

WUKUANG XUANKUANG JISHU WENDA

钨矿选矿技术问答

刘全军 邓久帅 刘俊伯 编著

 科学出版社

钨矿选矿技术问答

刘全军 邓久帅 刘俊伯 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书采用问与答的形式阐述钨矿选矿过程中的基本原理、选矿药剂、选矿工艺方法及最新的研究成果。全书共分五章,包括绪论、钨矿资源、钨矿选矿工艺矿物学、钨矿选矿及钨矿资源综合利用。其中,结合钨矿资源加工的实际生产和研究需要,本书还融入钨金属、钨资源、含钨多金属选别、钨二次资源及钨矿尾矿资源综合利用等方面的内容。

本书可作为现场工作的工程技术人员、管理人员和高等院校相关专业师生的参考书,也可作为科技培训教材或自学钨矿选矿技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

钨矿选矿技术问答/刘全军,邓久帅,刘俊伯编著. —北京:科学出版社, 2016.3

ISBN 978-7-03-047986-0

I. ①钨… II. ①刘… ②邓… ③刘… III. ①钨矿床-选矿-问题解答 IV. ①TD954-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第060225号

责任编辑:张展 韩卫军/责任校对:贾伟娟

责任印制:余少力/封面设计:墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年4月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2016年4月第一次印刷 印张:9 1/4

字数:220 000

定价:59.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

钨是一种宝贵的稀有金属，具有熔点和密度高、硬度大、高温强度好的特性。同时，钨也是一种重要的战略资源，在合金、电子、化工等领域具有重要应用。

我国是世界钨资源最丰富的国家，钨资源主要集中在湖南、江西、河南、甘肃、广东、广西、福建和云南等地。进入 21 世纪，我国钨行业发展进入了全新时期，选矿技术、生产规模、市场竞争力都已达到一定水平。我国钨矿储量虽大，但经过长达半个多世纪的开采，易处理的钨资源越来越少，难选矿石比例越来越大。同时，钨矿物嵌布粒度细，微细粒矿物较难回收；白钨矿和黑、白钨混合矿组分复杂，且常伴有其他有用金属；选别过程中，磨矿易造成钨矿过粉碎。这些因素影响了钨矿资源的综合利用水平。

近年来，基于钨资源的战略意义和经济价值，选矿工作者一直关注和重视钨资源加工的研究与开发，包括基础理论研究和应用技术研究，内容涉及工艺矿物学、晶体化学、表面化学、新药剂开发和新工艺研究等，取得了一些理论和技术上的新进展和研究成果。这些新知识、新技术有必要加以吸收、梳理、汇集和整理。此外，编著者多年来一直从事有色金属资源高效加工和矿产资源综合利用等研究工作，希望通过一种深入浅出、通俗易懂的参考书方式来阐述深奥的钨矿选矿理论和技术。以上这些原因是作者编写本书的初衷。

本书的编写得到云南省自然科学基金重点项目（项目编号：2013FA009）的支持，也得到了复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室和昆明理工大学创新团队碎磨节能增效与尾矿资源综合利用等科研平台的帮助。刘俊伯编写本书的第一、第二和第三章；邓久帅编写本书的第五章；刘全军编写本书的第四章，并对全书进行统一整理。

同时，在本书的编写过程中，博士、硕士研究生邓荣东、杨晓峰、胡婷、叶峰宏、杨俊龙、肖红、宋超、冉金城、张治国、姜美光、逢文好、丁鹏等为各种资料的收集、整理与编写做了大量的工作，在此表示衷心感谢。书中引用了许多国内外学者、同行的研究成果，在此表示衷心的感谢；对尚未列出的作者，表示深深的歉意。

尽管在编著此书的过程中我们做了很多工作，但由于水平有限，加上科学和实践都在飞速发展，书中疏漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编著者

2015 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 钨金属的性质和用途	1
1 钨是如何发现的?	1
2 钨的原子结构是什么?	1
3 钨的晶格结构是什么?	2
4 钨的物理性质是什么?	2
5 钨的化学性质是什么?	4
6 钨的力学性能是什么?	4
7 钨的光学性能是什么?	15
8 钨的电磁性能是什么?	16
9 钨有哪些主要用途?	17
第二节 钨精矿及其冶炼	18
10 钨精矿质量标准是什么?	18
11 钨精矿冶炼的方法和主要工艺是什么?	18
12 钨冶炼产品的质量标准是什么?	21
第二章 钨矿资源	23
第一节 钨矿床	23
13 钨的地球化学特性是什么?其地质作用行为是什么?	23
14 世界钨矿床有哪些类型?	23
15 我国钨矿床有哪些类型?	27
16 评价钨矿床的工业指标有哪些?	28
17 世界钨矿资源概况及其储量如何?	28
18 我国的钨矿资源概况如何?	29
第二节 钨矿石	30
19 我国钨矿资源储量的主矿区有哪些?	30
20 钨矿石有哪些类型?	31
21 钨矿石的工业要求是什么?	31
22 我国钨矿资源特点是什么?	32
23 钨矿中常见的伴生组分有哪些?	32
24 钨矿伴生元素的综合评价标准是什么?	32
第三节 钨矿物	33
25 常见钨矿物种类有哪些?	33
26 钨工业矿物有哪些?其可选性如何?	33
27 钨矿石中主要杂质矿物类型及特点是什么?	34

第三章 钨矿选矿工艺矿物学	35
28 什么是矿石工艺类型和矿石工艺特性?	35
29 我国主要的钨矿石工艺类型和工艺特征是什么?	35
30 黑钨矿的化学成分是什么?	37
31 黑钨矿的晶体结构是什么?	37
32 黑钨矿的解理特性是什么?	38
33 黑、白钨矿的物理性质是什么?	38
34 黑钨矿的可浮性质是什么?	39
35 黑钨矿的产状及嵌布特征有哪些?	40
36 钨矿石有什么工艺特性?	41
37 黑钨矿的力学性能及碎磨特性是什么?	41
38 白钨矿的化学成分是什么?	41
39 白钨矿的晶体结构是什么?	44
40 白钨矿的解理特性是什么?	45
41 白钨矿的可浮性质是什么?	45
42 白钨矿的产状及嵌布特征有哪些?	46
43 钨华是什么?	47
44 假象黑钨矿的矿物特征是什么?	47
45 假象黑钨矿的地质产状和成因是什么?	48
46 假象黑钨矿在矿石中的嵌布状态和矿物特征是什么?	48
47 假象白钨矿的地质产状和成因是什么?	49
48 假象白钨矿在矿石中的嵌布状态和矿物特征是什么?	50
49 假象黑钨矿和假象白钨矿的可浮性如何?	51
50 常见钨矿物的镜鉴特征是什么?	51
51 钨矿物的物相有哪些类型, 如何测定?	52
第四章 钨矿选矿	53
第一节 概述.....	53
52 钨矿可选性等级一般如何划分?	53
53 钨矿选矿有哪些主要方法?	53
54 降低钨矿过磨的方法和措施是什么?	54
第二节 黑钨矿选矿技术.....	56
55 黑钨矿选矿的主要方法是什么?	56
56 什么是黑钨矿选矿中的预选作业?	56
57 黑钨矿选矿为什么可以使用重力选矿?	58
58 黑钨矿重选作业常见的设备有哪些?	58
59 摇床的工作原理是什么?	59
60 影响摇床工作的因素有哪些?	61
61 钨选矿中跳汰选矿机的结构和基本原理是什么?	62

62 钨选矿中溜槽选矿机的结构和基本工作原理是什么?	63
63 锯齿波跳汰机在黑钨矿选矿中的应用如何?	63
64 什么是黑钨矿选矿中的磁选作业? 有何应用?	64
65 高梯度磁选机的结构和工作原理是什么?	64
66 干式永磁强磁选机在黑钨矿分选中的应用研究如何?	65
67 干式永磁强磁选机的结构特点及工作原理是什么?	65
68 黑钨矿浮选捕收剂都有哪些?	66
69 黑钨矿浮选调整剂都有哪些?	66
70 硝酸铅活化黑钨矿浮选机理是什么?	67
71 为什么 Mn^{2+} 可以活化黑钨矿?	69
72 苯甲羟肟酸对黑钨矿的捕收机理是什么?	71
73 钨矿选矿作业中细泥是如何产生的?	72
74 钨矿选矿作业中细泥如何处理?	72
75 什么是微细粒黑钨矿选择性絮凝工艺?	74
76 常见微细粒黑钨矿选择性絮凝剂种类和性能如何?	74
77 常见微细粒黑钨矿选择性絮凝工艺中分散剂的种类和性能如何?	78
第三节 白钨矿选矿技术	80
78 白钨矿选矿方法有哪些?	80
79 白钨矿浮选工艺有哪些? 有何发展?	80
80 什么是白钨矿浓浆加温浮选法? 生产厂家及主要技术指标是什么?	81
81 什么是白钨矿常温浮选法? 生产厂家及主要技术指标是什么?	84
82 “石灰法”浮选白钨矿的工艺与原理是什么?	84
83 白钨矿的细粒选矿技术是什么?	87
84 白钨矿浮选常用的捕收剂有哪些?	87
85 白钨矿浮选常用的调整剂有哪些?	87
86 白钨矿浮选设备有何新进展?	88
87 浮选白钨矿适宜的 pH 是多少?	89
88 Na_2CO_3 和 NaOH 调整 pH 何者更优? 其原因是什么?	89
89 pH 对白钨矿及两种含钙矿物可浮性的影响如何?	91
90 硅酸钠对白钨矿及两种含钙矿物可浮性的影响如何?	92
91 硅酸钠浓度变化对白钨矿及两种含钙矿物可浮性的影响如何?	92
92 金属离子对硅酸钠抑制效果的影响如何?	93
93 氟硅酸钠及磷酸盐对白钨矿及两种含钙矿物可浮性的影响如何?	95
94 乙二酸对白钨矿及两种含钙矿物浮选行为的影响如何?	95
95 单宁对白钨矿及两种含钙矿物浮选行为的影响如何?	97
96 羧甲基纤维素对白钨矿及两种含钙矿物浮选行为的影响如何?	98
97 白钨矿的溶解组分是什么?	100
98 铁离子加入硅酸钠对矿物抑制作用的 XPS 能谱分析如何?	101

第五章 钨矿资源综合利用	103
99 钨矿资源综合利用包括哪些方面?	103
100 我国钨矿资源综合利用技术的方向是什么?	103
第一节 含钨多金属矿综合利用	103
101 钨与有色金属硫化矿如何分离?	103
102 钨锡如何分离?	104
103 白钨与锡石混合精矿如何分离?	104
104 黑钨矿与锡石如何分离?	105
105 黑、白钨混合精矿如何分离?	105
106 钨精矿如何脱磷?	105
107 钨锰如何分离?	106
第二节 钨二次资源综合利用	106
108 什么是钨二次资源,它有何特点?	106
109 有何方法从黑钨矿渣中提取氧化钨?	107
110 有何方法从钨尾矿中回收钼、铋?	111
111 如何从苏打烧结法钨浸出渣中回收钼、铌、钽?	111
112 处理含锡钨渣有哪些工艺?	113
113 如何综合处理钨渣中的铀、钍等放射线矿物?	113
114 如何从钨废渣中回收钨?	116
115 如何从净化钨酸盐溶液的磷砷渣中回收钨?	116
116 废钨材及含钨废合金的回收利用有哪些技术?	117
117 如何从含钨废催化剂中回收钨?	124
118 如何用焙烧-氨浸法制取钨酸?	124
119 如何从废催化剂中用苏打烧结法制取 APT?	125
120 含钨废液有哪些综合利用技术?	125
121 如何选择钨二次资源综合回收技术?	126
第三节 钨矿尾矿资源利用	126
122 什么是尾矿资源,钨矿尾矿处理有哪些方法?	126
123 钨矿尾矿有哪些类型?	127
124 钨矿尾矿再选工艺是什么?	128
125 如何用钨尾矿制微晶玻璃?	131
126 如何用钨尾矿制釉面砖?	131
127 如何用钨尾矿制钙化砖?	132
128 如何用钨尾矿制轻质陶粒?	132
129 如何用钨尾矿制水泥熟料矿化剂?	132
130 如何用钨尾矿制备矿物聚合材料?	132
主要参考文献	134

第一章 绪 论

第一节 钨金属的性质和用途

1 钨是如何发现的？

人们早在钨元素发现很久以前，就已经知道了钨的矿物——黑钨矿。它先是在萨克森—波西米亚地区的锡矿山中被发现，随后又在康沃尔被发现。Henckel 曾把黑钨矿看作一种含砷和铁的锡矿石。

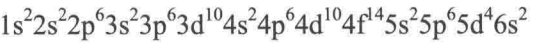
1781 年，一直在研究某种脉石矿物的瑞典化学家 Scheele 阐明了该矿物的成分是钙与某种未知酸的一种化合物。1755 年，Cronstedt 曾把这种成酸元素命名为“Tungsten”（“钨”），这来源于瑞典单词“Tung”（“重的”）和“Sten”（“石头”）。随后在 1821 年，Leonhard 为了纪念 Scheele，把这种矿物取名为“Scheelite”（“白钨矿”或“钨酸钙矿”）。

1783 年，de Elhujar 兄弟俩发现了黑钨矿（钨锰铁矿）也含有钨，但不是与钙在一起，而是与铁和锰在一起。他们还与 Bergmann 合作，用碳还原这种氧化物，成功地获得了金属钨。这大概是首次制出金属钨，他们把它定名为“Wolfram”（“钨”）。关于这个词的起源还不十分清楚，也许是来源于德文单词“Wolf”和“Rahm”或者是瑞典单词“Wolfrig”。这很可能与难以从含有黑钨矿的锡石中提取锡有关。后来在 1863 年，Liebe 介绍了在西班牙的阿尔马格勒拉山脉发现的几乎是纯的钨酸铁，取名为“钨铁矿”（“Ferberite”）。

然而直至 1847 年，Oxland 取得了有关制造钨酸钠、钨酸和金属钨的方法的专利以前，在工业中钨仍然很少为人们所了解。Oxland 在 1857 年还取得铁-钨合金制造方法的专利权，但几乎过了五十年之后，金属钨本身才得到了应用，当时是用来制作白炽灯灯丝。

2 钨的原子结构是什么？

各元素按照其单原子的结构占据元素周期表上一定的位置。钨元素占据元素周期表中原子序数 74 的位置，因此，钨原子核内的质子数为 74，核外的电子数也为 74。电子在核外分布是有“层次”的。同时，在各层中，根据电子运动轨道的能级高低不同，每层还可以分成若干次层，其中对元素物理性质、化学性质影响较大的是最外层电子（部分次外层电子也有影响）。最外层电子数目少（只有 1 个、2 个或 3 个电子）的元素呈金属性；而最外层电子数目多（有 5 个、6 个或 7 个电子）的元素呈非金属性。钨原子中电子层的分布情况如下：



可以看出，钨原子中最外层电子的电子数目为 2，所以它呈金属性。钨原子的次外层（即第五层）的 5f 次层较 5d 次层、5d 次层较 6s 次层的能量高，所以，5f 次层完全空着，而 5d 次层的电子尚未填满，还缺 6 个电子。从上述分析中可以看出，钨原子的次外层电子数是未填满的，所以，钨属于过渡金属。由于电子结构的这个特点，钨显示出一些特性，如价电子的变化等。以上描述了金属钨原子的结构。至于固体金属钨原子间的结合方式，与其他固体金属原子的结合方式一样，是借助于各原子、正离子和自由电子间的引力而结合在一起的，即以“金属键”的方式结合。正是这种结合方式和原子的结构特点决定了钨具有金属的共同特性——导电性、导热性、可塑性和具有金属光泽等。

3 钨的晶格结构是什么？

钨属于体心立方点阵。钨有两种变型，即 α 型和 β 型。在标准温度和常压下，α 型是稳定的体心立方结构。β 型只在有氧存在的条件下才出现，它在 630℃ 以下是稳定的，当温度达到 630℃ 以上时又转化为 α 型钨，并且这一过程是不可逆的。钨的晶体结构及其有关的特性参数见表 1-1。

表 1-1 钨的晶体类型及其参数

金属名称	晶格类型	配位数	点阵常数/nm	原子半径/nm
钨（W）	体心立方	K8	0.31652	0.13706

在晶体点阵中，绝对完整的晶体结构称为理想晶体；而在实际晶体中，存在着一系列的晶体缺陷。所谓晶体缺陷，是指点阵结构发生偏差的那些区域，当然，不能把任何偏差，如原子的热振动和点阵的一般弹性变形等都称为“晶体缺陷”。用 X 射线分析法和电子显微镜等对金属晶体结构进行详尽研究，结果表明，金属晶体中存在的缺陷可分为点缺陷、线缺陷和面缺陷三类。

4 钨的物理性质是什么？

钨的主要物理性质见表 1-2。钨的熔点和沸点在各种金属中是最高的，其蒸气压是所有金属中最低的。在高熔点金属的用途中，上述性质具有决定意义。钨的密度与金大致相等，是密度最高的金属之一。

表 1-2 钨的主要物理性质

原子序数	74
平均相对原子质量	183.85±0.03
电子结构	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
稳定同位素在天然钨中的含量/%	180 (0.14); 182 (26.41); 183 (14.4); 184 (30.64); 186 (28.41)

续表

密度/(g/cm ³)	α -W: 19.246~19.256 (25°C, 晶格测定计算值); β -W: 18.9 (晶格测定计算值); γ -W: 15.8 (薄层 X 射线衍射值)
熔点/K	3663~3696
沸点/K	5973±200
临界温度/K	13400±1400
临界压力/Pa	$(3.37\pm 0.85)\times 10^5$
蒸气压/Pa	$\lg p = -45395T^{-1} \pm 12.8767$ (2600~3100K)
融化潜热/(kJ/mol)	46±4
升华热/(kJ/mol)	858.9±4.6
线膨胀系数:	
293~1395K	$\alpha = 4.266 \times 10^{-6} (T-293) + 8.479 \times 10^{-10} (T-293)^2 - 1.974 \times 10^{-13} (T-293)^3$
1935~2495K	$\alpha = 0.00548 + 5.416 \times 10^{-6} (T-1395) + 1.952 \times 10^{-10} (T-1395)^2 + 4.422 \times 10^{-13} (T-1395)^3$
2495~3600K	$\alpha = 0.01226 + 7.451 \times 10^{-6} (T-2495) + 1.654 \times 10^{-9} (T-2495)^2 + 7.568 \times 10^{-14} (T-2495)^3$
热熔(C_p)/[J/(mol·K)]:	
298.15K	24.10~24.42
500K	24.33~25.44
1000K	27.19~27.60
1500K	29.23~29.86
2000K	31.37~32.13
2500K	34.67~36.00
3000K	39.25~41.80
3500K	46.49~50.85
3600K	48.11~54.68
热导率/[W/(cm·K)]:	
室温	1.75
1200~2800K	$\lambda = 1.0834 - 1.052 \times 10^{-4} T + 234.199 T^{-1}$
电阻率/($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	
273K	4.82
298K	5.40
400K	8.05
500K	10.70
600K	13.35
800K	18.85
1000K	24.75
1200K	30.90
1400K	37.20
电子逸出功(多晶钨)/eV	4.50~4.56
热中子俘获面/m ²	1.8×10^{-27}

5 钨的化学性质是什么？

在钨的化合物中，钨可以呈-2、-1、0、+2、+3、+4、+5、+6的价态，+5价和+6价是其最常见的价态。钨的低氧化态化合物呈碱性，而高氧化态化合物呈酸性。

虽然钨的用途主要取决于其物理性能，如高熔点、高密度和低蒸气压等，但其化学性质也非常重要，因为它们决定和限制了钨在不同条件下的应用领域。

特别要注意的是，钨的化学性质相当反常且相互矛盾。

一方面，钨常被看作颇具惰性的金属，与许多元素和化合物不反应。钨甚至在高温下也能与许多陶瓷和玻璃不发生反应，并能耐许多熔融金属的侵蚀。在室温下钨能经受无机酸的腐蚀，只在较高温度时受到轻微的腐蚀。

另一方面，钨又能与许多元素和化合物发生反应。在室温下钨能与氟发生强烈反应。低于100℃时钨能溶于氢氟酸和硝酸的混合酸、王水和含有氧化剂的碱液中。过氧化氢也是钨粉的良好溶剂。当温度升高时，能与钨反应的物质数量增加。250℃时钨与氯、磷酸、氢氧化钾、硝酸钠或亚硝酸钠反应。500℃时氧和氯化氢对钨的侵蚀变得强烈。800℃时钨与氨起反应，900℃时钨与一氧化碳、溴、碘和二硫化碳起反应。钨与碳或含碳化合物在温度高于1000℃时发生反应。由于碳化钨是用得最多的钨化合物，钨的碳化反应十分重要。

钨在干燥和潮湿的空气中只在适宜的温度下稳定。大约400℃时钨开始氧化，得到的氧化层不致密，不能阻止钨进一步的氧化。高于700℃时钨氧化速度迅速增加。900℃时钨形成的氧化物开始升华，使氧化更加强烈。空气中的水分使氧化物的挥发性增加。

尽管钨是熔点最高的金属，但抗氧化性能差是它很大的缺陷。因此，钨在高温下的应用均需要惰性气氛或真空的保护。

块状钨与水不发生反应，但高于600℃时会被水蒸气氧化。

6 钨的力学性能是什么？

钨的力学性能包括弹性、硬度、脆性、抗拉性能和抗蠕变性能等。

1) 弹性

钨的弹性在室温以下几乎是等同的，多晶钨20℃的弹性常数如下：

杨氏模量 $E=390\sim 410\text{GPa}$ ；剪切模量 $G=156\sim 177\text{GPa}$ ；体积弹性模量 $K=305\sim 310\text{GPa}$ ，泊松比 $\gamma=0.28\sim 0.30$ 。单晶钨的剪切模量、体积弹性模量、杨氏模量和泊松比与温度的关系见图1-1和图1-2。

多晶钨的压缩模量 L 如下：

$$L=5.2415\times 10^{12}-3.7399\times 10^8T-4.598\times 10^4T^2$$

式中， T ——热力学温度，K。

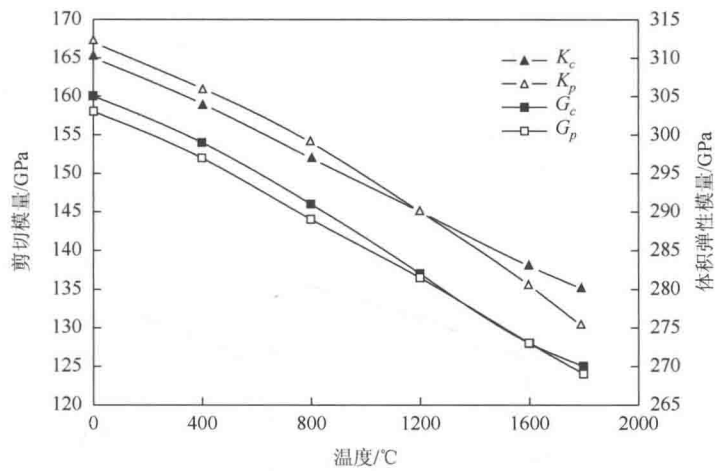


图 1-1 钨的剪切模量和体积弹性模量与温度的关系

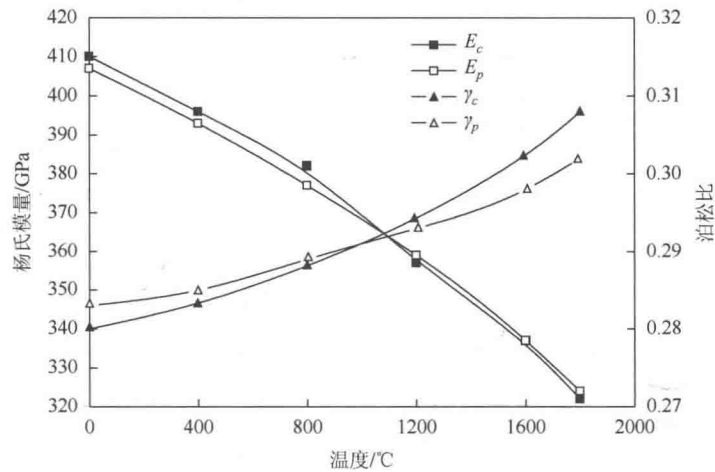


图 1-2 钨的杨氏模量和泊松比与温度的关系

2) 硬度

表 1-3 列出了单晶钨和几种多晶钨的维氏硬度结果。

表 1-3 不同生产过程钨的维氏硬度 (单位: MPa)

材料	种类	压痕面	载荷			
			100kg	200kg	300kg	400kg
Pintch 丝上长大	单晶钨	(100)	3600	3620	3520	3500
		(110)	3950	3890	3850	3800
		(111)	4080	4100	3940	3800
		平均	3920	3790	3630	3570
		(100)	3610	3490	3500	3400
熔化区		(110)	4050	3900	3830	3730
		(111)	3960	3820	3930	3870
		平均	3870	3770	3790	3670

续表

材料	种类	压痕面	载荷			
			100kg	200kg	300kg	400kg
电子束熔炼	多晶钨		3970	3860	3740	3630
旋锻			4980	4740	4750	4630
旋锻与退火			3920	3790	3630	3570
轧制与再结晶			4010	3930	3840	372

从表 1-3 中可以看出, 硬度与载荷有关, 载荷越高, 硬度越大; 单晶钨的硬度与晶体取向有轻微关系, 三个晶体取向的平均值与多晶钨 (经退火或再结晶) 相当; 旋锻加工材料的硬度明显高于退火态材料。

多晶钨的维氏硬度如下:

0℃时 4500MPa, 再结晶时 3000MPa, 加工/变形时约 6500MPa, 400℃时 2400MPa, 800℃时 1900MPa。多晶钨的硬度随晶粒细化而增加, 符合 Hall-Petch 公式:

$$H = H_0 + K_H d^{-1/2}$$

式中, H ——硬度;

H_0 ——温度为 0K 时的硬度, $H_0=3500\text{MPa}$;

K_H ——系数, $K_H=100\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}$;

d ——晶粒粒度, mm。

温度与钨硬度的关系见图 1-3。可以从以下公式

$$H = K_n H_0 \exp(-\alpha_n T)$$

$$\sigma = M_n \sigma_0 \exp(-\beta_n T)$$

得出钨硬度与极限强度的如下关系:

$$\sigma = \frac{M_n \sigma_0}{K_n H_0} H \exp[(\alpha_n - \beta_n) T]$$

式中, H_0 、 H 、 σ 和 σ_0 分别为在试验温度和 0K 温度下的硬度和极限强度; α_n (α_1 , α_2 , α_3) 和 β_n (β_1 , β_2 , β_3) 分别为各切片的温度系数和极限强度温度系数; K_n (K_1 , K_2 , K_3) 和 M_n (M_1 , M_2 , M_3) 为各切片的常数; T 为热力学温度。

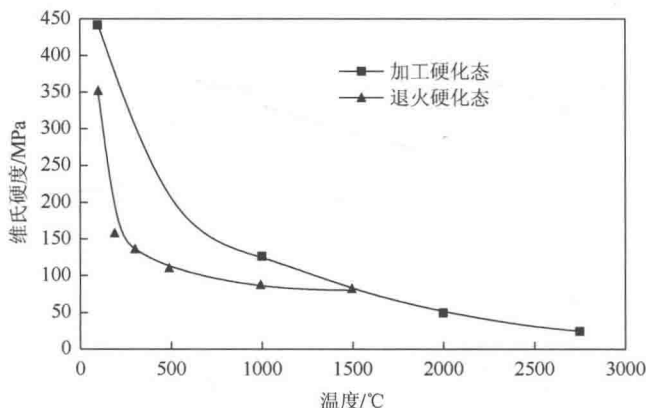


图 1-3 温度在 25~2700℃ 的钨的硬度与温度的函数关系

3) 脆性

表 1-4 列出了钨板进行四倍厚度弯曲时的塑性-脆性转变温度。

表 1-4 钨板进行四倍厚度弯曲时的塑性-脆性转变温度 (DBTT)

1h 退火温度/℃ (°F)	平均晶粒直径/mm (in)	填隙杂质/%	厚度/mm (in)	DBTT/℃ (°F)
		碳、氮、氧		
A. 粉末冶金材料				
1099 (2010)	无数据	5.7×10^{-3} 、 4.6×10^{-3}	1.524 (0.06)	77 (170)
1199 (2190)				121 (250)
1293 (2360)				349 (660)
1393 (2540)				435 (815)
1800 (3272)	0.046 (0.0018)	3.8×10^{-3} 、 $<4 \times 10^{-5}$ 、 6×10^{-4}	0.508 (0.02)	420 (788)
2600~2800				
4712~5072	0.071 (0.0028)			450 (842)
1300 (2372)	0.02~0.04 (0.00079~0.0016)	4×10^{-4} 、 7×10^{-4} 、 1.4×10^{-3}	1.524 (0.06)	
2100 (3812)		2.1×10^{-3} 、 $<5 \times 10^{-4}$		235~280
2800 (4172)		4×10^{-4} 、 $<5 \times 10^{-4}$ 、 1.6×10^{-3}		
2500 (4532)		1.5×10^{-3} 、 $<5 \times 10^{-4}$ 、 1.0×10^{-3}		
B. 电弧熔炼材料				
1427 (2600)	1.8×10^{-2} (7×10^{-4})	4×10^{-4} 、 9×10^{-4} 、 2×10^{-4}	1.27 (0.05)	346 (655)
1649 (3000)	5.02×10^{-2} (2.0×10^{-3})			337 (638)
1871 (3400)	1.08×10^{-1} (4.3×10^{-3})			363 (685)
2038 (3700)	2.74×10^{-1} (1.1×10^{-2})			322 (613)
2204 (4000)	7×10^{-1} (2.8×10^{-2})			374 (706)
1538 (2800)	2.36×10^{-2} (9.3×10^{-4})	6×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} 、 6×10^{-4}	1.016 (0.04)	260 (500)
1649 (3000)	2.68×10^{-2} (1.1×10^{-2})			304 (580)
1927 (3500)	4.55×10^{-2} (1.8×10^{-3})			366 (690)
2093 (3800)	7.64×10^{-2} (3×10^{-3})			346 (655)
2316 (4200)				
1871~1982	3.27×10^{-1} (1.3×10^{-2})			349 (660)
(3400~3600)	1.9×10^{-2} (7.5×10^{-4})	1.4×10^{-3} 、 1.3×10^{-3} 、 3×10^{-4}	1.016 (0.04)	349 (660)
	1.1×10^{-1} (4.3×10^{-3})	4×10^{-4} 、 9×10^{-4} 、 2×10^{-4}		363 (685)
	9×10^{-2} (3.5×10^{-3})	4×10^{-4} 、—、 5×10^{-4}		299 (570)
C. 电子束熔炼材料				
1204 (2200)	4.24×10^{-2} (1.7×10^{-3})	1×10^{-4} 、 1.3×10^{-3} 、 2×10^{-4}	1.016 (0.04)	273 (525)
1649 (3000)	9.91×10^{-2} (3.9×10^{-3})			346 (655)
1927 (3500)	3.38×10^{-1} (1.33×10^{-2})			399 (750)
2093 (3800)	7.13×10^{-1} (2.81×10^{-2})			374 (705)
2204 (4000)	1.18 (4.65×10^{-2})			368 (695)
2316 (4200)	1.04 (4.09×10^{-2})			332 (630)
1871~1982				
(3400~3600)	3.8×10^{-1} (1.49×10^{-2})	5×10^{-4} 、 2.4×10^{-3} 、 2×10^{-4}	1.016 (0.04)	251 (485)
D. 化学气相沉积材料				
1000 (1832)	无数据	$<1.0 \times 10^{-3}$ 、 $<5 \times 10^{-4}$ 、 7.6×10^{-3}	1.016 (0.04)	180 (356)
1400 (2552)				190 (374)
1800 (3272)				200 (392)
2200 (3992)				210 (410)
2500 (4532)				260 (500)

图 1-4 绘出了粉末冶金、电弧熔炼、电子束熔炼和化学气相沉积材料的代表性数据。

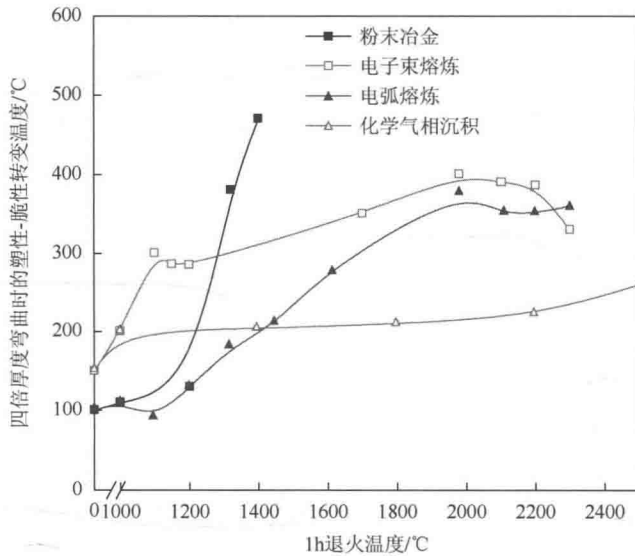


图 1-4 钨的塑性-脆性转变温度 (DBTT) (四倍厚度弯曲) 与 1h 退火温度的关系

一般来说,粉末冶金和电弧熔炼材料的塑性-脆性转变温度比锻造状态材料的低;而就再结晶状态而言,在各类材料中,粉末冶金材料的塑性-脆性转变温度最高,化学气相沉积材料的最低。

屈服应力 σ_s 随杂质含量的变化关系见图 1-5,从图中可以看到,在单晶或多晶钨中, σ_s 与氧含量的关系不大,而碳则提高 σ_s 。氧引起的脆化作用是由于氧在晶界上的偏析,降低了表面能,从而促使晶间破裂。碳引起的脆化作用主要是由于位错与碳化物颗粒之间的相互作用,导致屈服应力的提高。

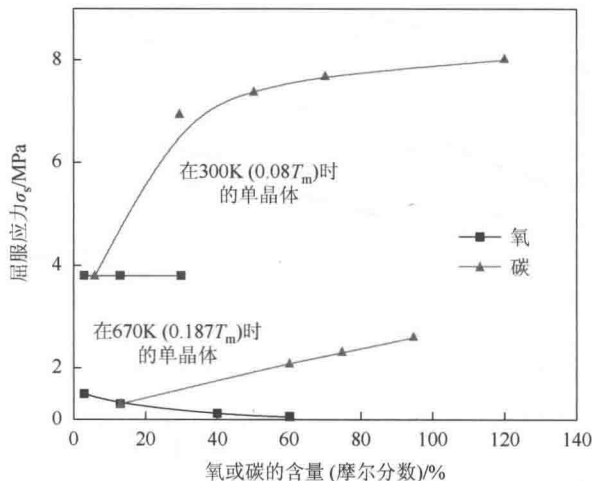


图 1-5 屈服应力与单晶和多晶钨杂质含量的关系

4) 抗拉性能

钨的极限抗拉强度、屈服强度、伸长率和断面收缩率与温度的关系分别见图 1-6~图 1-9, 电子束熔炼材料的强度最低而延性最好, 其强度仅高于化学气相沉积材料, 气相沉积钨的延性最差, 粉末冶金钨和电弧熔炼钨的强度高但延性不好。

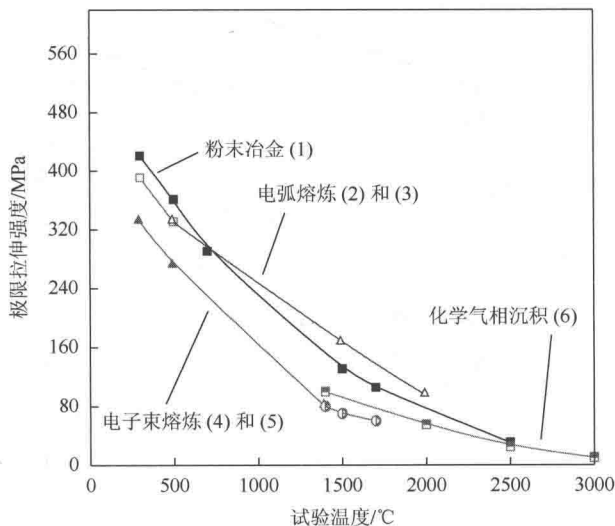


图 1-6 钨的极限抗拉强度与温度的关系

1-棒, 直径 2.36mm, 在 2400℃ 退火 0.5h; 2-棒, 直径 4.06mm, 在 1982℃ 退火 1h; 3-棒, 直径 4.06mm, 在 1648℃ 退火 1h; 4-棒, 直径 4.06mm, 在 1371℃ 退火 1h; 5-棒, 直径 4.06mm, 在 1982℃ 退火 1h; 6-棒, 直径 4.06mm, 在 2845℃ 退火 1h

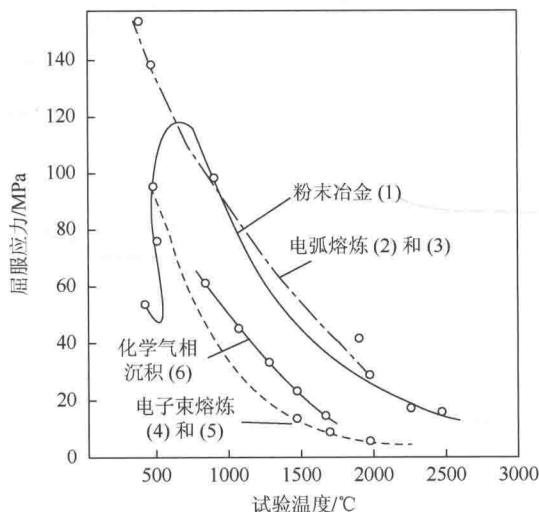


图 1-7 钨的 0.2% 残余变形屈服应力与温度的关系

工业化生产的拉制钨丝, 包括掺杂钨丝和掺氧化钽的钨丝以及 W-3Re 丝的极