



---

# 铝材料及其加工

---



王发展 李大成 孙院军 武宏 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

# 钼材料及其加工

王发展 李大成 孙院军 武宏 编著

北京  
冶金工业出版社  
2008

## 内 容 简 介

本书内容包括钼材料科学研究的最新进展以及作者和同事们长期在该领域研究的成果,系统地阐述了钼冶金、钼材料制备及其深加工的基本原理与应用,全面反映了现代钼材料科学的研究现状和发展趋势以及生产实践。

全书共11章,由钼及其化合物性质、钼资源、提取、钼合金、致密金属及其制品生产及材料深加工、二次资源回收利用等章节构成;本书收集了国内外最新的资料,在内容上既注意对成熟理论及生产技术的介绍,也注意了对本领域的新技术发展动向的归纳。

本书可作为高等院校材料类专业师生的教学参考书,亦可供从事材料科学与冶金工程专业技术人员和科研人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

钼材料及其加工/王发展等编著. —北京:冶金工业出版社,2008.6

ISBN 978-7-5024-4574-4

I. 钼… II. 王… III. 钼合金—加工 IV. TG146.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第080304号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 张媛媛 版式设计 张青

责任校对 侯 珺 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4574-4

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008年6月第1版;2008年6月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;15.375印张;411千字;477页;1-3000册

49.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

能源、材料、信息科学是新技术革命的先导和支柱。稀有金属作为具有优异特性和特殊功能的新型材料，被广泛应用于国民经济的各个领域，特别是在高新技术领域中的应用。因此，稀有金属材料工业既是高科技产业形成和发展的基础，又是建设现代国防的主要基础性材料。稀有金属材料的生产、储存和应用在一定程度上可反映出—个国家的科技发展水平和综合国力。

我国钨、钼矿资源极其丰富，具有明显的资源优势，但是我国与之配套的基础性研究和应用研究还很薄弱，还需要广大从事冶金、材料工作的科研人员、专家学者做大量的研发工作。

在本书的编写过程中，作者广泛地收集了国内外相关资料，并取其精华，内容涉及国外最新的前沿信息和研究成果。另外，本书还特别编入了作者在该领域通过大量实验得出的最新研究成果。本书力求做到既反映成熟的理论及生产工艺、技术、装备，又能反映本领域的最新研究进展。

作者邀请了合作多年的金堆城钼业股份有限公司技术中心的李大成、孙院军两位专家和西安建筑科技大学的武宏老师共同编写本书。作者对他们钨、钼材料科学研究中取得的成果，以及他们孜孜以求的创新精神表示诚挚的谢意。另外，研究生刘勃、张志军等参加了书稿的校对、编排等工作，作者对他们认真细致的工作一并表示感谢。

同时，在本书的编写过程中，引用了国内外学者的研究

成果，在此对他们在钼材料科学研究方面做出的贡献，以及为本书编写给予了热情支持与帮助的同事们和研究生们，表示最真诚的感谢！

由于钼材料科学涉及的范围广泛，加之编者水平有限，因此在取材和论述方法方面可能存在不妥和不足之处，敬请广大读者不吝指正。

王发展  
2007年10月  
西安建筑科技大学

# 目 录

<b>1 概论</b> .....	1
1.1 钼的性质 .....	1
1.1.1 钼的物理性质 .....	1
1.1.2 钼的化学性质 .....	3
1.1.3 钼的力学性能 .....	5
1.2 钼的晶体结构 .....	5
1.2.1 钼的原子结构 .....	5
1.2.2 钼的晶格结构 .....	6
1.3 钼化合物的性质及其应用 .....	6
1.3.1 钼的氧化物 .....	6
1.3.2 正钼酸及其盐类 .....	8
1.3.3 钼的同多酸盐 .....	10
1.3.4 钼的杂多酸及杂多酸盐 .....	13
1.3.5 钼的卤化物、氯氧化物及氟化物 .....	14
1.3.6 钼的硫化物 .....	14
1.4 钼及其合金的名称、牌号、性能与发展动态 .....	15
1.4.1 名称及牌号 .....	15
1.4.2 性能 .....	16
1.4.3 发展动态 .....	19
参考文献 .....	21
<b>2 钼矿物、钼矿石及其精选加工</b> .....	22
2.1 钼矿物 .....	22
2.1.1 辉钼矿 .....	23
2.1.2 其他钼矿物 .....	25

2.2	钼矿资源 .....	26
2.3	钼矿床主要工业类型及特征 .....	26
2.4	钼矿石及其选矿方法 .....	27
2.4.1	钼矿物及其可浮性 .....	27
2.4.2	钼矿石的选矿方法 .....	28
	参考文献 .....	40
3	钼精矿的处理及纯钼化合物的制取 .....	42
3.1	辉钼矿的分解 .....	42
3.1.1	辉钼矿精矿的氧化焙烧 .....	43
3.1.2	辉钼矿精矿的湿法分解 .....	74
3.2	纯钼化合物的制取 .....	88
3.2.1	工业二氧化钼的制取 .....	88
3.2.2	升华法制取三氧化钼 .....	89
3.2.3	经典化学法制取钼酸铵 .....	90
3.2.4	离子交换法 .....	98
3.2.5	萃取法 .....	107
3.3	钼酸铵生产中的废液处理 .....	116
3.3.1	废硫酸萃取余液的处理 .....	117
3.3.2	用低温酸沉母液的萃余液生产化肥 .....	117
3.4	从低品位钼矿物中提取钼 .....	118
	参考文献 .....	119
4	钼粉的制取 .....	122
4.1	氧化钼氢还原法 .....	122
4.1.1	还原过程热力学分析 .....	122
4.1.2	还原过程动力学分析 .....	123
4.1.3	还原过程中粒度的变化 .....	124
4.1.4	工业实践 .....	125
4.2	辉钼矿的热离解法 .....	129

4.3	用卤化物制取钼粉	130
4.4	超细钼粉的制取	130
4.4.1	等离子法制取超细钼粉	130
4.4.2	仲钼酸铵和氯化铵混合制取超细钼粉	132
4.5	影响钼粉质量的主要因素	134
4.5.1	氢气对钼粉质量的影响	135
4.5.2	钼酸铵对钼粉质量的影响	136
4.5.3	料层厚度(投料量)对钼粉性能的影响	140
4.5.4	还原温度对钼粉质量的影响	140
4.5.5	还原时间对钼粉质量的影响	140
4.5.6	还原用设备及环境等对钼粉质量的影响	140
	参考文献	141
<b>5</b>	<b>钼粉的成形与烧结理论</b>	<b>143</b>
5.1	粉末成形理论	143
5.1.1	金属粉末的压制现象	143
5.1.2	金属粉末压制时的位移与变形	144
5.1.3	金属粉末压坯的强度	145
5.1.4	压制压力与压坯密度的关系	148
5.1.5	压制过程受力分析	149
5.1.6	压坯的弹性后效	151
5.1.7	压制理论及其技术的发展	152
5.2	其他粉末成形方法	157
5.2.1	热等静压成形	157
5.2.2	粉末轧制成形	162
5.2.3	粉末挤压成形	165
5.2.4	喷射成形	169
5.2.5	粉浆浇注成形	170
5.2.6	粉末注射成形	174
5.2.7	爆炸成形	175



5.3	压坯质量控制	178
5.3.1	钢模压制质量控制	178
5.3.2	等静压制质量控制	179
5.4	烧结理论及其发展	180
5.4.1	烧结过程基本原理	182
5.4.2	烧结机制	189
	参考文献	194
<b>6</b>	<b>钨粉的成形及其致密化工业实践</b>	<b>198</b>
6.1	钨粉的成形	198
6.1.1	钢模压制成形	198
6.1.2	等静压制成形	199
6.2	钨压坯的烧结致密化	200
6.2.1	预烧结	200
6.2.2	垂熔烧结	202
6.2.3	中频感应烧结	210
6.2.4	钨的活化烧结	214
6.2.5	钨的干氢或真空烧结	219
6.3	致密钨的熔炼法生产	221
6.3.1	真空电弧熔炼	221
6.3.2	电子束熔炼	222
6.3.3	区域熔炼	223
	参考文献	224
<b>7</b>	<b>钨及其合金的塑性加工</b>	<b>227</b>
7.1	锻造法	227
7.2	热挤压法	233
7.2.1	挤压设备	234
7.2.2	加热工艺及其规范	236
7.2.3	挤压工具	239

7.2.4	工艺润滑剂	240
7.2.5	挤压过程受力分析	246
7.2.6	挤压时物料的流动特性分析	253
7.2.7	工艺参数对组织、性能的影响	256
7.3	轧制法及其板、带、箔材的生产	263
7.3.1	板材轧制工艺	263
7.3.2	轧制工艺对性能的影响	264
7.3.3	冷轧板的性能特点	272
7.3.4	钼及其合金的板、带、箔材生产的工业实践	277
7.4	钼及其合金板材的冲压、拉延制品	281
7.4.1	冲裁	281
7.4.2	拉延	284
7.5	钼及其合金管材的旋压加工	297
7.5.1	旋压法的特点及其分类	297
7.5.2	旋压工艺参数的确定	298
7.5.3	管坯旋压工具参数的确定	304
7.5.4	管坯旋压工艺实例	308
	参考文献	309
<b>8</b>	<b>钼的合金化原理</b>	<b>311</b>
8.1	钼与各族元素的相互作用规律	311
8.1.1	尺寸因子	311
8.1.2	电化学因子	311
8.2	钼的二元系合金	321
8.2.1	I B 族金属系	321
8.2.2	II A 族金属二元系	322
8.2.3	II B 族金属二元系	322
8.2.4	III B 族金属二元系	322
8.2.5	III A 族金属二元系	323

8.2.6	IVB族金属二元系	326
8.2.7	IVA族元素二元系	329
8.2.8	VB族金属二元系	333
8.2.9	VA族元素二元系	335
8.2.10	VIB族金属二元系	337
8.2.11	VIA族元素二元系	339
8.2.12	VII族金属二元系	339
8.2.13	VIII族金属二元系	340
8.3	钼的三元系合金	347
8.3.1	钼-钨-IVB~VII族金属系	347
8.3.2	钼-铬-IVB~VIII族金属系	353
8.3.3	钼-铀-IVB~VIB族金属系	357
8.3.4	钼-VB族金属-IVB、VB、VIII族金属系	358
8.3.5	钼-IVB族金属-IVB、VIB、VIII族金属系	362
8.3.6	钼-VIB、VIII族金属-VIB、VIII族金属系	365
8.3.7	钼-IVB~VIII族金属-铝系	369
8.3.8	加入非金属的三元系和四元系	370
8.4	钼基耐热合金的合金化原理	376
8.4.1	钼为耐热合金的基体	376
8.4.2	开发钼和其他元素合金的可能性	385
8.4.3	少量使固溶体合金化的添加元素对 钼性能的影响	387
8.4.4	用形成双相组织的方法强化钼	393
8.4.5	用钨合金化提高钼的耐热强度	405
8.4.6	用稀土氧化物提高钼的再结晶温度	408
	参考文献	412
9	二硅化钼及钼合金	414
9.1	二硅化钼概述	414
9.2	二硅化钼及其复合材料的性质	415

9.2.1	概述	415
9.2.2	抗氧化能力	417
9.2.3	力学性能	420
9.2.4	蠕变行为	423
9.3	制备方法	425
9.3.1	粉末冶金法	425
9.3.2	自蔓延高温合成法	430
9.3.3	等离子沉积和喷涂法	431
9.3.4	固态转移反应法	433
9.3.5	放热弥散(XD)技术	433
9.4	钼合金	434
9.4.1	TZM 合金	434
9.4.2	钼铌合金	438
9.4.3	钼-铜合金	442
	参考文献	444
10	钼与介质的相互作用	446
10.1	钼与氧的相互作用	446
10.1.1	钼-氧系统和氧化钼的性质	446
10.1.2	钼的氧化	450
10.1.3	钼的防氧化保护	456
10.2	钼和其他气体的相互作用	457
10.2.1	氢	457
10.2.2	氮和氨	459
10.2.3	在真空和惰性气体中残存的活性气体	461
10.2.4	卤素、氧化物、碳氢化合物、硫化物	463
10.3	钼与各种熔融试剂的相互作用以及在 溶液中的腐蚀	464
10.3.1	酸溶液	464
10.3.2	盐和碱溶液	466

10.3.3	熔融体 .....	468
10.4	钼与液体金属及金属蒸气的相互作用 .....	468
10.4.1	与铯蒸气 .....	469
10.4.2	与液体钾和钾蒸气 .....	470
10.4.3	与液体钠 .....	470
10.4.4	与液体锂和锂蒸气 .....	470
10.4.5	与液体锌 .....	470
10.5	钼与固体物质的相互作用 .....	471
	参考文献 .....	471
<b>11</b>	<b>钨、钼资源的二次利用 .....</b>	<b>473</b>
11.1	概述 .....	473
11.2	钨资源的二次利用 .....	473
11.2.1	废钨制品及其加工废料 .....	473
11.2.2	冶炼过程废料 .....	473
11.2.3	合金废料 .....	474
11.2.4	含钨废催化剂 .....	474
11.2.5	含钨浸出渣 .....	474
11.3	钼资源的二次利用 .....	475
11.3.1	从废催化剂中回收钼及其他有价元素 .....	475
11.3.2	从制灯工业废酸和其他废水中回收钼 .....	476
	参考文献 .....	476

# 1 概 论

钼是 C. W. Scheele 在 1778 年发现的，和钨一样，也属难熔金属。由于具有高熔点、高密度、高温强度和高硬度等特性而被广泛应用。钼及其合金也采用粉末冶金和压力加工的基本生产方法。

## 1.1 钼的性质

### 1.1.1 钼的物理性质<sup>[1,2]</sup>

钼的主要物理性质见表 1-1、表 1-2 和表 1-3。

表 1-1 钼的主要物理性质

原子序数	42
稳定同位素及其所占百分数/%	92(14.84); 94(9.25); 95(15.92); 96(16.67); 97(9.55); 98(24.14); 100(9.63)
相对原子质量	95.94
晶体结构	体心立方
晶格常数/nm	0.314737
密度/g · cm <sup>-3</sup>	10.2
熔点/°C	2620
沸点/°C	4650
德拜温度/K	450
蒸气压/kPa 与温度的关系式	$\lg p = \frac{-34700}{T} - 0.236 \lg T - 0.145 \times 10^{-3} \lg T + 10.80 (0 \sim 2893)$
2000K	$2.40 \times 10^{-8}$
2800K	$1.54 \times 10^{-3}$

续表 1-1

熔化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	27.6
升华热( $25^\circ\text{C}$ )/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	664.5
蒸发热(沸点时)/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$589.66 \pm 20.9$
比电阻/ $\Omega \cdot \text{m}$ , $25^\circ\text{C}$	$5.2 \times 10^{-8}$
摩尔热容/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与温度的 关系式	$22.92 + 5.44 \times 10^{-3} T (298 \sim 1800\text{K})$
298K	24.54
1000K	28.36
2000K	33.80
热导率(300K)/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	138
线[膨]胀系数(298 ~ 973K)	$(5.8 \sim 6.2) \times 10^{-6}$
电子逸出功/eV	4.37
热中子俘获面/ $\text{m}^2$	$2.7 \times 10^{-28}$
辐射能/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	
$730^\circ\text{C}$	5500.0
$1330^\circ\text{C}$	6300.0
$1730^\circ\text{C}$	192000.0
$2330^\circ\text{C}$	700000.0
硬度(HB)/MPa	
烧结棒(条)	1500 ~ 1600
锻造棒	2400 ~ 2500(2mm 铝板)
弹性模量/MPa(丝材)	$(28.5 \sim 30.0) \times 10^4$
丝材抗拉强度/MPa	
未退火	1400 ~ 2600
退火丝(伸长 20% ~ 25%)	800 ~ 1200
磁化率(99.95Mo, $25^\circ\text{C}$ )	$0.93 \times 10^{-6}$
霍尔常数/ $\text{m}^3 \cdot \text{AS}^{-1}$	$1.8 \times 10^{-10}$
间隙杂质近似溶解度/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ( $20^\circ\text{C}$ )	0.1 ~ 1
再结晶开始温度/ $^\circ\text{C}$ (1h 退火)	800

表 1-2 液体钼的蒸气压

温度/K	3000	3300	3750	4300	4580	4810	5077
蒸气压/MPa	0.0001	0.001	0.01	0.1	0.25	0.50	1.0

表 1-3 钼的蒸气压和蒸发速度

温度/K	蒸发速度/ $\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$	蒸气压/Pa
2151	$4.142 \times 10^{-7}$	$4.48 \times 10^{-4}$
2185	$6.971 \times 10^{-7}$	$7.60 \times 10^{-4}$
2231	$13.47 \times 10^{-7}$	$15.2 \times 10^{-4}$
2240	$16.28 \times 10^{-7}$	$18.0 \times 10^{-4}$
2260	$19.06 \times 10^{-7}$	$21.0 \times 10^{-4}$
2300	$33.11 \times 10^{-7}$	$38.1 \times 10^{-4}$
2397	$128.3 \times 10^{-7}$	$146.5 \times 10^{-4}$
2438	$195.0 \times 10^{-7}$	$224.7 \times 10^{-4}$
2462	$254.0 \times 10^{-7}$	$297 \times 10^{-4}$

真空压力均为  $6.67 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 

### 1.1.2 钼的化学性质<sup>[3-5]</sup>

钼可以呈 0、+2、+3、+4、+5、+6 价。+5 和 +6 价是其最常见的价态。常温下，钼在空气中是稳定的。与钨类似，钼的低氧化态化合物呈碱性，而高氧化态化合物呈酸性。钼的最稳定价态为 +6，欠稳定的低价态为 +5、+4、+3 和 +2。钼与某些非金属元素、金属元素及酸碱的作用情况见表 1-4、表 1-5 和表 1-6。

表 1-4 钼与某些非金属元素的作用情况

名称	作用情况
O <sub>2</sub>	在空气中 400℃ 以下几乎不反应，500 ~ 600℃ 迅速氧化，平均氧化速度 ( $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ) 为：400℃： $1.7 \times 10^{-4}$ ；500℃： $27 \times 10^{-4}$ ；600℃： $600 \times 10^{-4}$ 。在 600 ~ 700℃ 氧化成 MoO <sub>3</sub> 挥发，速度受 MoO <sub>3</sub> 的挥发速度控制



续表 1-4

名称	作用情况
N <sub>2</sub>	1200℃以上时, 氮迅速溶于钼, 溶解度与温度及氮分压的关系为: $\lg c_N = 0.5 \lg p_{N_2} - 0.08 - \frac{4940}{T} \quad (2000\text{K} \sim \text{熔点})$ 式中 $c$ —溶解度, % (原子分数); $T$ —温度, K; $p$ —分压, kPa
H <sub>2</sub>	不与钼反应, 能微量溶于钼, 溶解度(原子比)与氢分压(kPa)及温度的关系 $x(\text{H}_2)/x(\text{Mo}) = K\sqrt{p_{\text{H}_2}}$ 在 300℃ 及 500℃ 时, $K$ 分别为 $3 \times 10^{-7}$ 和 $1 \times 10^{-6} (\text{kPa})^{-\frac{1}{2}}$
F <sub>2</sub>	在室温下迅速反应, 60℃ 生成 MoF <sub>6</sub> , 当有 O <sub>2</sub> 存在时生成 Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>2</sub> 或 MoOF <sub>4</sub>
Cl <sub>2</sub>	在 230℃ 以下对干燥氯有很强的耐腐蚀性, 250℃ 开始反应, 易被湿氯腐蚀
Br <sub>2</sub>	在 450℃ 以下对干燥的溴有很强的耐腐蚀性, 湿溴在空气中与钼发生作用
I <sub>2</sub>	在 500 ~ 800℃ 开始与钼反应
S	干燥硫蒸气在赤热下开始与钼反应
C	石墨在 1200℃ 左右与钼作用生成 MoC

表 1-5 钼与某些金属元素的作用情况

名称	作用情况
Bi	在液体铋中 1430℃ 下 2h 钼无明显腐蚀
Li	在液体锂中 1200 ~ 1600℃ 时钼的表观溶解度为 $(9 \pm 5) \times 10^{-6}$
Na	在液体钠中 900 ~ 1200℃ 钼有良好耐腐蚀性, 1500℃ 浸 100h 后发现晶界腐蚀, 在含 0.5% O <sub>2</sub> 的钠中 700℃ 钼开始腐蚀
K	在液体钾中 1205℃ 下钼有耐腐蚀性, 在含 $15 \times 10^{-6}$ O <sub>2</sub> 的液钾中在 1040K 和 1316K 时钼的溶解度分别为 $6 \times 10^{-6}$ 和 $13 \times 10^{-6}$ , 含 $5 \times 10^{-3}$ O <sub>2</sub> 的液钾中 923K 时溶解度为 0.02%
Rb	在液态铷中 1040℃ 浸 500h 未发现钼被腐蚀
Be	1000℃ 反应生成 MoBe <sub>2</sub> , Mo-Be 二元系中存在 MoBe <sub>2</sub> 、MoBe <sub>12</sub> 等化合物
Pb	在 1098℃ 下钼有良好的耐腐蚀性
Hg	在 600℃ 下钼有良好的耐腐蚀性