具
Mo-C	最多 6 C	活塞环、同步环、泵叶轮轴
17.8 Ni-4.3 Cr-1.0 Si-1.0 Fe-0.8 B	17.8 Ni-4.3 Cr-1.0 Si-1.0 Fe-0.8 B	活塞环、同步环

复合材料可分为两类：层压复合材料和粉末复合材料。层压是通过轧制复合将铜或镍与核心的钼结合而制成。粉末复合材料是通过混合/压制/烧结（有时通过热等静压HIP致密化）或液相浸渗法生产的。

表II交叉引用了一些特性和应用，指出了对每项应用很重要的特性。这里仅列出了部分特性或应用。机加工性能和成形性等制造特性在制造特定部件的经济决策中发挥作用，但基本的材料选择是由应用的要求决定的。从表中可以明显看出，没有一个应用是仅围绕着一

个单一特性而建立的。例如，功率半导体的散热器必须有一定的热膨胀系数以最大程度地减少操作过程中的热应力，但它们也必须有效地导热和导电，因为它们的工作还要求它们既能通过电流，又能从半导体带走热量。如果功率器件用于飞机或航天器，那么与它们作为大型固定电机功率控制设备的一部分相比，密度就成为一个重要得多的因素。

因此，在将材料与应用相匹配时，人们必须考虑到“成套”的特性。一旦了解了某一特定应用所需的成套

特性，就可以为该应用选择适当的合金或复合材料。当没有现成的材料可用时，可以考虑开发一种具有一组定制性能的新材料。在做出这一决定时，必须了解竞争材料的情况，以及它们与钼基材料相比的成本、可获得性和可靠性。

钼基材料用于表 II 中的所有应用以及更多其它应用，因为如前所述，它们具有独特的性能组合，是这些应用的理想选择。这本小册子的其余部分简要介绍了钼的多种应用，并讨论了使钼获得成功的特性。

表II 钼的部分应用和所要求的特性

特性	应用								
	卤素灯	散热器	液晶显示器和光伏发电	半导体制造	X射线管	热加工模具	液态金属和玻璃加工	熔炉部件	表面涂层
物理特性									
密度		X							
电导率	X	X	X		X		X	X	
导热性能		X			X	X	X		
热膨胀	X	X	X		X	X	X	X	
机械性能									
弹性模量	X	X		X	X	X	X	X	
高温强度	X			X	X	X	X	X	
抗蠕变性能				X	X	X	X	X	
其他性能									
耐磨损/耐冲蚀性能						X	X		X
耐腐蚀性能	X		X	X			X		X
与基材的结合强度	X	X	X		X				X

照明

白炽灯照明是钼金属的第一个应用。其使用可追溯到1910⁴年前后，用作白炽灯的灯丝支架(图10)。如今，钼在照明中的用量继续占钼金属⁵产量的很大部分，用作灯组件和缠绕钨丝的导线芯柱。随着白炽灯被紧凑型荧光灯(CFL)和发光二极管(LED)灯取代，情况发生了巨大变化。当今的照明技术比一个世纪前要先进得多，但钼仍用于卤素灯的灯丝支架和玻璃引线，以及制造过程中缠绕钨丝的芯柱。卤素灯和高强度气体放电(HID)灯的工作温度比标准白炽灯高得多，因此需要更先进的材料解决方案。较低功率(<100 W)卤素灯和HID灯采用石英玻璃外壳来承受光源产生的较高温度。当温度处于室温至1500°C时，石英玻璃的热膨胀系数(CTE)从 $3.0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 到 $8.0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 。钼的CTE平均为



图11 卤素灯的钼导线(左)和反射镜(右箭头) © Plansee SE

$5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (0°C – 1000°C)。因此，尽管由于灯的温度需要用钼作为导线，但随着灯的加热，会产生很大的热应力。为了适应这种情况，采用一个经过精心成型的薄钼

片作导线，钼片可发生塑性变形以减轻应力。对于功率较小或尺寸较大的灯，玻璃外壳可采用无碱硼硅酸盐玻璃(温度为室温至500°C时，平均CTE约为 $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)或铝硅酸盐玻璃(温度在室温至300°C时，平均CTE约为 $4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。图11是汽车卤素灯的两个图片。左侧的灯罩显示了钼箔导线，而右侧的组件显示了钼反射镜(箭头)，它的作用是最大程度地减少对迎面而来的驾驶员造成“炫目”。导线采用钼箔是因为它CTE低、导电性能好且与石英玻璃的结合牢固。钼出色的高温强度和机械稳定性，以及对玻璃内卤素气体的耐腐蚀性能(该应用的关键特性)，使其成为反射镜的理想材料。这些特性也使其成为高强度灯类似组件的首选材料。

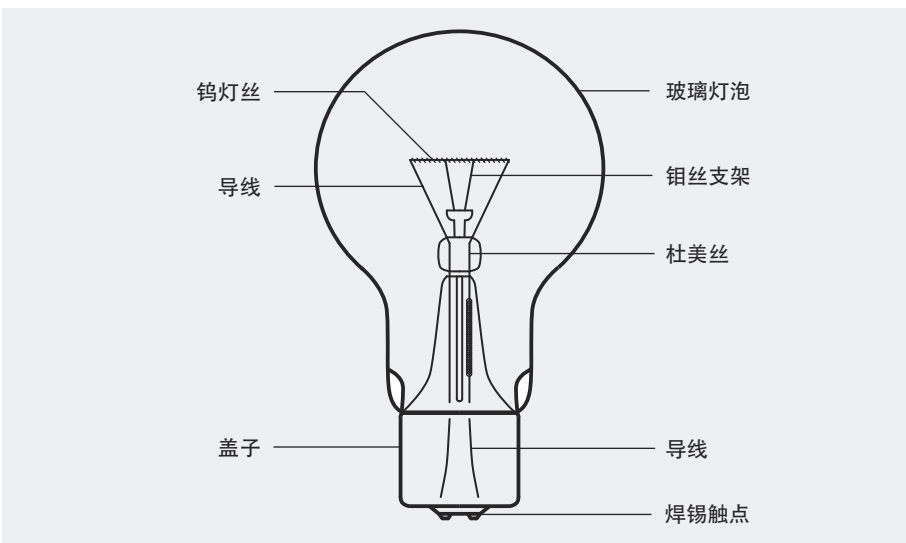


图10 白炽灯的示意图。图纸由GE照明公司提供，为清晰起见进行了简化

电气和电子设备制造

电力设备

真空电子管制造商利用钼在照明装置上的使用经验，将其用于灯丝支架和栅极，因为钼具有高温强度和机械稳定性。固态电子技术早已将真空管从普通用途中淘汰。随着钼在真空管中用量的减少，固态电子器件设计师发现，除了高温强度，

钼还有其他特性使其不可或缺。钼的CTE接近于硅，而且钼具有出色的导热性能和导电性能，这些特性使其成为易碎的硅元器件的理想基材。钼提供了一个坚固的刚性基底，可导电并有效地散热。它的低CTE可以最大限度地减少胀差应力。因此，钼在电子设备中应用的驱动力从机械性能（高温强

度和刚度）转向物理性能（热膨胀性能、导电性能和导热性能）。实际上，到2009年，钼在电子设备中的用量已与其在照明产品中的用量相当⁶。

表 III 列出了电子设备使用的几种材料（包括钼）的部分物理特性。这个表总结了热膨胀系数（ α ）、导

表III 室温下电子封装材料的物理性能⁷

材料	热膨胀系数 (CTE) α , $10^{-6}/K$	导热率 k , $W/(mK)$	杨氏模量 E , GPa	密度 ρ , g/cm^3	比导热率 $W/(mK)^*$	比杨氏模量 GPa^*
Si	2.6 ⁸	150	130 – 169 ⁹	2.3	65.2	56.5 – 73.5
GaAs ¹⁰	5.7	55	83.9	5.3	10.4	15.8
Al ₂ O ₃	6.7	21	380	3.9	5.4	95.0
BeO	8.0	275	345	2.9	94.8	119.0
AlN	4.5	250	327	3.2	78.1	102.2
Si ₃ N ₄	3.3	–	304	3.2	–	95.0
金刚石	1.7	2300	785	3.5	657	224
环氧树脂/玻纤 FR4 12/70	15.8 **, 80 – 90 ***	1.7	17.2	1.9	0.9	9.1
Al (1100)	23.0	240	69	2.7	88.9	25.6
Cu	16.9	398	125	8.9	44.7	14.0
Mo	5.0 ****	140	324	10.2	13.7	31.8
Kovar [©]	5.3	17	138	8.3	2.0	16.6
Mo30Cu ¹¹ (浸渗粉末复合) ¹¹	7.1	205	–	9.7	21.1	–
W20Cu ¹¹ (浸渗粉末复合) ¹¹	8.7	235	–	15.5	15.2	–

* 比特性与比重成正比 ** 平面内 *** 全厚度 **** 此值略低于更常用的值5.2

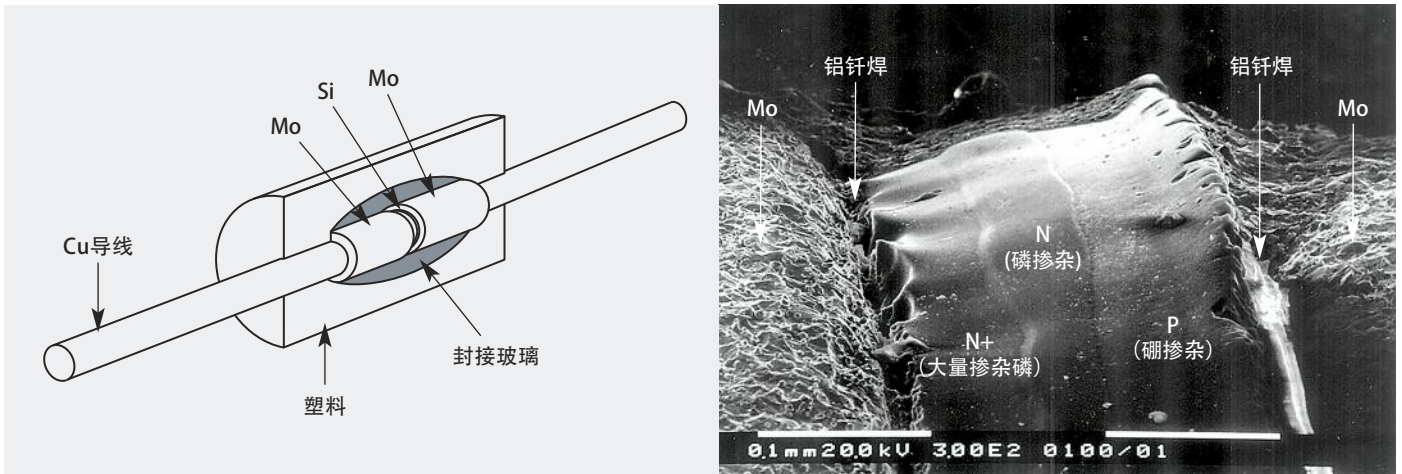


图12 左图是采用压制和烧结钼散热器的小功率半导体二极管示意图。右图是半导体结和组件钎焊细节，显示了典型元件的尺寸
© Prof. K. S. Hwang

热系数 (k)、弹性模量 (E) 和密度 (ρ)。该表还包括比导热率和比弹性模量，用某一特性除以比重得到。这些“比特性”在航空航天部件等对重量敏感的应用中非常重要。表II列出了元器件材料、集成电路使用的基体材料、封装和互连材料以及热管理材料。对不断提高的元器件性能的需求推高了工作温度，相应地，热管理材料已经向高度工程化的复合系统发展，目的是实现热膨胀和高导热率的匹配组合最优化。

图12¹²中左图是一个无数消费品都采用的整流器电路二极管散热器示意图，这个热管理应用采用纯钼已经很多年。图12右图是一个钎焊二极管组件的高倍放大扫描电镜图像。在硅片左侧掺杂磷，使其成为N型半导体，然后在表面附近掺杂额外的P，使该区域成为N+半导体。需要额外的掺杂来抵消铝钎焊材料的影响，铝钎料往往会使硅成

为P型半导体。硅片右侧掺杂硼，使其成为P型半导体。散热器由钼粉压制和烧结而成，它们通过二极管导电并散热。每天自动高速压力机制造数百万个这样的小圆柱体。图2所示的标准钼粉由于不容易流动，与设备不兼容。自动送料器使用的粉末形态不佳。为了解决这个问题，用水基有机粘合剂溶液对粉末进行喷雾干燥。由此形成的球形团聚钼粉如图13所示。球形团聚体具有高流动性，同时粘结剂增加了压制件的生坯强度，并在颗粒和模具壁之间起润滑作用，减少了压制负荷，延长了模具寿命，并将工具故障降至最低。

压制和烧结的散热片非常适合小功率整流器，但零件密度不高。压制和烧结零部件总有残余孔隙率，这些孔隙会降低散热器的导热性。烧结钼的韧性也低于锻轧（变形）材料。大功率半导体应用需要最高性能，因此这些设备的散热器由全

致密的钼片制成。多年来，用于大功率器件的钼散热器一直是固态电子技术的重要组成部分。功率半导体处理大电流，它们用于运输车辆和工业设备的电机控制以及发电等应用。

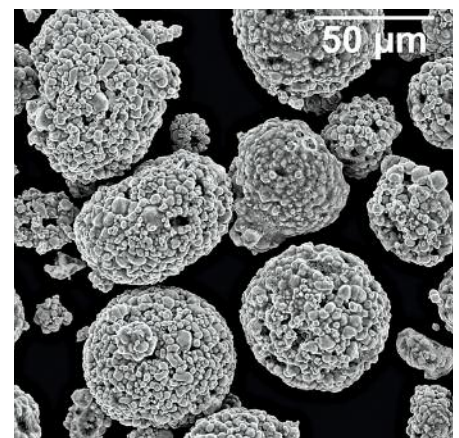


图13 喷雾干燥的钼粉，呈现为高流动性的球形颗粒 © H. C. Starck

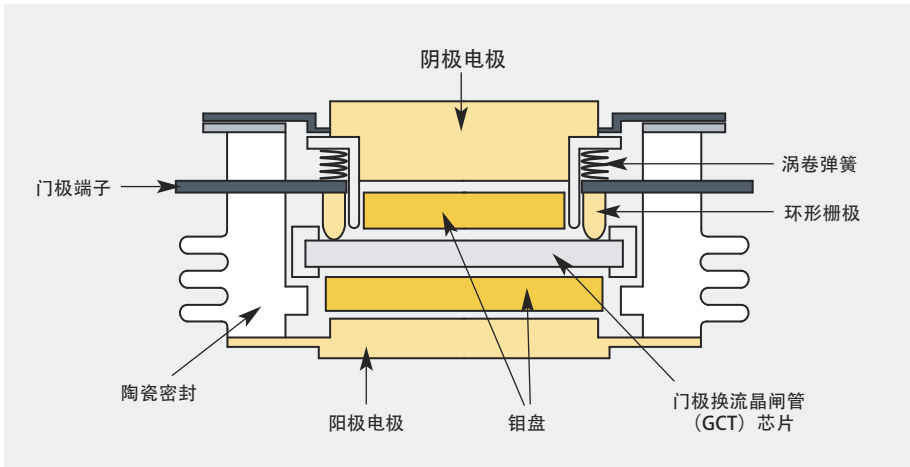


图14 功率半导体器件示意图 © Powerex



图15 功率半导体器件 © Powerex, Inc.

图14 是半导体晶闸管的示意图，显示了钼板堆叠和器件内部的功率半导体。图15 是几个采用钼散热器的功率半导体封装示例。

某些应用需要比纯钼更高的CTE。例如，表面贴装陶瓷封装集成电路的环氧玻璃电路板的铜钼，该应用催生了覆铜钼的开发。另一个是需要对直接安装在散热器上的陶瓷封装进行热管理，这催生了Mo-Cu粉末复合材料的开发。钼和铜的结合可以提高热膨胀系数，同时提高导热率。可采用两种方法：制造层压铜/钼/铜（CMC）板，以及通过固态烧结或液态浸渗制备钼/铜（MoCu）粉末复合材料。

图16 和 17 分别显示了铜/钼包覆层比例对 CMC 板热导率和热膨胀系数的影响。铜增加了热膨胀系数，使设计人员能够定制与氧化铝（ Al_2O_3 ）和氧化铍（BeO）等陶瓷基材匹配的设计。

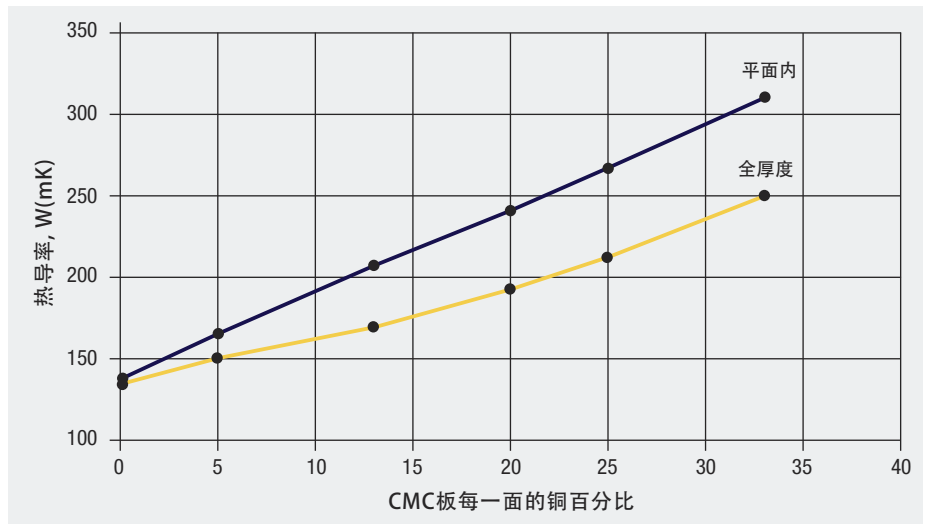


图16 铜对CMC板热导率的影响 © H. C. Starck

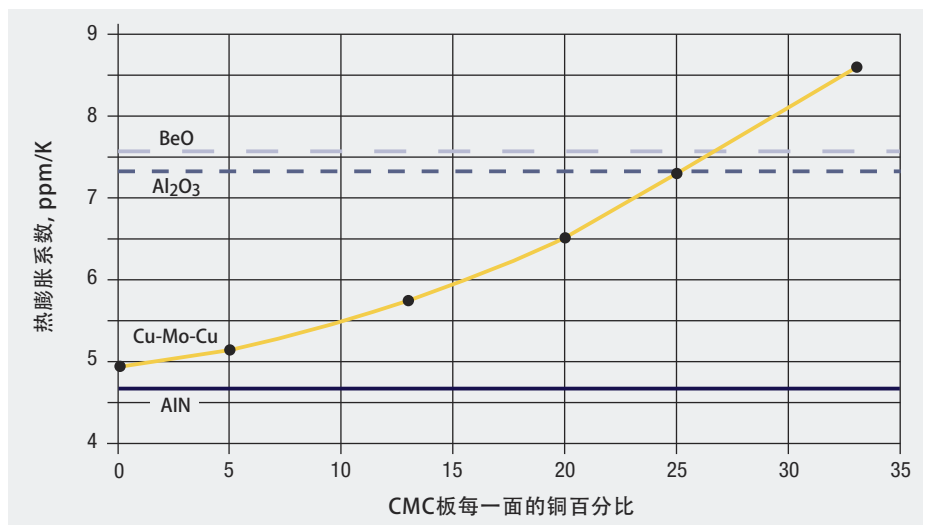


图17 铜对CMC板CTE的影响 © H. C. Starck

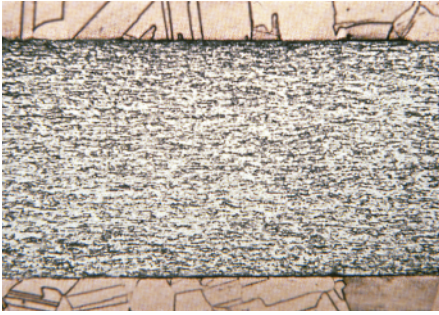


图18 CMC板的显微组织 © H. C. Starck, 样品由NSL分析服务公司制备

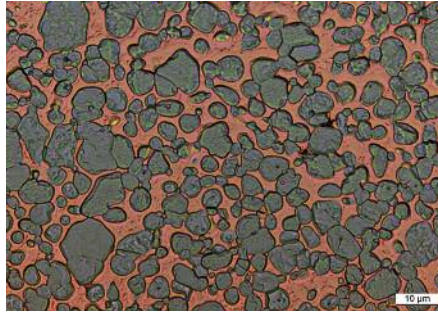


图19 含30%（重量%）铜的浸渗 MoCu 散热器材料的显微结构 © Plansee SE

图18显示了这种独特材料的微观结构。当横向热扩散比沿厚度方向热传导更重要时，图16所示的各向异性特性可能是一个优势，因为器件附着在高导热率的铜表面。

如果热性能的各向同性是最重要的，则可以采用具有多种铜/钼比例的 MoCu 复合材料。一般通过预烧结钼骨架来获得一定体积分数的连通孔隙，然后浸渗液态铜填充孔隙来制造 MoCu 复合材料。该工艺仅适用于有限的成分范围，因为它需要预烧结钼骨架有开放孔隙来容纳铜。但是由于烧结钼晶格的机械约束，成品部件获得了优异的性能组合。图19显示了这种 MoCu 散热器的微观结构。

可以采用传统的混合/压制/固态烧结工艺生产 MoCu，但是，这种方法生产的材料性能较差，因为烧结后材料中总是存在残余孔隙，孔隙不能导热，因此会降低复合材料的导热性能。复合材料也没有钼骨架有益的约束作用，因此不论组成如

何，它们的TCE 较高，这不是一个理想的效果。图20利用此类材料原始专利中钨的相关数据^{13, 14, 15, 16}，说明了这一点。钨铜（WCu）和 MoCu 是类似物，因为钼和钨的化学和物理特性非常相似，并且 WCu 复合材料使用与 MoCu 复合材料相同的制造工艺。对于给定的热膨胀系数，浸渗复合材料总是比混合和烧结材料具有更高的热导率，大约高10%，对于这些应用是一个显著的提升。

浸渗 MoCu 可用于混合动力汽车的绝缘栅双极晶体管（IGBT）功率器件散热器。虽然钨铜的TCE和导热性能组合优于钼铜，但汽车应用需要减轻重量和降低成本，因此 MoCu 成为首选。

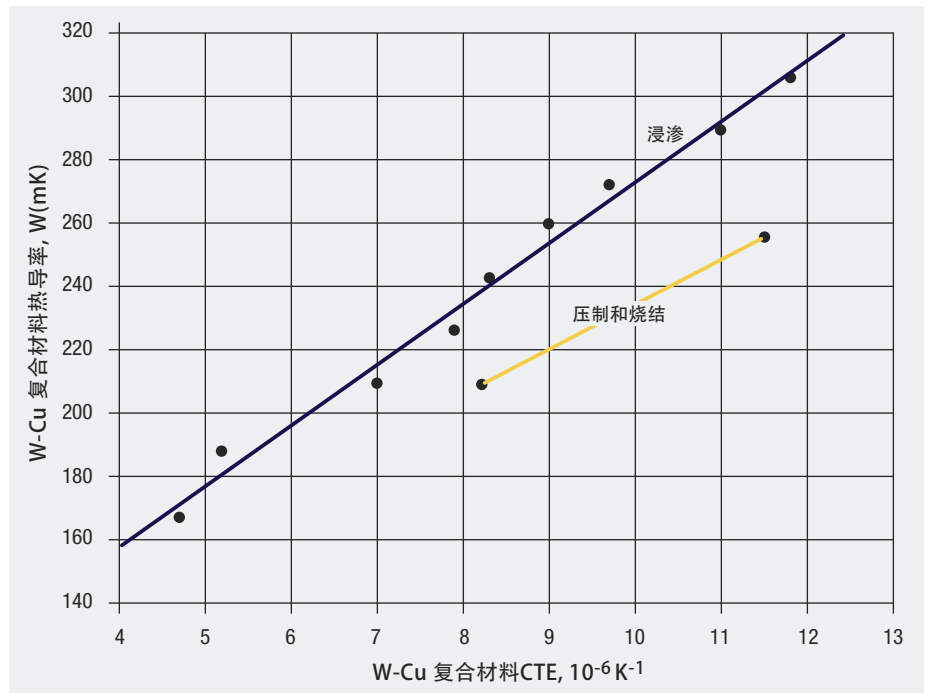


图20 采用固态烧结和液态浸渗制造的 WCu 复合材料的热导率与热膨胀系数。MoCu 复合材料的特性与之相类似

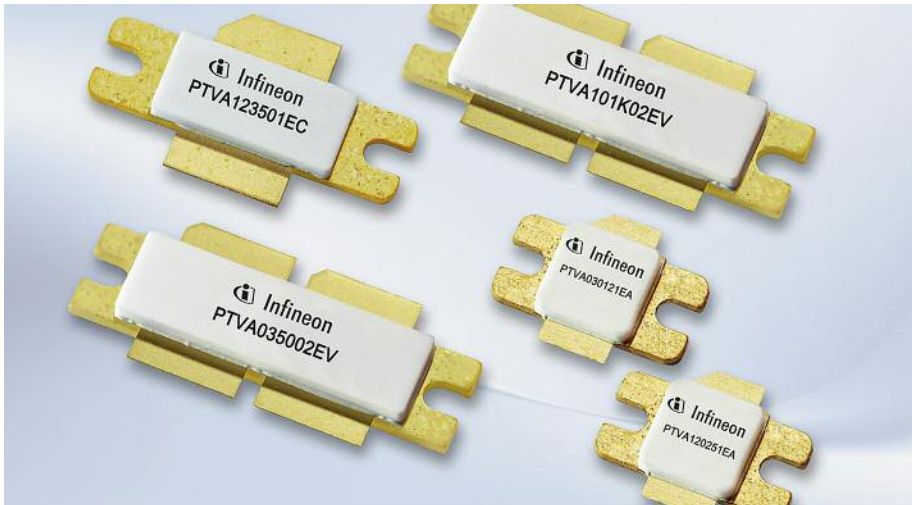


图21 采用 Cu-MoCu-Cu 复合材料散热器设计的功率晶体管 © Infineon

制造复合材料的两种方法（烧结和包覆）并不相互排斥。制造商已经用铜包覆MoCu浸渗核心材料，以进一步提高系统¹⁷的性能，与单用一种复合材料相比，热性能得到改善。图21是采用这种“复合-复合”材料的功率半导体器件的例子。图22显示了双复合材料的横截面。也可将Cu-MoCu-Cu复合材料轧制成薄箔，用于蓝宝石衬底的LED芯片。CTE为 $6.1 - 6.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的Cu-MoCu晶圆基片在钎焊过程中在蓝宝石衬底和LED半导体之

间提供了热膨胀的缓冲，并且在灯的照明期间提供长期散热。

薄膜与溅射靶材

一些存在已久的技术如阴极射线管被淘汰，钼在其中发挥了重要作用。薄膜晶体管液晶显示器（TFT-LCD）技术依靠钼的另一组特性，彻底改变了仪器、计算机、电信和电视显示屏。LCD显示器在屏幕后面有一个光源（LED或冷阴极荧光灯），来照亮各种图像元素（像



图22 一种“复合-复合”材料结构显示了MoCu核心和铜表面层 © Plansee SE

素)。对于每个像素，单独的TFT控制每个液晶周围的电场，使液晶接收适量的光照射像素。钼薄膜用于TFT的栅极金属化和源/漏电极，而主要导电层通常是铝或铜，它们的电导率均高于钼。钼有多种用途：

- 钼与玻璃基板紧密结合，提高铝和铜导体的附着力。
- 与铝相反，钼与氧化铟锡 (ITO) 像素电极形成低电阻率的接触。
- 钼的高熔点，再加上铝和铜在钼中的低扩散率，使其成为一个极好的扩散阻挡层，防止可能导致器件故障的电流驱动的金属扩散或电迁移。
- 钼与生产显示器的化学工艺兼容，并且可以与铝和铜一起通过湿法蚀刻形成图案。

平板显示器使用与传统硅固态器件相同的制造技术，通过多个步骤来制备薄膜、蚀刻掉不需要的材料，再施加和蚀刻许多后续层，从玻璃基板构建器件。一种名为溅射的物理气相沉积（PVD）法常用于沉积这些薄膜。溅射被描述为一种“原子撞球”游戏，因为它利用离子和原子之间的碰撞将薄膜原子从溅射靶中释放出来。

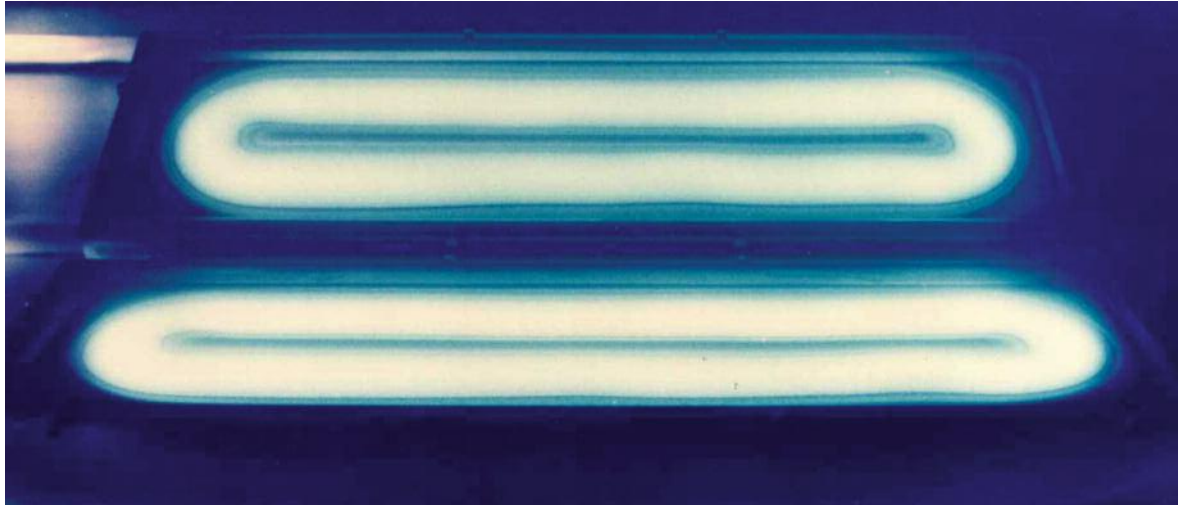


图23 操作中的溅射靶材，发出的蓝光与 Ar 等离子体相关 © Materials Science, Inc.

图23 显示了操作中的溅射靶材。向靶材施加电压使低压氩气电离，产生一个由带正电的氩离子 (Ar^+)、自由电子和中性氩原子组成的等离子体。等离子体产生了如图23 所示的耀眼辉光。 Ar^+ 离子在电场的作用下加速飞向带负电的靶材（作为阴极），它们以高动能

撞击靶材表面，使一些靶材原子逸出。典型的中性靶原子以直线飞离靶材并沉积在基底表面。由于是沿着飞行路线沉积，靶材和基底必须在尺寸上十分匹配，并且彼此靠近，以实现沉积数量最大化。为了最大限度地提高生产率，在一张玻璃上要生产多个屏幕，所

以随着显示器尺寸的增大，靶区域也必须同步增大。在该技术诞生后的很短时间内，靶材尺寸增加到超过了铝板的制造能力，因此开发了多种靶材作为大型单片靶材的替代品。图24 显示了一个扁平靶材和管状靶材。

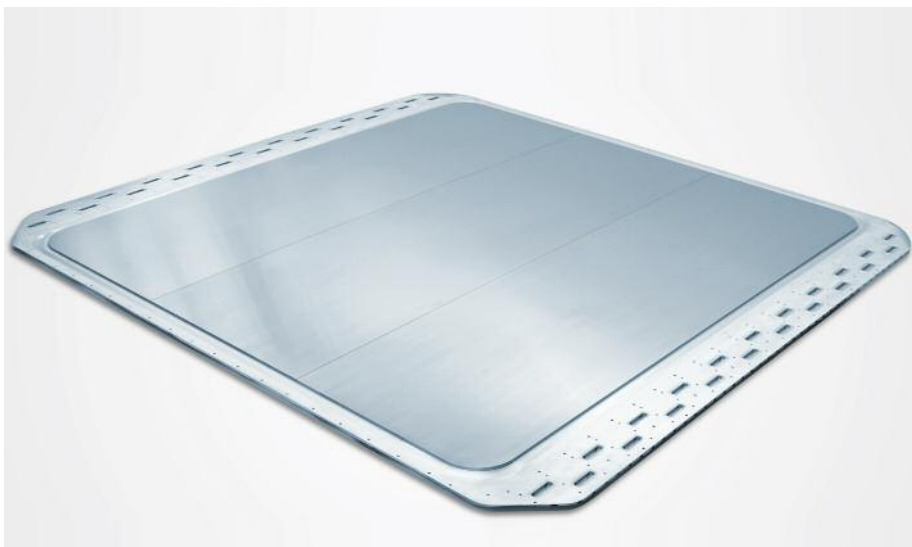


图24 以各种尺寸和形式生产的溅射靶材 © Plansee SE

为满足对显示器性能越来越高的要求，不断出现新的更高性能的设计，材料的开发也随之不断进展。采用混合、压制、烧结和热等静压 (HIP)¹⁸ 组合方法的粉末冶金 (PM) 工艺制造复合钼钛靶材。图25显示了典型 Mo-Ti 靶材的微观结构。

TFT-LCD 和触摸屏面板应用采用 Mo-Nb 和 Mo-Ta 合金，它们在潮湿环境中表现出更好的耐腐蚀性能，且保持低电阻率和出色的湿蚀刻特性。

所有这些材料都必须满足几个要求。钼层必须与衬底和半导体材料牢固结合，形成低电阻接触，以实现有效导电。它的热膨胀系数必须匹配良好，并具有良好的导热性来散热。它还必须能与面板制造过程中使用的化学物质共存，能够被精确蚀刻，同时保护底层免受潜在破坏性环境的影响。

需要钼薄膜的一个新兴市场是太阳能发电¹⁹。早期的太阳能电池板设计采用单晶硅作为电能转换元件。然而，与新兴的薄膜电池技术相比，这些装置相当昂贵。与传统的单晶太阳能电池相比，薄膜技术以具有吸引力的成本提供了高转换效率²⁰。两个主要的薄膜光伏材料之一是铜铟(镓)-硒化物 (CIGS)。在这些电池中，光电活性吸收层是具有晶体或非晶体结构的化合物半导体层，它基于 $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})(\text{Se}_y, \text{S}_{1-y})_2$ 形式的黄铜矿。钼是 CIGS 太阳能电池结构的重要组成部分，在整个面板下方形成背面接触。图26是 CIGS 太阳能电池横截面

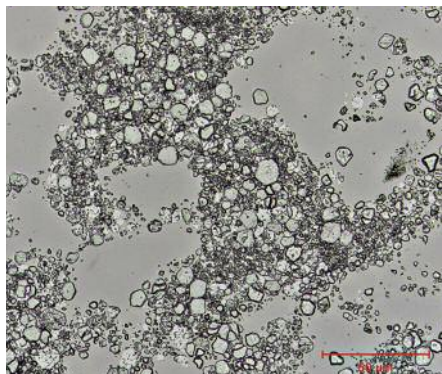


图25 Mo-Ti靶材的微观结构 © H. C. Starck, 样品由NSL分析服务公司制备

的彩色增强扫描电子显微镜 (SEM) 图像。由于 CIGS 电池可以使用聚合物或金属基板以及图中所示的玻璃基板，因此它们允许轻量化柔性 (即可弯曲) 设计。太阳能电池和平板显示器采用钼出于同样的原因：与基板和显示器组件或活性太阳能电池材料结合得牢固，CTE 匹配良好，可最大限度地减少热应力和相

关的开裂，良好的导电性以及加工环境的兼容性。

高效 CIGS 电池将碱金属掺入吸收层。研究表明，钠对电池效率的提升最大，其次是钾和锂，而铯几乎没有影响²¹。通常钠浓度约为 0.1 原子%，钠优先分布在 CIGS 层的晶界。这种效率的提高归结为电子效应和结构效应。结构效应包括碱金属对 CIGS 层生长和形态的有利影响。电子效应之一是有有效电荷载流子密度增加，因此电导率增加，从而提高了电池的开路电压。

通过钠从钠钙玻璃基板扩散到钼背电极层可实现吸收层的碱金属掺杂。但是该方法仅限于刚性玻璃基板。为了能够在玻璃以外的基板上制造高效电池，并更好地控制掺杂过程，现在可以使用在背接触层中直接掺入钠的钼钠溅射靶材。

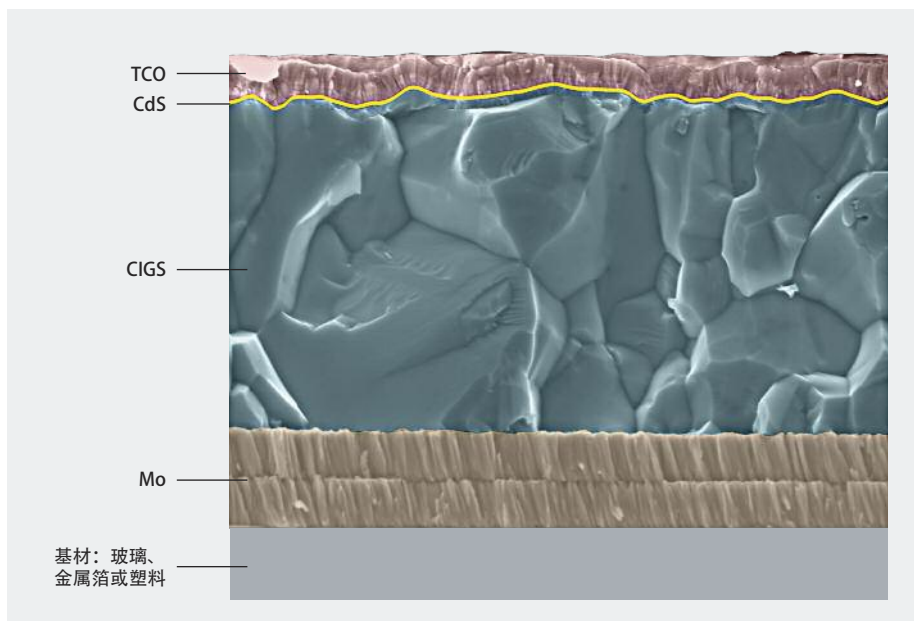


图26 CIGS 太阳能电池结构的高倍放大 SEM 图像。该图像由美国能源部国家可再生能源实验室拍摄。

钼层也可由两层涂层组成，一层掺杂钠，第二层由纯钼组成。这两个涂层都可以通过直流溅射²²的方式生产。

太阳能电池和TFT-LCD面板采用钼是基于同样的原因。钼与薄膜电池结构建立很强的欧姆接触的能力尤其重要，因为钼的用途是收获电池中产生的电子并将其导出用作电力。

半导体制造

长期以来，钼一直用于半导体制造设备的部件，它需要一定强度并能适应腐蚀性工艺环境。图27是离子注入工艺的示意图，该工艺用于在硅片上掺杂原子以生产半导体器件。含有掺杂剂的高活性气体在离子源中电离，被高电压加速飞向磁铁，磁铁使不同元素的离子束在电弧中“弯曲”，其直径取决于其质量/电荷比。这样，通过反应和离子源壁的侵蚀而夹带在离子束中的杂质就可以从飞向硅衬底的掺杂剂束中分离出来。离子源采用钼是因为钼能抵抗与掺杂气体的反应和腔室内等离子体的侵蚀。图28是一个典型的钼离子源组件。

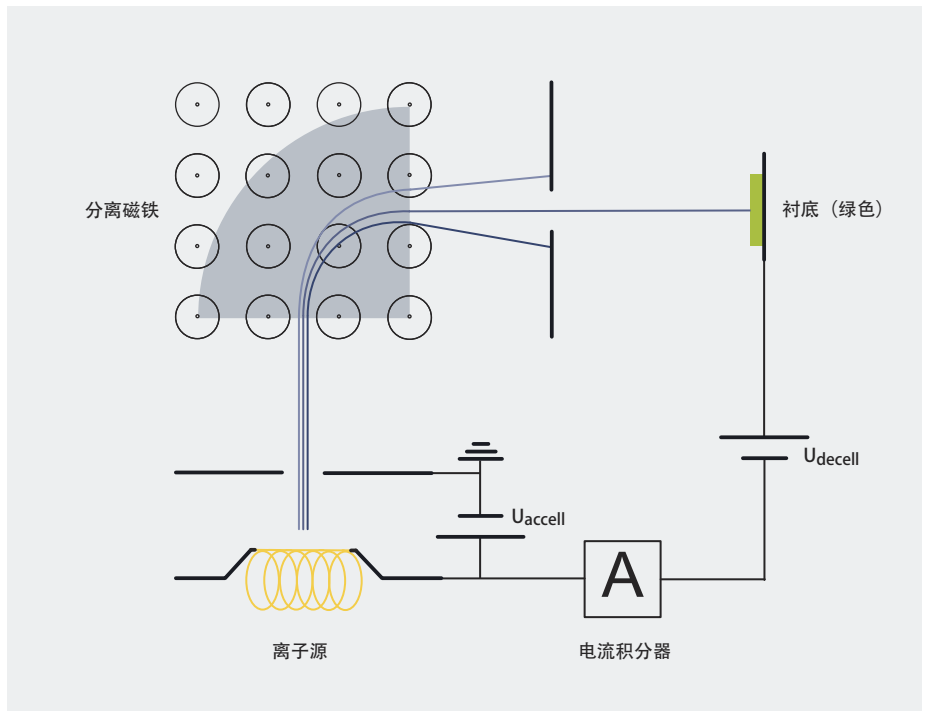


图27 是离子注入工艺的示意图。来源：D. Schwen / CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)



图28 组装离子源。电源线 (A) 通过 Al_2O_3 绝缘引线 (B) 向钼离子室 (C) 内的钨丝供电。适用的掺杂气体在腔室内被电离，离子被加速穿过离子束狭缝 (D)，将掺杂剂注入到硅晶片中心 © Signet Products, Inc.

利用分子束外延 (MBE) 设备逐个原子地“生长”半导体材料。图29是该过程的示意图。将包含半导体制造元素如镓和砷的“束源喷射炉”加热，蒸发的原子穿过高真空室，沉积在衬底材料上，形成与衬底晶体结构一致的半导体晶体。钼在此过程中用作挡板、衬底托板和真空室其他内部组件。钼的化学稳定性、硬度和高温强度都是选择它的理由。

光刻钼箔在半导体电路的物理气相沉积中用作掩模。该应用要求材料可被精确并重复蚀刻，具有高硬度和平整度，以确保准确地再现蚀刻设计。钼符合这些要求。

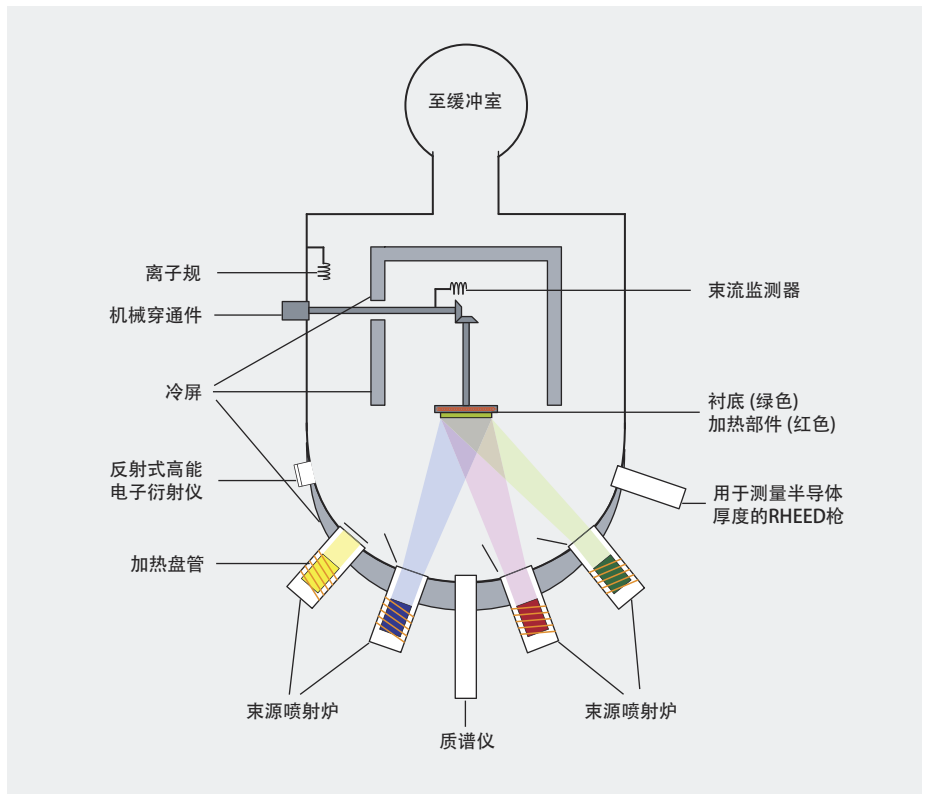


图29 分子束外延设备示意图 来源: Vegar Ottesen/
CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)

医疗设备

钼组件对于计算机轴向断层扫描 (CAT, 或CT) 设备中使用的高功率X射线管的运行至关重要。产生X射线的真空管在许多方面类似于早期电子设备中使用的真空管，但它必须经受严苛得多的热环境和应力环境。图30是一张当代X射线管的照片。它具有与电子管类似的元件：阴极 (电子源) 和阳极或靶 (电子接收器)。X射线管中的电子不像在电子管中那样传输信号，而是将其能量注入靶，从而产生X射线。该过



图30 X射线管靶材的转子 (A)、杆 (B) 和带有钨钼合金轨道 (D) 的钼合金靶 (C)，用于产生X射线。图中还显示了石墨散热器 (E) 和包含钨丝的阴极杯 (F) © Plansee SE (X射线管由Dunlee生产)

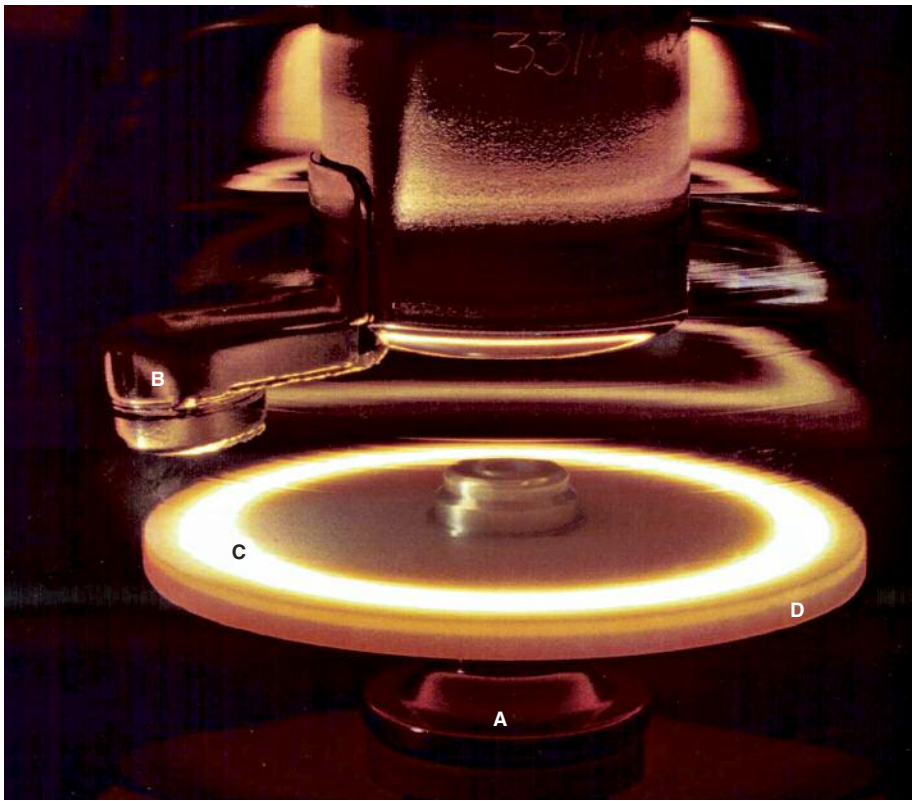


图31在钼合金Mo-TZM转子 (A) 的驱动下靶高速旋转。在阴极杯 (B) 内加热至高温的钨丝发射出电子，聚焦在与Mo-TZM靶 (D) 集成的W-Re聚焦轨道 (C) 上 © Varian Medical

程本身效率不高，而大电流和高加速电压可增加所产生的 X 射线数量。大多数电子束能量会产生热，而不是 X 射线，因此靶材料必须能够承受非常高的温度。阴极组件采用钼轧制产品机加工而成的部件，部件必须能够承受内部灯丝施加的热负荷。转子也采用机加工的钼或钼合金Mo-TZM圆棒，因为它可承受大型靶材的旋转负荷，并为靶材导热和散热。高温强度对于这个组件也极为重要。靶材可能是X射线管中最重要的部分，因为它必须承受极高的温度、很高的热应力以及旋转靶材离心力带来的机械应力，旋转速度可高达10,000 RPM。靶材通常由钼合金Mo-TZM 或类似于

TZM 的专利碳化物强化合金制成，以承受这些应力。它的外表面包含一条由钨铼合金制成的整体轨道，在运行期间可超过其熔化温度的70%。靶材和轨道作为一个单独的组件来制造，在钢模具中进行粉末压制并烧结使靶材致密化，并使钨铼合金轨道与钼合金Mo-TZM 基体结合。然后将烧结靶材进行热锻以使其略微致密并提高其强度，机加工到最终尺寸，并钎焊到碳散热器上，散热器目的是存储X射线管运行时产生的热量并以受控方式散热。有些靶材设计要求对石墨散热器施加涂层以增加其热发射率。图31 是一个制造后测试中的成品管。

钼片在捕获X射线信号进行分析的探测器阵列中也很重要。图32显示了扫描期间X射线管和探测器阵列如何围绕患者旋转。这两个组件通过一个大型龙门架组件相互连接，旨在保持彼此之间的几何关系不变。这是必要的，因为需要数学精密密度来分析信号。

探测器是单独的单元，使用钼箔作为准直器 (将探测器彼此分开)。使用钼是因为它有很高的弹性模量，可以在操作过程中的离心负荷下抵抗弯曲，而且它可以有效地屏蔽邻近的探测器免受错误辐射的影响。板材厚度的公差极其严格，因此整个探测器阵列保持在总体尺寸公差范围内，并且不会出现降低图像质量的公差“叠加”现象。非常薄的钼箔也被用作乳腺X光成像系统的滤光器。

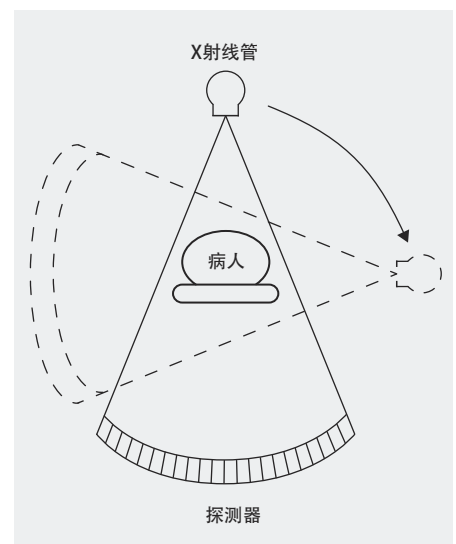


图32 CAT扫描仪X射线管和探测器阵列草图

高温加工

热加工

高温强度和变形抗力是热加工模具的重要性能。钼合金工具在1100°C以上的超塑性成形温度范围内锻造超级合金。钼合金是黄铜挤压、熔融金属铸造、液态金属处理甚至塑料注射成型的理想材料。

表IV²³显示了用于高温应用的市售钼合金在一小时内发生完全再结晶的温度。再结晶温度取决于加工制造史。例如，在锻造过程中高度减少50-60%的大型锻件的再结晶温度要高于横截面减少70-80%以上的重度冷加工板材或棒材。因此，表IV中的数值指的是具有一定缩减量的材料。弥散强化合金的强度对减量特别敏感。必须对每个应用和

表IV 市售钼合金及其1小时再结晶温度

合金	变形%	再结晶温度°C
Mo	90	1100
TZM	90	1400
MHC	90	1550
30 W	90	1200
50 Re	90	1300
钼掺杂 低缩减/高缩减	90/99.9	1300 / 2000
钨/铈掺杂 低缩减/高缩减	90/99.9	1100 / 1350
K/Si掺杂 低缩减/高缩减	90/99.9	1200 / 1800

产品进行评估，以确定适当的材料、产品形式和制造工艺。

当温度高达1500°C需要高强度的场合，可采用碳化物强化合金。图33

和34给出了经应力消除处理的纯钼、钼合金TZM和MHC的“名义”屈服强度和极限抗拉强度随温度的变化²⁴。

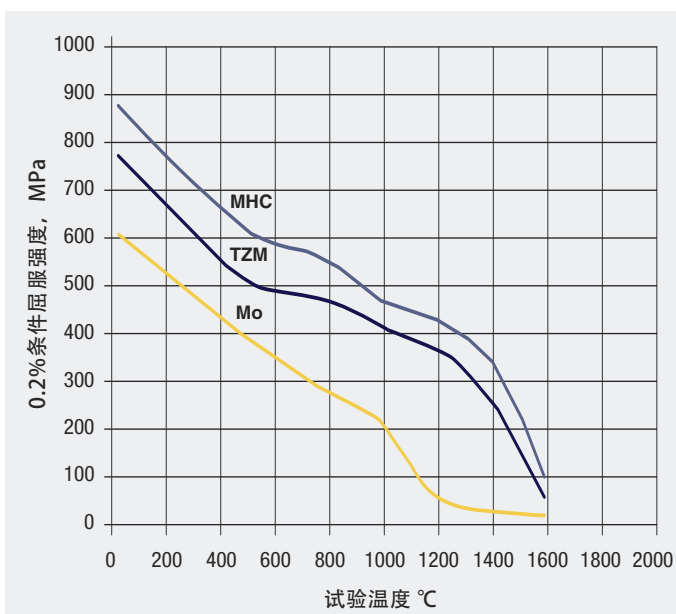


图33 经应力消除处理的25mm钼、钼合金TZM和MHC棒材的0.2%条件屈服强度与温度的关系 © Plansee SE

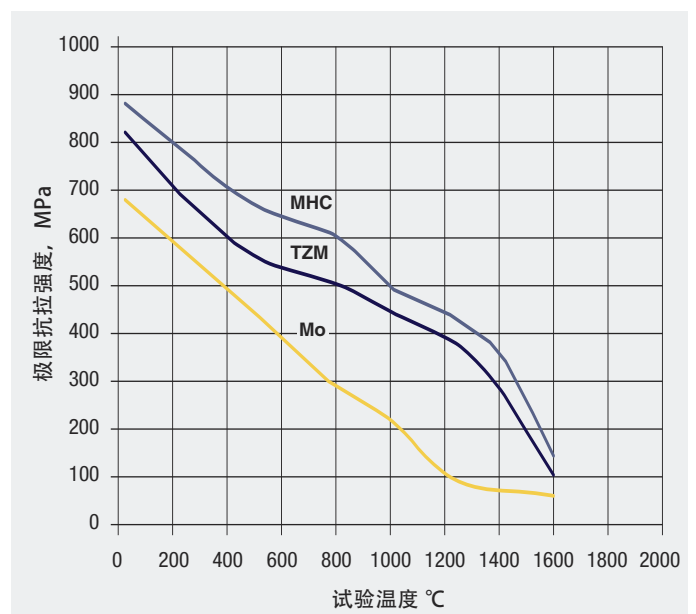


图34 经应力消除处理的25mm钼、钼合金TZM和MHC棒材的极限抗拉强度与温度的关系 © Plansee SE

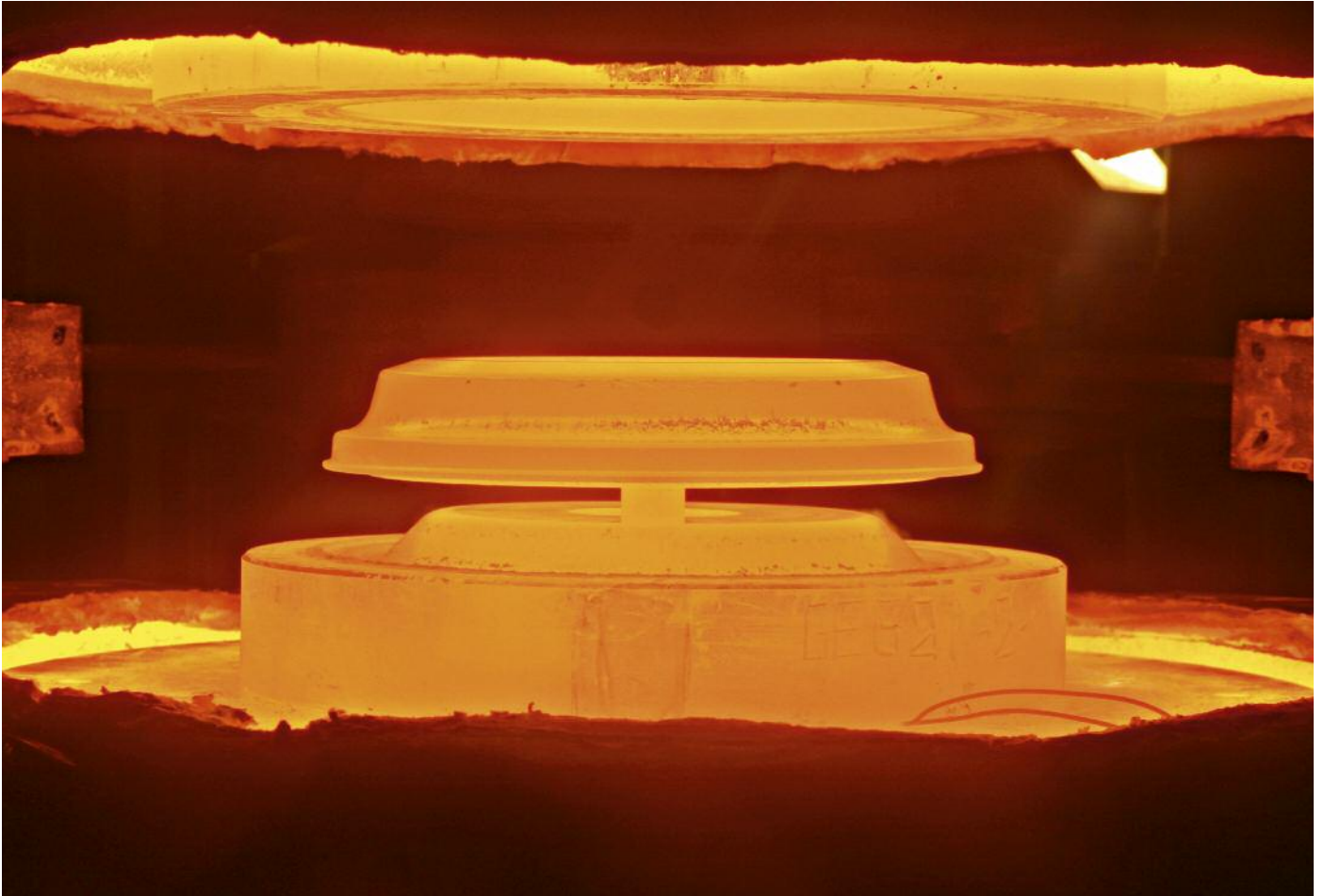


图35 使用TZM钼合金模具对高温合金涡轮盘进行等温锻造 © ATI Ladish

图35显示了用来生产高温合金的燃气轮机涡轮盘的等温锻造工艺。该工艺使用TZM模具在1100 - 1200°C 的温度范围内锻造镍基高温合金坯料。为了防止钼模具的氧化，锻坯和模具放在与锻压机集成的保护室中。超塑性成型工艺可以实现大的变形，并产生高精度锻件。这种方式生产的锻件比传统锻造工艺生产的锻件具有更细的晶粒尺寸和更高的强度。它们也比传统的闭式模锻需要的机加工更少。在机加工方面节省的成本足以弥补较高的锻造成本。

碳化物强化合金高温下的高强度和高温扩散率使其成为热作模具的理想选择，因为这种特性组合使其能够抵抗模具表面快速加热至高温时产生的热冲击和开裂。表面的热膨胀受到模具内部较冷的金属的限制，这使表面处于压缩状态，而内部处于拉伸状态。如果热应力足够高，会引发模具开裂，裂纹扩展导致模具失效。如果模具表面强度不够，它会在受热时变形以减轻应力。冷却时应力模式发生反转。多次加热/冷却循环会导致模具热疲劳失效。根据所施加的热条件，可

以用几个参数来描述抗热冲击性能。一个是热应力断裂抵抗因子 R' ，用于热穿过材料的情况²⁵

$$R' = (1-\nu)k\sigma_U/\alpha E, \text{ 这里}$$

ν = 泊松比

k = 导热系数, W/mK

σ_U = 极限抗拉强度, MPa

α = 热膨胀系数, 10^{-6} K^{-1} , 以及

E = 杨氏模量, GPa

公式表明，高强度和高温导率以及低弹性模量和低热膨胀系数会增加 R' 。

表V 三种模具材料的室温热应力断裂抵抗因子 R'值

材料	ν	k, W (mK)	σ_U , MPa	α , $K^{-1} \times 10^6$	E, GPa	R'
H-13 ^{26, 27}	0.27	17.6	1455	10.7	209	8.36
IN 718 ²⁸	0.3	11.1	1240	7	200	6.9
Mo ^{29, 30}	0.32	140	815	5.2	324	46.1

表 V 给出了纯钼、H13热作模具钢和镍基合金IN718的 R'及其组成部分的室温下数值。H13比钼强度高得多，但由于它的低导热性和高CTE，它抗热冲击性能仅为钼的几分之一。图36说明了该参数如何随温度而变化。随着温度的升高，钼的抗热冲击性能会由于强度损失和热导率降低而略有下降，而 H13 的抗热冲击性大致保持恒定。即便如此，钼在高温下仍保持了3倍于H13的优势。钼合金TZM 或 MHC 的这种优势会更明显，它们在高温下都能保持强度。

MHC和TZM合金广泛用于铜挤压模具，但MHC是该应用中的首选材

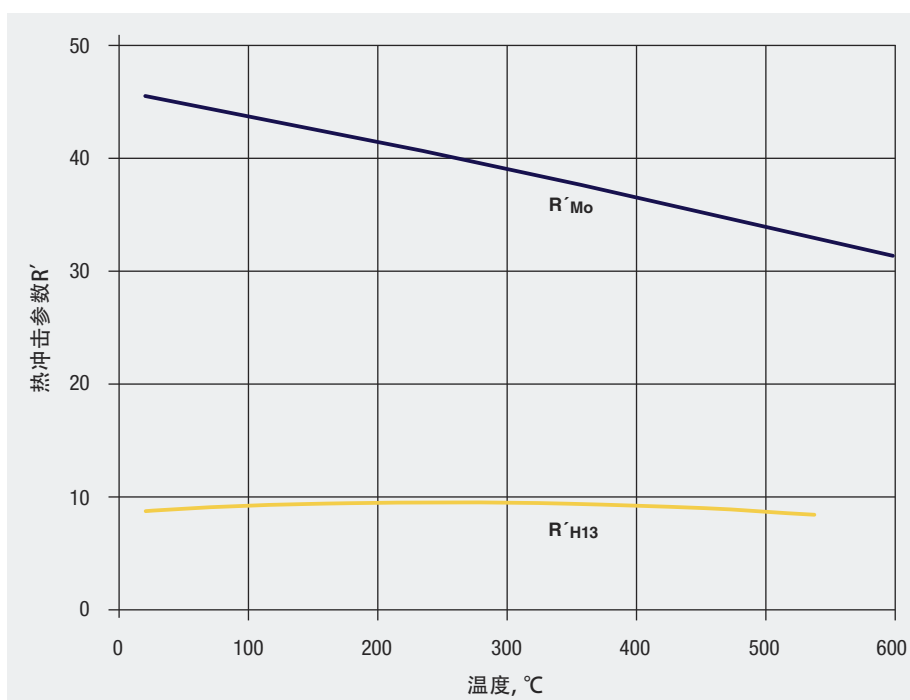


图36 钼和H13的热应力断裂抵抗参数估计值随温度的变化

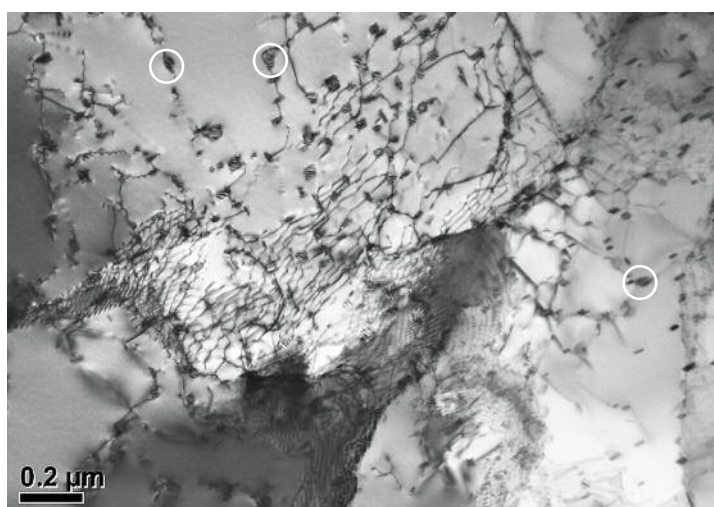


图37 碳化物强化合金的微观组织结构。碳化钨析出相（圆圈处）装饰位错，产生了高强度 © Plansee SE

料。这些合金中的碳化物（图37）提高了材料的强度，提高了模具抗机械磨损侵蚀的能力。由于钼的热膨胀系数低，钼及钼合金的模具设计要求与其他模具材料的设计要求不同。在镍合金壳体中，钼镶块比钢或镍合金模具需要更多的热配合，因为当组件加热到其正常工作温度时，镶块的膨胀小于壳体。

管材制造商依靠TZM合金穿孔顶头制造的无缝管材，尺寸控制得非常精准，工具寿命也很长。图38是一个经过机加工的TZM穿孔工具。在使用过程中，由于MoO₃的蒸发，工具材料会有一些损失。而氧化在顶头和工件之间提供了额外的润滑作用，提高了管道的表面质量和工具寿命。



图38 管道穿孔用的钼顶头 © Plansee SE

塑料注塑成型行业已发现，铝合金TZM是热流道模具嵌入件的重要材料，它控制流入模腔的液态金属以成形部件。虽然工艺温度不像金属加工或金属铸造那样高，但TZM具有应用中所要求的耐热冲击和耐磨性能。

加工液态金属

铝压铸机使用铝合金TZM模具镶件（如型芯和销钉）来解决高热流量和大温度梯度区域的热开裂和裂纹问题。在此应用中，耐热冲击和抗疲劳性能也至关重要。钼能够耐熔融金属铝的腐蚀是另一个有利因素。钼模具比钢模具成本高，所以在模具的关键区域使用镶块来提供抗热开裂能力并改善铸件的微观结构。钼的高导热率使其能够快速从铸件中汲取热量，减少了铝二次枝晶臂间距，并改善了这些区域的铸件性能。钼为液态金属加工提供经济高效解决方案的另一个例子是钼钨合金。钨曾经是已知的唯一一种能够抵抗熔融锌腐蚀的金属，但其成本高昂且易碎。将钼与钨合金化，生产出具有同等耐熔融锌腐蚀能力的材料，而成本可大大降低。从这项工作中发展出来的Mo-25%和Mo-30%钨合金用于处理熔融锌的叶轮、泵部件和管道。

熔融玻璃

纯钼与许多熔融玻璃成分相容性好，因此可用于玻璃处理设备、模具和熔炉部件。玻璃熔化电极（GME）是最常见的应用。玻璃在熔融时是导电的，因此在熔融玻璃中传导电流的钼电极可以增加传统燃烧炉的能量输入，提高产量和生产率。电极的设计方式有很多种，但都将钼电极浸入熔融玻璃中，保护电极免受氧化。图39是一个电极

穿透熔炉侧面的设计³¹。电极由护套固定，熔融玻璃可渗入电极、护套和耐火砖之间的区域。渗入的玻璃冷却形成密封，防止熔池泄漏和产品损失。暴露在大气中的电极部分必须进行保护防止氧化。多年来，人们采取了许多方法来提供抗氧化保护，包括内部或外部冷却、保护性气氛或基于各种涂层材料的保护性涂层³²。由于腐蚀会在熔炉运行期间消耗电极，因此将部分新的电极螺纹连接到暴露在外的一端，

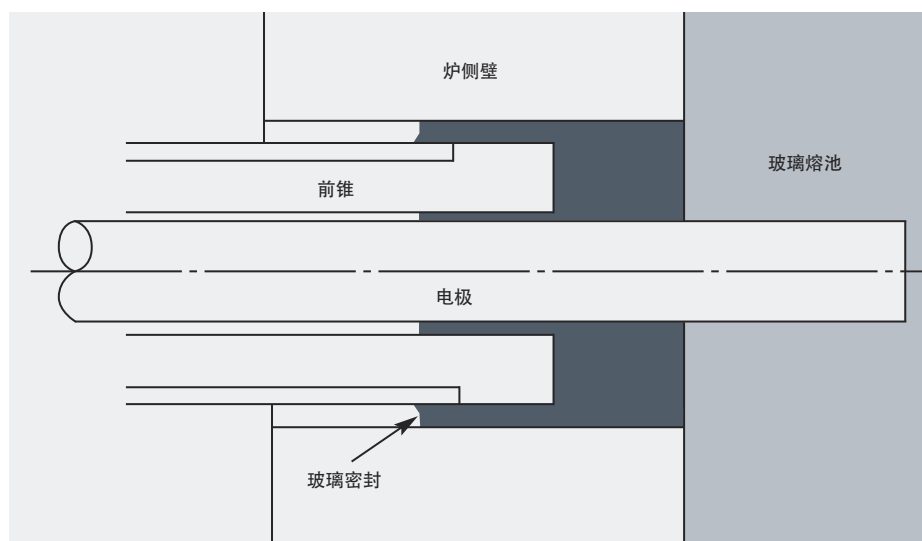


图39 侧壁插入式玻璃熔化电极示意图 © H. C. Starck

玻璃密封被熔化，将新延伸的电极推入熔池中。除了所示的侧入式电极外，还使用上入式和下入式设计。图40是采用底部插入式电极的熔炉示例。

一些玻璃熔炼应用采用钼钴氧化物弥散强化合金，因为它们在某些使用氧化铈等腐蚀性精炼剂的玻璃成分中具有更好的耐腐蚀性，氧化铈会导致纯钼发生严重的晶界腐蚀。太阳能电池基板用玻璃就是此类应用的一个例子。氧化钨弥散材料也比纯钼具有更好的抗蠕变性能。

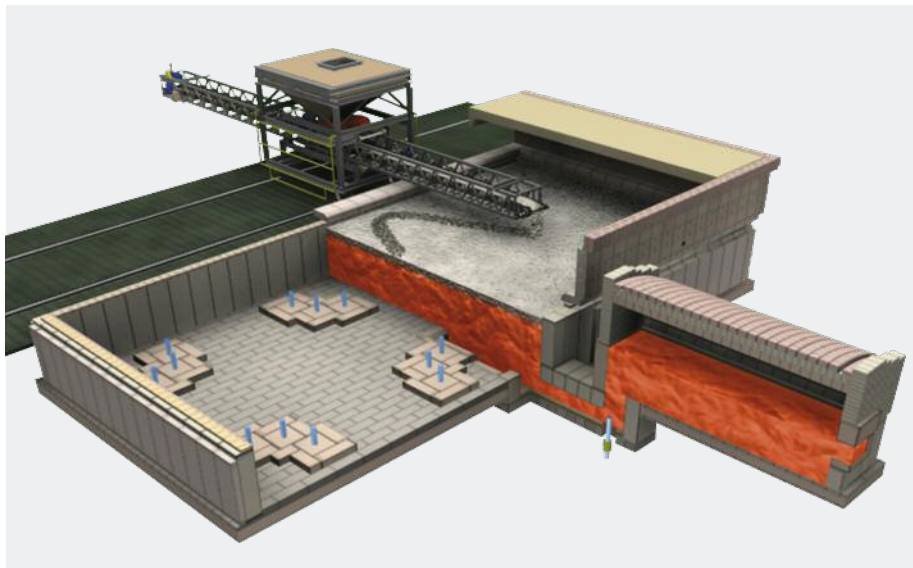


图40 使用底部插入式电极（蓝柱）的电熔炉设计剖面图 © Toledo Engineering Co.

表VI 玻璃熔化材料

优势	劣势
钼	
高电流密度 优异的强度和抗熔垂性 抗热冲击性能 1700°C 性能良好 卓越的总寿命期成本	氧化 与铅玻璃不相容 材料成本偏高
碳	
材料成本很低 2000°C 性能良好	需要化学还原条件 低电流密度需要大电极 形成气泡
铁	
材料成本低	使玻璃变色 氧化
Inconel® 600	
耐腐蚀 材料成本适中 中等强度	1200°C 以上强度低 抗熔垂性差
铂	
非常稳定 1400°C 性能良好	极其昂贵 在化学还原性条件下表现差 高频交流电 (10 kHz)
氧化锡	
玻璃熔池不着色 1350°C 性能良好	抗氧化性能差 耐热冲击性能差

钼并非是玻璃应用的唯一候选材料。表VI总结了几种候选材料的优缺点。钼优异的抗蠕变性能、与各种玻璃化学成分的相容性、高导电率、低腐蚀率和抗热冲击性能，所带来的优势明显胜于它相对于其他材料较高的初始成本，其它材料只能退而用于一些小众的用途。

除了玻璃熔化电极外，其他重要的玻璃熔炉部件也出于同样的原因而使用钼。由钼片和钼板制成的炉罩可在高流量和腐蚀区域保护耐火砖，延长炉子的寿命，最大程度地减少成本高昂的重建。用铂包覆钼制成的搅拌器使熔体化学成分和受热均匀化并提供工艺所需要的熔融玻璃进料流量。

采用涂层技术提高钼的抗氧化性能对于玻璃熔制具有重要意义。当熔炉在稳定状态下运行时，问题不大，因为熔融玻璃可保护浸入的钼电极不被氧化。运行期间主要关注的是如上所述的从玻璃到空气的过渡区域。积极进行电极冷却或采用传统的 MoSi_2 涂层可以应对这些条件。然而，当启动新的或重建的熔炉时，必须利用外部加热将玻璃从一堆非导电的固体碎玻璃转变为熔融的导电熔池。如果预先将玻璃熔融钼电极和其他钼部件放置在熔炉中，则它们在转变过渡期间暴露在大气中时必须不能发生氧化。近年来出现了性能优异的涂层³³，这是钼在炉罩等应用中使用量增加的原因之一，炉罩必须在玻璃熔化之前安装到位。图41显示了钼使用高级Mo-Si-B涂层的效果。未施加涂层的钼由于 MoO_3 的蒸发，在低温下会发生灾难性的重量损失。而施加了涂层的钼形成了保护性的 SiO_2 涂

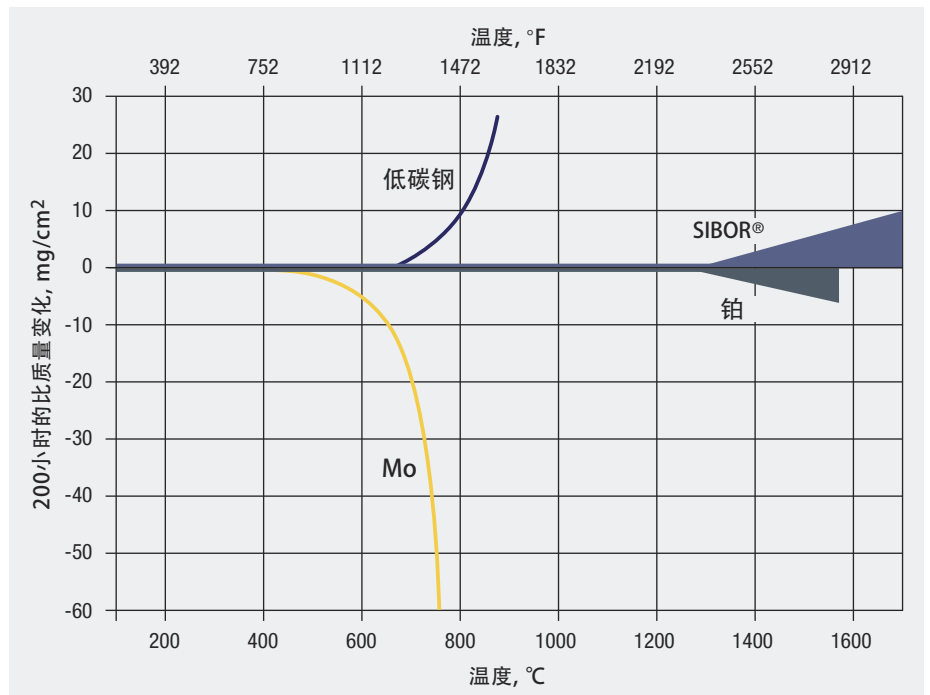


图41 使用高级抗氧化涂层获得抗氧化性能 © Plansee SE

层，在温度达到1200°C以上之前，重量没有发生变化。

熔炉

钼在高温下的强度和稳定性使其成为制造高温炉及其固定装置和模具的颇有吸引力材料。图42显示了钼的蒸气压与温度的关系³⁴。对于通常真空炉中所遇到的温度和压力范围，如黄色区域所示，钼的蒸气压比炉内气压低几个数量级。因此，在典型的真空炉工作温度下，钼组件的蒸发可以忽略不计。钽和钨的蒸气压比钼低，但价格要贵得多，而且钨比钼要难加工得多，因此只能用于1500°C以上的高温炉。

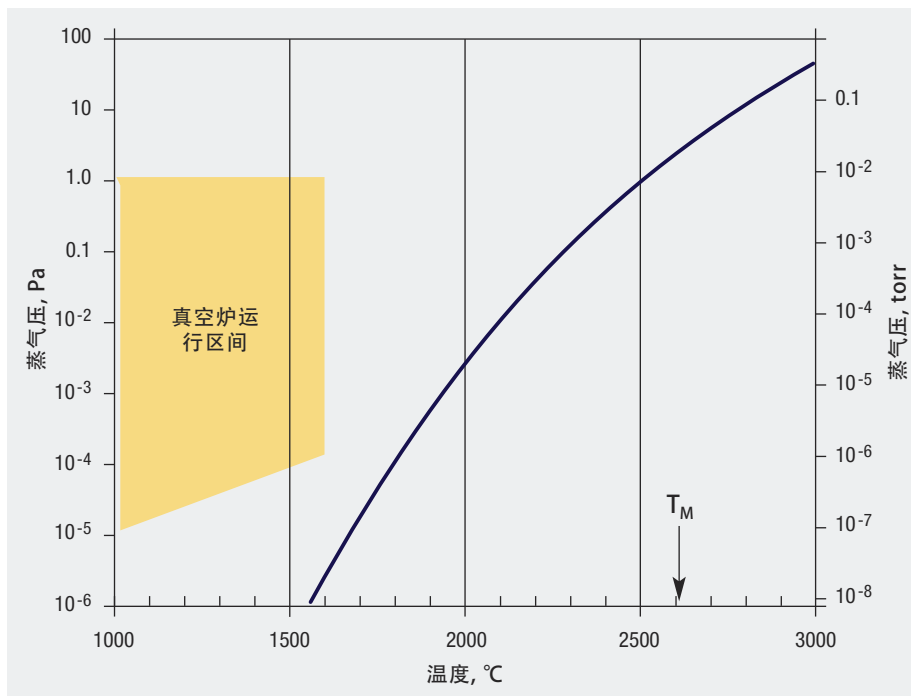


图42 钼的蒸气压与温度的关系

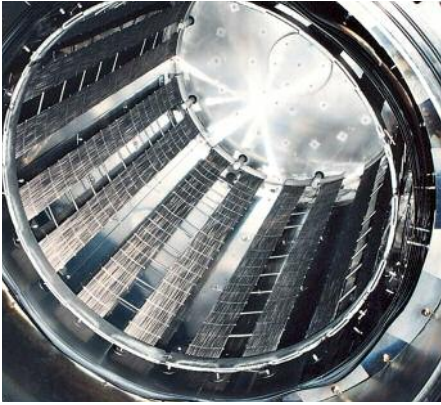


图43 采用全金属热区的真空炉
© Thermal Technology LLC

图43显示了现代真空炉采用的全金属热区。金属热区为钛、铌和钽等不能允许碳或氧污染的材料提供了最大的真空清洁度。因此，金属热区经常用于航空航天、照明、医疗、电子和粉末注射成型 (PIM) 行业的高温炉中。热等静压 (HIP) 工艺用于粉末材料的固结致密化和改善

铸造金属的完整性，它在很大程度上依赖于钼内部组件的高温强度和尺寸稳定性。钼及钼合金被广泛用作热等静压容器的建造材料，并用于加热元件、套筒和支撑结构。图44是一个大型 HIP设备的钼套筒，正被吊装到热区。钼制内部构件被唤醒灯光照亮。

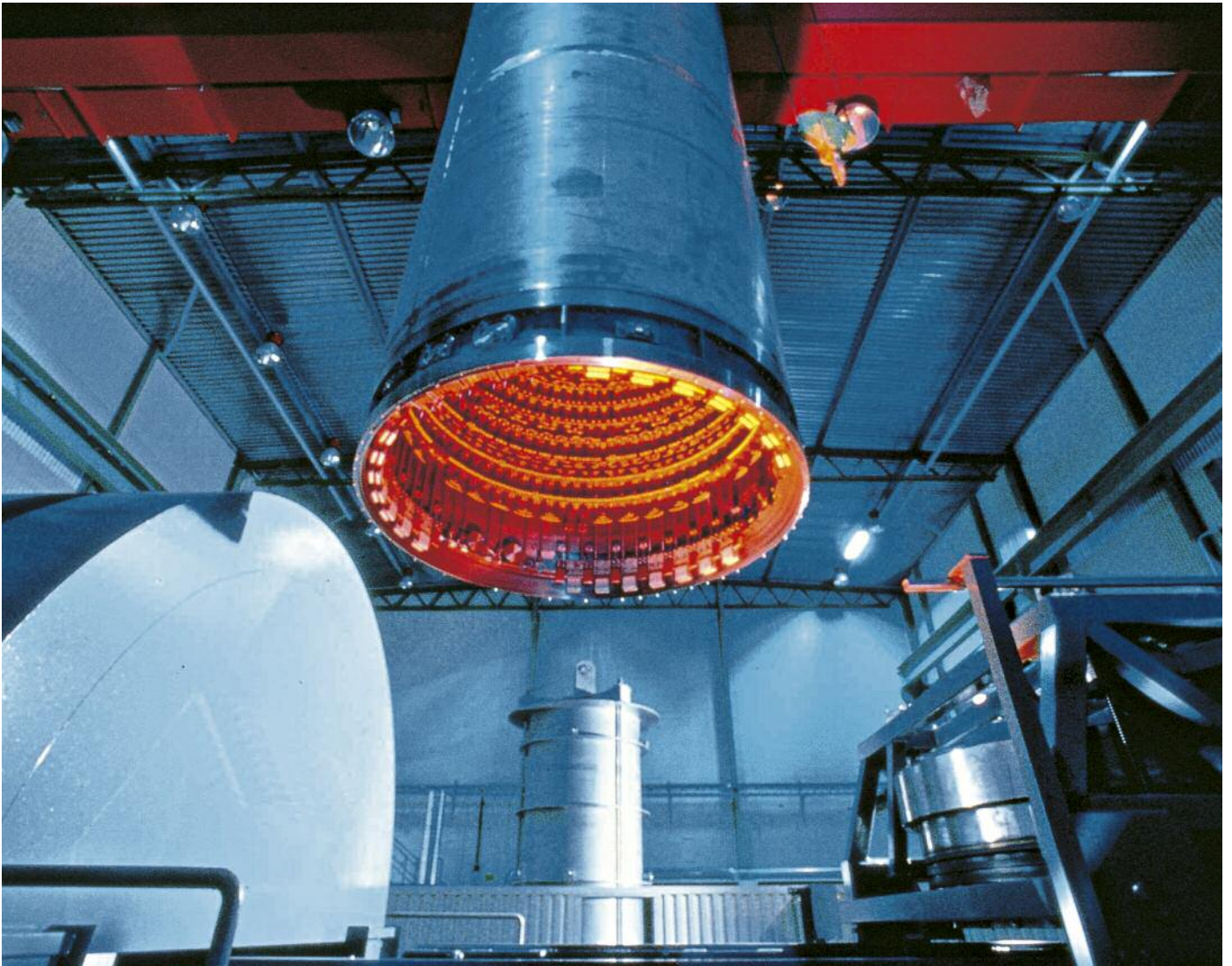


图44 正在吊装就位的HIP套筒 © Bodycote



图45 采用钼加热元件的高温氢气气氛炉 © CM Furnaces

陶瓷加工技术的熔炉固定装置和烧结舟广泛采用钼制造的构件。钼及其合金是烧结陶瓷核燃料的首选材料，电子工业加工氧化物陶瓷是用钼载体在氢气环境中烧结而成。用于烧结陶瓷、难熔金属和钨合金的高温氢气气氛炉（图45）中的钼加热元件具有较长的使用寿命和运行可靠性。

高温炉构件的长期机械稳定性至关重要。图46 比较了钼与钼基合金 TZM 和 MHC³⁵ 的持久寿命。合金化赋予的强度优势和抗再结晶能力体现在钼合金 TZM 和 MHC 在中等温度 (<1500°C) 下抗蠕变性能的提高。在这些温度之上，碳化物开始重新溶解，显微组织再结晶，合金失去其抗蠕变性能。

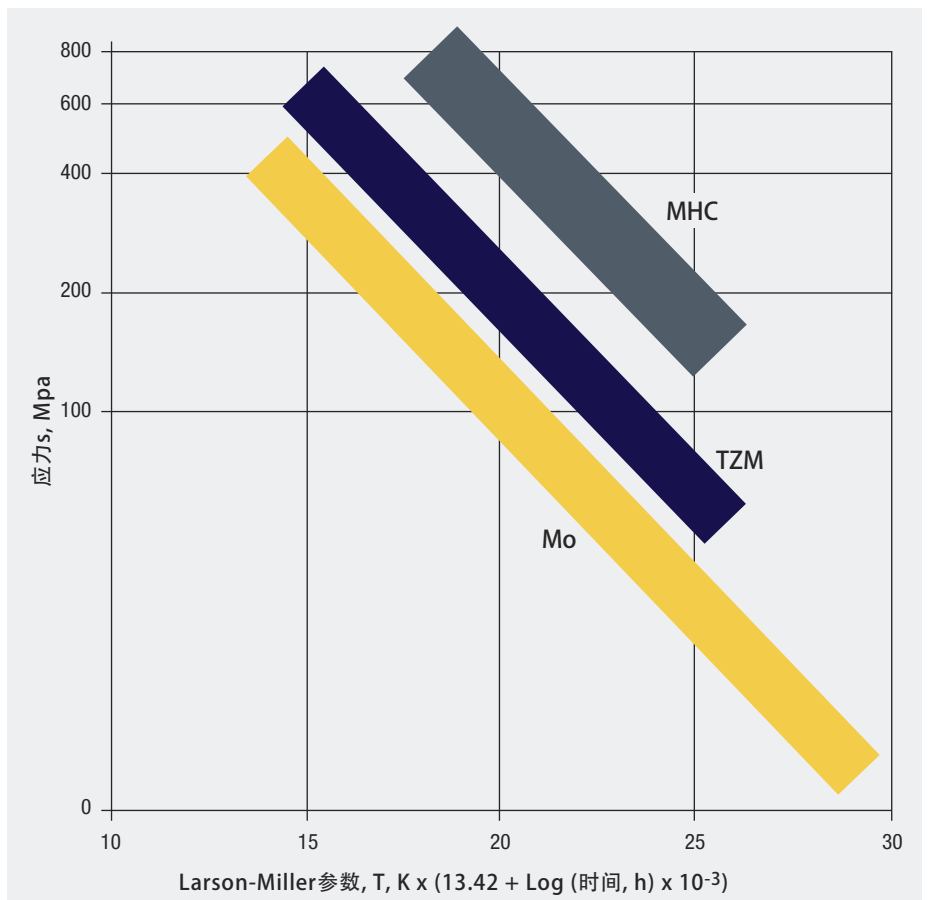


图46 Mo、TZM 和 MHC 合金的应力-断裂曲线（基于参考文献 36 的数据）

重要的是要记住，持久寿命并不是蠕变性能的唯一决定因素。一个使用寿命较长的构件，如果在使用过程中变形严重，可能会因为无法保持其形状而“失效”。抗蠕变性的第二个衡量指标是在蠕变和应力断裂测试期间观察到的稳态蠕变速率。弥散强化合金在高于1500°C的温度下具有优异得多的蠕变速率，如图47³⁷所示。在较低温度如标准真空炉所典型的温度下，钼合金TZM抗变形能力优于弥散强化合金，如图48³⁸所示。产生差异的原因是高温和低温下不同的变形机制，以及在TZM中提供抗蠕变性的碳化物的溶解。弥散强化合金的高温性能明显十分优越，可用于要求最苛刻的高温炉用途如加热元件（条、丝和缆），和生产氧化铀核燃料的烧结舟。随着温度的降低，合金之间的相对抗蠕变性会发生变化，因此用户需要与制造商密切合作，选定合适的材料和热机械加工工艺。

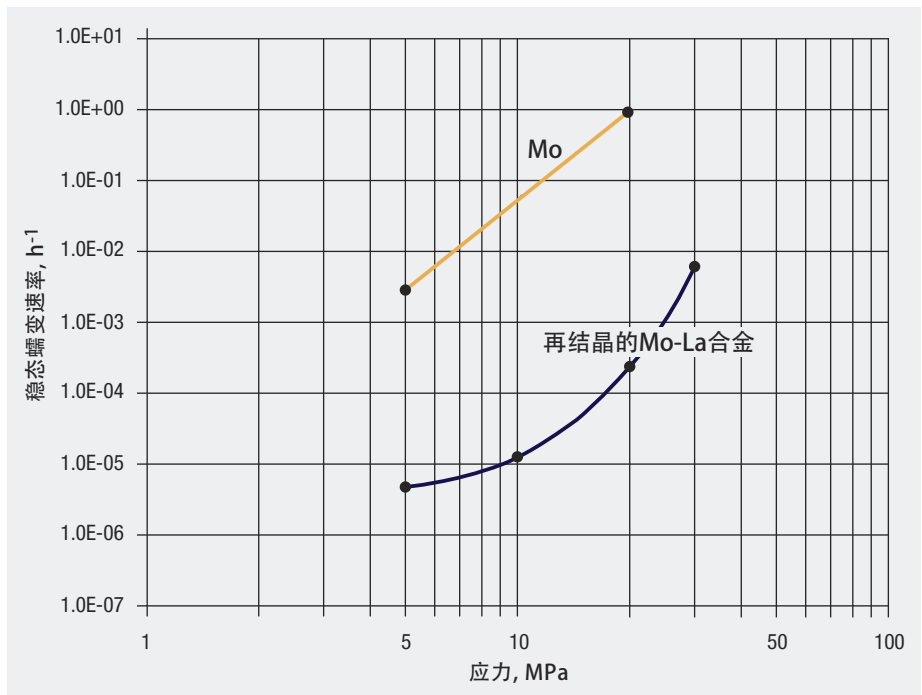


图47 纯Mo和合金Mo-La 在 1800°C 的稳态蠕变速率。TZM 在此温度下的蠕变速率与纯 Mo 相似 © Plansee SE

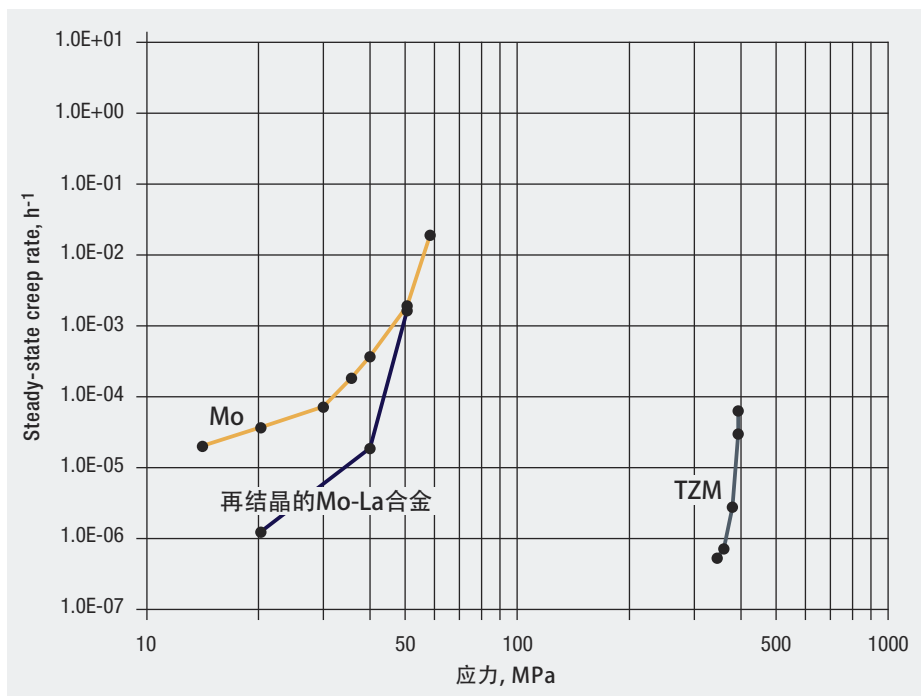


图48 纯Mo、合金TZM和Mo-La 在 1100°C 的稳态蠕变速率 © Plansee SE

热喷涂涂层

热喷涂是一种通过在基材上喷涂熔融液滴产生新的工程表面的技术³⁹。热喷涂设备将涂层材料送入高温惰性气体或还原性气体的喷射流中，使其熔化和雾化并喷射到表面。熔滴在表面凝固形成表面涂层。涂层材料可以是丝状、棒状或粉末。金属、陶瓷和金属陶瓷均可采用热喷涂技术进行加工。喷涂的热源可以是火焰、电弧，甚至是受控爆炸。这种热源、载气、材料和材料形式的多样性导致了许多不同工艺的发展，包括火焰喷涂、线材喷涂、爆炸喷涂、超音速火焰喷涂（HVOF）和等离子喷涂。涂层本身可以设计为赋予基材耐腐蚀性能、耐磨性能、摩擦控制和隔热性能等。在某些情况下，热喷涂还用于修复在使用中被磨损或侵蚀的部件区域。图49所示为现代热喷涂装置，使用复杂的数字控制操作多个喷枪。

热喷涂金属钼涂层最初是使用线材喷涂技术开发的，该技术仍然使用大量的钼丝。近年来，粉末喷涂技术已逐渐取代金属丝喷涂。纯钼可作为喷涂涂层用于汽车和航空航天工业部件的摩擦控制。在这一领域，线材喷涂是最强的，这是基于

过去的惯例和喷涂丝材仅有纯金属的事实。钼涂层主要用于轴颈、轴承轴和活塞环，采用丝材和粉末沉积工艺。

纯钼由于氧化问题，使用温度限制在300°C左右，因此通常与其他元素混合以生成钼合金涂层，或与镍等其他基材混合以增强涂层。



图49 用于汽车气缸喷涂的成组自动旋转喷枪技术。虽然这不是钼喷涂的应用，但它说明了当前技术可能达到的复杂程度 © Sulzer Metco

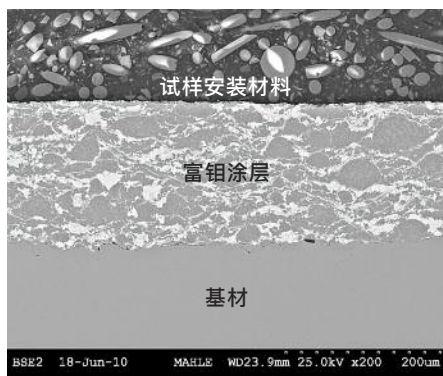


图50 基材上的含钼热喷涂涂层
© Mahle Group

图50显示了热喷涂钼基合金粉末⁴⁰所得到的微观结构。当使用粉末喷涂设备时，以受控方式改变喷射气流中的进料成分可以产生复合涂层或分层涂层。

喷涂所用的粉末与生产深加工产品的粉末明显不同。深加工产品从压制和烧结坯料开始，所以要求粉末压制到高密度，并生成强度足以承受工业处理的大型坯体。对于深加工产品而言，流动性不像坯体强度

那么重要，因为通常采用手动而不是机械化设备将粉末填入模具。因此，最适合深加工产品的粉末往往是细颗粒的团块，在压制过程中产生紧密连接。喷涂所用粉末，如同自动压制工艺所用的粉末，对流动性有很高的要求。这个问题的解决方案类似于生产高速压制所用粉末的解决方案，但不完全相同。粉末进行喷雾干燥处理，但采用的是二钼酸铵水溶液而不是水基有机粘结剂。

表VII 钼基喷涂粉末的成分和典型应用

粉末成分	形态/制造工艺	堆积密度, g/cm ³	喷涂方法 (粉末粒度范围)
钼基合金			
99.0% Mo	球状/团聚和烧结	2.5	空气等离子喷涂 (45-75 μm)
	不规则/烧结和粉碎	5.9	超音速火焰喷涂 (15-45 μm)
Mo-3Mo ₂ C	球状/团聚和烧结	2-3	空气等离子喷涂
Mo-17.8Ni-4.3Cr-1.0Si-1.0Fe-0.8B	混合 -- 钼 球状/团聚和烧结+ NiCrSiFeB-气体雾化		超音速火焰喷涂 (16-45 μm)
含钼合金			
Ni-5.5Al-5Mo	球状/包覆或气体雾化	3.5	空气等离子喷涂或燃烧
Ni-9Cr-6Al-5Mo-2Fe-2B-2Si	球状和不规则/包覆		空气等离子喷涂 (45-125 μm)
Ni-20Cr-10W-9Mo-4Cu (高温合金)			
Co-28.5Mo-8.5Cr-2.6Si (T-400)	水雾化	3.3	超音速火焰喷涂
Co-28.5Mo-17.5Cr-3.4Si (T-800)	球状/气体雾化	5.1	空气等离子喷涂
Ni-14Cr-9.5Co-5Ti-4Mo-4W-3Al (René 80)	球状/气体雾化	3.9-4.4	超音速火焰喷涂

喷雾干燥时，粉末/钼酸盐溶液形成球形液滴，随着液滴落到喷雾干燥室的底部，水分蒸发。与采用有机粘合剂的球形压制粉末不同，喷涂粉末与水分蒸发后留下的固体钼酸铵结合在一起。在氢气中加热钼/钼酸铵复合球形粉末，将钼酸盐还原为钼金属，并对球状粉末进行了部分烧结，从而提供了必要的强度来承受运输、处理和热喷涂加工。图51显示了一种热喷涂粉末，它包含球形钼粉（“花边状”表面）和

由熔融合金雾化产生的合金元素粉末（光滑表面）。

热喷涂粉末有多种成分，适用于各种应用。表VII总结了含钼热喷涂合金的相关信息，包括成分、粉末和涂层物理特性、应用和用户技术规格说明。

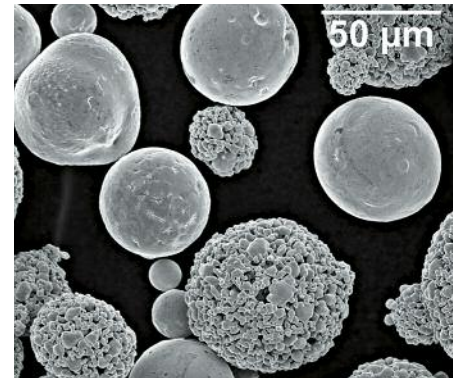


图51 喷雾干燥的钼粉和合金粉末混合物，显示了球形颗粒的高流动性 © H. C. Starck

硬度 HV0.3	典型应用	所需特性	行业技术规格说明
420-455	活塞环、同步环、柴油机喷油器、连铸和铸锭模具	润滑性	Pratt & Whitney PWA1313, Honeywell EMS 57738 Canadian Pratt & Whitney CPW213, Rolls Royce EMS 56705, Volvo PM 819-13
425-520	活塞环、同步环、泵叶轮轴	润滑性、耐磨性、在非氧化性环境中耐熔融金属	
	活塞环、同步环	润滑性、耐磨性	
	操作温度 $T < 650^{\circ}\text{C}$ 耐磨环、排气扇、阀门和泵座	耐磨性	GE B50TF166 CIA Honeywell EMS57749, Volvo PM819-29 Rolls Royce MSRR 9507/5
450	操作温度 $T < 750^{\circ}\text{C}$ 粘结涂层、修补和修复	耐磨性、耐腐蚀性	
575 650			
			GE B50TF155 CIA Honeywell EMS52432, CI XVI Rolls Royce EMS56712, Volvo PM819-62
			GE B50TF190 CIA Honeywell EMS 52432, CI XV Rolls Royce EMS56713, Volvo PM819-15
	操作温度 $T < 1000^{\circ}\text{C}$ 高温合金及燃气轮机部件的复原和修复		

钼的加工制造

机加工

钼金属及其合金可以采用所有常见的加工工艺进行机加工。世界各地的车间每天利用钼和钼合金来生产各种尺寸各种类型的零部件。通过对细节的适当关注，可以获得优异的表面光洁度和精准的公差。

在加工钼或钼合金时，有几点必须考虑。尽管钼在高温下仍可保持其强度，但它在室温下强度并不特别高。它的延展性也比碳钢或黄铜差。此外，其相对较高的韧脆转变温度（DBTT）意味着其易受应力上升和其他可能引发裂纹的几何特征的影响。

机加工设备应该很坚固，不发生回冲，工件应该被牢固地夹紧。刀具的锋利度非常重要，因为钝的刀具可能会撕裂材料，而不是干净利落地切割，这样会产生微裂纹，从而限制成品部件的使用寿命。由于硬质合金刀具良好的硬度和耐磨性，大多数应用首选硬质合金刀具。如果能小心呵护刀具的锋利度，也可以使用高速钢刀具。高速钢刀具的进给和速度低于硬质合金刀具。对于因碎屑和灰尘磨损而出现问题的情形，硬质合金刀具表现特别好。与钢制刀具相比，它们的寿命大大提高，因此在需要长时间不间断切割的工作中，硬质合金刀具也显示出其经济价值。想要比较不同刀具材料的性能，刀具材料供应商是很好的信息来源。

一些重型机加工（如锭坯剥皮和粗车削）可以在没有润滑的情况下进行，但对于大多数加工，尤其是精加工，需要乳化润滑剂来冲洗刀具/

工件界面上的灰尘，并冷却工件和刀具。可咨询润滑剂制造商来确定针对具体加工任务的最佳润滑剂体系。

表VIII 钼的基本切削推荐参数⁴¹

车削	
刀具材料 (ISO牌号名称)	HW-K10 - HW-K25 (无涂层 WC/6-9% Co) HW-K25 (无涂层 WC/6-9% Co) HW-M10 (无涂层 WC/(Ti, Ta, Nb)C/6% Co)
切割速度 (m/min)	100-140
进刀 (m/min)	0.05-0.35
切割深度 (mm)	0.3-6
冷却液	乳液
铣削	
硬质合金刀具 使用带有硬质合金可转位刀片的铣刀	
刀具材料 (ISO名称)	HW-K10 - HW-K25 (无涂层 WC/6-9% Co) HW-K25 (无涂层 WC/6-9% Co) HW-M10 (无涂层 WC/(Ti, Ta, Nb)C/6% Co)
前角	≥ +10°
倾角	0-10°
切削速度 (m/min)	100-150
进给量 (毫米/齿)	0.03-0.10
冷却液	乳液
高速钢刀具	
前角	≥ +10°
切削速度 (m/min)	20-25
冷却液	乳液
钻孔直径达18毫米	
钻头	高速钢 (最好带内部冷却通道)
切削速度 (m/min)	10-15
进给量 (毫米/转)	0.05-0.1

表IX 钼合金TZM的基本切削推荐参数⁴²

操作	刀具材料	刀具几何参数	刀具	切削深度 (英寸)	切削宽度 (英寸)	进给量	速度 (英尺/分钟)
车削	C-2 硬质合金	BR: 0°, SCEA: 15°, SR: 20°, ECEA: 15°, 后角: 5° NR 1/32"	5/8英寸方形 钎焊工具	0.030	-	0.009 英寸/转	450
车削				0.060	-		350
端面铣削	T-15 高速钢	AR: 0°, ECEA: 10°, RR: 20°, CA: 45°, 后角: 10°	4英寸直 径单齿	0.060	2	0.010 英寸/齿	100
端面铣削	C-2 硬质合金					0.005 英寸/齿	350
立铣刀开槽	T-15 高速钢	螺旋角: 30°, RR: 10°, CA: 45°, 后角: 10°	0.750 直径钻头, 高速钢立铣刀	0.125	0.750	0.004 英寸/齿	190
立铣刀圆 周切割	M-3 高速钢						
钻孔	M-33 高速钢	118° 顶角 后角: 7°	0.250 直径钻头, 2.5 英寸长	1/2通孔	-	0.005 英寸/转	150
铰孔	M-2 高速钢	0° 螺旋角 CA: 45° 后角: 10°	0.272直径六 刃机用铰刀		0.010孔半 径深度	0.015 英寸/转	700
攻丝	M-10 高速钢	四槽塞 75%螺纹	5/16-24 NF 丝锥				

表VIII⁴¹总结了一个主要制造商关于钼的基本机加工的一些推荐参数。表IX⁴²给出了20世纪60年代初美国空军资助的钼及其合金切削技术研究项目的结果。表中参数可作为这类材料切削加工的良好起始点。对具体的加工任务进行实验，可以使工艺参数最优化并使制造成本降至最低。

放电加工 (EDM) 技术也可用于加工钼及其合金。线切割和切入式EDM都被广泛使用。使用 EDM 设备加工钼时，尽量减少工件表面重铸层的形成非常重要。该硬质层通常有微裂纹，因此必须在部件投入使用之前采用机械或化学抛光将其去除。

碳化硅和氧化铝砂轮均用于钼的磨削加工。砂轮和磨料制造商提供了适用于各类应用的各种组成成分，关于砂轮选择和磨削操作的具体建

议，应咨询他们。冷却在磨削操作中很重要，可防止过热。与机加工所用的冷却剂类似的磨削冷却剂，效果良好。



加工一个已历经不同加工工艺的部件 © Plansee SE

成形和其它金属加工工艺

铝及铝合金可采用所有常见的金属加工工艺（例如弯曲、冲孔、冲压、拉拔和旋压）来成形。铝及其合金的韧脆转变温度随着应变速率和外加应力三轴性的增加而增加，因此，成形取决于材料的表面条件、成形截面的大小、成形的严苛程度和变形速率。图52是板材成形为圆柱形常用的热轧成型操作。图中采用手持式燃烧器将工件加热到韧脆转变温度以上，确保良好的成形性。

图53³显示了拉伸试验中的应变速率对断面收缩率的影响。试验在ASTM 6-7晶粒度的再结晶铝棒上进行，结果显示出应变速率对韧脆转变的强烈影响。铝经过锻轧和应力消除后，其DBTT低于再结晶材料的DBTT，但其对应变速率的敏感程度是相同的，如图53所示。

图54⁴³显示了表面条件对DBTT的重要性。在这些测试中，将表面处

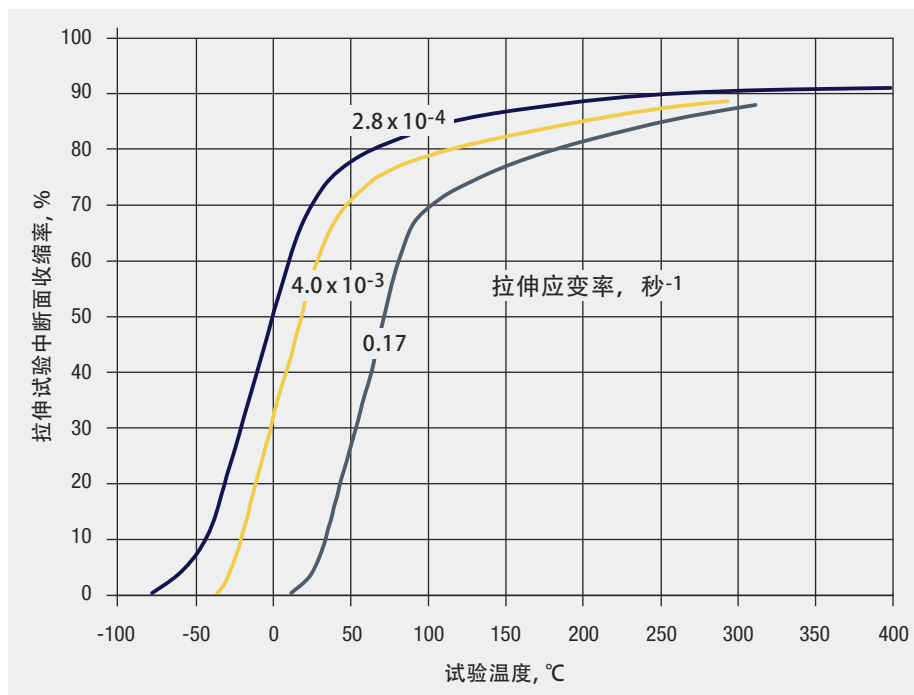


图53通过断面收缩率测量拉伸应变速率对铝延展性的影响。来源: H. C. Starck

理后在氢气中释放应力的 1.59 毫米电弧熔铸铝板在直径为板厚两倍的心轴上进行弯曲。弯曲角度为在弯曲拉伸侧观察到开裂时的角度。各种成型操作都希望有较大的弯曲

角度。测试在“易弯曲”的方向上进行，板材主要轧制方向垂直于弯曲轴。在与“易弯曲”方向成 90° 的“难弯曲”方向上进行的测试显示，弯曲角度要小得多。这种测试结果的方向性对成形性有重要意义，制造商为了提高轧制方向横切面板材的延展性，经常对板材进行斜轧。随着板材厚度的减薄，维持大量的斜轧变得成本越来越高，因为每次板材车削，只能斜轧与轧机同宽度的一段材料。对于成形性至关重要且用户有能力支付必要溢价的苛刻应用，这种方法可能是有保证的。而对于大多数材料，制造商通常会在热轧之后，车削产品进行斜轧并在这个新方向上轧制到最终厚度。这种工艺使大多数有成形需求的应用获得了足够的横向延展性。



图52 铝板滚压成形 © Plansee SE

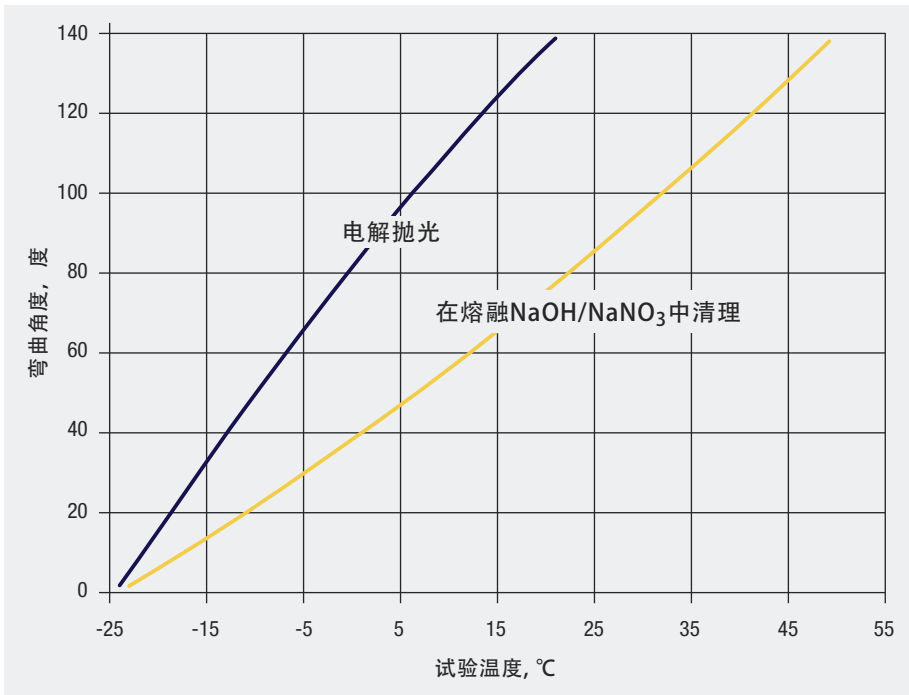


图54 在弯曲试验中测量表面处理对铝板 DBTT 的影响 来源: H. C. Starck

注意，图54仅显示了两种不同的表面加工工艺，包括化学清洗和表面去除技术，作为评估表面状态对可弯曲性影响的方法。虽然电解抛光明显效果更好，但熔融碱清洗更经济，是热轧后清理材料的常用方式。冷轧得到的表面与轧机轧辊的表面状态相关，因此这是一种产生各种表面的方法。大多数铝板是“光亮”的表面，轧辊的磨痕会留下细小的痕迹。因为轧辊磨痕是环绕着轧辊本身的，所以沿板材的轧制方向，它们是有方向性的。这样最大程度地减少了对易弯曲方向上的弯曲性能的影响，但对难弯曲方向上的弯曲性能有负面影响。可以使用高度抛光的辊在板材上进行镜面抛光，但这是一种仅用于少量应用的特殊抛光。

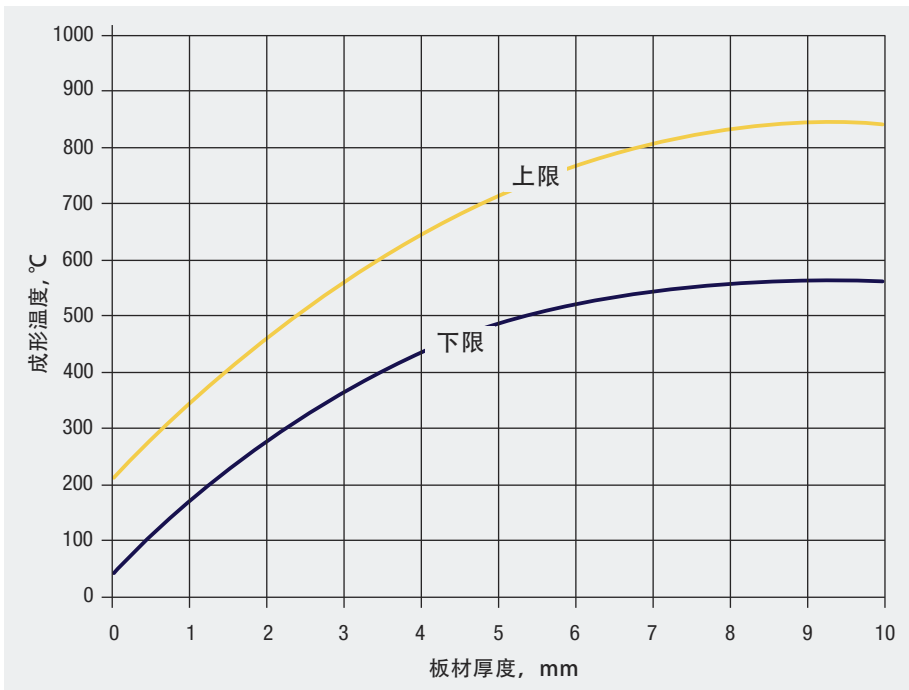


图55 铝板成形温度区间 来源: Plansee SE

在任何给定温度下都可以得到的无开裂的弯曲半径是板材厚度的函数。断面厚度增加，需要更高的成形温度。图55⁴⁴显示了铝板的推荐成形温度随厚度的变化。对于给定的截面厚度，TZM成形温度比纯铝高50-100°C，因为合金的强度更高，对脆化因素更敏感。操作者可创造性地使用各种预热方法，线性燃烧器、红外线、空气炉、手持式火炬和热板都已成功用作成形操作的热源。

板材的剪切操作（例如纵切、冲压、冲孔和毛坯剪切）可能会在板材平面内产生裂纹，通常称为分层。分层是沿平行于板材表面的晶界发生的晶间裂纹。刀具间隙和锋利度不正确是造成这种现象的主要原因⁴⁵。刀片变钝和损坏也会导致分层。



图56 TZM和钼经过切削和成形加工制造的零部件组装成转子 © Elmet Technologies

在冲压操作中，刀片之间或冲头和模具之间的间隙应在板材厚度的5-8%范围内，以尽量减少此问题。图56显示了一个转子组件，它需要经过冲压、冲孔、弯曲、机加工和铆接操作才能制造出最终的成品。

连接

钼及钼合金可以被焊接，但通常仅用于非结构用途。焊缝和母材再结晶区周围的强度明显低于母材本身，且韧脆转变温度比母材高得多。这种强度差异使变形集中在焊缝区域⁴⁶，母材约束产生的三轴应力可引发断裂。焊接结构在某些应用中表现良好，所有常见的焊接技术都已用于钼及钼合金的连接。焊接时热输入越低，焊缝的脆性越小。

电子束焊接的焊缝和热影响区较窄，与将大量热沉积到工件上的钨极氩弧焊 (GTA) 相比，较不容易发生失效。

氧污染对于某些焊缝是一个问题，因为氧会偏析到晶界并降低延展性，超出焊缝显微结构的影响。电弧熔铸钼的碳含量高于粉末冶金

钼，比粉末冶金钼更易焊接。钼合金TZM比纯钼对氧的宽容度更大，因为其具有反应活性的金属钛和锆在焊接过程中可与氧反应形成精细的氧化物。钼通常在高纯度惰性气体室内进行焊接以尽量减少氧气污染⁴⁶。

掺钾合金的焊接通常不像其他钼合金那样成功，因为材料中的挥发性元素会造成焊缝出现气孔。铯合金焊接性良好。著名的铯效应⁴⁷使这些合金在低温下甚至在凝固或再结晶状态下具有韧性。氧化物弥散强化 (ODS) 合金可以被焊接，因为氧化物不会像钾那样蒸发。虽然焊接显著改变了这些合金的独特晶粒结构，但焊缝和热影响区 (HAZ) 的晶粒尺寸比纯钼焊缝的晶粒尺寸更细。这有助于改善焊接对这些合金的负面影响。图57和58比较了TIG焊接 ODS钼部件和TIG焊接纯钼部件中HAZ和母材之间的过渡。与纯钼部件⁴⁸中的不良再结晶等轴晶粒相比，ODS合金中的氧化物弥散在热影响区产生了所希望的长而交织的晶粒结构。

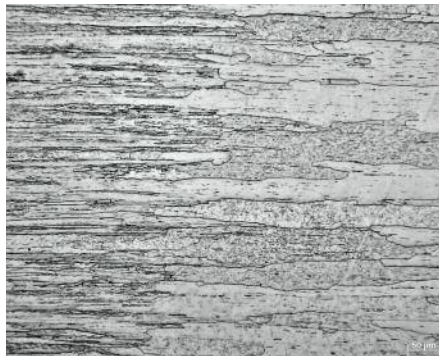


图57 TIG焊ODS Mo-La合金中热影响区 (右侧) 和母材 (左侧) 之间的过渡 © Rhenium Alloys

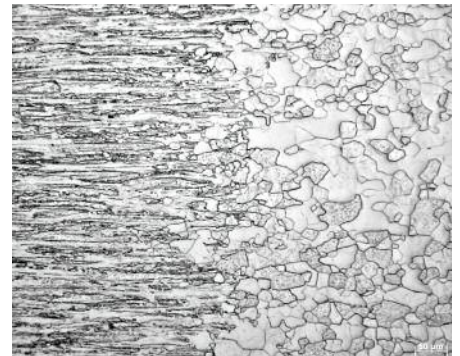


图58 TIG焊纯钼中热影响区 (右侧) 和母材 (左侧) 之间的过渡 © Rhenium Alloys

图59展示了钼组件焊接的一个常见用途，用于密封成形和铆接烧结舟皿的缝隙。

钎焊常用于钼及钼合金的连接。商用钎料的熔点范围从 630°C 到 1400°C。成分差别很大，大多数含有贵金属，也有镍基合金。钎料和钎焊设备制造商可提供技术支持。钎焊温度应低于钼合金的再结晶温度，以便使强度的损失最小。

小结

钼及其合金应用广泛，从传统的“烟囱行业”到尖端电子设备及其制造，以及新兴的“绿色”技术如 LED 照明和高效薄膜太阳能电池。钼金属最初为人所称道的特性 -- 高温强度、高刚度、出色的导热性、低热膨胀系数以及与各种环境的化学相容性 -- 将在未来的苛刻应用中继续发挥重要作用。有了大量的制造知识以及能够利用这些知识的众多组织，预计在现有和新兴市场的应用将不断出现。现有的技术基础设施支持新材料和新工艺的新应用，因此钼金属的应用在未来会继续增长。



图59 钼舟展示了基本的成形和加工技术以及 GTA 焊接将连接处的缝隙密封
© Elmet Technologies

参考文献

- 1 *Molybdenum Metal*, Amax Specialty Metals Corp., Parsippany, NJ p. 25 (Pub. date unknown).
- 2 *Ibid.* p. 31
- 3 *Ibid.* p. 35
- 4 J. Wadsworth & J. P. Wittenauer, "The History and Development of Molybdenum Alloys for Structural Applications," *Evolution of Refractory Metals and Alloys*, Edward C. N. Dalder, Toni Grobstein, and Charles S. Olsen, Eds, TMS, Warrendale, PA pp 85–108 (1993).
- 5 H. Walser & J. A. Shields, Jr. "Traditional and Emerging Applications of Molybdenum Metal and Its Alloys," *IMO Newsletter, July 2007*, International Molybdenum Association, London, England (2007).
- 6 Gerhard Leichtfried, Hermann Walser, Laurent Tomasini, Joerg Winkler, Invited Lecture, 17th Plansee Seminar, unpublished (2009).
- 7 Except where noted, values are from Tables 2.2.5–2.2.8, Thomas Siewart, Stephen Liu, David R. Smith, and Juan Carlos Madeni, "Database for Solder Properties with Emphasis on New Lead-free Solders; Properties of Lead-free Solders, Release 4.0," National Institute of Standards and Technology, Washington, DC and Colorado School of Mines, Boulder, Colorado (Feb 11, 2002).
- 8 C. A. Swenson, "Recommended Value for the Thermal Expansivity of Silicon From 0 to 1000 K," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12 (2), pp 179–182 (1983).
- 9 Matthew A. Hopcroft, William D. Nix, and Thomas W. Kenny, "What is the Young's Modulus of Silicon?" *Journal of Microelectromechanical Systems* 19 (2), pp 229–238 (April 2010).
- 10 "GaAs – Gallium Arsenide," <http://www.matprop.ru/GaAs>, published by Physico-technical Institute Ioffe, St. Petersburg, Russia (<http://www.ioffe.ru/>).
- 11 Data table, <http://www.plansee.com/en/Products-Heat-sinks-Heat-spreaders-495.htm>
- 12 K. S. Hwang, *Powder Metallurgy*, (in Chinese), 2nd ed., Powder Metallurgy Association of the Republic of China, Taiwan, p.330 (2008).
- 13 Akiro Sasame, Hitoyuki Sakanoue, Masaya Miyake and Akira Yamakawa, "Member for a Semiconductor Structure," U.S. Patent No. 4,965,659 (October 23, 1990).
- 14 Mituo Osada, Yoshinari Amano, Nobuo Ogasa and Akira Ohtsuka, "Substrate for Semiconducting Apparatus Having a Composite Material," U.S. Patent No. 5,086,333 (February 4, 1992).
- 15 Mituo Osada, Yoshinari Amano, Nobuo Ogasa and Akira Ohtsuka, "Substrate for Semiconductor Apparatus," U.S. Patent No. 5,099,310 (February 4, 1992).
- 16 Mituo Osada, Yoshinari Amano, Nobuo Ogasa and Akira Ohtsuka, "Substrate for Semiconductor Apparatus," U.S. Patent No. 5,409,864 (April 25, 1995).

- 17 Mali Mahalingam and Vish Viswanathan, "Materials Requirements for Thermal Management in Wireless Communication," *Proc. 15th International Plansee Seminar, Vol. 4*, Günter Kneringer, Peter Rödehammer, and Heiko Wildner, Eds., pp 505–521, Plansee Holding AG, Reutte, Austria (2001).
- 18 Mark Gaydos, Prabhat Kumar, Stephen A. Miller, Norman C. Mills, Gary Rozak and Rong-Chien Richard Wu, "Methods of Making Molybdenum Titanium Sputtering Plates and Targets," U. S. Patent No. 7,837,929 B2 (Nov. 23, 2010).
- 19 *Molybdenum in Solar Technologies*, International Molybdenum Association, London, England (2013).
- 20 Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, Michael Powalla, "New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (7), pp 894–897, (2010).
- 21 Dominik Rudmann, "Effects of sodium on growth and properties of Cu(In, Ga)Se₂ thin films and solar cells," Ph.D. Dissertation submitted to Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich, Switzerland (2004).
- 22 J. H. Yun, K. H. Kim, M. S. Kim, B. T. Ahn, S. J. Ahn, J. C. Lee, K. H. Yoon, "Sodium Incorporation for CIGS Solar Cell by Na-Doped Mo Layer," 21st European Photo Voltaic Solar Energy Conference, 4–8 September 2006, Dresden, Germany, p 2011 (2006).
- 23 Gerhard Leichtfried, "Refractory Metals," *Landolt-Börnstein, Powder Metallurgy Data, Vol. 2A, Part 2*, pp 12-1 – 12-23, P. Beiss, R. Ruthardt, and H. Warlimont, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2002).
- 24 *Molybdenum*, Plansee, Reutte, Austria, p. 17 (2008). Web version available at <http://www.plansee.com/molybdenum.htm>.
- 25 David W. Richardson, *Modern Ceramics Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, CRC Press, Boca Raton, FL p 277 (2006).
- 26 *LSSTM H13 Tool Steel Data Sheet*, Latrobe Specialty Steel Company, Latrobe, PA (Jan, 2007).
- 27 *Uddeholm THG[®] 2000*, Uddeholm, Inc. Hagfors, Sweden (2009). Available at http://www.uddeholm.com/files/PB_thg_2000_english.pdf.
- 28 *INCONEL[®] Alloy 718, Publication No. SMC-045*, Special Metals Corp., Huntington, WV. Available at <http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20718.pdf>.
- 29 *Molybdenum Metal*, op. cit., pp 17–24.
- 30 *Ibid.*, p 12.
- 31 Peter R. H. Davies and R. D. Argent, "Use of Molybdenum by the Glass Industry in the Glass Melting Process," *Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and Its Alloys*, K. H. Miska, M. Semchyshen, and E. P. Whelan, Eds, pp 47–51, Climax Specialty Metals, Cleveland, OH (1985).
- 32 Harold J. Carley, "Devices for use in a glass-melting furnace," U. S. Patent No. 4,429,402 (January 31, 1981).
- 33 H. P. Martinz, B. Nigg, J. Matej, M. Sulik, H. Larcher, and A. Hofmann, "Properties of the SIBOR[®] oxidation protective coating on refractory metal alloys," *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials* 24 (4), pp 283–291 (July, 2005).
- 34 *Molybdenum*, op. cit., p 12.
- 35 John A. Shields, Jr., "Molybdenum and Its Alloys," *Advanced Materials and Processes* 142, 4, p 28 (October, 1992).

- 36 J. B. Conway & P. N. Flagella, Creep-rupture Data for the Refractory Metals to High Temperatures, Chapter 8, Molybdenum and Molybdenum Alloys, Gordon and Breach Science Publishers, New York, pp 576–613 (1971)
- 37 *Molybdenum, op. cit.*, p. 16.
- 38 *Ibid.* p.16.
- 39 Robert C. Tucker, Jr., “Thermal Spray Coatings,” *ASM Handbook Volume 5: Surface Engineering*, Catherine M. Cotell, James A. Sprague, and Fred A. Smidt, Jr., Volume Chairpersons, ASM International, Materials Park, OH. pp 497–509 (1994).
- 40 Tom Smith, Mahle Group, personal communication (January, 2013)
- 41 *Molybdenum, op. cit.*, p. 25.
- 42 Noran Zlatin, Michael Field, William P. Kostor, and John V. Gould, “Machining of Refractory Metals, Chapter V-Machining of Molybdenum TZM Alloy,” *ASD-TDR-581*, Metcut Research Associates, pp 78–111 (July, 1963).
- 43 *Molybdenum Metal, op. cit.*, p. 35.
- 44 *Molybdenum, op.cit.*, p. 23
- 45 J. A. Shields, Jr. and B. Mravic, “Factors Affecting the Delamination of P/M Molybdenum Sheet During Stamping,” *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 1991, Vol. 9*, American Powder Metallurgy Institute, Princeton, NJ (1991).
- 46 A. J. Bryhan, “Joining of Molybdenum Base Metals and Factors Which Influence Ductility,” *WRC Bulletin 312*, Welding Research Council, New York, NY (1986).
- 47 R. I. Jaffee, C. T. Sims, and J. J. Harwood, “The Effect of Rhenium on the Fabricability and Ductility of Molybdenum and Tungsten,” *Proceedings of the 3rd International Plansee Seminar*, pp 380–411, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria (1958).
- 48 Leonhardt and J. E. Gould, “A Study of Welding Behavior for Molybdenum With and Without Lanthanum Oxide Additions,” *Proceedings of the Plansee Seminar, 2013* (In press).



ISBN 978-1-907470-31-8