

专著 出版基金 资助项目
ZIZHU XIANGMU

ZHUANZHU

钼及钼复合材料理论与实践

赵宝华 朱琦 王林 左羽飞 韩强 编著
孙院军 主审

ZHUANZHU

西北工业大学出版社

钼及钼复合材料理论与实践

赵宝华 朱琦 王林 编著
韩强 左羽飞
孙院军 主审

西北工业大学出版社

【内容简介】 全书共分为 10 章,按章序先后介绍了概论、钼粉质量优化过程及相关机理、钼粉及钼复合材料粉末压制、钼及钼复合材料烧结、钼合金化原理及其与介质的相互作用、钼及钼合金塑性加工变形、钼合金在靶材及其他行业的应用、钼及钼复合材料生产方法设计、钼产业链环境污染及环境保护、中国钼加工业现状及发展建议等内容。本书内容是根据近几十年所搜集的文献资料及著者工作中的实践经验编写而成的。

本书主要供从事难熔金属工业生产的技术人员阅读,也可作为高等院校相关专业学生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

钼及钼复合材料理论与实践/赵宝华等编著. —西安:西北工业大学出版社,2014.2
ISBN 978-7-5612-3908-7

I. ①钼… II. ①赵… III. ①钼—粉末冶金—冶金过程②钼—复合材料 IV. ①TF841.2
②TB331

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 012928 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpu.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:28

字 数:683 千字

版 次:2014 年 2 月第 1 版

2014 年 2 月第 1 次印刷

定 价:88.00 元

序

赵宝华先生在金堆城钼业集团有限公司技术中心任总工程师。他在钨钼业界从事生产及科研 30 多年,有很丰富的实践经验。

2000 年,赵宝华先生和其他人一起进行了稀土钼攻关,在电光源、金属切割等领域有重大突破。“稀土钼合金研制”被陕西省评为科技成果二等奖。

《钼及钼复合材料理论与实践》一书是他们为我国有色金属工业编写的一部介绍粉末冶金和压力加工技术与生产的专著。在书中,对钼科研及生产工艺设计和环境保护等进行详细阐述,并对钼靶材也做了介绍。

《钼及钼复合材料理论与实践》是传统和新技术的结合,也是从钼初级产品到精品设计与生产的理论与实践的结合,对难熔界工程技术人员有很好的指导意义。

钼冶金工艺虽然多种多样,但工艺制定十分严格,《钼及钼复合材料理论与实践》一书对粉末冶金和压力加工从工艺原理到实践做了详细的介绍,给钼业工作者提供了参考借鉴,并能开拓新的思路。

金堆城钼业集团有限公司技术中心是国家级技术中心,该公司在国际上有一定的知名度,他们能将钼及钼复合材料的理论与实践写成一本书,也是对中国难熔金属界事业的一大贡献。

我相信,在难熔界同志们的共同努力下,中国难熔金属赶超世界先进水平会早日实现!

张文征

西北有色金属研究院教授

2013 年 8 月

前 言

钼是 1778 年由瑞典化学家 C. W. Scheele 发现的。钼属于难熔金属。19 世纪末,人们发现钼能够显著增加钢的强度和硬度,含钼的炮钢有优异的机械性能,钼钢的生产在 1910 年后得到迅速发展。此后,钼成为耐热和防腐的各种结构钢的重要成分。

金属钼的工业生产以及在电气工业上的广泛应用,大约与金属钨是同一年代开始的。因为生产这两种致密金属的粉末冶金法和压力加工工艺已研究成功,完全可应用于生产。

20 世纪 50 年代后,钼的研究工作主要是积极探索耐热钼基合金的成分和生产工艺。从某种意义上讲,是战争的武器材料需要促进了对钼的认识、研究和发展,然后才逐步将其应用到电子、化工、高温等领域。

钼的应用十分广泛,其中最主要的行业有钢铁工业、金属压力加工行业、电光源行业、电真空行业、高温炉行业、玻璃工业、机械工业、耐磨行业、航空航天行业、核工业、石油化工行业、防腐化工行业、颜料行业、农业等。

中国是世界上最大的钼资源国,储量占世界第一,钼资源储量占到世界储量的 44%,但出口到国外的大部分是钼的初级产品。如何改变从钼的初级产品出口到钼的精品生产及出口,是摆在中国难熔金属界工程技术人员和管理工作者面前的共同课题。

《钼及钼复合材料理论与实践》一书即是旨在提供改变上述问题的探索性书籍。笔者曾经从事难熔金属工作 30 余年,在国内多家大型钨钼企业从事过生产和科研工作,积累了一定的理论知识和实践经验。

本书主要对钼粉末冶金和压力加工过程的理论与实践进行了详细阐述,并对环境保护、钼生产及工艺设计也作了介绍。

全书由赵宝华、朱琦、王林、韩强、左羽飞编著,全书由孙院军先生主审。

中南大学王德志教授同笔者在一起做了钼粉机理研究,并提供了大量的资料;北京矿冶研究总院新材科技有限公司谢孝春先生在冷等静压方面提供了大量资料和帮助;西北大学范海波博士同笔者进行了钼靶材的制备研究;杨秦莉、丁飞、曹东等提供了一定的帮助。在此,一并表示谢忱。

由于水平有限,书中难免有疏漏或错误之处,请读者批评指正。

编著者

2013 年 8 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 钼的发展概略	1
1.2 钼及其化合物的性质	2
1.3 钼的应用	11
1.4 钼资源和国内发展现状	16
1.5 钼冶金原料	20
1.6 钼冶金二次资源	23
1.7 我国钼粉末冶金的历史及发展概况	31
1.8 钼粉制备用原料	35
参考文献	42
第 2 章 钼粉质量优化过程及其相关机理研究	44
2.1 钼粉的制备技术及进展	44
2.2 氢气还原法制备钼粉的研究现状	46
2.3 钼粉还原过程初步研究	49
2.4 氧化钼氢还原动力学及机理研究	61
2.5 钼粉还原的工艺优化研究	69
2.6 对钼粉性能的影响因素分析	79
2.7 超细钼粉和喷涂钼粉的生产	90
参考文献	99
第 3 章 钼粉及钼复合材料粉末的压制	101
3.1 粉末体压制理论	101
3.2 钼及复合材料粉末压制前预处理	103
3.3 钼粉压制过程	106
3.4 压制压力与压坯密度的关系	109
3.5 压制过程中力的分析	118
3.6 非线性粉体的数学模型	121
3.7 压坯密度的分布	128
3.8 影响压制过程的因素	130
3.9 等静压制	133
3.10 粉末锻造	139
3.11 其他成形方式	152
参考文献	161

第4章 钼和钼复合材料烧结	162
4.1 概述	162
4.2 烧结过程的热力学基础	164
4.3 烧结机构	169
4.4 单元系烧结	179
4.5 多元系固相烧结	188
4.6 液相烧结	196
4.7 钼的活化烧结	206
4.8 钼的熔炼	209
参考文献	220
第5章 钼的合金化原理及其与介质的相互作用	222
5.1 钼与周期表中各族元素相互作用的一般规律	222
5.2 钼的二元系合金状态	231
5.3 钼的三元系合金状态	239
5.4 钼基耐热合金的合金化原理	243
5.5 钼及其合金与各种介质的相互作用	259
参考文献	272
第6章 钼及钼合金塑性加工变形	273
6.1 钼塑性加工变形基本原理	273
6.2 钼及钼合金的锻造加工	280
6.3 钼的轧制加工	290
6.4 钼的挤压加工	305
6.5 钼的拉伸加工	319
参考文献	331
第7章 钼合金在靶材及其他行业的应用	334
7.1 溅射靶材概述	334
7.2 钼溅射靶材的应用	341
7.3 钼靶材评价	354
7.4 钼合金的应用与发展	358
参考文献	364
第8章 钼及钼复合材料生产方法设计	365
8.1 根据市场对钼及钼复合材料要求进行实验及生产方法设计	365
8.2 钼及钼复合材料新技术预测	370
8.3 钼及钼复合材料生产方法设计实例	375

8.4 材料设计综述	398
参考文献	398
第 9 章 钼产业链环境污染及环境保护	404
9.1 环境问题	404
9.2 钼生产过程中对自然所造成的危害	406
9.3 采矿、选矿、冶炼化工过程环境治理	412
9.4 钼及难熔金属环境问题新举措	428
参考文献	429
第 10 章 中国钼加工工业现状及发展建议	432
10.1 中国钼加工工业现状	432
10.2 国内钼加工工业发展的建议	434

第 1 章 绪 论

1.1 钼的发展概略

钼是 1778 年由瑞典化学家 C. W. Scheele 发现的。19 世纪末,人们发现钼能够显著增加钢的强度和硬度,1909 年钼开始用于电子工业等;1910 年发现含钼的炮钢有优异的机械性能。20 世纪初,钼的冶金技术才得到发展。

1893 年莫依沙赫用电炉加热碳和二氧化钼的混合物,得到含钼量在 92%~96% 的铸态金属钼。

20 世纪初,别尔齐利乌斯用氢还原三氧化钼,得到了更纯的金属钼。

钼的生产和发展是与军事工业和钢铁工业的发展密切相关的。也可以说,由于军事工业的需要,促使了钢铁工业的发展;而钢铁工业的需要,又促使了钼的生产和发展,以致逐步推广到各行各业的开发和应用。

在 19 世纪末发现钢中添加钼后,钼钢的性质和同样成分的钨钢性质相似。在 1900 年成功地研究出了钼铁生产工艺后,钼钢的生产在 1910 年迅速发展。因为当时发现了钼钢能满足炮钢材料需要的特殊性能,此后,钼成为耐热和防腐的各种结构钢的重要成分,也是有色金属镍和铬合金的重要成分。

20 世纪初,钼仍是以某些化合物在工业上应用,其中有作为磷试剂用的钼酸铵,作为颜料用的钼蓝,等等。

金属钼的工业生产以及在电气工业上的广泛应用,大约与金属钨是同一年代(1909 年)开始的。因为生产这两种致密金属的粉末冶金法和压力加工工艺已研究成功,完全可应用于生产。

在第二次世界大战期间,美国的克莱麦克斯钼业公司研究出真空电弧熔炼法,用这种方法得到了 450~1000kg 的钼锭,从此打开了用钼作结构材料的道路。随着粉末冶金法不断发展,在 20 世纪 50 年代已能生产 180kg 以上的坯料。

20 世纪 50 年代后,钼的研究工作主要是积极探索耐热钼基合金的成分和生产工艺。从某种意义上讲,是战争的武器材料需要促进了对钼的认识、研究和发展,然后才逐步将其应用到电子、化工、高温等领域。

20 世纪 60 年代以来,钼冶金的工艺研究一方面走向超高纯的研究,另一方面满足某些性能而人为地掺杂进一些其他元素。掺杂方法由固-固相掺杂进入到固-液相掺杂。为了追求微量元素掺杂的均匀性,在 2000 年初,金堆城钼业集团有限公司成功地研究出钼的固-液相掺杂工艺,钼的固-液相掺杂工艺属于国际一流工艺,使掺杂钼的均匀性提高到一个新的阶段。

1980 年以后,我国开始大量引进国外的先进技术和设备,如金堆城钼业集团有限公司从德国引进了 Y250 轧机、对焊机、多模拉丝机及检测设备,多膛焙烧炉生产线、钼化工生产技术和设备、美国 HAPPER 和德国 ELINO 钼粉生产线等,使我国的钼冶金工业跨上一个新的台

阶,缩短了与世界水平的差距。经过短短几十年的发展,中国的钼工业在探矿、开采、选矿、冶炼、钼化工、粉末冶金、压力加工和钼产品的应用等方面都具有了一定的水平,在全世界已享有一定的地位。

金堆城钼业集团有限公司成功购入了Φ2250mm冷等静压机,从德国引入了电阻烧结炉等,烧结炉单炉装料量已超过1000kg,Φ3.17mm喷镀钼丝单个质量已超过50kg,西北有色金属研究院已上宽度达2800mm的轧机,钼板的质量已达到了世界水平。我国钼冶金和压力加工设备的研制和生产已接近世界先进水平。随着钼丝和钼板生产水平的提升,基本结束了我国过去钼初级产品出口、精细产品需进口的局面。

1.2 钼及其化合物的性质

1.2.1 金属钼的性质

金属钼的主要性质如图1-1所示。

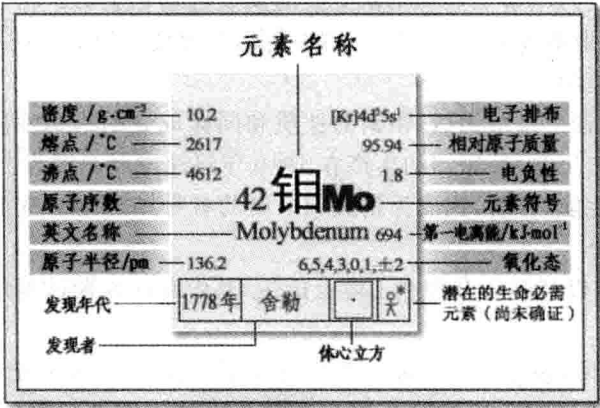


图 1-1 金属钼的主要性质

1. 钼的物理性质

钼的主要物理性质见表1-1。

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
晶体结构及晶格常数/nm	体心立方 0.314737
密度/(g·cm ⁻³)	10.2
熔点/°C	2620
沸点/°C	4650
德拜温度/K	450

续 表

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	2.40×10^{-8}
	2800K	1.54×10^{-3}
熔化热/(kJ·mol ⁻¹)		27.6
升华热(25℃)/(kJ·mol ⁻¹)		664.5
蒸发热(沸点时)/(kJ·mol ⁻¹)		589.66±20.9
比电阻(25℃)/(Ω·m)		5.2×10^{-8}
比热容/ (J·mol ⁻¹ ·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)/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)		138
线膨胀系数(298~973K)/(m·℃ ⁻¹)		$(5.8 \sim 6.2) \times 10^{-6}$
电子逸出功/eV		4.37
热中子俘获面/m ²		2.7×10^{-28}
硬度(HB)/MPa	烧结棒(条)	1500~1600
	锻造棒	2400~2500(2mm 钼板)
弹性模量/MPa(丝材)		$(28.5 \sim 30.0) \times 10^4$
丝材抗拉强度/ MPa(0.18mm)	未退火	1400~2600
	退火丝(伸长 20%~25%)	800~1200

2. 钼的化学性质

钼与某些非金属元素、金属元素及酸碱的作用情况见表 1-2~表 1-4。

表 1-2 钼与某些非金属元素的反应情况

名 称	反应情况
O ₂	在空气中, 400℃ 以下几乎不反应, 500~600℃ 迅速氧化, 平均氧化速度(单位: mg·cm ⁻² ·min ⁻¹) 为, 400℃: 1.7×10^{-4} ; 500℃: 27×10^{-4} ; 600℃: 600×10^{-4} 。在 600~700℃ 氧化成 MoO ₃ 挥发, 速度受 MoO ₃ 的挥发速度控制
N ₂	1200℃ 以上时, 氮迅速溶于钼, 质量分数与温度及氮分压的关系为 $\lg \omega_N = 0.5 \lg p_{N_2} - 0.08 - \frac{4940}{T}$ (2000K~熔点), 式中: ω 为质量分数, %; T 为温度, K; p 为分压, kPa

续 表

名 称	反应情况
H ₂	不与钼反应,能微量溶于钼,熔解度(原子比)与氢分压(kPa)及温度的关系为 $H_2/Mo = K\sqrt{p_{H_2}}$ 在 300℃ 及 500℃ 时, K 分别为 3×10^{-7} 和 $1\times 10^{-6} (kPa)^{-\frac{1}{2}}$
F ₂	在室温下迅速反应,60℃ 生成 MoF ₆ , 当有 O ₂ 存在时生成 Mo ₂ O ₃ F ₂ 或 MoOF ₄
Cl ₂	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 ₂	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 ₂	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 1-3 钼与某些金属元素的作用

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℃ 时钼的表观熔解度为 $(9\pm 5)\times 10^{-6}$
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 ₂ 的钠中 700℃ 钼开始腐蚀
K	在液体钾中 1205℃ 下钼有耐腐蚀性,含 15×10^{-6} O ₂ 的液钾中在温度为 1040K 和 1316K 时钼的质量分数分别为 6×10^{-6} 和 13×10^{-6} ,含 5×10^{-3} O ₂ 的液钾中 923K 时质量分数为 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 ₂ , Mo-Be 二元系中存在 MoBe ₂ , MoBe ₁₂ 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

表 1-4 钼与某些酸碱的作用

名 称	作用情况
盐酸	常温下稳定,5% HCl 在 70℃ 和沸腾下对钼腐蚀速度分别为每年 1.1×10^{-6} m 和 3.6×10^{-6} m
硫酸	常温下稳定,20% H ₂ SO ₄ 在 70℃ 和 205℃ 下对钼腐蚀速度分别为每年 0.82×10^{-6} m 和 3.7×10^{-6} m
氢氟酸	常温下稳定,25% HF 在 100℃ 时对钼腐蚀速度为每年 20×10^{-6} m
硝酸	在 H ₂ F ₂ +HNO ₃ 中钼迅速熔解,在硝酸及王水中常温下钼缓慢熔解,HNO ₃ : H ₂ SO ₄ : H ₂ O = 5: 5: 2(体积)的混合酸迅速与钼反应
碱溶液	在常温及高温下钼稳定,但有氧化剂存在时,钼迅速氧化成钼酸盐

1.2.2 钼化合物的性质

1. 氧化物

钼的主要氧化物及其性质见表 1-5。据报道,在 Mo-O 系中还存在中间化合物 Mo_8O_{23} 。

表 1-5 钼的主要氧化物及其性质

氧化物	性状	结构	熔点/℃	沸点/℃	密度/(g·cm ⁻³)
MoO_3	略带浅绿色 白色粉末	斜方	795	1155	4.69
Mo_9O_{26}	蓝色至黑色		780℃ 分解为 Mo_4O_{11} 加液相		
Mo_4O_{11}	蓝色至紫色		818℃ 分解为 MoO_2 加液相		
MoO_2	深棕至紫色	单斜		1000℃ 和 1200℃ 在 N_2 中挥发 速度约为 MoO_3 的 1/10	6.44
氧化物	$\Delta H^\circ_{298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ_{298}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	ΔG° 与温度(K)的关系		
MoO_3	744.8 ± 0.8	77.7 ± 0.6	$-749400 - 19.2 \lg T + 319.1 T (298 \sim 1300\text{K})$		
MoO_2	587.3 ± 1.6	49.95 ± 1.2	$-587500 - 19.2 \lg T + 237.5 T (298 \sim 1300\text{K})$		

MoO_3 在 300~700℃ 下用氢还原将依次经上述各种低价氧化物变为金属钼, MoO_3 亦能被铝、钙等活性金属还原成金属钼。

MoO_3 易挥发, 其蒸气压与温度的关系为

$$\lg p = -12480/T - 4.02 \lg T +$$

$$23.72 \text{ kPa} (795 \sim 1155^\circ\text{C})$$

$$\lg p = -15230/T - 4.02 \lg T + 26.28 \text{ kPa} (298 \sim 795^\circ\text{C})$$

MoO_3 主要为酸性氧化物, 但其酸性比 WO_3 弱, 具有某些两性的性质, 故能与碱及某些强酸反应。

与碱作用: $2\text{MeOH} + \text{MoO}_3 = \text{Me}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
(Me 代表 K^+ , Na^+ , NH_4^+)。

与酸作用: $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MoO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{MoO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{MoO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{MoO}_2(\text{NO}_3) + \text{OH}^-$

20℃ 时 MoO_3 在盐酸、硫酸、硝酸中的熔解度与酸浓度的关系如图 1-2 所示。由图可知, 20℃ 时 MoO_3 在盐酸和硫酸中有相当大的熔解度。

2. 正钼酸及其盐类

(1) 正钼酸。 MoO_3 与 H_2O 形成正钼酸 $\text{H}_2\text{MoO}_4 (\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 亦存在 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MoO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 33℃ 以下稳定, 高于 33℃ 时分解为 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在

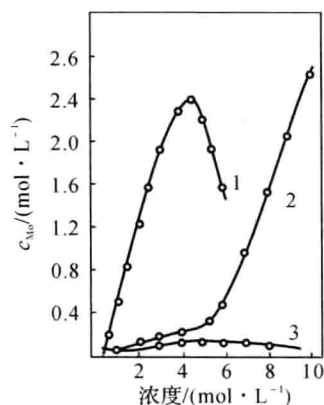


图 1-2 MoO_3 在 3 种酸中熔解度与酸浓度的关系(20℃)(B. A. 列兹尼琴科)
1—硫酸; 2—盐酸; 3—硝酸

120℃时进一步分解为 MoO_3 。

钼酸具有两性,以酸性为主,和 MoO_3 一样既可溶于酸,亦可溶于碱。

钼酸在水中的溶解度与温度的关系见表 1-6。

表 1-6 钼酸在水中的熔解度(以 MoO_3 计)

温度/℃	18	30	36.8	45	52	60	70	80
溶解度/(g · L ⁻¹)	0.106	0.257	0.328	0.365	0.417	0.421	0.466	0.518
	MoO ₃ · 2H ₂ O			MoO ₃ · H ₂ O				

钼酸在盐酸中的溶解度与溶液 pH 值的关系见表 1-7。

表 1-7 钼酸在盐酸中的熔解度(以 MoO_3 计)

pH 值	0.265	0.67	1.1	1.72	2.46	3.09	4.73	6.4
溶解度/(g · L ⁻¹)	4.42	1.68	0.412	0.312	0.66	1.416	1.712	1.64

(2)正钼酸盐。某些正钼酸盐的性质见表1-8。

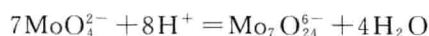
表 1-8 某些正钼酸盐的性质

名 称	性 质																		
正钼酸钠 Na_2MoO_4	熔点为 698°C (转变点 485°C , 593°C , 642°C), 密度为 $3.28\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 质量分数与温度关系为 <table><tr><td>温度/$^{\circ}\text{C}$</td><td>0</td><td>4</td><td>9</td><td>10</td><td>15.5</td><td>32</td><td>51.5</td><td>100</td></tr><tr><td>质量分数/(%)</td><td>30.63</td><td>33.85</td><td>38.16</td><td>39.28</td><td>39.27</td><td>39.82</td><td>41.27</td><td>45.57</td></tr></table> $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	0	4	9	10	15.5	32	51.5	100	质量分数/(%)	30.63	33.85	38.16	39.28	39.27	39.82	41.27	45.57
温度/ $^{\circ}\text{C}$	0	4	9	10	15.5	32	51.5	100											
质量分数/(%)	30.63	33.85	38.16	39.28	39.27	39.82	41.27	45.57											
正钼酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	单斜晶系, 棱柱状, 密度 $2.27\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在空气中放出 NH_3 成多钼酸铵																		
钼酸钙 CaMoO_4	熔点为 1520°C , 密度为 $4.28\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在 20°C 和 100°C 在 1kg 水中熔解度分别为 0.022g , 0.085g , 298K 时 $\Delta H^{\circ} = -1544.6 \pm 2.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^{\circ} = -1438.7 \pm 2.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$																		
钼酸铜 CuMoO_4	在 850°C 熔化并分解, 将铜盐加入 Na_2MoO_4 溶液可沉淀出 $\text{CuO} \cdot 3\text{CuMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{CuMoO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$																		
钼酸铅 PbMoO_4	熔点为 940°C , 密度为 $6.92\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 白色, 微溶于水																		

3. 钼酸根离子在水溶液中的形态

钼酸根离子在水溶液中的形态较复杂,随其浓度、溶液的 pH 值以及其他阴离子浓度而异,一般在钼浓度小于 10^{-3} mol/L 时,在碱性或酸性介质中均为 MoO_4^{2-} 或 HMoO^- 。

当钼浓度大于 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} > 8$ 时, 主要以 MoO_4^{2-} 形态存在, 当 pH 进一步降低, 则随 pH 的不同依次聚合成各种同多酸根离子, 如 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 等, 但与钨的同多酸离子不同处主要在于: 钼酸根离子聚合成相似钨同多酸根的 pH 值较钨低, 在 WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} 浓度同为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 钨聚合成七价离子的 pH 值为 5.63, 而钼聚合成类似离子的 pH 值为 4.35, 苏联学者亦指出下列聚合反应:



$$\lg K = 58, \quad \text{平衡 pH} = 7.25$$

而反应



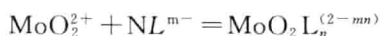
$$\lg K = 61, \quad \text{平衡 pH} = 8.7$$

钼的酸性较钨弱,具有两性,因此在酸性溶液中有形成阳离子的趋向,当 $\text{pH} < 2$ 时:
 $\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{MoO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, MoO_2^{2+} 同样可聚合成 $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}^{2+}$ 型阳离子:



这种倾向与溶液中无机酸种类有关,由硫酸→硝酸→盐酸依次增大。

MoO_2^{2+} 可与溶液中无机酸根离子络合,形成相应的络阴离子:



例如, MoO_2^{2+} 与 1mol/L 的硫酸反应可形成 $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 等,此外,还能形成 $\text{MoO}_2\text{Cl}_n^{(2-n)-}$, $\text{MoO}_2\text{F}_n^{(2-n)-}$ 等。

4. 钼的同多酸盐

钼的同多酸盐的通式可用 $n\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{MoO}_3$ 表示,一般将 $n:m=1:2$ 的盐称作重钼酸盐(二钼酸盐), $n:m=3:7$ 及 $5:12$ 的称作仲钼酸盐, $n:m=1:3$ 和 $1:4$ 的称作偏钼酸盐, $n:m=1:10$ 的称作十钼酸盐, $n:m=1:16$ 的称作十六钼酸盐。

(1) 钼的同多酸铵盐。25℃和 85℃下 $\text{MoO}_3-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系中,不同条件将析出单钼酸铵(正钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$)、二钼酸铵(重钼酸铵) $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7]$ 、仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 及八钼酸铵(亦称 8/3 钼酸铵) $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 等化合物。仲钼酸铵加热到 245℃或将钼酸铵溶液中和到 $\text{pH}=2\sim 3$,得四钼酸铵(亦称多钼酸铵或无水八钼酸铵) $[(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$,测得 $\text{MoO}_3-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系在 25℃和 85℃的等温线如图 1-3 和图 1-4 所示,相应的饱和溶液的具体成分见表 1-9。

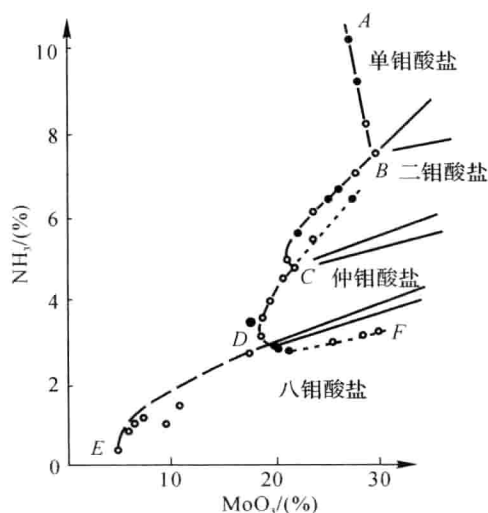


图 1-3 $\text{MoO}_3-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系
85℃的等温线(A. 琴纳德等)

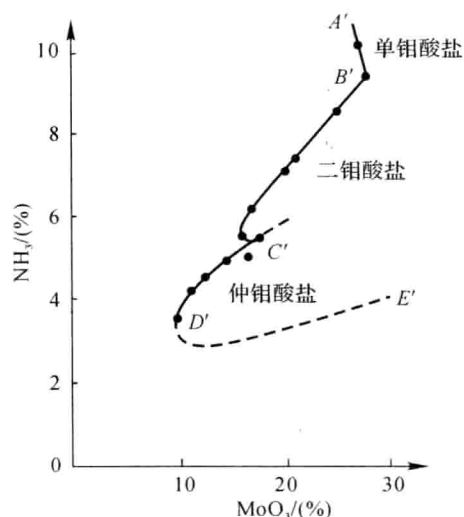
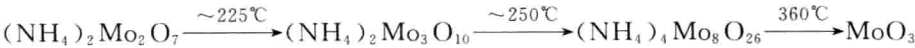


图 1-4 $\text{MoO}_3-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系
25℃的等温线(A. 琴纳德等)

表 1-9 $\text{MoO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 25°C 和 85°C 时平衡固相及饱和溶液成分(A. 琴纳德等)

25 $^\circ\text{C}$			85 $^\circ\text{C}$		
饱和溶液成分/(%)		平衡固相	饱和溶液成分/(%)		平衡固相
MoO_3	NH_3		MoO_3	NH_3	
25.0	15.4	单钼酸盐	17.9	2.65	8/3 钼酸盐
28.2	10.1	同上	7.45	1.4	同上
29.9	8.1	同上	6.1	1.15	同上
30.55	7.4	单价二钼酸盐	7.45	1.2	同上
28.55	6.9	二钼酸盐	6.05	1.1	同上
25.85	6.3	同上	11.1	1.45	同上
22.7	5.45	同上	5.95	0.9	同上
21.65	4.85	同上	4.9	0.45	同上
22.0	4.7	二价仲钼酸盐	9.80	1.05	三钼酸盐
28.1	6.3	仲钼酸盐	37.45	10.2	单钼酸盐
24.2	5.3	同上	38.2	9.4	单价二钼酸盐
21.05	4.4	同上	35.15	8.6	二钼酸盐
19.05	3.56	同上	31.20	7.45	同上
18.95	3.0	同上	30.25	7.15	同上
20.55	2.75	同上	26.70	6.2	同上
21.35	2.75	同上	25.90	5.6	同上
25.9	2.9	同上	25.85	5.5	同上
28.15	3.0	同上	27.65	5.55	二价仲钼酸盐
29.65	3.15	同上	26.35	5.15	仲钼酸盐
30.2	3.1	同上	24.25	5.0	同上
			22.40	4.6	同上
			21.05	4.25	同上
			19.60	3.55	
			73.2	7.45	亚稳态仲钼酸盐

二钼酸铵(重钼酸铵):在水中熔解度大,且随溶液中游离 NH_3 浓度而变。二钼酸铵在空气中加热,则将按以下顺序分解:



仲钼酸铵:在水中熔解度大,其熔解度随水中游离氨浓度而异, 25°C 时为 $250\sim 350\text{g/L}$; 85°C 时,在纯水中熔解度为 500g/L ,水溶液呈弱酸性。仲钼酸铵在空气中加热则按以下顺序分解:



四钼酸铵 $2[(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3]$:将仲钼酸铵加热或将钼酸铵溶液中和到 $\text{pH}=2\sim 3$,则产生四钼酸铵沉淀,在 $\text{pH}=2\sim 3$ 条件下,四钼酸铵熔解度仅为 $0.5\sim 1.0\text{g/L}$ 。

八钼酸铵(亦称 8/3 钼酸铵):熔解度小。

(2) 钼的同多酸钠盐。二钼酸钠 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、三钼酸钠 $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、四钼酸钠 $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、仲钼酸钠 $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 等均属钠的同钼酸盐,都易溶于水。 24°C 时上述 4 种盐在 1kg 水中溶解度分别达 270g, 93g, 85g, 356g(以 MoO_3 计)。

5. 钼的杂多酸及其盐

在酸性溶液中,钼酸或其盐能与中心原子 P, As, Si, B, Se 等形成杂多酸或其盐,如 $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等,其杂多酸根离子可用通式表示为

$$[\text{X}^{+n} \cdot \text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}, [\text{X}^{+n}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{(12-n)-} \quad (\text{X 表示 Si, P, As 等中心原子})$$

当有金属阳离子存在时,亦形成相应的杂多酸盐。

钼的杂多酸及其盐广泛用于制取催化剂、缓蚀剂等。

钼酸根亦能与钨形成络合物。该络合物中 $\text{W}:\text{Mo}=1:1(\text{mol})$,当溶液中 $\text{W}(\text{VI})+\text{Mo}(\text{VI})=0.01\text{mol/L}$ 时,在 25°C 和 60°C 时其稳定常数分别为 59×10^4 和 4.5×10^4 。

6. 钼的主要卤化物及氯化物的性质

钼的主要卤化物及氯化物的性质见表 1-10。

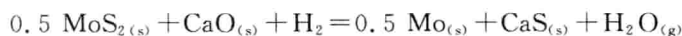
表 1-10 钼的主要卤化物及氯化物的性质

化合物	外观	熔点/ $^\circ\text{C}$	沸点(或升华温度)/ $^\circ\text{C}$	$-\Delta H_{298}^\circ /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$S_{298}^\circ /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	其他
MoCl_5	黑紫色	194	264	526.9	238.4	易分解成 MoCl_4
MoCl_4	棕色	317	410	476.7	223.7	高于 130°C 歧化成 $\text{MoCl}_3 + \text{MoCl}_5$
MoCl_3	红褐色	1027		393.1		高于 530°C 歧化成 $\text{MoCl}_2 + \text{MoCl}_4$
MoCl_2	黄色			288.6		高于 730°C 歧化成 $\text{Mo} + \text{MoCl}_4$
MoO_2Cl_2	黄白色	170	156°C 升华	632.7	337.5	
MoOCl_4	绿色	104	180	641.3		
MoF_6	白色粉状	7.5	35	1557	350.3	易还原,易水解
MoF_5	黄	70	209.9			四面体结晶, 165°C 左右分解为 $\text{MoF}_4 + \text{MoF}_6$
MoF_3						真空下低于 600°C 稳定

7. 钼的硫化物

钼有 3 种硫化物: MoS_3 , MoS_2 , Mo_2S_3 , 在自然界主要呈 MoS_2 形态存在。

MoS_2 在高温下不稳定,在高于 400°C 的空气中易氧化成 MoO_3 ,隔绝空气、高于 1000°C 、有 CaO 存在时则能分别按以下反应得到金属钼:



1200K 时,平衡常数 $K=1.4$,热效应 $\Delta H^\circ=39.5\text{kJ}$,有 H_2 存在时:

