

钨钼材料简介

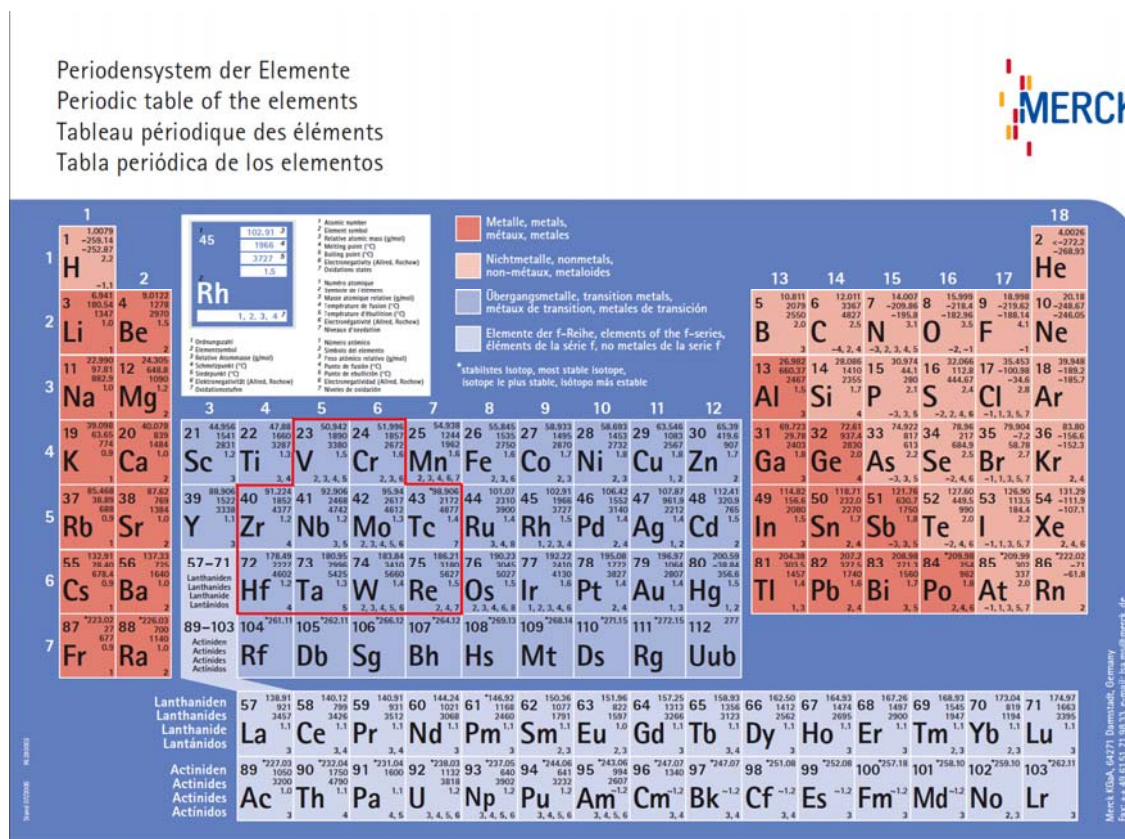
David Zhou Account Manager Business Unit Industry Plansee

1.前言

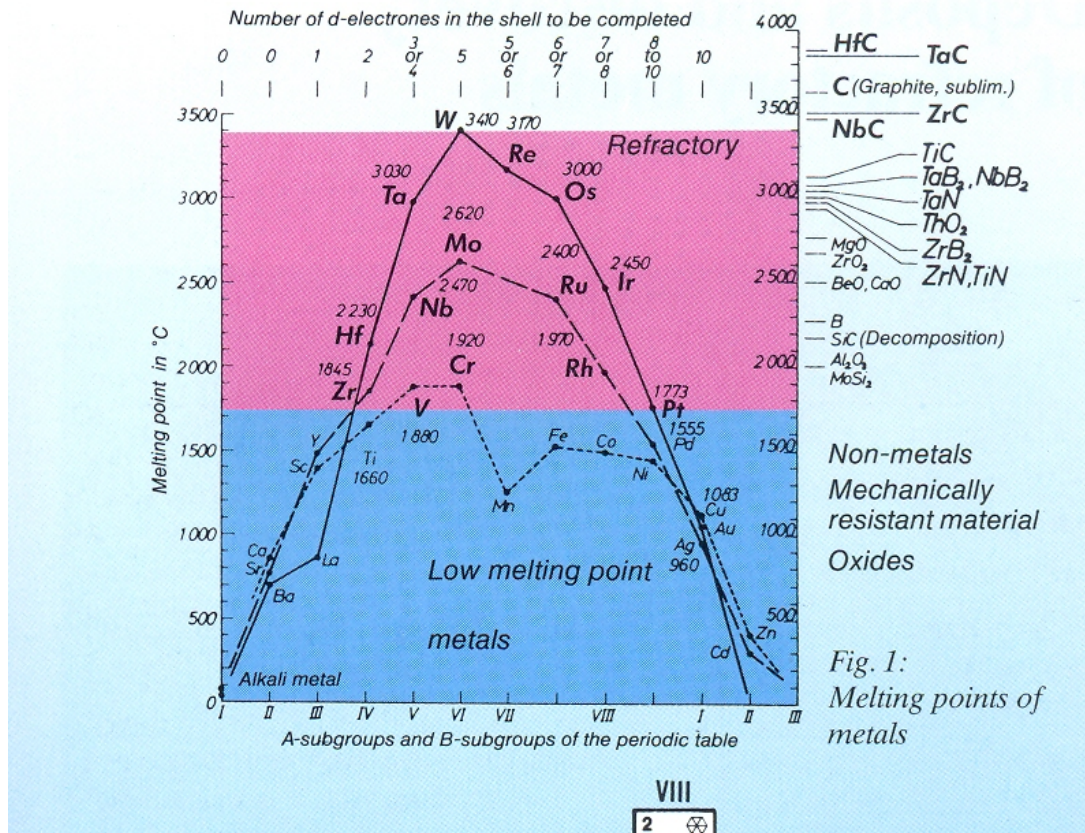
最近一段时间开始接触国内蓝宝石生长行业的一些客户。在聊到钨钼材料和其一些性质时，我发现有好多在蓝宝石材料生长方面的专家，他们对钨钼材料的了解其实并不多，而且有好些观点是以讹传讹的谬误。这也难怪，每个人受术业方面的限制，不可能对所有相关领域都能通晓透彻。因此，我就产生了写这么一篇小文的想法，希望能够给大家带来一些有用的信息，便于大家在材料选择时用作参考。需要说明的是，本文尽量采用学术书刊，公开出版物上和网络上的资料，以力求公正客观。但是由于本人服务于奥地利攀时公司(PLANSEE)多年，受职业习惯的限制，文中难免会出现下意识的对该公司的赞美、褒扬之词。敬请谅解。大家看到这些单词时，可以直接忽略，并不影响大家对整篇文章的理解。另外，由于笔者亦非‘非常专业’人士，文中出现错误在所难免。此文权当抛砖引玉。

2. 钨钼材料综述

钨和钼是同族的难熔金属。在元素周期表上，他们同处于 VIA 族。



所谓难熔金属，一般指熔点高于 1650℃或者简单说，熔点高于白金（Pt）并有一定储量的金属（如下图，金属的熔点曲线）。这些金属包括钨、钼、钽、铌、钎、铬、钒、锆、铪和钨（元素周期表中红线框内部分）。制造耐 1093℃（2000° F）以上高温的结构材料所使用的难熔金属主要是钨、钼、钽和铌。



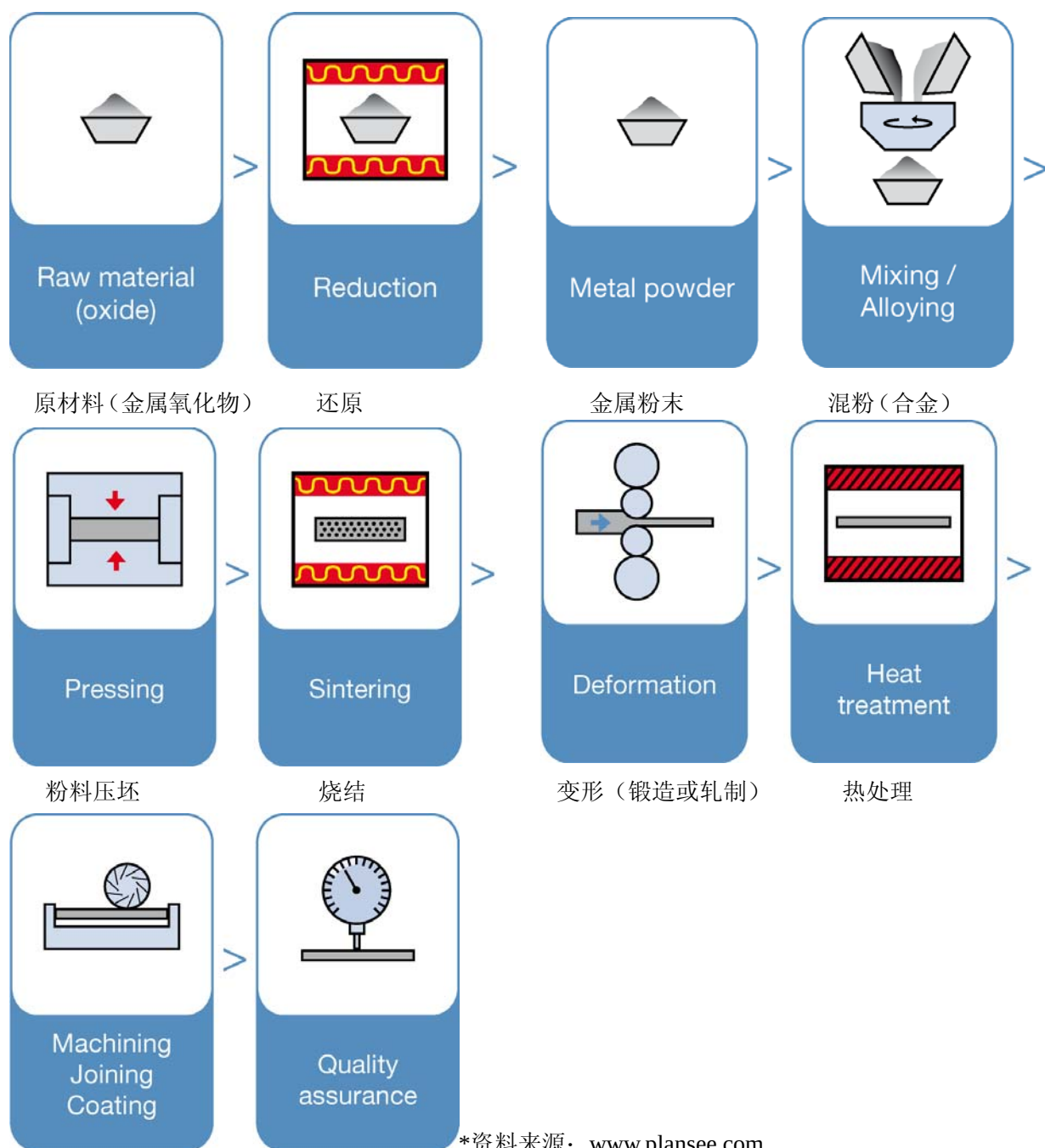
*资料来源:《Refractory Metal》1991 by verlag moderene industrie AG& Co.

在自然界中,钨钼主要以化合态存在。如钼以 MoS_2 、Mo-gloss 和 PbMoO_4 形态存在,且多是伴生矿。钨以 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ 、 CaWO_4 和 Wolframite 形式存在。这些矿藏分布并不均匀。值得高兴的是,这两种金属的矿藏储备主要在中国境内。但是,中国目前只能说是这两种金属的资源大国。离钨钼材料强国的目标,还有很多路要走。这不仅仅是资金的问题,而是人才和经验积累,和是否有一个良性健康可以供其成长的市场的的问题。国人向来好内斗,低成本的无序恶性竞争,使国内一些拥有技术优势的企业也难以承受(话说多了会惹人攻击)。

3.钨和钼的冶炼

钨钼的冶炼方式一般有三种:粉末冶金法、电子束熔炼和真空电弧熔炼。从过程上来说,后两种方式有熔化过程,第一种方式没有熔化过程。但是,从应用范围和材料性能上来说,粉末冶金工艺拥有绝对主导的优势。这也跟粉末冶金工艺可以在金属晶粒形貌的控制和弥散合金生产上拥有熔炼工艺所不具有的天然优势有关。

这里有必要将粉末冶金工艺的流程简要说明一下。还是用图比较形象。



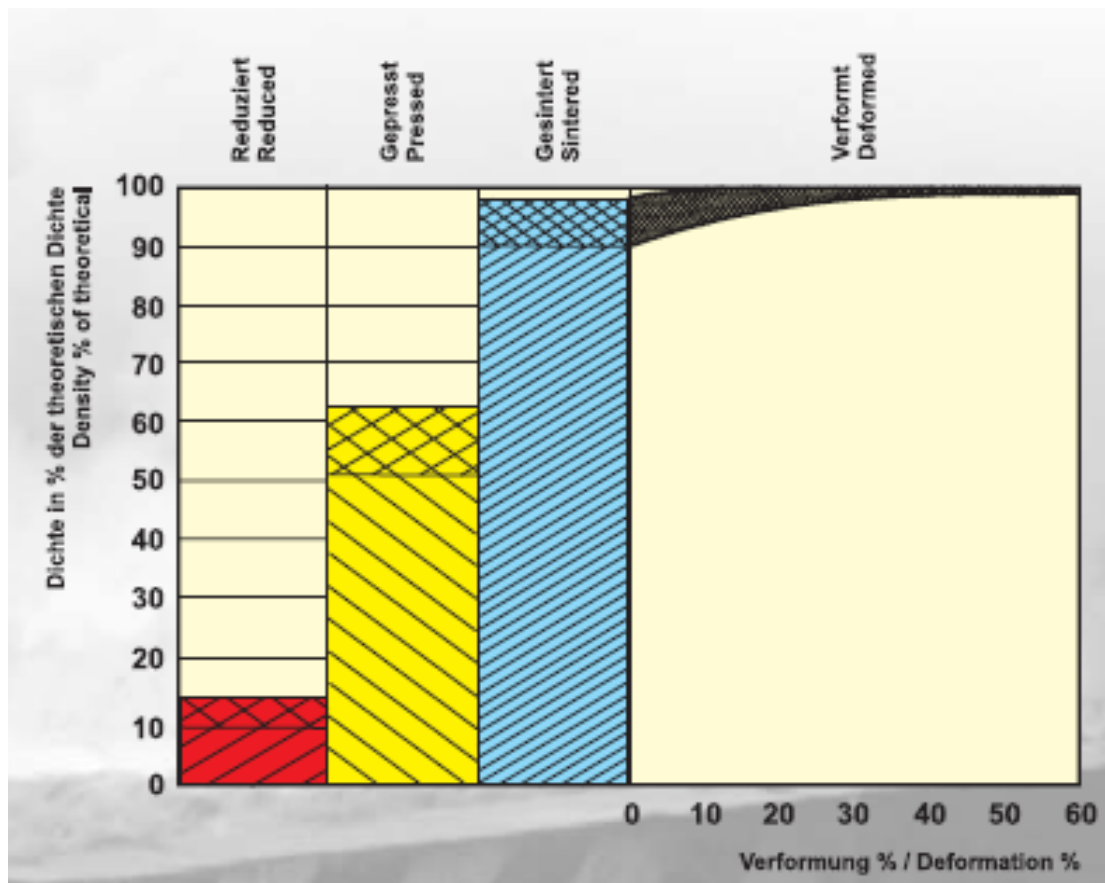
*资料来源: www.plansee.com

机械加工/连接/涂层

质检

这是一个非常简化的流程，便于大家理解。其实这其中的每一个步骤都能对最终产品的质量和性能产生重要的影响。比如原材料，从矿石到氧化物这个精炼过程是非常复杂的。而氧化物粉末的粒度，颗粒形貌和纯度，都对最终成品有决定性的影响。烧结炉的大小决定了最后成品所能达到的尺寸。烧结过程的控制完全决定了最后成品是否能达到预期的性能（这里面有很复杂的理论公式来计算，如 Arrhenius 公式。）。

轧制和锻造的工艺对材料的最终密度和晶粒取向有着非常关键的作用。由于钨钼制品的延展性比较差，所以机加工起来也相对比较难。



*粉末冶金不同工艺阶段，材料的密度变化。

烧结后的材料密度一般在 90%-98%，通过烧结达到材料 100%的理论密度是绝对不可能的。通过轧制和锻造，材料相对密度可以达到 98%以上。



*照片：全球最领先的钨钼材料基地--拥有 90 年历史的奥地利 Plansee 公司总部航拍照片。

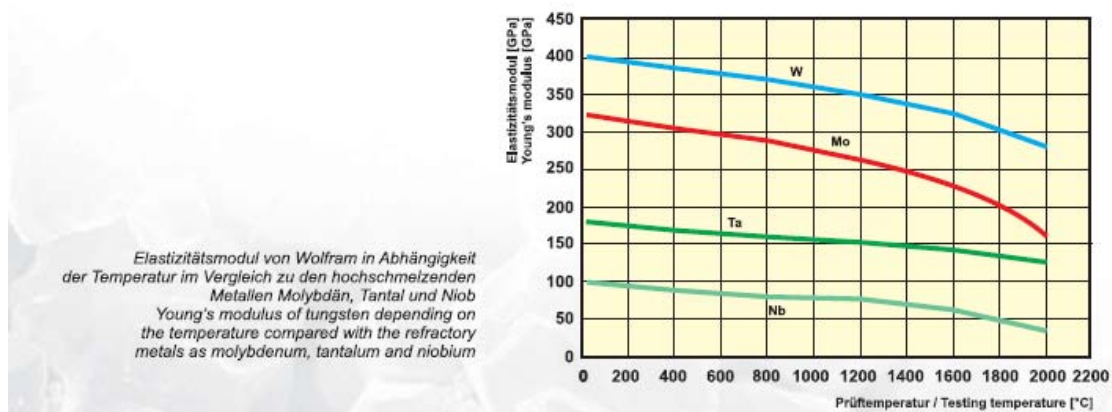


照片：各个工艺阶段的部分照片，从左到右：粉料-烧结-轧制-成品结构件（高温炉）

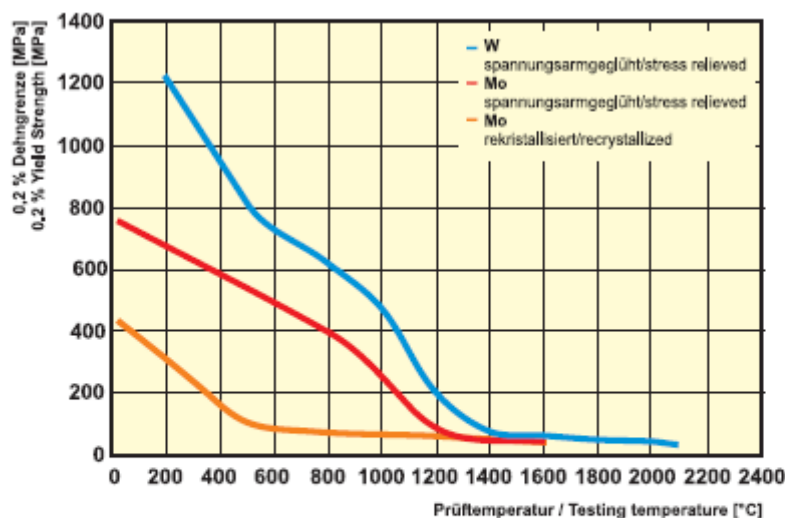
4. 钨钼材料的应用

钨钼材料常常因为以下 9 种性质而在不同工业中得到重要应用。

- 1) 高熔点
- 2) 极低的蒸气压（这对难熔和真空行业的应用尤其重要。）
- 3) 高温物理强度大（用于高温环境中的结构件）
- 4) 抗蠕变（高温负载结构件。尺寸稳定性高。如：大型航空发动机涡轮叶片的锻造模具。）
- 5) 高的弹性模量
- 6) 极低的热胀系数（对于金属-陶瓷结构，金属-半导体结构，金属-石墨结构的应用非常重要。如在 LED 领域，被视为大功率 LED 的未来的 V-LED 将会使用钨或者钨铜材料作为基底材料）
- 7) 优良的导电率（金属特性）
- 8) 优良的导热性（金属特性）
- 9) 选择性的抗侵蚀能力



*钨钼钽铌在不同温度下杨氏模量的对比。



Typische 0,2 %-Dehngrenzwerte für W und Mo-Blechmaterial im spannungsarmgeglühten bzw. rekristallisierten Zustand
(Blechstärke: W = 1 mm / Mo = 2 mm)
Typical 0.2 % yield strength for W and Mo sheet material in the stress relieved and recrystallized condition respectively
(thickness of the sheet: W = 1 mm / Mo = 2 mm)

*不同温度下钨钼和再结晶过的钼发生 0.2%屈服的屈服强度随温度变化曲线。

**还有更多图表，为避免降低可读性，这里不一一列举。

A: 钨的应用

我们最常见的钨的应用，可能算是照明行业了。如钨丝。但是除了钨丝，很多人可能就不知道其实在照明行业，钨还有更广阔的应用。比如，大功率气体放电灯的电极，短弧灯的电极等等。



Anode aus WVMW
WVMW anode

*照明行业应用产品举例：短弧灯电极

在半导体或电子管行业，钨因为具有和硅有近似的热膨胀系数，又能改善电子发射性能，所以被用作电子发射极。

在医疗器械行业，钨通过参杂少量氧化铼（Re）改善高温脆性，可以用来制造 X 光机的射线靶材（如下图左 1）。还可以利用钨或其合金对射线的屏蔽能力，制造放疗设备的射线屏蔽/聚焦系统（如下图右 2）。



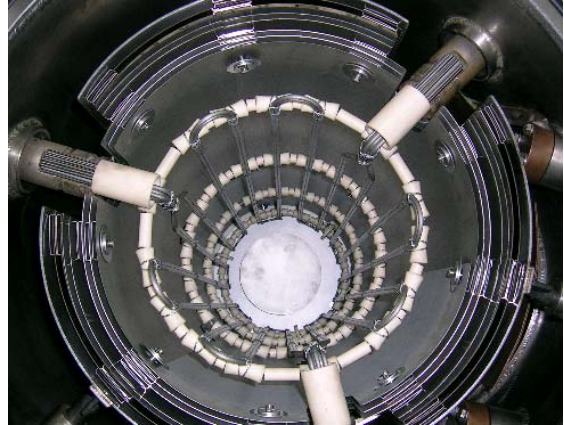
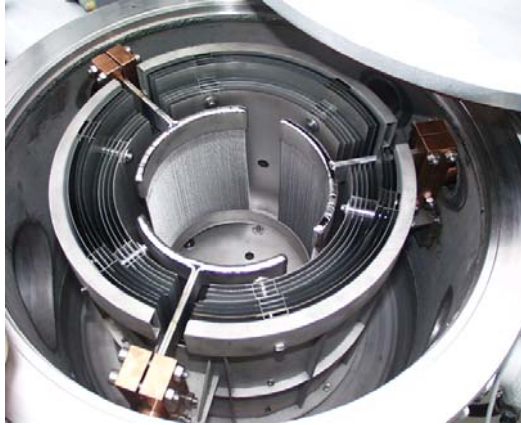
*图片资料：钨在医疗行业的应用。值得一提的是，全球超过 60%的大功率 CT 靶材（左 1）和 100%的伽玛刀屏蔽/聚焦环（右 1，毛坯重量接近 2 吨）是由 PLANSEE 公司提供的。

钨和铜的复合材料在军事应用（如导弹的平衡翼）和高压/特高压输变电行业有着大规模应用(下图左 1，高压开关电弧触头，用来开断 10KV—1000KV 高压线路中的短路电流，需要极强的耐电弧烧蚀能力)。而钨和石墨的复合材料在热核聚变行业有着非常重要的应用（下图右 1）



*图片资料：钨及其复合材料在电力行业的应用

钨还因其高熔点可以用来制作石英玻璃熔炼的加热器和坩埚以及高温烧结炉的内胆。



*不同形式的钨网热场（真空烧结炉和晶体生长炉）



*晶体生长坩埚 左图为钨旋压钨坩埚

** 更多资讯请参考 www.plansee.com

B: 钼的应用

从总体上来说，钼和钨的性质是比较接近的，只是钼比钨更便宜，也更易加工。在应用上，钼也和钨比较接近。比如，在照明行业，用于灯丝支撑件和汽车头灯的反射碗。通过掺杂 CeO_2 和 Y_2O_3 制成的钼带，用来在石英灯管中做封接导线。在电子管中做电极或者结构件。在晶闸管中用作硅元件的基片（Base plate）。



电极



灯丝挂丝钼管

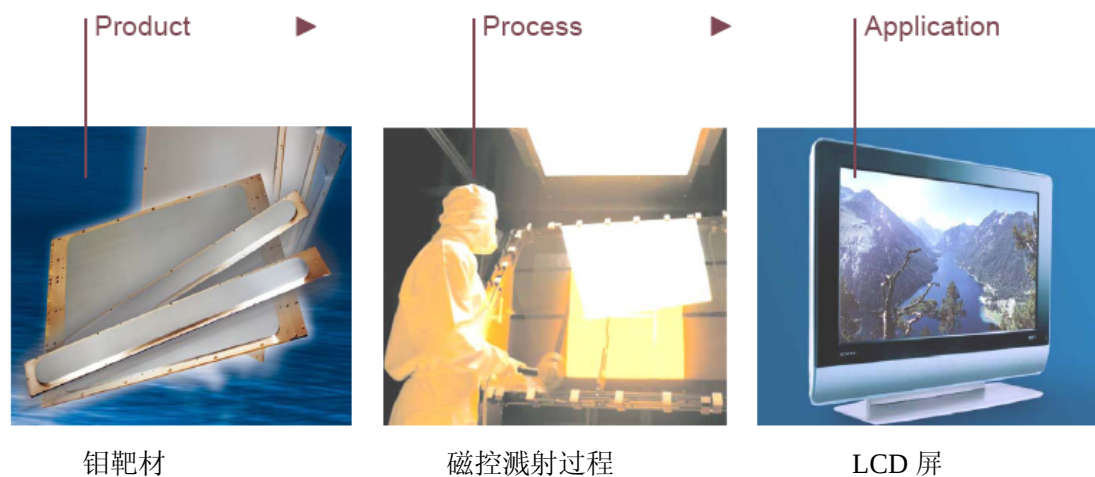


H4 灯反射碗

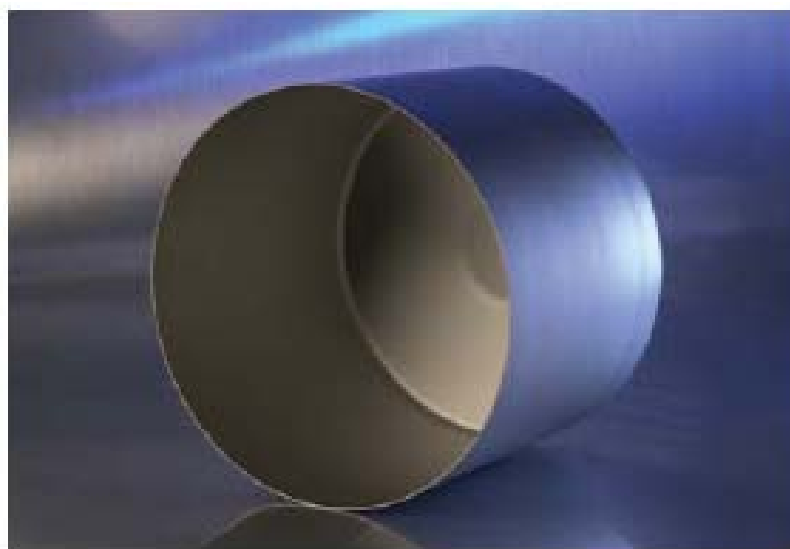
用一个简单的示意图表示：



钼因其热膨胀系数和玻璃接近且有着良好的导电性，在平板显示领域被用来做基电极涂层。即通过磁控溅射过程，将钼溅镀到玻璃基板上。

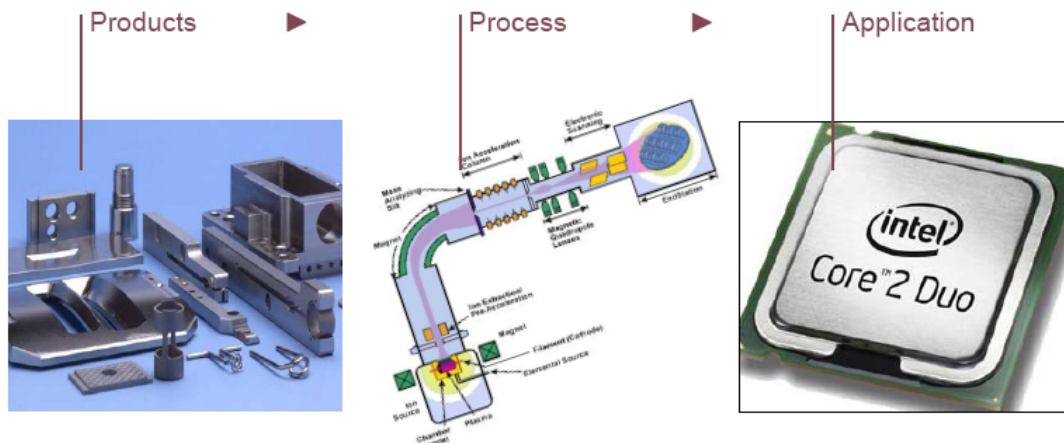


由于钼的延展性比钨更好，在一定的加工温度下，也可以制成无缝钼坩埚。



Nahtloser Tiegel aus Molybdän
Seamless crucible made of molybdenum

钨因其高熔点低蒸汽压的特性，还被广泛应用于离子注入设备中。



离子注入设备部件

离子注入过程

中央处理器（CPU）

5.总结

在实际中，钨钼材料的应用远比本文所介绍的要广泛的多，无论在航天飞机，宇宙飞船，飞机，汽车，还是在电子设备，军事武器上，都可以用到到钨钼材料。由于时间仓促和篇幅限制，这里只能挂一漏万。由于专业和个人学识限制，文中难免有谬误之处，还请高人不吝赐教。

作者联系方式: david.zhou@plansee.com