

· 研究简报 ·

连续电解抛光工艺优化前后的钼丝性能比较

严云涛¹, 张 颢^{1,2}, 程 璇^{1,2*}, 张 颖^{1,2}, 林 强³, 于 洋³

(1. 厦门大学材料学院, 2. 福建省特种先进材料重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005;

3. 厦门虹鹭钨钼工业有限公司, 福建 厦门 361021)

摘要: 通过对比实验对钼丝的连续电解抛光液及工艺参数进行了优化, 并研究连续电解抛光工艺优化前后钼丝的相关性能。结果表明, 工艺优化后的钼丝表面形成了连续均匀的氧化膜, 整体缺陷减少, 表面平整度得到较大的改善, 同时抗拉强度、显微硬度、耐腐蚀性、抗氧化性也有所提高, 综合性能明显优于传统工艺得到的钼丝性能。

关键词: 钼丝; 连续电解抛光; 表面平整度; 性能

中图分类号: TG 175.3

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)03-0441-04

钼丝被广泛用于制造灯泡中螺旋灯丝的芯线和引出线、电子管中栅极和阳极支撑材料、电火花切削工具电极以及制造高温炉的发热体和结构体等高温元件^[1]。钼丝的质量好坏直接影响零件的使用寿命。钼丝在电光源领域中使用一般要求具有低的表面粗糙度, 这样有利于提高丝材的室温抗弯曲性能。电解抛光可用来消除钼丝表面层的高杂质浓度及应力集中点, 从而减小脆性断裂的可能性。影响连续电解抛光工艺的因素很多, 其中电解抛光液起着非常重要的作用。但是, 由于商业竞争的缘故, 关于钼丝连续电解抛光液的组成均没有报道。从目前国内公开的专利来看, 钼丝连续电解抛光液主要为传统的碱性电解液, 如质量分数为 5%~10% 的氢氧化钾溶液或 10% 氢氧化钾和 5% 碳酸钾的混合溶液^[2], 成分单一, 且未考虑添加剂的作用^[3], 电解抛光后的钼丝普遍存在表面粗糙、有明显的缺陷和划痕等现象。采用加热钼丝与湿氢发生热化学反应的方法, 虽然能有效地去除表面杂质, 但需要将钼丝加热到 750~1 200 °C, 能耗较大, 且只适用于直径为 20 μm 以下的超细钼丝^[4]。本文在传统碱性电解抛光液的基础上, 通过加入添加剂和优化工艺参数来进一步改善钼丝的表面平整度, 并对原料及工艺优化前后的钼丝进行了性能分析与比较。

1 实 验

1.1 连续电解抛光原理

图 1 为连续电解抛光钼丝的基本原理示意图, 在收线轮的带动下, 钼丝原料通过装有电解液的电解槽时首先发生电解抛光, 钼丝表面相应感应出正负相间的电荷, 正极放出氧气, 使金属钼发生氧化反应, 生成能溶解在碱溶液中的氧化钼 (MoO_3), 钼丝表面被腐蚀, 负极放出氢气, 析出的氢气有利于疏松钼丝表面生成的氧化钼^[5], 从而达到抛光的效果; 然后通过酸洗和水洗中和吸附在钼丝表面的过量碱液, 最后通过烘干机烘干, 完成一次电解抛光, 再重新开始, 形成连续电解抛光过程。

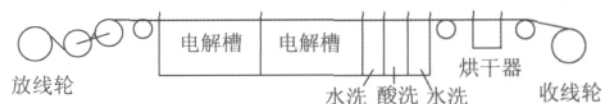


图 1 钼丝连续电解抛光装置的原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of equipment for continuous electropolishing of Mo wires

采用交流电和直流电均能电解抛光钼丝, 因交流电解时电流方向不断变化, 对钼丝抛光和去污净化不利, 而直流电解对钼丝去污净化和抛光效果较好, 但腐蚀减径的效果不如交流电解好, 因此, 本研究综合直流电解和交流电解的优点, 采用先交流后直流的连续电解抛光技术来改善钼丝的表面平整度, 提高钼丝的性能。

收稿日期: 2011-10-26

基金项目: 厦门大学与厦门虹鹭钨钼工业有限公司合作项目
(XDHT2010306A)

* 通信作者: xcheng@xmu.edu.cn

1.2 材 料

采用直径为 0.208 mm 的钼丝原料,纯度为 99.75%,200 mm 丝段质量为 72.340 mg,极限抗拉强度下限为 1 958.43 MPa.所用的化学试剂有:氢氧化钾、冰醋酸、多种有机物添加剂.

1.3 实验及表征方法

本文考察了电解液温度、电解液成分、电解液浓度、直流电压、交流电压及电解时间等工艺参数.首先在相同的工艺条件下向基础抛光液(10%氢氧化钾溶液)中加入等量的醚类非离子表面活性剂,考察钼丝的抛光效果.然后在改进的电解液中对钼丝进行多次重复连续电解抛光正交试验来优化工艺,最后将工艺优化后所得钼丝与传统工艺(10%氢氧化钾溶液,交流电解抛光技术)所得钼丝及原料钼丝进行表面性能的分析比较.为了提高钼丝的性能,在室温下采用连续电解抛光技术,连续电解抛光速率为 20~30 m/min.

采用日本 Hitachi-S3400N 型扫描电子显微镜(SEM)观察钼丝的表面形貌,用 JXA-8100 型电子探针(EPMA)来分析钼丝表面的成分变化及其质量分数,用电子织物拉力机、HVS-1000 数显显微硬度计测定钼丝的抗拉强度及显微硬度.采用荷兰 Autolab PGSTAT30 电化学工作站测量动态极化曲线来评估钼丝的耐蚀性能,所用介质为质量分数为 3.5%氯化钠溶液,测试时采用三电极体系,以钼丝为工作电极,饱和甘汞电极作参比电极,铂片为辅助电极,动电位扫描速率为 20 mV/s.采用热重分析仪对钼丝的抗氧化性能进行测试,测试条件为:空气气氛下以 20 °C/min 的升温速率从室温升至 500 °C 并恒温 60 min.

2 结果及分析

2.1 表面形貌

钼丝原料及连续电解抛光工艺优化前后钼丝的表面形貌如图 2 所示,通过比较可以看出,未经抛光处理的钼丝原料表面非常粗糙,有较深的沟槽,存在杂质;工艺优化前电解抛光得到的钼丝表面虽然消除了一些明显的沟槽及杂质,但还存在较多的波纹和划痕;工艺优化后电解抛光得到的钼丝表面光滑均匀,无明显缺陷和划痕,粗糙度显著降低.

2.2 表面组成

图 3 和表 1 给出了经 EPMA 分析得到的钼丝表面元素数据.表 1 显示,钼丝原料的碳质量分数高达 52.81%,氧质量分数为 6.09%,这是由于钼丝是经过

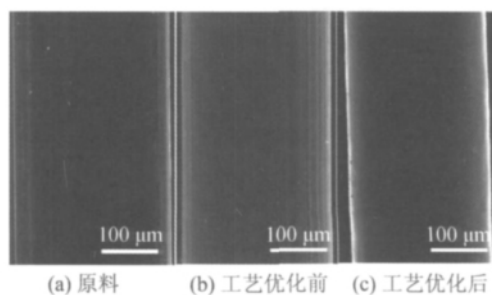


图 2 钼丝表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of Mo wires

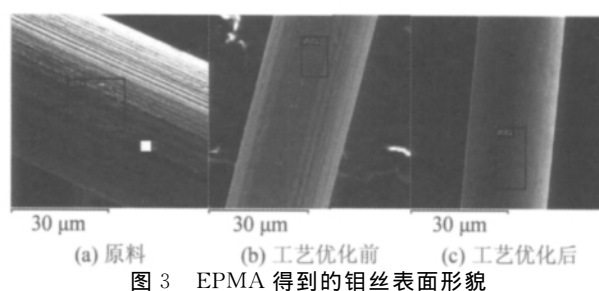


图 3 EPMA 得到的钼丝表面形貌

Fig. 3 The surface morphologies and elemental spectra of Mo wires by EPMA

表 1 EPMA 分析得到的表面元素成分对比

Tab. 1 Comparison of surface elemental compositions analyzed by EPMA

试样	质量分数			原子分数		
	C	O	Mo	C	O	Mo
原料	52.81	6.09	41.10	84.46	7.31	8.23
工艺优化前	0	6.41	93.59	0	29.12	70.88
工艺优化后	0	1.69	98.31	0	9.37	90.63

拉拔制成的,表面附有一层高浓度的石墨乳和少量的氧化物等杂质.钼丝经电解抛光处理之后,可有效去除钼丝表面的石墨乳和氧化物等杂质,主要成分为钼和少量的氧;工艺优化后的钼丝表面纯度更高,钼质量分数为 98.31%,氧质量分数仅为 1.69%.结合图 3 的表面形貌可知,工艺优化后的钼丝表面非常光滑均匀,说明其表面状态更均匀、氧化膜更连续均匀,因而整体缺陷更少.

2.3 性能测试

不同钼丝的抗拉强度和显微硬度测试结果列于表 2,工艺优化后电解抛光得到的钼丝抗拉强度为 1 980.09 MPa,显微硬度为 458 MPa,比钼丝原料的抗拉强度和硬度有所提高,这是钼丝在电解抛光过程中由于电流极化效应的作用,导致丝材内应

表 2 钼丝的力学性能比较

Tab. 2 Comparison of mechanical properties of Mo wires

试样	强度/MPa	硬度/MPa
原料	1960.79	425
工艺优化前	1974.20	448
工艺优化后	1980.09	458

力增加所致^[6]. 通常后续工艺还需要对钼丝进行退火处理来达到使用要求.

图 4 为不同钼丝在质量分数为 3.5% 氯化钠溶液中测得的动态极化曲线, 由此得到腐蚀电位 (E_{cr}), 腐蚀电流密度 (i_{cr}) 和击穿电位 (E_b) 列于表 3. 与钼丝原料和工艺优化前的钼丝相比, 工艺优化后钼丝的腐蚀电位变正, 腐蚀电流密度变小, 说明腐蚀速度变慢; 击穿电位越正, 则表明材料越不易发生局部腐蚀, 耐蚀性能越好. 结合 SEM 和 EPMA 的分析, 钼丝原料及工艺优化前的钼丝表面存在明显的缺陷层, 处于活化状态, 因而钼丝易被腐蚀, 而工艺优化后的钼丝表面可能形成钝化层, 可以有效阻止钼丝的阳极溶解过程, 从而提高了钼丝的耐腐蚀性能^[7].

图 5 为不同钼丝从室温升至 500 °C 条件下并保温 60 min 的热重分析 (TGA) 曲线, 由图可知原料钼丝在

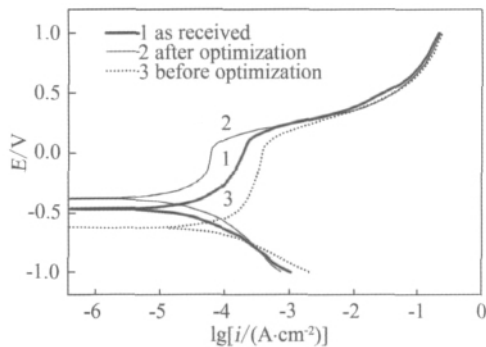


图 4 不同钼丝在 3.5% 氯化钠溶液中的动态极化曲线
Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of different Mo wires in 3.5% NaCl solution

表 3 钼丝的耐蚀性能比较

Tab. 3 Comparison of corrosion-resistant behaviors of Mo wires

试样	E_{cr}/V	$i_{cr}/(10^{-4} A \cdot cm^{-2})$	E_b/V
原料	-0.457	1.255	0.201
工艺优化前	-0.624	4.022	0.116
工艺优化后	-0.381	0.7207	0.218

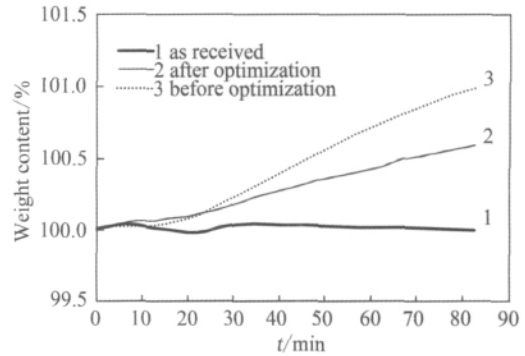


图 5 不同钼丝的热重分析曲线
Fig. 5 TGA curves of different Mo wires

恒温氧化过程中一直处于失重状态, 这是由于原料钼丝表面附着一层拉拔工艺留下的防止氧化的石墨乳, 石墨的氧化温度为 450~600 °C, 所以原料钼丝的氧化实际上是表面石墨乳的氧化. 电解抛光后的钼丝在恒温氧化过程中都是增重的状态, 并且工艺优化前电解抛光得到的钼丝在氧化过程中增重较工艺优化后电解抛光得到的钼丝明显, 特别是随着时间的增加, 工艺优化前电解抛光得到的钼丝增重十分显著, 由此可知工艺优化后钼丝的抗氧化性能有所提高. 根据金属高温氧化理论^[8], 金属的氧化首先是氧化初期氧与金属发生化学反应生成一层单分子氧化膜, 其后是以电化学反应实现膜的生成. 当形成密实的连续氧化膜后, 氧化过程的继续进行取决于界面反应速率和参加反应物质通过氧化膜的扩散速率. 在氧化初期起主导作用的是界面反应; 随着氧化膜的增厚, 反应物质的扩散速率成为氧化速率的控制因素. 所以生成稳定、致密的保护性氧化膜和减少氧化膜晶格缺陷的浓度是改善合金抗氧化性的有效途径, 结合 SEM 和 EPMA 的结果来看, 工艺优化后电解抛光得到的钼丝表面可能生成了一层连续均匀的保护性氧化膜, 正是这层致密的氧化膜抑制了氧原子向钼丝内部的扩散, 从而提高了钼丝的抗氧化性能.

3 结 论

通过使用电解抛光液添加剂以及对抛光工艺参数的优化, 钼丝表面变得光滑均匀, 平整度明显提高. 由于工艺优化后的钼丝表面形成了连续均匀的氧化膜, 其抗拉强度、显微硬度、耐腐蚀性能、抗氧化性能都有所提高, 综合性能明显优于传统工艺得到的钼丝性能.

参考文献:

[1] 罗振中. 钼的应用及其发展[J]. 中国钼业, 2003, 27(2): 7-

10. 其表征[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(6): 547-551.
- [2] 白淑文, 张胜华. 钨钼丝加工原理[M]. 北京: 轻工业出版社, 1983: 394-395.
- [3] 刘爱华, 徐中耀, 郑兴华. 碳钢-不锈钢复合金属电化学抛光工艺研究[J]. 电加工, 1998, 2: 34-36.
- [4] 何庆春, 周琦, 李剑. 连续高温清洁钼丝表面的装置及工艺: 中国, 101892447[P]. 2010-11-24.
- [5] 章志敏, 邱龙会, 杨向东, 等. 电解抛光法制备超细钼丝及其表征[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(6): 547-551.
- [6] 唐元春, 罗卫国, 朱宪忠. 电解清洗高温直化钨钼丝材的工艺研究[J]. 中国照明电器, 2000, 1: 15-17.
- [7] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 29-43.
- [8] 陈鸿海. 金属腐蚀学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995: 19.

Performance Comparisons of Molybdenum Wires Before and After the Optimized Continuous Electropolishing

YAN Yun-tao¹, ZHANG Sa^{1,2}, CHENG Xuan^{1,2,*}, ZHANG Ying^{1,2}, LIN Qiang³, YU Yang³

(1. College of Materials, Xiamen University, 2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Xiamen Honglu Tungsten-Molybdenum Industry Co., Ltd., Xiamen 361021, China)

Abstract: The electrolyte formula and process parameters for the continuous electropolishing of molybdenum (Mo) wires were optimized through comparative tests and the related performances of Mo wires before and after the optimized electropolishing were studied. The results revealed that the surface smoothness of Mo wires after the optimized electropolishing was greatly improved because of the formation of a continuous and uniform oxidation film which might reduce the surface defects. Accordingly, the tensile strengths, micro-hardness, corrosion inhibition and anti-oxidation were also enhanced. The overall performance of the electropolished Mo wires using the optimized process was better than that using the traditional process.

Key words: molybdenum wires; continuous electropolishing; surface smoothness; performance