

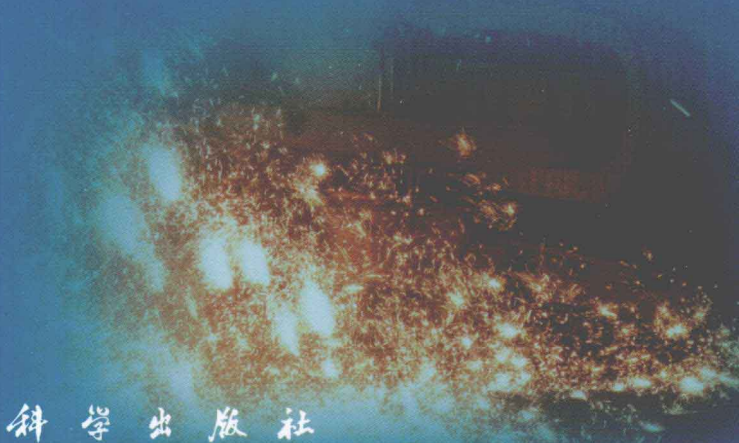


钼合金的制备与性能

魏世忠 韩明儒 徐流杰 张国赏 编著



科学出版社



钼合金的制备与性能

魏世忠 韩明儒 徐流杰 张国赏 编著

河南科技大学学术著作出版基金资助出版

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了河南省耐磨材料工程技术研究中心承担研究的金属钼及其合金的制备技术、组织结构、技术指标和抗磨特性。第一章综合介绍了当前国内外金属钼的研究与发展趋势;第二章介绍了地球上的钼资源,特别是我国钼矿资源概况;第三、四章论述了钼粉,特别是稀土钼粉的制备技术;第五至七章论述了 MoS_2 、纳米 MoS_2 和富勒烯结构 MoS_2 的制备技术;第八章论述了 MoSi_2 的性能与制备技术;第九、十章介绍了钼合金,特别是 TZM 钼合金的制备技术;第十一章介绍了钼合金复合材料的制备技术;第十二章介绍了稀土钼合金的制备技术;第十三章介绍了液-液稀土掺杂钼合金的制备与组织性能;第十四章介绍了钼合金板材的制备与加工技术;第十五章介绍了掺杂钼丝的研制技术;第十六章介绍了钼基合金顶头的制备技术。

本书适合从事金属钼资源开发和综合利用的矿山企业,从事钼合金研究、生产的科研单位和企业,及为其提供产品和服务的机械设备设计、生产厂家的工程技术人员和经营管理人员参考;也可供从事材料摩擦磨损领域和耐磨材料、表面工程技术的研究人员、相关大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钼合金的制备与性能 / 魏世忠等编著. —北京:科学出版社,2011

ISBN 978-7-03-032420-7

I. ①钼… II. ①魏… III. ①钼合金-制备②钼合金-性能 IV. ①TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 194702 号

责任编辑:耿建业 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

北京佳信达胶艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012 年 1 月第一次印刷 印张:35 1/4

印数:1—2 000 字数:696 000

定价:100.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

钼是地球上蕴藏量较少的稀有金属,其丰度为 1×10^{-6} 。我国的钼矿资源相对丰富,已探明的钼储量位居世界第一。世界上六大钼矿就有三个在中国,其中位于河南省栾川县的洛阳钼业集团公司是我国最大的钼矿企业。

河南省耐磨材料工程技术研究中心是由河南省科技厅、河南省教育厅与河南科技大学联合投资兴建的高科技产业,是目前国内唯一的省部级耐磨材料工程技术研究中心,是耐磨材料生产技术和优质耐磨材料的聚散地和扩散源。

本书论述的钼及其合金的组织结构、技术指标、抗磨特性和制备技术,是河南省耐磨材料工程技术研究中心和洛阳钼业集团公司多年心血的结晶和科技成果的精华荟萃,同时也参考了部分兄弟院校和单位的研究经验。书中对钼资源、钼及其合金的性能和制备方法进行了详细全面的论述,是一本实用性较强的工具书。另外,书中还包含大量的实验及结果分析,集科学研究、新产品开发及其工程化、产业化于一体,研究结果真实可靠。

前洛阳工学院院长、前河南省耐磨材料工程技术研究中心主任龙锐教授,西安交通大学博士生导师邢建东教授,河南科技大学博士生导师张永振教授,对初稿的内容、章节安排、写作体例进行了审阅,并给予了指导。另外,在成书过程中,很多同志给予作者热情的帮助和大力的支持,特别是代宝珠、王攀、杨涤心、王顺兴、李炎、杨松涛、翟传鑫等同志提供了相关的技术资料,王丽红同志帮助进行了资料收集工作。在此表示衷心的感谢!

由于本书的内容是近期最新科研成果,理论与技术上都有需要完善之处,加之作者水平有限,书中如有不当之处,敬请读者批评指正。

作 者
2011年6月

目 录

前言

第一章 金属钼概述	1
1.1 钼的基本概念	1
1.2 钼的物理性质	2
1.3 钼的化学性质和特点	5
1.4 钼的发现过程	8
1.5 钼的发展史	9
1.6 钼在传统工业领域的应用.....	10
1.7 钼在某些领域的特殊作用.....	12
1.8 钼的新兴应用领域.....	14
1.9 钼是人体及动植物必需的微量元素.....	16
参考文献	19
第二章 地球上的钼资源	21
2.1 世界钼资源.....	21
2.2 中国钼资源的分布.....	24
2.3 迅速崛起的河南钼业.....	28
2.4 我国钼资源的特点.....	31
2.5 中国钼矿资源状况.....	32
2.6 我国钼矿床的类型.....	33
2.7 我国具有工业价值的钼矿物.....	34
2.8 钼冶金原料.....	35
2.9 钼冶金的二次资源.....	39
参考文献	41
第三章 钼粉制备理论与技术	42
3.1 钼粉制备技术的发展.....	42
3.2 钼成型、烧结技术的新进展	47
3.3 钼粉末冶金过程数值模拟技术.....	50
3.4 钼粉还原过程的形貌演变.....	51
3.5 钼粉生产的工艺原理与实践.....	55
3.6 机械处理对于钼粉物理性能的影响.....	60

3.7 钼粉末冷等静压成形规律·····	64
3.8 二钼酸铵性能及还原工艺对钼粉粒度的影响·····	68
3.9 料层厚度对还原钼粉性能的影响·····	72
3.10 层片状 MoO_2 还原钼粉过程的模型化研究 ·····	76
3.11 纯钼微观断裂过程的扫描电镜原位观察 ·····	80
参考文献 ·····	83
第四章 稀土钼粉的制备 ·····	85
4.1 稀土元素在钼冶金中的重要作用·····	85
4.2 用溶胶-凝胶法制备超微粉末 ·····	98
4.3 溶胶-凝胶法制备稀土钼超细粉末 ·····	105
4.4 掺 La 对钼粉还原过程及粉体颗粒的影响 ·····	108
4.5 稀土掺杂钼粉的粒度控制 ·····	113
参考文献·····	115
第五章 MoS_2 的制备 ·····	117
5.1 MoS_2 是性能优良的固体润滑剂 ·····	117
5.2 MoS_2 的制备工艺 ·····	128
5.3 MoS_2 润滑剂的用途 ·····	134
参考文献·····	138
第六章 纳米 MoS_2 的制备 ·····	140
6.1 纳米 MoS_2 的特殊性能 ·····	140
6.2 纳米 MoS_2 的合成方法 ·····	146
6.3 纳米 MoS_2 的化学制备方法 ·····	148
6.4 液相化学法合成纳米 MoS_2 ·····	151
6.5 纳米 MoS_2 粉体的摩擦学性能 ·····	155
6.6 剥层重堆法制备纳米 MoS_2 夹层化合物 ·····	160
6.7 纳米 MoS_2 制备过程中硫源及分散剂的研究 ·····	166
6.8 用硫化钠制备纳米 MoS_2 的方法 ·····	170
6.9 纳米 MoS_2 的应用现状 ·····	172
参考文献·····	174
第七章 富勒烯结构 MoS_2 纳米粒子的制备 ·····	177
7.1 无机类富勒烯 MoS_2 的结构特征 ·····	177
7.2 制备 IF- MoS_2 纳米粒子的方法 ·····	184
7.3 似富勒烯纳米 MoS_2 涂层的制法 ·····	190
7.4 IF- MoS_2 纳米粒子的应用 ·····	191
7.5 沉淀法制备无机类富勒烯 MoS_2 纳米材料的表征 ·····	193

7.6	水热合成法制取无机类富勒烯结构 MoS_2 纳米材料的表征	196
7.7	化学气相沉积法制备富勒烯结构 MoS_2 纳米粒子的表征	201
7.8	水热法合成 MoS_2/CNT 同轴纳米管	203
7.9	表面活性剂对制备纳米 MoS_2 颗粒的影响	208
7.10	MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的制备	213
7.11	气相反应条件对合成高纯度富勒烯结构 MoS_2 的影响	217
7.12	无机类富勒烯 MoS_2 的减摩抗磨特性	219
	参考文献	223
第八章	MoSi_2 的性能、用途及制备方法	226
8.1	MoSi_2 是重要的结构材料	226
8.2	MoSi_2 的性质	227
8.3	MoSi_2 及其复合材料的机械合金化研究	232
8.4	MoSi_2 掺杂改性的研究	237
8.5	MoSi_2 材料的制备	239
8.6	MoSi_2 材料的应用	243
	参考文献	251
第九章	钼合金的研究与应用	254
9.1	钼合金的发展历程	254
9.2	钼合金的种类	256
9.3	钼及钼合金单晶的制备	260
9.4	提高钼合金低温塑性和高温抗氧化性研究	263
9.5	钼的合金化与强化研究	267
9.6	钼及钼合金塑脆性的影响因素	270
9.7	O、N、C 对钼合金性能的影响	277
9.8	钼的脆性、韧性和断裂行为分析	287
	参考文献	290
第十章	TZM 合金制备技术	293
10.1	用途广泛的钼基高温合金——TZM 合金	293
10.2	TZM 合金制备方法	295
10.3	TZM 合金强化方法及机理	297
10.4	TZM 合金的性能	304
10.5	TZM 合金板、棒材的制备	310
10.6	高温退火对 TZM 合金拉伸性能的影响	313
10.7	再结晶态 TZM 合金热变形的特征	317
10.8	TZM 合金热浸铝涂层的显微结构和循环氧化行为	323

参考文献	328
第十一章 Al_2O_3 颗粒增强钼基复合材料的制备与性能	331
11.1 Al_2O_3 增强的钼合金复合材料研究的意义	331
11.2 金属基复合材料及其制备方法	331
11.3 混合钼粉的制备	334
11.4 复合材料的制备与组织分析	346
11.5 复合材料的磨损性能研究	360
参考文献	366
第十二章 稀土钼合金的制备与组织结构	368
12.1 稀土钼合金的制备	368
12.2 掺杂稀土元素的高温钼合金研究	374
12.3 添加稀土元素对钼基金属组织和性能的影响	378
12.4 稀土 La 对钼合金组织和性能的影响	382
12.5 钨钼复合稀土钼合金的制备	387
12.6 掺杂方式对 Mo-La ₂ O ₃ 合金组织和力学性能的影响	395
12.7 液-液掺杂钼钨合金中的稀土相研究	399
12.8 液-液掺杂工艺对稀土钼合金的影响	406
12.9 低铈钼合金的力学性能	410
12.10 pH 对溶胶-凝胶法制备的钼钨合金组织均匀性的影响	413
12.11 稀土高温钼板的室温塑韧性	418
12.12 稀土钼塑性加工力学分析	421
参考文献	425
第十三章 液-液稀土掺杂钼合金制备及组织性能	427
13.1 液-液稀土掺杂钼合金制备的理论分析	427
13.2 溶胶-凝胶工艺	432
13.3 络合前驱体的制备工艺研究	440
13.4 初始溶液 pH 对 La 掺杂钼合金组织和性能的影响	450
13.5 稀土相在钼合金制备过程中的演变	457
13.6 掺杂成分对钼合金组织和性能的影响	462
参考文献	467
第十四章 钼合金板材的制备加工	469
14.1 钼合金板材的轧制加工	469
14.2 熔炼钼合金的挤压加工	473
14.3 CeO ₂ 对轧制钼合金板力学性能的影响	478
14.4 大单重纯钼板热轧工艺研究	482

14.5	铬镍钼合金在导卫耐磨件上的应用·····	486
14.6	La_2O_3 对钼板再结晶行为及组织的影响·····	488
14.7	掺杂 CeO_2 对钼性能的影响·····	492
14.8	铬钼合金钢管道的焊接技术·····	497
14.9	铬钼合金钢钢管在工程应用中的常见问题·····	501
	参考文献·····	506
第十五章	掺杂钼丝的研制·····	509
15.1	掺杂钼丝的组织与性能·····	509
15.2	Si、Al、K 掺杂钼丝的组织 and 性能·····	513
15.3	掺杂元素 Si、Al、K 的演变过程与作用机理·····	521
15.4	复合掺杂钼丝的组织与性能·····	523
15.5	掺杂 La 对钼丝组织和性能的影响·····	526
15.6	氧化物掺杂钼丝中掺杂颗粒的特性·····	529
	参考文献·····	531
第十六章	钼基合金顶头的制备与性能·····	532
16.1	粉冶钼基合金顶头的生产与质量控制·····	532
16.2	钼顶头破坏行为及强韧化分析·····	536
16.3	掺杂不同微量元素对钼材性能的影响·····	542
16.4	稀土钼顶头材质的研究·····	545
	参考文献·····	552

第一章 金属钼概述

钼是一种稀有金属,呈银白色,硬而坚韧。钼是不可再生的重要战略资源,是发展高新技术、实现国家现代化、建设现代国防的重要基础材料。随着科学技术的不断发展,钼以其独特的性能广泛应用于钢铁工业、有色金属工业、核工业、航空航天工业、化学化工、电子工业等领域。钼是人体及动植物必需的微量元素,人体各种组织中都有含钼。近些年,钼的各种不同的新兴用途也不断地被发掘出来,使钼这一神奇的金属更加绚丽多姿。

1.1 钼的基本概念

元素名称:钼(mù)

元素符号:Mo

元素英文名称:Molybdenum

元素类型:金属元素

元素在太阳中的含量(ppm^①):0.009

元素在海水中的含量(ppm):0.01

地壳中含量(ppm):1.5

所属周期:5

所属族数:VIB

电子层排布:2-8-18-13-1

氧化态:主要呈 Mo^{6+} ,其他 Mo^{2-} , Mo^0 , Mo^{1+} , Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{5+}

电离能(kJ/mol):

$\text{M} \longrightarrow \text{M}^+ \quad 685$

$\text{M}^+ \longrightarrow \text{M}^{2+} \quad 1558$

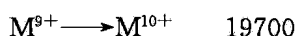
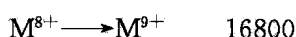
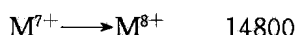
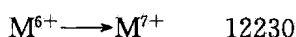
$\text{M}^{2+} \longrightarrow \text{M}^{3+} \quad 2621$

$\text{M}^{3+} \longrightarrow \text{M}^{4+} \quad 4480$

$\text{M}^{4+} \longrightarrow \text{M}^{5+} \quad 5900$

$\text{M}^{5+} \longrightarrow \text{M}^{6+} \quad 6560$

① ppm 是英文 part per million 的缩写,表示百万分之几, $1\text{ppm}=1\times 10^{-6}$ 。



晶体结构：晶胞为体心立方晶胞，每个晶胞含有 2 个金属原子

晶胞参数(pm)：

$$a=314.7$$

$$b=314.7$$

$$c=314.7$$

$$\alpha=90^\circ$$

$$\beta=90^\circ$$

$$\gamma=90^\circ$$

声音在其中的传播速率(m/s)：5400

1.2 钼的物理性质^[1]

钼是稀有高熔点金属，属于元素周期系中第五周期(第二长周期)的 VIB 族。钼是一种银白色金属，外形似钢。高熔点与高沸点是钼的显著特点之一，其熔点为 2620℃，仅次于碳、钨、铼、钽和钇。20℃时，钼的密度为 10.22 g/cm³，仅约为钨的 1/2。钼的线膨胀系数为 $(5.8 \sim 6.2) \times 10^{-6}$ ，只是一般钢铁的 1/3~1/2，与 SiO₂ 相近，线膨胀系数低使得钼材在高温下尺寸稳定，减少了破裂的危险。钼的热导率是许多高温合金数倍，大约为铜的 1/2。钼的电导率较高，约为铜的 1/3，而且随温度的升高而下降。钼具有很高的弹性模量，是工业中弹性模量最高者之一，而且受温度影响较小，甚至在 800℃时仍高于普通钢在室温下的数值。热中子捕获面小也是钼的重要性质之一，这使钼能用于核反应堆中心的结构材料。钼的蒸气压很低，蒸发速度也较小。其延伸性能比钨好，易于压力加工，可以加工成很薄的箔材和很细的丝材。钼的硬度和强度极限比钨低，热膨胀系数与玻璃接近。钼的主要物理性质如下^[2]：

原子序数：42

稳定同位素及其所占百分比(%)：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

自由原子的电子层结构：1s²2s²2p⁶ 3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d⁵5s¹

原子体积(cm³/mol)：9.42

相对密度(g/cm³)：10.2

晶体结构：体心立方

晶格常数(nm)：0.31467~0.31475

熔点(℃)：2622±10

沸点(℃)：4804

升华热(kJ/mol)：

热力学零度：650±3.8

298 K：664.5

沸点时的蒸发热(kJ/mol)：589.66±20.9

熔化热(kJ/mol)：27.6±2.9

蒸气压和蒸发速度见表 1-1。

比热容[W/(g·K)]：

20℃：0.245

100℃：0.260

1400℃：0.314

热导率[W/(m·K)]：

20℃：146.5

1000℃：98.8

电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)：

0℃：5.2

27℃：5.78

727℃：23.9

1127℃：35.2

1330℃：41.1

1730℃：53.1

2327℃：71.8

电阻温度系数(1/℃)：0.0047

电子逸出功(eV)：4.37

热中子俘获面(b)：2.7

辐射能(W/cm²)：

730℃：0.55

1330℃：6.3

1730℃：19.3

2330℃: 70

硬度 HB(MPa):

烧结钼条: 1470~1568

经过锻打钼条: 1960~2254

2 mm 厚的钼板: 2352~2450

退火态钼丝: 1372~1813

抗拉强度极限(MPa):

钼丝(与直径大小有关,延伸率 2%~5%): 1372~1568

经过退火的钼丝(延伸率 20%~25%): 784~1176

单晶钼丝(延伸率 30%): 343

弹性模量(MPa):

直径为 0.5~1.0 mm 的钼丝: $2.79 \times 10^{-5} \sim 2.94 \times 10^{-5}$

屈服点(MPa)(未经退火的钼丝): 400~600

热膨胀系数(1/K):

0~20℃: 5.3×10^{-6}

25~700℃: $(5.8 \sim 6.2) \times 10^{-6}$

塑-脆转变温度(℃)(大变形,90%以上): -40~+40

表 1-1 钼蒸气压和蒸发速度

温度/K	蒸发速度/[g/(cm ² ·s)] (真空度约为 1.33×10^{-1} Pa)	蒸气压/Pa
1000	1.37×10^{-24}	1.01×10^{-19}
1200	2.44×10^{-19}	1.97×10^{-14}
1400	1.29×10^{-15}	1.13×10^{-10}
1600	7.60×10^{-13}	7.09×10^{-8}
1800	1.06×10^{-10}	1.05×10^{-6}
2000	5.34×10^{-9}	5.58×10^{-4}
2200	1.30×10^{-7}	1.43×10^{-2}
2400	1.80×10^{-6}	2.05×10^{-1}
2600	1.57×10^{-5}	1.87
2800	1.04×10^{-4}	12.8

1.3 钼的化学性质和特点

1.3.1 钼的化学性质^[3,4]

钼在常温下的空气中是稳定的;当温度在 400℃ 时,发生轻微氧化(可看到氧化色);在 500~600℃ 时,金属钼迅速氧化成 MoO_3 ;在 600~700℃ 时,金属钼迅速氧化成 MoO_3 挥发;高于 700℃ 时,水蒸气将钼强烈氧化成 MoO_2 。

钼一直到它的熔化温度都不会和氢发生任何化学反应。但钼在 H_2 中加热时,能吸收一部分 H_2 生成固熔体,例如在 1000℃ 时,100 g 金属钼仅能吸收 0.5cm^3 氢,而在 300℃ 时细颗粒金属钼粉就可以吸收氢。

低于 1500℃ 以下,钼与氮不发生反应;高于 1500℃ 时,钼与氮发生化学反应生成氮化物。假如氮的压力低,到 2400℃ 还看不到反应。氮与钼的作用与温度及氮压力有关。

钼的化合价为 +2、+4 和 +6,稳定价为 +6。钼是一种过渡元素,极易改变其氧化状态,在体内的氧化还原反应中起着传递电子的作用。在氧化的形式下,钼很可能是处于 +6 价状态。虽然在电子转移期间它也很可能首先还原为 +5 价状态,但是在还原后的酶中也曾发现钼的其他氧化状态。

碳、碳氢化合物和一氧化碳从 800℃ 开始,就与钼相互作用而生成碳化钼 (Mo_2C)。二氧化碳在 700℃ 以上时,可以使钼氧化。

氟与钼在室温下迅速反应,60℃ 生成具有挥发性的氟化钼 MoF_6 ,当有氧存在时生成 Mo_2F_2 或 MoF_4 。

在 230℃ 以下,钼对干燥氯有很强的耐腐蚀性,250℃ 时钼与氯才能相互作用;钼易被湿氯腐蚀,生成具有挥发性的氯化钼 MoCl_5 。

在 450℃ 以下,钼对干燥溴有很强的耐腐蚀性,温度升高达 550℃ 以上时,钼才与干燥溴发生反应。在空气中钼与湿溴可以发生化学反应。

碘与钼在 500~800℃ 开始发生化学反应。

当有水分存在时,全部卤素在室温下均对钼起作用。

硼与钼在加热的情况下相互作用。

硫蒸气高于 440℃,而硫化氢则需高于 800℃ 才能与钼发生反应生成二硫化钼 (MoS_2),含硫气体在 700~800℃ 也能氧化金属钼。

硅与钼在温度高于 1200℃ 时,相互作用生成二硅化钼 (MoSi_2),当温度一直升到 1500℃ 时, MoSi_2 在空气中都非常稳定。

另外,钼与某些金属溶液、非金属元素的作用情况见表 1-2。

表 1-2 钼与某些金属熔液、非金属元素的作用情况

名称	作用情况
Bi	在 1430℃ 液体铋中浸 2h 钼无明显腐蚀
Li	在 1200~1600℃ 液体锂中, 钼的表现溶解度为 $(9 \pm 5) \times 10^{-6}$
Na	在 900~1200℃ 液体钠中, 钼有良好耐腐性, 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 1205℃ 液体钾中, 钼有耐腐性, 在含 15×10^{-6} O ₂ 的液钾中在 1040K 和 1316K 时钼的溶解度分别为 6×10^{-6} 和 13×10^{-6} , 含 5×10^{-3} O ₂ 的液钾中 923K 时溶解度为 0.02%
Rb	在 1040℃ 液态铷中浸 500h 未发现钼被腐蚀
Be	在 1000℃ 下, 钼与其反应生成 MoBe ₂ , Mo-Be 二元素中存在 MoBe ₂ 、MoBe ₁₂ 等化合物
Pb	在 1098℃ 下, 钼有良好的耐腐性
Hg	在 600℃ 下, 钼有良好的耐腐性
N ₂	1200℃ 以上时, 氮迅速溶于钼
H ₂	不与钼反应, 常用作钼的还原剂
F ₂	在室温下迅速反应, 在 60℃ 下生成 MoF ₆ , 当有 O ₂ 存在时生成 Mo ₂ OF ₂ 或 MoOF ₄
Cl ₂	在 230℃ 以下, 对干燥氯有很强的耐腐性, 在 250℃ 时开始反应, 易被湿氯腐蚀
Br ₂	在 450℃ 以下, 对干燥的溴有很强的耐腐性, 湿溴在空气中与钼发生作用
I ₂	在 500~800℃ 下, 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

在常温下, 钼在盐酸和硫酸中是稳定的; 但加热到 80~100℃ 时, 钼就稍许溶解。硝酸和王水在常温下能缓慢地溶解金属钼, 加热时溶解速度加快。

钼在氢氟酸中是稳定的, 但在氢氟酸和硝酸混合液中迅速溶解。当硝酸、硫酸、水的体积比为 5 : 3 : 2 时, 组成的混合液可以作为钼的溶解剂。缠绕钨线圈的钼芯就是用这种混合液溶解的。

金属钼在过氧化氢中溶解并生成过氢酸——H₂MoO₆ 和 H₂Mo₂O₁₁。

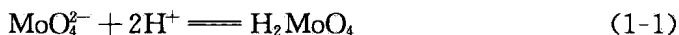
钼在常温的碱溶液中是稳定的, 在热碱溶液中稍被腐蚀。熔融碱能强烈地氧化金属钼, 如有氧化剂存在, 钼的氧化程度更为剧烈, 生成钼酸盐。

1.3.2 钼的分析化学特点^[5]

在钼冶金生产加工工艺中, 钼元素的化学分析占有重要的位置, 研究其分析化学的特点至关重要。

1. 沉淀反应

(1) 钼酸沉淀。向钼酸盐溶液中加入足量的酸,则可得到钼酸沉淀。反应式为



(2) 钼酸盐沉淀。在微酸性至中性溶液中, MoO_4^{2-} 与铅、汞(I)、钡、银等金属离子作用生成相应的钼酸盐沉淀。其中最重要的是钼酸铅沉淀,在乙酸-乙酸铵介质中析出,它是重量法测定钼的基础。

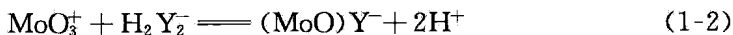
2. 氧化还原反应

强还原剂,如金属锌、各种汞齐或铬(II)在强酸性溶液中,将钼(VI)还原为钼(III)或钼(V)。钼(III)在空气中极不稳定。

3. 络合反应

(1) 多酸络合物。钼在酸性溶液中生成各种多酸络合物——同多酸和杂多酸络合物。在 $\text{pH}=6$ 附近,主要以 MoO_4^{2-} 形式存在于溶液中,当 pH 降低时,则逐级形成二钼酸 $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、三钼酸 $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 、四钼酸 $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 。钼的杂多酸络合物中,最重要的是磷钼杂多酸、硅钼杂多酸和砷钼杂多酸,它们在分析中占有重要地位。磷钼杂多酸与钼的原子数比为 $1:12$,所以又叫 12-磷钼酸,大多写成 $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$,也有人写成 $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ 形式。同样,12-硅钼酸大多写成 $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$,也有人用 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ 表示。它们的组成受溶液的温度、酸度、浓度的影响很大,操作时要严格控制。杂多酸中的钼较容易还原,选择合适的还原剂就可以使它还原为低价,而溶液中游离的钼酸根不被还原。例如,氯化亚锡能使磷钼杂多酸中的部分钼酸酐还原为四价,成为深蓝色的络合物——钼蓝,可用于磷的光度法测定。

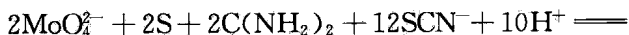
(2) EDTA 络合物。五价钼在 $\text{pH} \geq 2$ 时与 EDTA 形成 $1:1$ 络合物。络合反应为

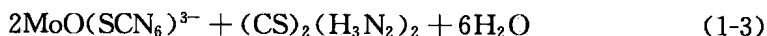


用盐酸羟胺或硫酸肼将钼(VI)还原为钼(V)即能与 EDTA 络合。

(3) 草酸、柠檬酸、酒石酸络合物 MoO_4^{2-} 能与草酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐生成稳定的络合物,利用这一性质可防止在酸性溶液中析出钼酸沉淀。

(4) 硫氰酸盐络合物。五价钼的硫氰酸盐络合物呈琥珀白色,这是钼的重要显色反应,应用于钼的检出和测定。为此,必须将钼(VI)还原至钼(V)。用硫脲作还原剂的显色反应为





4. 光谱特性

钼是在电弧中蒸发得最慢的金属之一,在“游离金属挥发顺序”中位于末尾。可采用直流电弧、等离子体作激发光源,用 AES 法测定钼中的杂质元素。

1.4 钼的发现过程^[6]

自然条件下没有金属形态的钼存在,而主要以辉钼矿的形式分布在自然界中,地壳中的平均丰度为 1.3 mg/kg。18 世纪的希腊人把方铅矿叫做 molybdena,他们把外形和密度大体相同的辉钼矿误认为是方铅矿。天然辉钼矿 MoS 是一种软的黑色矿物,外形和石墨相似。18 世纪末以前,欧洲市场上两者都以“molybdenite”的名称出售。

1778 年,瑞典科学家谢勒(Scheele)用硝酸分解辉钼矿时得到钼酸,并获得了钼盐,同年制出了氧化钼,证实了钼的存在,并且借用希腊人的误解将其命名为 molybdos。1779 年,谢勒指出石墨与 molybdenite(辉钼矿)是两种完全不同的物质。他发现硝酸对石墨没有影响,而与辉钼矿反应,获得一种白垩状的白色粉末,将其与碱溶液共同煮沸,结晶析出一种盐。他认为这种白色粉末是一种金属氧化物。

1782 年,谢勒的同胞耶尔姆(Hjelm)用亚麻子油调过的木炭和钼酸混合物密闭灼烧成功地还原了这种氧化物,获得一种黑色金属粉末,并称这种金属粉末为“钼”,molybdenum。1893 年,德国化学家 Moissan 用电炉加热碳和 MoO₂ 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 MoO₃ 得到了更纯的金属钼。

早在 1900 年,人类就已发现植物灰分中有钼,1930 年 Bortels 证实了固氮菌的生长与其固氮作用均需要钼。之后相继证实微生物和植物的体内存在利用氮和硝态氮的含钼固氮酶。1953 年 Richert 等证实了提纯的黄嘌呤氧化酶中含有钼,并证实钼在哺乳类动物体内的代谢作用,确定钼是目前二、三过渡系列元素中唯一的生物体必需的微量元素。近年来又发现钼是大脑必需的七种微量元素(Fe、Cu、Zn、Mn、Mo、I、Se)之一,缺钼会导致神经异常,智力发育迟缓,影响骨骼生长。更为严重的是,在一些低钼地区食管癌发病率高,机体内外环境中的钼水平与食管癌的死亡率呈负相关,补钼后能降低食管癌的发病率。所以,迄今认为钼是一种抗癌元素。由于钼具有高度特殊的生理生化功能成为微量元素的明星,是当前生命科学研究的热点。