



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113025839 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(21) 申请号 202110233893.4

(22) 申请日 2021.03.03

(71) 申请人 西北有色金属研究院

地址 710016 陕西省西安市未央区未央路
96号

(72) 发明人 梁静 张新 林小辉 高选乔

薛建嵘 李延超

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213

代理人 马小燕

(51) Int. Cl.

G22C 1/04 (2006.01)

G22C 27/04 (2006.01)

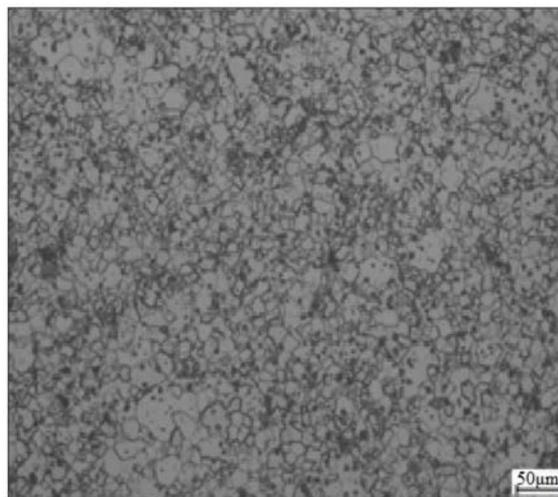
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种微合金化的钼钨合金制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种微合金化的钼钨合金制备方法,该方法在钼粉中加入钨元素,采用粉末冶金法制备得到微合金化的钼钨合金。本发明采用微合金化的方法,通过在钼粉中加入微合金化元素钨元素制备得到钼钨合金,使得该钼钨合金具有优异的电子接收和发射性能,改善其作为电子功能材料制备的电子元件的电子发射和接受性能、高低温力学性能、耐腐蚀性,且力学性能大幅提高,提高了电子元件的性能稳定性、可靠性和寿命。



1. 一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,该方法在钼粉中加入钨元素,采用粉末冶金法制备得到微合金化的钼钨合金。

2. 根据权利要求1所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、将水合三氯化钨采用溶剂溶解后加入到钼粉中搅拌均匀,然后进行混粉,得到混合粉末;

步骤二、将步骤一中得到的混合粉末放入不锈钢或高温合金料舟内,然后在氢气气氛下进行煅烧还原,得到钼钨合金粉末;

步骤三、将步骤二中得到的钼钨合金粉末依次进行等静压成形和烧结,得到钼钨合金。

3. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤一中所述混粉采用的容器材质为非金属的高分子材料。

4. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤一中所述水合三氯化钨中的钨元素质量含量为37.5%,所述钼粉的平均费氏粒度为 $2.5\mu\text{m}\sim 3.5\mu\text{m}$,质量纯度大于99.95%。

5. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤一中所述溶剂为无水乙醇,所述混粉采用的设备为三维混粉机,混粉的时间为4h。

6. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤二中所述高温合金料舟为钼制料舟。

7. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤二中所述煅烧还原的温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$,时间为1.5h~3h。

8. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤三中所述钼钨合金中钨元素的质量含量为0.3%~0.6%。

9. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤三中所述钼钨合金中C的质量含量小于50ppm,N的质量含量小于10ppm,O的质量含量小于50ppm。

10. 根据权利要求2所述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤三中所述钼钨合金经高温锻造或轧制后,得到棒材或板材。

一种微合金化的钼钨合金制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属材料加工技术领域,具体涉及一种微合金化的钼钨合金制备方法。

背景技术

[0002] Pt族金属具有耐腐蚀、熔点高、电热稳定性好、催化活性高等特点。金属钨为贵金属元素,属于VIII族元素,具有与Pt类似的电子层结构,化学性质很稳定,对普通的酸、王水、氢氟酸、磷酸均具有抗腐蚀性,对于钾、钠、铅、锂、铜等熔融金属也具有抗腐蚀性。同时,钨元素具有很好的催化作用,可用于氢化、异构化、氧化和重整等反应中。金属钼是体心立方过渡族金属,d副电子层不满10个,其分布不对称,原子间应力较大,导致钼具有低温脆性的特点。另外,金属钼的晶界对杂质敏感,导致钼金属的晶界脆化。当钼与VIII族的元素合金化时,会减少电子键的方向性,降低原子间应力,可使金属钼的低温脆性降低。

[0003] 钨元素加入金属钼中,可以提高钼合金的电子发射和接收性能,提高钼合金的高温耐腐蚀性,提高钼合金的强度和塑性。因此钼钨合金是一种优异的电子功能材料,但目前鲜见报道。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供一种微合金化的钼钨合金制备方法。该方法采用微合金化的方法,通过在钼粉中加入微合金化元素钨元素制备得到钼钨合金,提高了电子元件的电学、力学性能,进而提高电子元件的性能稳定性和寿命。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,该方法在钼粉中加入钨元素,采用粉末冶金法制备得到微合金化的钼钨合金。

[0006] 本发明采用微合金化的方法,通过在钼粉中加入微合金化元素钨元素,制备得到钼钨合金,该钼钨合金具有优异的电子发射和接收性能,可作为电子功能元件在高温环境下使用,同时该微合金化的方法提高了电子元件的电学、力学性能,进而提高电子元件的性能稳定性和寿命。

[0007] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0008] 步骤一、将水合三氯化钨采用溶剂溶解后加入到钼粉中搅拌均匀,然后进行混粉,得到混合粉末;

[0009] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末放入不锈钢或高温合金料舟内,然后在氢气气氛下进行煅烧还原,得到钼钨合金粉末;

[0010] 步骤三、将步骤二中得到的钼钨合金粉末依次进行等静压成形和烧结,得到钼钨合金。

[0011] 本发明采用微合金化的方法,以可溶性的钨盐水合三氯化钨和钼粉为原料,通过

将水合三氯化钨经溶剂溶解形成溶液后加入到钼粉中,混粉后使得三氯化钨充分均匀分散在钼粉中,得到钨元素分布均匀的混合粉末,然后将混合粉末进行煅烧还原,该过程中三氯化钨依次经分解、氧化和还原转化成单质钨粉,并均匀附着在钼粉上,再经等静压成形和烧结,得到成分均匀的钼钨合金,该钼钨合金具有优异的电子接收和发射性能,作为电子功能材料,比纯钼材料具备更好的耐腐蚀性能、较好的高低温强度和塑性,改善了电子元件的电子发射和接受性能、高低温力学性能、耐腐蚀性,提高了电子元件的性能稳定性、可靠性和寿命;同时,由于钼钨合金中微合金化元素即钨元素分布均匀,减少了贵金属钨的用料,在钼钨合金性能大幅提高的前提下,降低了钼钨合金的原料成本。

[0012] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤一中所述混粉采用的容器材质为非金属的高分子材料。采用高分子材料容器进行混粉,有效避免了湿混粉过程中,三氯化钨与容器尤其是金属容器发生置换反应,避免了钨元素的流失,以及置换反应导致的混合粉末中金属杂质含量的增加。

[0013] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤一中所述水合三氯化钨中的钨元素质量含量为37.5%,所述钼粉的平均费氏粒度为 $2.5\mu\text{m}\sim 3.5\mu\text{m}$,质量纯度大于99.95%。通过上述限定精确保证了钨元素的加入量,且三氯化钨在钼粉中均匀分散,有利于提高钼钨合金的成分均匀性。

[0014] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤一中所述溶剂为无水乙醇,所述混粉采用的设备为三维混粉机,混粉的时间为4h。该溶剂既可以将水合三氯化钨充分溶解,且混粉后容易完全除去,避免了杂质元素的引入,保证了钼钨合金的质量。

[0015] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤二中所述高温合金料舟为钼制料舟。该料舟材质与混合粉末中主元素钼的成分相同,进一步避免了杂质的引入。

[0016] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤二中所述煅烧还原的温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$,时间为 $1.5\text{h}\sim 3\text{h}$ 。该优选的煅烧还原的工艺参数有利于增强钨元素的还原效果,且钼钨合金粉末不结块,有利于后续的钼钨合金粉末的成形加工。

[0017] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤三中所述钼钨合金中钨元素的质量含量为 $0.3\%\sim 0.6\%$ 。该钨元素含量的钼钨合金在保证其性能的前提下,减少了贵金属钨的用量,降低了钼钨合金的原料成本。

[0018] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤三中所述钼钨合金中C的质量含量小于50ppm,N的质量含量小于10ppm,O的质量含量小于50ppm。本发明制备的钼钨合金中的杂质元素含量较低,有效保证了钼钨合金的性能。

[0019] 上述的一种微合金化的钼钨合金制备方法,其特征在于,步骤三中所述钼钨合金经高温锻造或轧制后,得到棒材或板材。

[0020] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0021] 1、本发明采用微合金化的方法,通过在钼粉中加入微合金化元素钨元素制备得到钼钨合金,提高了电子元件的电学、力学性能,进而提高电子元件的性能稳定性和寿命。

[0022] 2、本发明采用微合金化的方法,以可溶性的钨盐水合三氯化钨和钼粉为原料,提高钨元素在混合粉末的分布均匀性,进而得到成分均匀的钼钨合金,使得该钼钨合金具有优异的电子接收和发射性能,改善其作为电子功能材料制备的电子元件的电子发射和接受

性能、高低温力学性能、耐腐蚀性,提高了电子元件的性能稳定性、可靠性和寿命。

[0023] 3、本发明制备的钼钌合金中微合金化元素即钌元素分布均匀,减少了贵金属钌的用料,在钼钌合金性能大幅提高的前提下,降低了钼钌合金的原料成本。

[0024] 4、本发明的锻造还原过程中采用钼制料舟盛放混合粉末,避免了料舟对钼钌合金粉末的污染,有利于降低钼钌合金中杂质元素含量

[0025] 5、本发明仅添加少量的钌元素即可制备得到力学性能大幅提高的钼钌合金,经检测,该钼钌合金制备的70%变形量的热锻棒材,其延伸率达到30%,抗拉强度达到700MPa以上。

[0026] 下面通过附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的详细描述。

附图说明

[0027] 图1a为本发明实施例1制备的钼钌合金的金相组织图(200×)。

[0028] 图1b为本发明实施例1制备的钼钌合金的金相组织图(500×)。

[0029] 图2a为本发明实施例1制备的钼钌合金锻造棒材的纵向金相组织图(200×)。

[0030] 图2b为本发明实施例1制备的钼钌合金锻造棒材的纵向金相组织图(500×)。

[0031] 图3a为本发明实施例1制备的钼钌合金锻造棒材的横向金相组织图(200×)。

[0032] 图3b为本发明实施例1制备的钼钌合金锻造棒材的横向金相组织图(500×)。

具体实施方式

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例包括以下步骤:

[0035] 步骤一、将0.16kg水合三氯化钌加入到烧杯中,并加入无水乙醇搅拌至完全溶解,然后加入到9.94kg钼粉中搅拌均匀,并采用无水乙醇清洗烧杯且把清洗溶液倒入钼粉中搅拌均匀,再转移至溶剂为20L的聚四氟乙烯混料罐内,采用三维混粉机进行混粉4h,得到混合粉末;

[0036] 所述水合三氯化钌中的钌元素含量为37.5%;

[0037] 所述钼粉的平均费氏粒度为2.5 μm ,质量纯度为99.97%;

[0038] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末均匀放入4个尺寸为200mm \times 200mm \times 30mm(长 \times 宽 \times 高)的钼制料舟内,然后在氢气气氛、800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行煅烧还原3h,得到钼钌合金粉末;

[0039] 步骤三、将步骤二中得到的钼钌合金粉末装入两个直径为50mm的橡胶套内,在200MPa压力下保压60s进行等静压成形,得到直径为40mm的坯料,然后经氢气高温烧结,得到直径为36mm的钼钌合金,经高温锻造后得到直径为18mm的钼钌合金棒材。

[0040] 经检测,本实施例制备的钼钌合金中Ru的质量含量为0.6%,C的质量含量为0.0048%,N的质量含量为0.0006%,O的质量含量为0.0020%。

[0041] 将本实施例制备的钼钌合金棒材加工至不同状态下进行拉伸试验,对应的室温机械性能如下表1所示。

[0042] 表1

[0043]

状态	R(热锻态)	M(回复态)	M(再结晶态)
----	--------	--------	---------

抗拉强度 (MPa)	774	739	717
屈服强度 (MPa)	640	593	560
延伸率 (%)	31.5	39.5	36
断面收缩率 (%)	57	64	66

[0044] 从表1可知,本实施例制备的钼钌合金棒材在热锻态,去应力态,和再结晶状态下均均有较高的抗力强度、屈服强度和很好的延伸率。

[0045] 图1a为本实施例制备的钼钌合金的金相组织图(200×),图1b为本实施例制备的钼钌合金的金相组织图(500×),从图1a和图1b可看出该钼钌合金的晶粒均匀,晶粒尺寸小于10 μ m。

[0046] 图2a为本实施例制备的钼钌合金锻造棒材的纵向金相组织图(200×),图2b为本实施例制备的钼钌合金锻造棒材的纵向金相组织图(500×),从图2a和图2b可看出该钼钌合金锻造棒材的晶粒由于变形拉长,形成了纤维组织,且晶粒均匀。

[0047] 图3a为本实施例制备的钼钌合金锻造棒材的横向金相组织图(200×),图3b为本实施例制备的钼钌合金锻造棒材的横向金相组织图(500×),从图3a和图3b可看出该钼钌合金锻造棒材再结晶后的晶粒均匀,无异常长大,晶界弯曲,没有形成普通钼合金的直线晶界,从而钼钌合金锻造棒材具有较好的延伸率。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例包括以下步骤:

[0050] 步骤一、将0.10kg水合三氯化钌加入到烧杯中,并加入无水乙醇搅拌至完全溶解,然后加入到9.965kg钼粉中搅拌均匀,并采用无水乙醇清洗烧杯且把清洗溶液倒入钼粉中搅拌均匀,再转移至溶剂为20L的聚四氟乙烯混料罐内,采用三维混粉机进行混粉4h,得到混合粉末;

[0051] 所述水合三氯化钌中的钌元素含量为37.5%;

[0052] 所述钼粉的平均费氏粒度为3.5 μ m,质量纯度为99.971%;

[0053] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末均匀放入4个尺寸为200mm×200mm×30mm(长×宽×高)的钼制料舟内,然后在氢气气氛、950℃条件下进行煅烧还原1.5h,得到钼钌合金粉末;

[0054] 步骤三、将步骤二中得到的钼钌合金粉末装入两个直径为100mm的橡胶套内,在190MPa压力下保压60s进行等静压成形,得到坯料,然后经氢气高温烧结,得到钼钌合金,经轧制后得到直径为30mm的钼钌合金棒材。

[0055] 经检测,本实施例制备的钼钌合金中Ru的质量含量为0.38%,C的质量含量为0.0028%,N的质量含量为0.0004%,O的质量含量为0.0030%。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例包括以下步骤:

[0058] 步骤一、将0.12kg水合三氯化钌加入到烧杯中,并加入无水乙醇搅拌至完全溶解,然后加入到9.965kg钼粉中搅拌均匀,并采用无水乙醇清洗烧杯且把清洗溶液倒入钼粉中搅拌均匀,再转移至溶剂为20L的聚四氟乙烯混料罐内,采用三维混粉机进行混粉4h,得到混合粉末;

[0059] 所述水合三氯化钌中的钌元素含量为37.5%;

[0060] 所述钼粉的平均费氏粒度为 $3.5\mu\text{m}$,质量纯度为99.971%;

[0061] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末均匀放入4个尺寸为 $200\text{mm}\times 200\text{mm}\times 30\text{mm}$ (长 \times 宽 \times 高)的钼制料舟内,然后在氢气气氛、 900°C 条件下进行煅烧还原2.5h,得到钼钌合金粉末;

[0062] 步骤三、将步骤二中得到的钼钌合金粉末装入两个直径为100mm的橡胶套内,在190MPa压力下保压60s进行等静压成形,得到坯料,然后经氢气高温烧结,得到钼钌合金,经轧制后得到直径为30mm的钼钌合金棒材。

[0063] 经检测,本实施例制备的钼钌合金中Ru的质量含量为0.46%,C的质量含量为0.0032%,N的质量含量为0.0005%,O的质量含量为0.0032%。

[0064] 实施例4

[0065] 本实施例包括以下步骤:

[0066] 步骤一、将0.012kg水合三氯化钌加入到烧杯中,并加入无水乙醇搅拌至完全溶解,然后加入到9.965kg钼粉中搅拌均匀,并采用无水乙醇清洗烧杯且把清洗溶液倒入钼粉中搅拌均匀,再转移至溶剂为20L的聚四氟乙烯混料罐内,采用三维混粉机进行混粉4h,得到混合粉末;

[0067] 所述水合三氯化钌中的钌元素含量为37.5%;

[0068] 所述钼粉的平均费氏粒度为 $3.2\mu\text{m}$,质量纯度为99.975%;

[0069] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末均匀放入4个尺寸为 $200\text{mm}\times 200\text{mm}\times 30\text{mm}$ (长 \times 宽 \times 高)的钼制料舟内,然后在氢气气氛、 900°C 条件下进行煅烧还原2.5h,得到钼钌合金粉末;

[0070] 步骤三、将步骤二中得到的钼钌合金粉末装入两个直径为100mm的橡胶套内,在190MPa压力下保压60s进行等静压成形,得到坯料,然后经氢气高温烧结,得到钼钌合金,经轧制后得到直径为30mm的钼钌合金棒材。

[0071] 经检测,本实施例制备的钼钌合金中Ru的质量含量为0.44%,C的质量含量为0.0038%,N的质量含量为0.0006%,O的质量含量为0.0042%。

[0072] 实施例5

[0073] 本实施例包括以下步骤:

[0074] 步骤一、将0.08kg水合三氯化钌加入到烧杯中,并加入无水乙醇搅拌至完全溶解,然后加入到5kg钼粉中搅拌均匀,并采用无水乙醇清洗烧杯且把清洗溶液倒入钼粉中搅拌均匀,再转移至溶剂为20L的聚四氟乙烯混料罐内,采用三维混粉机进行混粉4h,得到混合粉末;

[0075] 所述水合三氯化钌中的钌元素含量为37.5%;

[0076] 所述钼粉的平均费氏粒度为 $3.3\mu\text{m}$,质量纯度为99.965%;

[0077] 步骤二、将步骤一中得到的混合粉末均匀放入4个尺寸为 $200\text{mm}\times 200\text{mm}\times 30\text{mm}$ (长 \times 宽 \times 高)的钼制料舟内,然后在氢气气氛、 900°C 条件下进行煅烧还原2.5h,得到钼钌合金粉末;

[0078] 步骤三、将步骤二中得到的钼钌合金粉末装入橡胶套内,在195MPa压力下保压60s进行等静压成形得到坯料,然后经氢气高温烧结得到钼钌合金,经轧制后得到尺寸为 $1.50\text{mm}\times 200\text{mm}\times L\text{mm}$ (厚 \times 宽 \times 长)的钼钌合金板材。

[0079] 经检测,本实施例制备的钼钌合金中Ru的质量含量为0.32%,C的质量含量为0.004%,N的质量含量为0.0005%,O的质量含量为0.0035%。

[0080] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制。凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

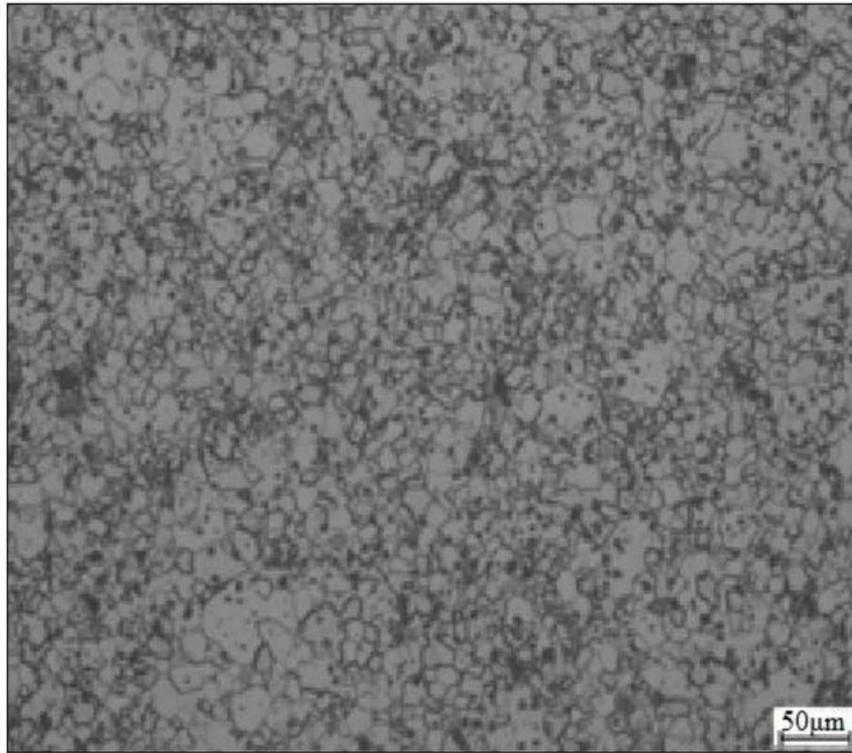


图1a

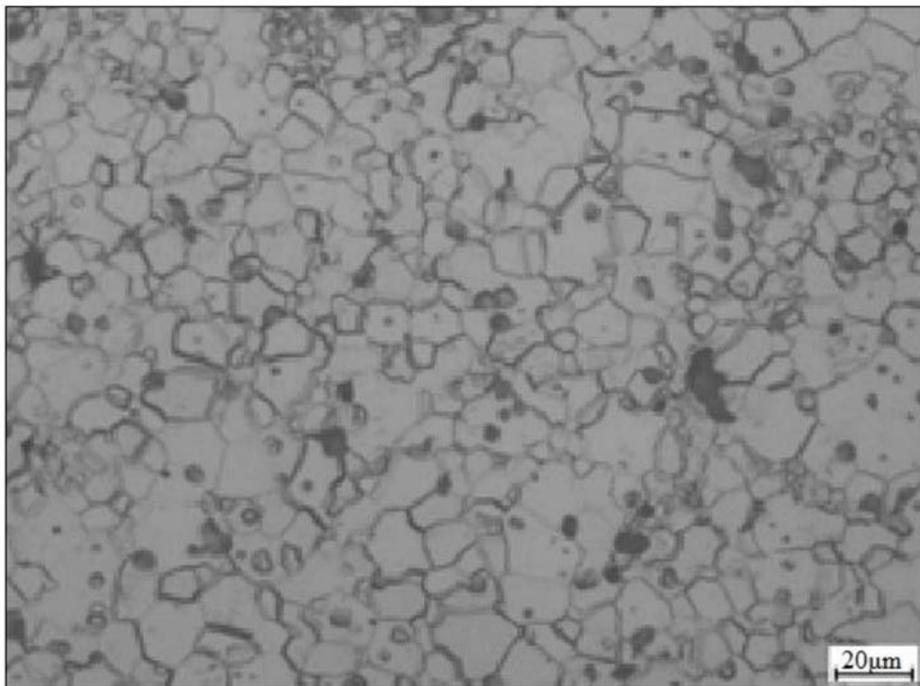


图1b

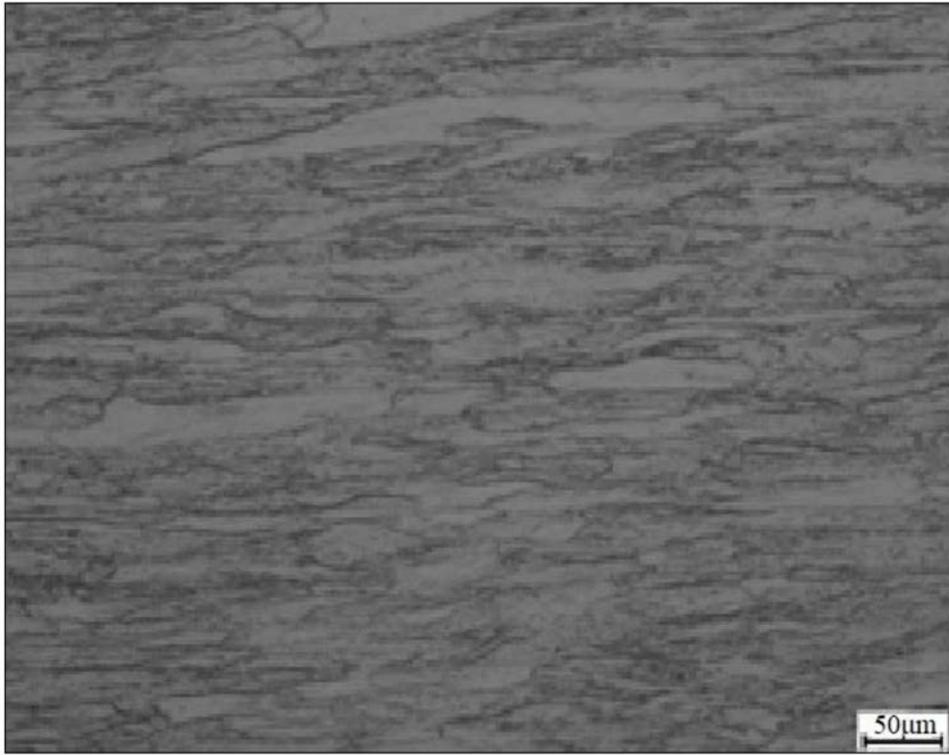


图2a

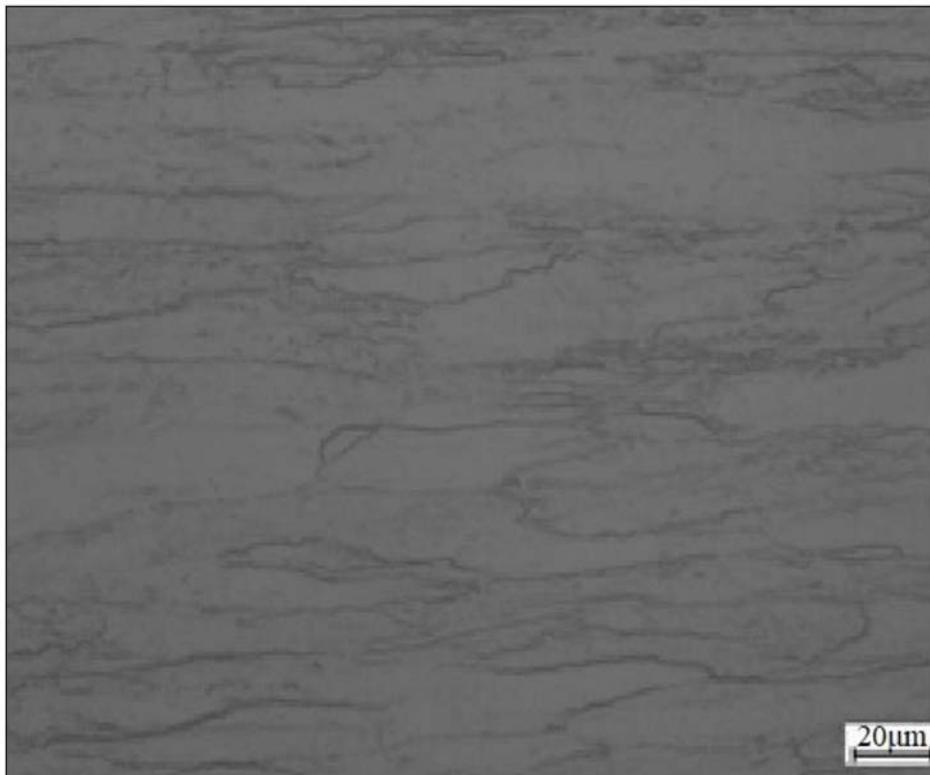


图2b

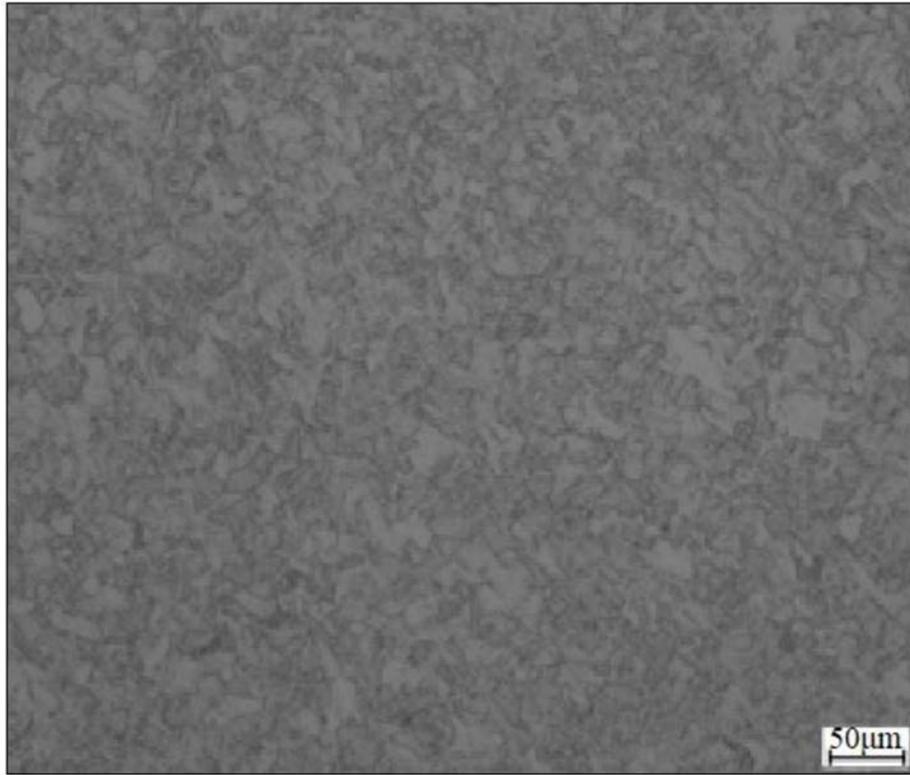


图3a

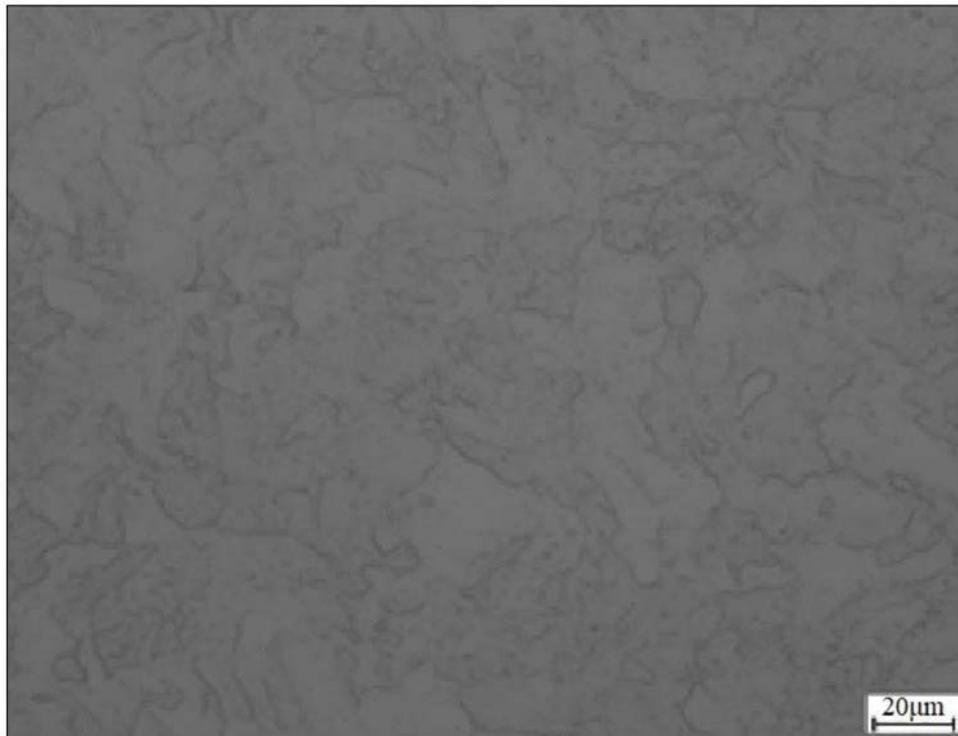


图3b