



钨材料及其加工

王发展 唐丽霞 冯鹏发 武宏 编著



冶金工业出版社

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

钨材料及其加工

王发展 唐丽霞 冯鹏发 武 宏 编著

北 京
冶金工业出版社
2008

内 容 简 介

本书系统地阐述了钨材料制备及其深加工的基本原理与应用,全面反映了国内外现代钨材料的研究最新进展,还特别编入了作者在该领域的最新研究成果。

全书共分 10 章,主要内容包括钨及其化合物性质、钨资源、提取、冶金、硬质合金、钨合金、致密金属及其制品生产以及材料深加工等。

本书可作为高等院校金属材料类专业师生的教学参考书,也可供从事金属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

钨材料及其加工/王发展等编著. —北京:冶金工业出版社,2008. 10

ISBN 978-7-5024-4712-0

I. 钨… II. 王… III. 钨合金—金属加工 IV. TG146. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 153887 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 葛新霞

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4712-0

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 10 月第 1 版,2008 年 10 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32;19. 125 印张;511 千字;597 页;1-3000 册

59. 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)



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。稀有金属的生产、储存和应用可代表一个国家的先进性和综合国力。因此,稀有金属工业既是高科技产业形成和发展的基础,也是建设现代国防的主要基础材料。

我国钨矿资源极其丰富,但是针对钨材料的基础研究和应用研究还很薄弱,仍需从事稀有金属工作的工作者做大量的研发工作。

本书内容涉及钨材料方面的最新前沿信息和研究成果。另外,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成果。

在本书的编写过程中,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唐丽霞、冯鹏发两位专家和西安建筑科技大学的武宏工程师。作者对他们在钨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,研究生刘勃等也参加了书稿的校对和编排等工作。同时,

在本书编写中,引用了国内外许多学者的研究成果,在此谨向他们一并表示感谢。本书的出版得到了金堆城钼业股份有限公司技术中心的鼎力支持,特此鸣谢!

由于钨材料学涉及的范围广泛,加之编者水平所限,因此在取材和论述方法方面存在不足之处,敬请广大读者不吝指正。

王发展

2008年5月

于西安建筑科技大学

目 录

1 钨概论	1
1.1 钨的性质	1
1.1.1 钨的物理性质	1
1.1.2 钨的化学性质	3
1.1.3 钨的力学性能	4
1.1.4 钨的光学性能	7
1.2 钨的晶体结构	8
1.2.1 钨的原子结构	8
1.2.2 钨的晶格结构	9
1.3 钨化合物的性质及其应用	9
1.3.1 钨的氧化物	10
1.3.2 钨与硫的化合物	22
1.3.3 钨与氟的化合物	23
1.3.4 钨与氯的化合物	24
1.3.5 钨与碳的化合物	26
1.4 钨及其合金的名称、牌号、性能与发展动态	29
1.4.1 名称及牌号	29
1.4.2 性能及标准	30
1.4.3 发展动态	34
参考文献	37
 2 钨矿物、钨矿石及其精选加工	 40
2.1 钨矿物	40
2.2 钨矿资源	41
2.3 钨矿床主要工业类型及特征	43

2.3.1 石英脉型钨矿床	43
2.3.2 砂卡岩型钨矿床	43
2.3.3 斑岩型钨矿床	44
2.3.4 层控及层状型钨矿床	44
2.4 钨矿石及其选矿方法	44
2.4.1 黑钨矿的选矿	45
2.4.2 白钨矿的选矿	53
参考文献	55

3 钨精矿的处理及纯钨化合物的制取

3.1 钨精矿的分解	58
3.1.1 工艺流程	58
3.1.2 苏打烧结——水浸法	61
3.1.3 苏打高压浸出法	73
3.1.4 苛性钠浸出法	87
3.1.5 盐酸分解法	101
3.1.6 钨矿物原料的其他分解方法	115
3.2 由含钨溶液制取纯钨化合物	125
3.2.1 概述	125
3.2.2 经典的化学净化法	126
3.2.3 有机溶剂萃取法	142
3.2.4 离子交换法	154
3.2.5 仲钨酸铵(APT)结晶	168
3.2.6 三氧化钨和蓝色氧化钨的生产	179
3.2.7 偏钨酸铵的生产	183
参考文献	186

4 钨及其合金粉末的制取

4.1 钨氧化物氢还原法	189
4.1.1 钨氧化物在高温下的行为	189

4.1.2	钨氧化物氢还原过程的热力学分析	189
4.1.3	钨氧化物氢还原过程的动力学分析	194
4.1.4	影响钨粉粒度和纯度的因素	204
4.2	氯化钨氢还原法	209
4.2.1	氯化钨的性质	209
4.2.2	氯化钨的氢还原基本原理	210
4.2.3	氯化钨氢还原法制取钨粉	212
4.3	碳还原法制取钨粉	214
4.4	熔盐电解法制取钨粉或三氧化钨	216
4.5	金属钨粉及其合金粉制取的工业实践	217
4.5.1	纯钨粉的生产	217
4.5.2	掺杂及合金钨粉的制取	228
4.5.3	各种类型钨合金粉性能	237
4.6	钨粉的质量控制	239
4.7	氢气回收利用和安全操作	241
	参考文献	241
5	钨及其合金粉末的成形	245
5.1	钨及其合金粉末成形的工业实践	245
5.1.1	粉末的预处理	245
5.1.2	钢模压制成形	248
5.1.3	冷等静压成形	251
5.2	钨及其合金坯烧结工业实例	257
5.2.1	直接烧结法	257
5.2.2	间接烧结法	270
	参考文献	284
6	致密钨及其合金的其他生产方法	286
6.1	熔炼法	286
6.1.1	真空自耗电极电弧熔炼	286

6.1.2	电子束熔炼	288
6.1.3	区域熔炼	288
6.2	化学气相沉积法	291
6.2.1	氯化钨氢还原法	291
6.2.2	氟化钨氢还原法	291
6.3	物理气相沉积法	294
6.3.1	基本原理	294
6.3.2	六羰基钨的性质与合成	295
6.3.3	热分解	296
6.4	单晶钨的制取	296
6.4.1	区域熔炼法	296
6.4.2	等离子体熔炼法	296
	参考文献	297
7	钨及其合金的塑性加工	299
7.1	钨及其合金的塑性加工原理	299
7.1.1	钨的脆性行为	299
7.1.2	钨的低温脆性及韧化机理	302
7.1.3	钨及其合金断口分析	309
7.1.4	钨及其合金加工工艺基础	311
7.2	钨基高温耐热合金的合金化原理	313
7.2.1	高温蠕变行为	313
7.2.2	高温耐热合金的强化途径	315
7.2.3	钨及其合金的强化机理	316
7.3	钨及其合金塑性加工工业实践	341
7.3.1	钨及其合金板、带、箔材生产	341
7.3.2	钨及其合金棒(杆)轧制生产	356
7.3.3	旋锻加工	365
7.3.4	钨及其合金丝的拉伸加工	373
7.3.5	钨及其合金管材制品的生产	387

参考文献	398
------	-----

8 钨的碳化物和硬质合金

8.1 概述	401
8.1.1 硬质合金的发展史	401
8.1.2 硬质合金的基本性能	402
8.1.3 硬质合金的分类	404
8.2 WC 粉末的生产	406
8.2.1 固体碳碳化法	406
8.2.2 三氧化钨直接碳化法	414
8.2.3 纳米晶 WC—Co 复合粉末制备方法	418
8.3 WC—Co、WC—TiC—Co 硬质合金的生产	425
8.3.1 混料工艺	425
8.3.2 混合料干燥工艺	431
8.3.3 混合料掺胶(蜡) - 制粒工艺	432
8.3.4 混合料的质量控制	434
8.3.5 混合料成形方法	436
8.3.6 硬质合金烧结	445
8.3.7 WC—Co、WC—TiC—Co 合金的性能	458
8.4 钢结硬质合金的生产	460
8.4.1 钢结硬质合金的制备工艺	460
8.4.2 钢结硬质合金的热处理	463
8.4.3 钢结硬质合金的成分和性能	466
8.5 涂层硬质合金的制备	470
8.5.1 化学气相沉积涂层法(CVD)	470
8.5.2 物理气相沉积涂层法(PVD)	473
8.6 超细硬质合金的制备	476
8.6.1 晶粒生长抑制剂的抑制机理	477
8.6.2 晶粒抑制剂对合金性能的影响	478
8.6.3 超细硬质合金的制备工艺	481

8.6.4 超细硬质合金烧结新技术	481
参考文献	483

9 钨与有色金属的合金

9.1 概述	486
9.2 熔渗原理简介	486
9.2.1 熔渗方法	487
9.2.2 熔渗系统	488
9.3 钨基高密度合金	490
9.3.1 概述	490
9.3.2 W—Ni—Cu 系高密度合金	490
9.3.3 W—Ni—Fe 系高密度合金	497
9.3.4 其他系列高密度合金	501
9.4 电工、电子用钨基合金	502
9.4.1 概述	502
9.4.2 W—Cu 系列电触头合金	503
9.4.3 W—Ag 系列电触头合金	507
9.4.4 WC—Cu 系列电触头合金	509
9.4.5 W—Cu 电子封装材料	510
9.5 WC—W 硬质相高温耐磨材料	511
9.6 钨与其他稀有贵金属的合金	512
9.6.1 钨钼合金	512
9.6.2 钨与钽、铌的合金	514
9.6.3 钨铂合金	514
9.6.4 钨与铌、锆、钛、钽的合金	514
9.7 W—ThO ₂ 纳米复合电极材料	516
9.7.1 概述	516
9.7.2 纳米复合 W—2% ThO ₂ 电极材料的制备	526
9.7.3 W—2% ThO ₂ 纳米复合电极材料的性能	542
9.7.4 高掺杂纳米复合 W—ThO ₂ 电极材料	552

9.7.5 电极发射性能与阴极斑点的尺寸效应	563
参考文献	572
10 钨的成分分析及物理性能测试	580
10.1 钨的成分分析	580
10.1.1 钨矿石分析	580
10.1.2 钨粉及钨氧化物等中间产品分析	581
10.1.3 纯钨产品成分分析	584
10.1.4 硬质合金成分分析	584
10.2 钨材的物理及力学性能检验方法及标准	585
10.2.1 钨丝材性能检验方法及标准	585
10.2.2 钨棒材性能检验方法及标准	594
参考文献	597

1 钨 概 论

钨是 C. W. Scheele 在 1781 年发现的。钨属于难熔金属,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。20 世纪初,金属钨及其合金的应用以及工业化生产的较快发展,确定了钨及其合金的粉末冶金和压力加工的基本生产方法。但是由于金属钨的加工性能差,塑-脆转变温度高,低温脆性和易于氧化等缺点,限制了它的应用范围。近一个世纪以来,围绕着改善其加工性能,提高其力学及高温性能,降低塑-脆转变温度等进行了广泛的研究,并取得了丰硕的研究成果。

1.1 钨的性质^[1~8]

1.1.1 钨的物理性质

钨的主要物理性质见表 1-1。其中应该指出的是钨的熔点、沸点及密度在所有金属中是最高的,而蒸气压是所有金属中最低的。

表 1-1 钨的主要物理性质

原子序数	74
稳定同位素及其在天然钨中的含量/%	180(0.14);182(26.41);183(14.4);184(30.64);186(28.41)
相对原子质量	183.86
外层电子结构	5d ⁴ 6s ²
德拜温度/K	400
晶体结构	α -W, 体心立方, $a = 0.316522 + 0.000009\text{nm}$ (25℃) β -W, 630℃以下稳定, 立方晶格, $a = 0.5046\text{nm}$
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	19.3

续表 1-1

熔点/K	3683 ± 20
沸点/K	5973 ± 200
临界温度/K	13400 ± 1400
蒸气压/mmHg	$\lg p = \frac{-44000}{T} + 0.51 \lg T + 7.884 + 8.76 (2000^\circ\text{C} \sim \text{熔点})$
熔化潜热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	40.13 ± 6.67
升华热(25°C)/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	847.8
蒸发热(沸点)/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	823.85 ± 20.9
标准熵/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	33.45 ± 0.84
摩尔热容/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与温度的关系式	$C_p = 24.85 - 1.194 \times 10^5 T^{-2} + 1.669 \times 10^{-3} T + 4.234 \times 10^{-10} T^3 \quad (298 \sim 3298\text{K})$
298K	24.02
1000K	26.82
2000K	31.55
线膨胀系数(298 ~ 2273K)	
粉末冶金棒	$-8.69 \times 10^{-3} + 3.83 \times 10^{-4} t + 7.92 \times 10^{-8} t^2$
粉末冶金板	$-4.58 \times 10^{-3} + 3.65 \times 10^{-4} t + 9.81 \times 10^{-8} t^2$
电弧熔铸板	$-6.76 \times 10^{-3} + 3.91 \times 10^{-4} t + 8.98 \times 10^{-8} t^2$
电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$	
273K	4.89×10^{-8}
300 ~ 1240K	$4.33471 \times 10^{-12} T^2 + 2.19691 \times 10^{-8} T - 1.64011 \times 10^{-6}$
1240 ~ 2570K	$-4.06012 \times 10^{-12} T^2 + 4.67093 \times 10^{-8} T - 1.9410 \times 10^{-5}$
电子逸出功/eV	4.5
间隙杂质近似溶解度 (20°C)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	< 0.1
热中子俘获面/ m^2	18×10^{-28}

注: 1mmHg = 133.322Pa。表中: t 为摄氏温度; T 为绝对温度, 下同。

1.1.2 钨的化学性质^[5,6,8~11]

钨的化学性质稳定,在常温下能耐几乎所有的酸碱侵蚀,在高温和有氧化剂存在下与某些酸碱反应。致密钨与常见气体及某些物质反应情况简述如下。

(1) 钨与氧、水蒸气、氢气间化学行为在第4章中详细介绍;
(2) 钨与 CO_2 在 1200°C 开始作用,致密钨被 CO_2 氧化为 WO_3 ;
(3) 钨在 CO 气氛中,在 1400°C 以下是稳定的,当温度在 1600°C 以上时发生渗碳并生成碳化物 (WC , W_2C);
(4) 致密钨与碳氢化合物在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 反应,生成 WC 、 W_2C 。当温度高于 1400°C ,碳化反应更加强烈;
(5) 硫蒸气和 H_2S 在大于 400°C 与钨反应生成 WS_2 ,温度高于 700°C 反应剧烈;
(6) 致密钨与氮在温度大于 1500°C 时发生反应,温度在 $2300 \sim 2500^\circ\text{C}$ 时生成 WN_2 ;
(7) 钨和 N_2O 、 NO 、 NO_2 在温度大于 600°C 时,生成 WO_3 ;
(8) 细颗粒钨粉在氮气气氛中,当温度高于 500°C 时生成 W_2N 、 WN 、 WN_2 、 W_3N 、 W_2N_3 等氮化物。

钨在水溶液和某些熔体中的耐腐蚀性见表1-2。

表 1-2 钨在常见腐蚀介质中的反应情况

腐 蚀 介 质	反 应 情 况
盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸	在常温酸中稳定,在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 被稀或浓的盐酸、硫酸轻度腐蚀,被稀或浓硝酸强烈侵蚀,在氢氟酸中稳定
王 水	冷时不起作用,加热后迅速反应
硫酸与硝酸的混合液	在常温下稳定(该溶液用于钨丝绕丝时溶解除去钨芯线丝)
氢氟酸与硝酸的混合液	溶解
双氧水	溶解
氨 水	不反应,有 H_2O_2 存在时被轻度腐蚀
碱溶液	在冷的 NaOH (KOH) 中稳定,在有氧存在并加热后轻度腐蚀

续表 1-2

腐 蚀 介 质	反 应 情 况
熔融碱	在熔融 NaOH、KOH 液中形成钨酸盐, 若有氧化剂 KNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_2 、 KClO_3 存在时, 则反应迅速
硫	在熔融或沸腾状态时, 钨慢慢被侵蚀
汞、汞蒸气	不反应

钨与部分元素形成二元系的简单情况见表 1-3。

表 1-3 钨与部分元素形成二元系的简单情况

元 素	钨与该元素形成二元系的情况
碱金属	1000℃以下不发生作用
Be	同 W 可形成 Be_{22}W 、 Be_{12}W 、 Be_2W 等金属化合物
Th	在 1474℃时形成低熔共晶
Sb、Bi	不发生作用
Al	同 W 可形成 Al_{12}W 、 Al_5W 、 Al_2W 等金属化合物
Ce	同 W 形成有限固溶体
Sn	在 1000℃时不发生作用
Ti	在 W 中有限固溶体含量为 10% ~ 20%
Zr	在 W 中溶解度约为 5% (原子分数)
Hf	800℃时 Hf 在 W 中溶解度为 4% (原子分数)
Ta、Nb	形成连续固溶体
Cr	形成连续固溶体
Mo	形成连续固溶体

1.1.3 钨的力学性能^[8,12~14]

钨的力学性能与其纯度、生产方法和工艺及其他性能(如表面状态、形变程度等)有密切关系。纯钨材料的主要生产方法为熔铸法和粉末冶金法,其部分力学性能见表 1-4。

表 1-4 熔铸钨和粉末冶金钨的部分力学性能

材料来源	温度/℃	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
再结晶后的熔铸钨	326	409.64	197.96	16
	649	305.76	104.86	55
	871	250.88	99.96	58
电弧熔铸钨	1093	230.30		
	1095	225.40		
	20	1381.80	1.96	
1000℃, 1h 退火后的熔铸钨	93	989.80	32.34	
	316	705.60	245.00	
	538	558.60	176.40	
	1093	401.80	147.00	
	1370	151.90		
再结晶后的粉末冶金钨	1370	220.50		
	1650	130.34		
	1925	75.46		
	2205	61.74		

纯钨材料采用不同的压力加工方式及不同的形变度,力学性能差异见表 1-5。

表 1-5 不同加工方式、不同规格钨材抗拉强度

材料来源	规格/mm	σ_b /MPa
旋锻钨杆	$\phi 6.35$	480.20
	$\phi 2.54$	1029.00
	$\phi 1.27$	1372.00
拉伸钨杆	$\phi 0.635$	1538.60
	$\phi 0.254$	1715.00
	$\phi 0.127$	2058.00
	$\phi 0.013$	4116.00
钨箔片	1.02	823.00
	0.508	1372.00
	0.254	2058.00

纯钨材料经过压力加工后,在不同温度条件下,其力学性能差异见表 1-6。