

序 言

本书译自苏联 1978 年出版的 А.Н.Зеликман 和 Л.С.Никитина 合著《Вольфрам》一书。书中系统介绍了水冶处理钨精矿过程的物理化学原理和实践，主要的钨化合物（氧化物、卤化物、氧族元素化合物、羰基化合物、碳化物）的生产，钨粉和致密钨以及主要的钨基合金的制取方法。作者特别注意钨的湿法冶金和用粉末冶金与熔炼法生产致密金属中的新方向。书中还介绍了钨的物理、化学和机械性质及其应用范围，引用了苏联和其它外国学者的大量科技文献。本书可供工厂和科研机关的工程技术和科学工作人员以及冶金高等学校的教师、研究生和高年级大学生参考。

本书前言和第一至第三章由陈绍衣，第四章和第六至第八章由李汉广，第五章由潘叶金翻译，在相互校阅的基础上，最后由李汉广负责总校。评阅人为殷国瑾同志。由于时间匆促，水平有限，缺点错误在所难免，欢迎读者批评指正。在译稿的准备过程中，得到吴建中、周美玲、李健中、许一文等同志的大力支持和帮助，谨表诚挚的谢意。

目 录

序言.....	(I)
前言.....	(II)
第一章 钨的矿物, 矿石及其选矿.....	(1)
1. 简史.....	(1)
2. 钨的矿物.....	(1)
3. 钨的地球化学, 矿床和矿石.....	(3)
4. 钨矿石选矿, 矿石精矿.....	(4)
第二章 钨的性质和应用范围.....	(9)
1. 物理性质.....	(9)
2. 化学性质.....	(13)
3. 钨的应用范围.....	(16)
第三章 三氧化钨的生产.....	(20)
1. 钨精矿的处理方法.....	(20)
2. 分解钨精矿制取钨酸钠的高温方法.....	(20)
3. 钨精矿分解的水冶方法.....	(26)
4. 从钨酸盐溶液中析出的钨化合物的特性.....	(33)
5. 处理钨酸钠溶液的流程.....	(37)
6. 白钨精矿的酸分解法.....	(46)
7. 钨酸的净化.....	(54)
8. 三氧化钨的制取和产品的质量控制.....	(55)
9. 二次钨原料的处理.....	(57)
第四章 钨的氯化物和氟化物.....	(62)
1. 六氯化钨.....	(62)
2. 钨的低价氯化物.....	(67)
3. 钨的氯氧化物.....	(69)
4. 钨的氧化物和钨矿物的氯化.....	(71)
5. 钨的氟化物和氟氧化.....	(75)

第五章 从各种钨化合物还原钨	(79)
1. 钨的氧化物.....	(79)
2. 三氧化钨氢还原的热力学.....	(87)
3. WO_3 氢还原 的动力学和机理.....	(90)
4. 决定 WO_3 氢还原钨粉粒度的因素.....	(95)
5. 三氧化钨氢还原的实践.....	(100)
6. 钨粉的粒度组成和化学组成.....	(102)
7. 用碳从三氧化钨和钨酸钙还原钨.....	(106)
8. 由卤化物制取钨粉和钨镀层.....	(108)
9. 由六羰基钨制取钨.....	(118)
10. 电解法制取钨.....	(121)
第六章 致密钨的生产	(125)
1. 概论.....	(125)
2. 钨坯条的生产.....	(126)
3. 毛坯和制品的成型和烧结的新方法.....	(132)
4. 钨的熔炼.....	(136)
5. 单晶钨的制取.....	(138)
第七章 钨的压力加工和机械性质	(143)
1. 压力加工.....	(143)
2. 不下垂钨丝.....	(147)
3. 钨的机械性质.....	(151)
第八章 钨基和碳化钨基合金	(154)
1. 热强合金.....	(154)
2. 复合假合金和高比重合金 (重合金)	(159)
3. 钨的碳化物和硬质合金.....	(161)
文献目录	(173)

第一章 钨的矿物、矿石及其选矿

1. 简 史

1781年瑞典化学家 К. В. Шееле 用酸分解钨华矿物（后来命名白钨矿）时，析出一种新元素的酸。过了两年，在1783年曾确定这种新元素含于锡矿石中经常见到的另一种矿物——黑钨矿中。同年，西班牙人 Эльгуйяр 兄弟用碳还原三氧化钨，首次制得了金属钨粉。

《钨》（《Вольфрам》）名字的起源想必与冶金工作者从含钨矿物的锡矿石中熔炼锡时所遇到的困难有关。这一名字可能出自德文 *Wolf Rahm*（这表示《狼的唾沫》或《狼的浮沫》）。在熔炼锡时浮沫（渣）《吞吃》锡，因而减少了矿石的金属产出率。

在乌拉尔，钨矿物曾以《钨》（《Волчец》）而出名。而《钨酸》（《Волчецовая кислота》）这一术语发现于1824年的俄罗斯文献中。该元素至今仍保留两种名称：Вольфрам（在德国、苏联和欧洲的许多国家）和 Тунгстен（在英国、美国、法国）。在上世纪的五十年代曾发现钨对钢性质的影响。然而，钨钢开始生产和广泛应用是在十九世纪末和二十世纪初。于1896年，在俄国的 Путиловский 工厂炼出钨钢，В. Липин 曾写出钨的机械性质的研究^①。

钨提取工业的迅猛发展是与1900年在巴黎世界展览会上，首次展出的高速钢的发明有关。这种钢的出现标志了金属切削加工领域中的重大技术进步。钨成为最重要的合金元素。

在1900年，俄国发明家 А. Н. Ладугин 首先建议在照明灯泡中应用钨。然而，仅在1909年 Кулидж 制定了展性金属生产（基于粉末冶金法的采用）的工业工艺之后，钨在电光源中，然后在电真空技术中广泛应用才成为可能。

烧结硬质合金（它的主要成份是碳化钨）的创造（1927—1928年）是钨历史中的重要阶段。这些合金各方面性质都超过最好的工具钢，在现代技术中得到广泛使用。俄国钨矿床的开采开始于第一次世界大战期间，然而，当时开采量不多。钨矿石的开采和处理的发展，金属及其合金生产的掌握是在苏联发展国民经济的第一个五年计划时期：在1927年掌握了展性钨的生产，1929年掌握了硬质合金的生产，1931年掌握了钨铁的生产。

2. 钨的矿物

钨属于分布量少的元素，它在地壳中的平均重量含量为 $1 \cdot 10^{-4}\%$ 。

^① Lipin V. —《Stahl und Eisen》，1897, s. 571—572

没有发现天然状态的钨。除了很稀有的辉钨矿(WS_2)外,大部分矿物(已知约有15种)都是钨酸盐。

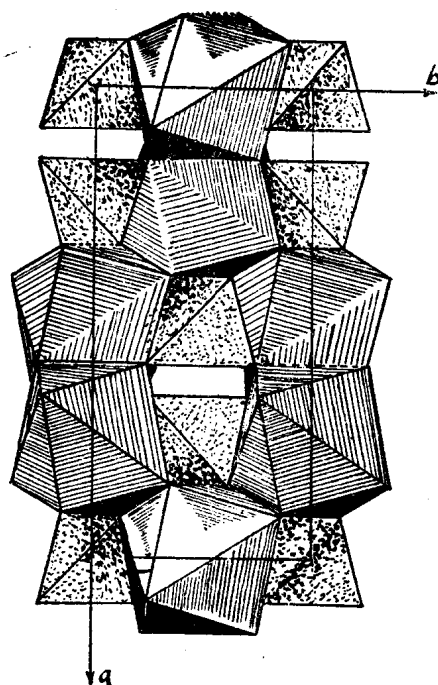


图1 黑钨矿结构。用黑色标出沿
 a 轴伸展的八面体链

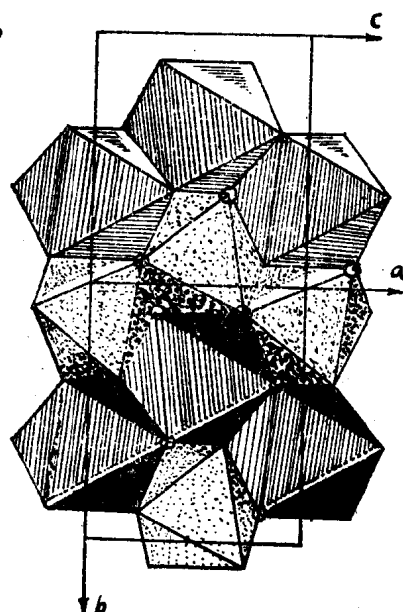


图2 白钨矿结构

最重要的矿物决定了在工业上所使用的矿石有两种类型,即铁和锰钨酸盐类矿物(钨锰矿、黑钨矿、钨铁矿)和钨酸钙——白钨矿。

黑钨矿 (Fe, Mn) WO_4 是形成连续固溶体的铁和锰的钨酸盐的类质同象混合物。这个系列的极端组成钨铁矿 $FeWO_4$ 和钨锰矿 $MnWO_4$ 很少以纯净状态发现。实际上,钨铁矿名称适用于 $FeWO_4 : MnWO_4 > 80 : 20$ 的矿物,而《钨锰矿》名称适用于 $FeWO_4 : MnWO_4 < 20 : 80$ 的混合物。其组成处于这范围之间的混合物叫做黑钨矿。黑钨矿类矿物结晶成单斜晶系(空间群 $C_{2h}^2 - P_2/c$)。在黑钨矿的结构中,八面体 WO_4 沿两个不平行棱联接形成之字形链,它们之间有相似的被 Fe 或 Mn 原子填满的八面体的链(图1) [1,2]。

$FeWO_4 - MnWO_4$ 类质同象系列中,晶格参考 a_0 、 b_0 和 c_0 有规律地增大,这就可以按某一参数(最好是按 a_0) 值的大小,大体决定矿物中铁和锰的含量 [3]。随着 $MnWO_4$ 含量的增大,晶格参数 a_0 从 4.741 变到 4.829 Å,晶格参数 b_0 从 5.70 变到 5.758 Å 和 c_0 从 4.956 变到 4.991 Å。矿物呈黑色,棕色或红棕色。密度在 6.9—7.8 克/厘米³ 之间波动(取决于组成),莫氏硬度 5.0—5.5,显微硬度 300—465 公斤力/毫米² [3]。黑钨矿为弱磁性,磁化率为 $(43.5 - 48.0) \cdot 10^{-6}$ CGSM。黑钨矿类的矿物中 WO_3 的含量,在 76.3 到 76.6% 之间波动。其中常含有杂质钽和铌 [$(Nb, Ta)_2O_5$ 含量达 1.5—2%]、铈和某些其他元素 [3]。

白钨矿—— $CaWO_4$ 结晶呈正方晶系,空间群为 $C_{4h}^2 - I_{41}/a$ 。钨的阳离子排列在四面

体的中心；而氧离子处在四面体的顶端。钙的阳离子位于配位数为8的多面体中心(图2)。晶格参数： $a_0 = 5.250 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 11.37 \text{ \AA}$ ， $\beta = 90^\circ$ ；在单位晶胞中有四个分子。白钨矿大多为黄、白、灰或褐色。也可遇到无色的变体。油亮的金刚石光泽，密度5.8—6.2克/厘米³，莫氏硬度4.5。有时，白钨矿含有呈类质同象杂质形态的钼钨矿(CaMoO_4)。某些白钨矿床中含钼达10%。

用紫外线照射时，白钨矿发出兰色萤光，这用在工作面上发现它。然而，当含钼量大于1%时，蓝色萤光消失。白钨矿无磁性。其他没有工业价值的钨矿物是：钨华或钨赭石 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；铜钨华 $\text{CuWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；钨铅矿 PbWO_4 ；钨钼铅矿 $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$ ；铁钨华 $\text{Fe}_2\text{WO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ；辉钨矿 WS_2 。

3. 钨的地球化学，矿床和矿石

钨本身的岩浆矿床还不知道。全部矿石的矿床均与气成过程和热液过程有关，在岩浆期后的含矿液中，钨以什么形式存在尚未完全查明。

按著作[4]的数据，溶解而未离解的钨酸和水合钨酸盐离子(HWO_4^-)，是钨在热液条件下最可能的迁移形式。

成矿过程有 F^- 离子参与的矿床，钨可能以含 $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ 和 $\text{WO}_3\text{F}_2^{2-}$ 阴离子的碱金属氧氟钨酸盐形式转移。对低温(200℃以下)矿床而言，有些作者假设钨在弱酸溶液中，有可能以杂多化合物，其中包括硅钨酸 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 的形式转移；在中和含矿石的溶液时，析出钨酸盐： FeWO_4 ($\text{pH} = 5.9$ 时)、 MnWO_4 ($\text{pH} = 6.7$ 时)和 CaWO_4 ($\text{pH} \approx 7.3$ 时)[5]。

钨的矿床主要分为如下几类：接触交代的(斯卡隆的)、云英岩的、矿脉热液的和砂矿的[5—7]。

接触交代矿床(斯卡隆矿床)是最大型的并具有重大的工业价值，它们主要产生于高碱度花岗岩类和碳酸盐层的接触带中。主要的石灰质斯卡隆矿物是辉石和石榴石。在斯卡隆矿床中，钨以唯一的内生矿物——白钨矿(有时是钼白钨矿 $\text{Ca}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$)出现。在这类型的矿中经常有方解石、白云石、萤石、磷灰石、重晶石。白钨矿有时与辉钼矿以及其他的硫化矿：黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿共生。

属于斯卡隆型矿床的有：Тырны—Ауз(苏联，北高加索)，Кинг—Айленд(澳大利亚)，Санданг(南朝鲜)，Азегур(北非)，Улу—Даг(土耳其)，Пайн—Крик(美国)。

云英岩^①矿床具有分布和储量大的特点。在这种云英岩化的花岗岩(或花岗岩-斑岩)类型的矿床中，含有黑钨矿的细粒浸染，有时含有形成网状脉的石英黑钨矿细脉。在云英岩矿床中，很少发现钨的主要矿物——黑钨矿、白钨矿；通常的伴生矿物是锡石(锡钨矿床)。辉铋矿、辉钼矿、绿柱石、铁的、铅的、锌的硫化物矿，有少量的发现。属于这种类型的苏联矿床有 Акчатау(哈萨克斯坦)，Спокойнинское(东外贝加尔)[6]；最大的外国矿床是 Тарингтон(澳大利亚)、Сунгей(马来西亚)等[8]。

① 云英岩化——在脱离冷却的花岗岩体的气和液作用下，花岗岩岩石变化的中温过程。结果主要是矿床周围形成矿岩——云英岩。云英岩主要是由石英和透明云母(锂云母和白云母)组成。

脉状热液矿床在钨的世界开采中占主导地位；矿石在浸入和沉积变质岩中以不同的厚度和长度的石英脉状态埋藏。

石英-锡石-黑钨矿矿床和石英-黑钨矿矿床具有最大的工业价值。含钨铁矿、辉钨矿、辰砂和重晶石的石英-金-白钨矿矿脉和石英-辉钨矿-白钨矿矿脉有次要的价值。

在苏联属于这种类型的矿床有 Ильтин (楚科奇民族区)、Антоновское (东外贝加尔)、Бом-Горхон (西外贝加尔)、Бугуды (哈萨克斯坦)、Джидинское (布里亚特苏维埃自治共和国) 等 [6]。最大的外国矿床在澳大利亚、缅甸、印度、泰国、马来西亚、巴西 (Иньяхария矿床)、美国 (Боульдер)，加拿大等一些地区 [8]。

钨的砂矿矿床是由于基岩冲刷而形成。含黑钨矿和白钨矿的坡积砂矿和冲积砂矿分布宽广。砂矿含钨比脉矿贫，目前，它的工业价值也不大；被开采的砂矿矿砂中，每一立方米矿砂含 WO_3 为一到几公斤。

最大的钨的砂矿矿床在东南亚：中华人民共和国、马来亚和印度支那。在那里，黑钨矿常与锡石、有时还与铌铁矿一起发现。

矿石中 WO_3 的最低含量 (在这种含量下，它的开采才有利可图)，根据1975年的资料，对巨大矿床而言为0.14—0.15%；对小矿床为0.4—0.5%。在被开采的巨型矿床中，矿石中 WO_3 的含量大约从0.2—0.3到2%。

最重要的工业钨矿床，沿着东西太平洋沿岸形成一个非连续的大圈，它包括苏联的远东、朝鲜、日本、中华人民共和国的南部地区、缅甸、泰国、越南、马来亚、澳大利亚、新西兰阿拉斯加、加拿大、美国、墨西哥、秘鲁、玻利维亚和阿根廷的矿床。少数矿床位于北地中海沿岸纬度方向延伸，即从比利牛斯半岛，穿过亚平宁半岛、土耳其、苏联南部 (高加索、中亚细亚、哈萨克斯坦)、中华人民共和国，并在东方与太平洋圈接连起来的地带上 [8]。

4. 钨矿石选矿，矿石精矿

精选钨矿石得到含55—65% WO_3 的标准精矿。由于矿石通常含0.2—2% WO_3 ，富集比为30到300。可以采用一系列方法 (重选、浮选、磁选和静电分选、化学选矿) 来达到高的富集比。

在 М.А. Фишман 和 Д.С. Соболев 的专著 [9] 中，有钨矿的选矿方法和流程的详细评论。

选矿流程一般包括以下工序：手选；破碎 (粗碎和中碎)，在重悬浊液中预选；跳选粗浸染矿石部分和分离尾矿；在螺旋选矿机上选矿；在棒磨或球磨机中磨碎和分级；在摇床和溜槽上精选或浮选；中间产品再磨碎；用重力浮选，电磁和静电分离精选粗精矿；用化学选矿法精选。

粗碎后矿石手选，是矿块预洗以后，在运动的平板运输带上进行。在紫外线照射下，白钨矿发出天蓝色萤光的性质，有时用于白钨矿的手选；此时，手选在暗室中进行。为此目的采用专门的灯。选矿流程 (工序数和工序组合) 取决于矿石的矿物组成，钨矿物浸染大小和矿石的复杂性。

黑钨矿选矿时，主要是重选法。钨矿中所发现的矿物，按密度可以排成以下的系列，克/厘米³：黑钨矿 (7.1—7.5)、锡石 (7.0)、毒砂 (6.0)、白钨矿 (5.8—6.1)、黄铁矿 (5.0)、辉钼矿 (4.8)、磁黄铁矿 (4.6)、重晶石 (4.5)、黄铜矿 (4.2)、闪锌矿

(4.0)、菱铁矿(3.9)、石榴石(3.5—4.2)、萤石(3.1)、云母(2.8—3.1)、长石(2.54—2.8)、方解石和石英(2.5—2.8)。

黑钨矿的高比重,保证了可以用重选法使它与比重小于3.5—4的许多矿物(石英、碳酸盐、长石等)分离。近年来,已开始采用球状(粒状)硅铁粉作为悬浊质,在重悬浊液中对粗浸染的黑钨矿矿石进行预重选,所得的粗精矿磨碎后,用重选法(在摇床和溜槽上)进入下一步的精选。

重选法不能保证黑钨矿与锡石和大部分高比重的硫化矿分离;黑钨矿与锡石分离采用磁选(黑钨矿弱磁性;锡石无磁性)。黑钨矿与磁性矿物(磁铁矿、磁黄铁矿)的分离也用磁选。为了使黄铁矿转变成磁铁矿,有时在磁选前进行焙烧,以便磁选分离。假若锡石被铁的氧化膜复盖,那么,用磁选就难以使锡石与黑钨矿分开。这时,为了溶解铁的氧化物,用热硫酸溶液预先处理黑钨矿-锡石精矿。

为了使硫化矿物与黑钨矿分离,使用黄药和煤油作为试剂,在酸性介质中浮选或重力浮选(精选机上浮选)。为使杂质砷降到标准含量以下,采用在800℃下,焙烧黑钨精矿。

白钨矿矿石的选矿运用重选-浮选流程或纯浮选流程;后者在苏联运用最广泛。

在碱性介质($pH=10-11$)中,使用油酸、油酸钠或某些代用品作为捕集剂时,能很好地浮选白钨矿。可作代用品的有,例如,选矿设计院(Механообр)研究所制成的试剂ИМ—21(亚油酸和亚麻酸的混合物)[10]和其它一些试剂[9]。

在其他的易被浮选的脉石矿物(方解石、白云石、萤石、滑石、重晶石、磷灰石)存在下,使白钨矿的浮选复杂化。这些矿物的有效抑制剂是水玻璃,并且,在70°—80℃温度下,抑制作用增强。铜和铁的硫酸盐加到水玻璃中,能促进对方解石、萤石和磷灰石的抑制。

苏打通常作为介质的调节剂;松木油、松油精醇、工业甲酚和其他药剂用作起泡剂。在白钨矿矿石浮选时,在起泡剂存在下,在苏打介质中,用黄原酸酯或中性油(若矿石中含辉钼矿时)首先浮选硫化矿。然后,加水玻璃到矿浆中和搅拌片刻之后,用油酸钠或其他的捕集剂浮选白钨矿。粗精矿精选以后,浓缩矿浆以赶除过剩的试剂,在水玻璃溶液中,在70℃—80℃下蒸发,用冷水稀释和进行浮游精选。

白钨精矿用各种化学处理方法将各种杂质降到规定标准。例如,为了降低磷的含量,用盐酸对精矿进行冷处理;这时方解石和白云石也部分地被除去。为净化除铜、砷和铋,采用焙烧,并随后用酸处理和其他方法。

各种类型的矿石选矿时,标准精矿中钨的回收率从65—70%波动到85—90%。

当成分复杂或难选矿石的选矿时,在许多情况下,从选矿过程中引出中间产品(含 WO_3 10—20%)去化学(湿法冶金)处理,在经济上是有利的。化学处理的结果得到人造白钨。类似的联合流程能保证从难选矿石中,得到高的钨的回收率。

含钼白钨矿的矿石选矿时,得到含钼量高的浮选精矿。例如,Тырныаузский矿床的矿石精矿含45~50% WO_3 和4~5% Mo ;把它们送去水冶处理,以制取钨和钼的化学精矿。

苏联颁布的标准精矿的成份列入表1。在一些广告[9,11—15]中,有外国精矿成分的数据。

就钨的中间产品而言,在苏联采用以下技术条件:≥20% WO_3 为一级;12%—19.9%为二级。

苏联钨精矿的标准 (ГОСТ 213—73)

表 1

精矿牌号	精矿名称	主要应用范围	WO ₃ 含量不小于 %	杂质含量, 不大于, %											
				MnO	SiO ₂	P	S	As	Sn	Cu	Mo	Pb	Sb	Bi	水
KBГ-1	一级黑钨矿-钨锰矿	钨铁和硬质合金的生产	65	18.0	5	0.05	0.7	0.1	0.15	0.10	0.1	0.20	0.20	0.20	2
KBГ-2	二级黑钨矿-钨锰矿	钨铁的生产	60	15.0	5	0.05	0.8	0.1	0.2	0.15	0.2	0.40	0.40	0.40	2
KIII	人造白钨矿	同上	65	1.0	1.5	0.02	0.45	0.10	0.1	0.05	0.5	0.02	0.01	0.01	6
KII	白钨矿	同上	60	2.0	10	0.04	0.6	0.05	0.08	0.10	1.0	未规定	未规定	未规定	6
KMII-1	一级钼白钨矿	同上	65	0.1	1.2	0.03	0.3	0.02	0.01	0.10	3.0	0.01	0.01	0.01	4
KMII-2	二级钼白钨矿	钨铁的生产	60	0.1	5	0.04	0.3	0.04	0.02	0.10	3.0	0.1	0.01	0.01	6
KMII-3	三级钼白钨矿	同上	55	4.0	10	0.04	0.6	0.2	0.2	0.10	3.0	0.10	0.10	0.10	6
KBГ(T)	黑钨矿-钨锰矿(供硬质合金用)	钨铁和硬质合金的生产	60	未规定	5	0.1	1.0	0.10	1.0	0.10	0.06	未规定	未规定	未规定	2
KBГ(K)	黑钨矿-钨锰矿(供生产钨酸)	钨酸的生产	65	未规定	5	0.1	0.7	0.08	1.0	0.4	0.01	未规定	未规定	未规定	2
KII(T)	白钨矿(供生产硬质合金用)	钨铁和硬质合金的生产	55	未规定	未规定	0.3	1.5	0.10	0.2	0.2	0.04	未规定	未规定	未规定	6

附注: KBГ(T) 牌号的精矿 CaO 含量不大于 2.5%, KBГ(K) 牌号的精矿 CaO 含量不大于 2.0%, 其他各种牌号的精矿 CaO 含量没有规定。

资本主义国家和发展中国家的钨精矿生产 (60%WO₃) [16,17] 表 2

大 陆 国 家	精矿的生产, 吨/年						占总生产量的比重 %	
	1965	1970	1971	1972	1973	1974	1965	1974
美洲								
美国	7204	9167	6572	6138	6724	7715	30.0	18.8
加拿大	2825	2815	3496	3744	3556	2646	11.9	6.4
阿根廷	109	302	287	291	300*	300*	0.5	0.7
玻利维亚	1821	3874	4389	4798	4587	4858	7.6	11.8
巴西	382	2435	2936	2396	2089	2000*	1.6	4.9
墨西哥	185	605	856	760	580*	550*	0.8	1.3
秘鲁	796	1683	1617	2102	1512	1663	3.3	4.1
危地马拉	—	85	85	85	85	85	—	0.2
欧洲								
奥地利	196	179	94	—	—	—	0.8	—
西班牙	46	856	855	598	802	840	0.2	2.0
葡萄牙	1642	2276	2072	2930	3153	3098	6.8	7.5
法兰西	—	165	1073	1190	1475	1246	—	3.0
瑞典	—	—	—	—	400	800	—	1.9
亚洲								
缅甸	333	463	8802	861	790	515	1.4	1.2
印度	8	38	40	37	27	24	—	0.1
泰国	554	1776	5264	8403	5048	4275	2.3	10.4
马来西亚	10	132	15	9	242	241	—	0.6
日本	722	1792	2221	2317	1510	1398	3.0	3.4
南朝鲜	4475	4337	4323	4265	4730	4753	18.6	11.6
非洲								
扎伊尔	213	396	675	532	443	323	0.9	0.8
卢旺达	275	381	419	543	500*	500*	1.1	1.2
坦桑尼亚	—	6	8	13	15*	15*	—	—
乌干达	46	254	231	230*	240*	240*	0.2	0.6
阿联	4	6	12	1	1	1	—	—
纳米比亚	170	132	199	150	120	230*	0.7	0.6
南罗得西亚	14	214	491	314	300*	300*	—	0.7
大洋洲								
澳大利亚	1990	2780	2745	300	2473	2671	8.3	6.5
总计**	24020	37149	41777	45708	41702	41177	100.0	100.0

* 估计

** 按列举的国家总计

在资本主义国家和发展中国家里，钨精矿（换算成含 WO_3 60%的精矿）生产，从1965年的24020吨/年增加到1974年的41177吨（表2）。钨精矿最大的生产者：美国、玻利维亚、南朝鲜、葡萄牙、加拿大、泰国、澳大利亚〔16, 17〕。根据〔18〕的资料，在资本主义国家，发展中国家和中华人民共和国，在1974年开采了39780吨钨（按精矿中的含量计），其中，中华人民共和国开采了17600吨。

第二章 钨的性质和应用范围

1. 物理性质①

原子性质

原子序74, 原子量183.85。

钨的同位素组成如下 [1] :

同位素的原子量.....	180	182	183	184	186
--------------	-----	-----	-----	-----	-----

在天然钨中同位素的相对含量, %	0.135	26.41	14.4	30.64	28.41
------------------	-------	-------	------	-------	-------

此外, 已知七种人造放射性同位素。 ^{181}W ($T_{1/2}=145$), ^{185}W ($T_{1/2}=74.5$ 天) 和 ^{187}W ($T_{1/2}=23.85$ 小时) 用作放射性的指示剂 [1]。

电离电位 (电子伏特): $\text{W}^0 \rightarrow \text{W}^+ \rightarrow \text{W}^{2+} \rightarrow \text{W}^{3+} \rightarrow \text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$ 相应等于 7.98, 17.7; (24); (35); (48); (61)* [3]。

纯钨的电子发射 逸出功平均值 $\varphi = 4.55$ 电子伏特 [2]。Ричардсон 常数平均值 $\rho A = 89$ 安培/(厘米²·度²)。电子发射的参数主要取决于结晶学方向 [3]:

晶面指数	φ , 电子伏特	晶面指数	φ , 电子伏特
001	4.56	012	4.34
010	4.47	013	4.35
011	5.79	016	4.43
021	4.20	110	5.35
023	4.58	111	4.40
100	4.60	112	4.80

在制取具有不同的结晶 (气相沉积的) 方向钨的结构层时, 明显地表现出类似的关系 [54]。

下面列出纯钨的电子发射强度与温度关系的数据 [4] :

温度, °C	830	1230	1630	1730	2030	2230	2730
发射, 毫安/厘米 ²	1.5×10^{-10}	9.15×10^{-5}	2.3×10^{-1}	1.0	40.8	298	14150

在金属的制取过程中, ThO_2 添加剂 (1—2%) 加到金属中, 可增强钨的发射性能。在 2800°C 下短期加热, 随后在 1900—2200°C 下短期活化加热后, 钨丝具有逸出功值 $\varphi = 2.63$ 电子伏特和 Ричардсон 常数 $\rho A = 3$ 安培/(厘米²·K²) [5,7]。发射增强是由于在钨上钽的吸附膜热处理造成的。钽、钇、铈、锆等的氧化物添加剂都显示类似的活化作用 (3, 6)。

① 钨的机械性质将在第七章叙述;

* 近似的数据

结晶结构

钨的主要的稳定的晶形 (α -W) 具有体心立方晶格 (空间群 $O_h^2-Im\bar{3}m$) 其周期 $a = 3.1583-3.1592 \text{ \AA}$ [8]。这种晶格形式一直保持到熔点。

原子体积 $9.49 \text{ 厘米}^3/\text{克原子}$ ；原子半径 $1.368 \text{ \AA}$ ， W^{4+} 和 W^{6+} 的离子半径相应为 0.68 和 $0.65 \text{ \AA}$ 。

确定了存在钨的 β -晶形，它是在 $440-630^\circ\text{C}$ 温度范围内，用干燥的氢还原薄层 WO_3 时制得的。温度高于 630°C 时， β -W 不可逆地转成 α -W (详见第 83, 84 页)。 α -W 的 X 射线照象密度等于 $19.26-19.3 \text{ 克/厘米}^3$ ；拉制细钨丝的密度具有接近的数值。液态钨的密度 $16.65 [17]^*$ 。液态钨的表面张力 2300 达因/厘米 [17]*。

热性质

熔点 许多研究工作者在绝对黑体的条件下，用光学的方法测定了钨的熔点。熔点的最可靠的数值是 $3380 \pm 10^\circ\text{C}$ [2]，这个数值按照 1948 年的国际温标被建议采用。熔化热 8420 卡/克分子 [9]。

沸点 关于沸点没有可靠的数据，引用的数值是从固态钨上蒸气压曲线外推的，近似值为 $5900-6000^\circ\text{C}$ [10]。

蒸气压和蒸发速度 Ленгмюр 曾首先根据灼热丝在真空中的蒸发速度，测定了固体钨的蒸气压 [11]。后来，其他的研究者也用这个方法测定了蒸气压 [12-14]。文献 [15] 的作者，分析了已发表的一些数据，认为它们不够精确。可以采用 Цвиккер 得到的更可靠的蒸气压和蒸发速度的数值 [13, 16] (表 3)。

固体钨的蒸发速度和蒸气压 [13]

表 3

温 度 °C	蒸 发 速 度, 克/(厘米 ² ·秒)	蒸气压, 毫米汞柱
1927	$2.18 \cdot 10^{-12}$	$1.285 \cdot 10^{-10}$
2127	$1.33 \cdot 10^{-10}$	$8.22 \cdot 10^{-9}$
2327	$4.28 \cdot 10^{-9}$	$2.75 \cdot 10^{-7}$
2527	$8.28 \cdot 10^{-8}$	$5.51 \cdot 10^{-6}$
2727	$1.06 \cdot 10^{-6}$	$7.35 \cdot 10^{-5}$
2927	$9.85 \cdot 10^{-6}$	$7.02 \cdot 10^{-4}$
3000	$2.06 \cdot 10^{-5}$	$1.485 \cdot 10^{-3}$

在 $2000-3500 \text{ K}$ 温度范围内固体钨的蒸气压，可用下式计算 [10]：

* Агаев А. Д. Изучение физических свойств жидких тугоплавких металлов и сплавов. Автореф. канд. дисс. М., 1973.

$$\lg p = -\frac{42000}{T} + 9.84 - 0.146 \lg T - 0.164 \cdot 10^{-3} T \quad (2.1)$$

式中, p ——钨的蒸气压, 毫米汞柱。

液体钨的蒸气压 按Стэлл估计数据归纳如下〔18〕:

温度, °C	3990	4337	4507	4690	4886	5007	5403	5666	5927
蒸气压,									
毫米汞柱	1	5	10	20	40	60	200	400	760

钨的升华热 $L_{\text{升华}} = \Delta H_{298}^{\circ} = 200$ 千卡/克分子。

钨的蒸发热 $L_{\text{蒸发}} = \Delta H_{298}^{\circ} = 191$ 千卡/克分子〔19〕。

热膨胀 根据对不同著作的数据的分析, Мармер 等〔16〕推荐 α -W (退火钨丝) 热膨胀系数最可靠的数值如下:

温度, °C	20	400	1400	1800	2000	2200	2400	2600
线膨胀温度								
系数, $10^{-6}/\text{度}$	4.1	4.4	5.7	6.2	6.5	6.8	7.1	7.4

变形过的金属的热膨胀系数比退过火的大。例如, 在 0—500 °C 温度范围内, 锻造细棒 (直径 1 毫米) 膨胀系数的平均值等于 $4.98 \cdot 10^{-6}$, 而在 2800 °C, 经 2 分钟退火后则为 $4.45 \cdot 10^{-6}$ 。

热容 在 298—2000 °C 温度范围内, 钨的原子热容用下方程式表示〔20〕:

$$C_P = 5.48 + 0.76 \cdot 10^{-3} T$$

导热系数 根据对许多文献数据的分析, 文献〔16〕的作者建议在 20—2600 °C 温度范围内, 采用如下的导热系数 λ 值:

t , °C	20	100	1000	1200	1400	1600	1800
λ , 千卡/(米·度)	132	105	97	94	92	90	88
t , °C	2000	2200	2400	2600			
λ , 千卡/(米·度)	86	84.5	83	82			

导温性 О.А.Краев 和 А.А.Стедьмах 测定的导温系数值归纳如下〔21〕:

t , °C	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	2950
α , 厘米 ² /秒	0.317	0.297	0.278	0.261	0.247	0.23	0.211	0.19

光学性质

表 4 中列出了钨的最重要的光学特性——游离辐射能的比表面能率、光通过能力、亮度和真实温度之间的关系。

电磁性质

电阻 在 0—3000 °C 温度范围内, 不同的研究者所得钨的比电阻值彼此接近。退火钨丝的数据如下〔19, 22〕:

$t, ^\circ\text{C}$	20	400	800	1200	1600	1800
ρ , 微欧姆·厘米	5.5	15.5	27	39	52.5	59
$t, ^\circ\text{C}$	2000	2200	2400	2600	2800	3000
ρ , 微欧姆·厘米	66	73	80.5	88	95	102

钨丝的比电阻随变形程度的增加（直径的减少）而增加。退火后，电阻降到恒定值〔23〕。

超导性 钨超导状态的转变温度 $\sim 0.05\text{ K}$ 。

热电性质 钨（同钼一样）热电势高，例如，钨-铂偶在480、780和1200 $^\circ\text{C}$ 温度下，热电势相应为10、20和40毫伏。钨-铂偶中，钨是带正电的〔24〕。

在1200—2000 $^\circ\text{C}$ 的温度范围内， $W-Mo$ 热电偶的热电势与温度的关系接近于直线，这使得有可能利用来测量高温（保护丝不氧化的条件下）。钨-铈热电偶亦用于高温测量。 $W + 5\%Re/W + 20\%Re$ 合金热电偶的热电势，在0—2500 $^\circ\text{C}$ 温度范围内，直线地增长。2000 $^\circ\text{C}$ 时，热电势值为30毫伏〔25〕。

钨 的 光 学 性 能〔2, 22〕

表 4

真实温度 K	亮 度 的 温 度		在 $\lambda = 6650\text{ \AA}$ 时 单色辐射系数	比表面能率 瓦特/厘米 ²
	K	$^\circ\text{C}$		
1000	966	693	0.456	0.600
1200	1149	876	0.452	1.63
1400	1330	1057	0.448	3.82
1600	1509	1236	0.443	7.74
1800	1684	1411	0.439	14.15
2000	1857	1584	0.435	23.65
2200	2026	1753	0.431	37.20
2400	2192	1919	0.427	55.70
2600	2356	2083	0.423	80.60
2800	2516	2243	0.419	112.50
3000	2673	2400	0.415	154.50
3200	2827	2554	0.411	203
3400	3053	2705	0.407*	264*
3655**	3165	2892	0.402*	360*

* 外推值

** 熔点

2. 化学性质

与气体的相互作用

氧 在 В.И.Иванов 等 [26], Кофстад [27] 的专题论文中, 有关于用氧氧化致密钨的动力学研究方面的大量文献的评论。

大约 350—500 °C 以前, 钨的氧化以缓慢的速度进行; 金属被保护性低价氧化物 (推测为 WO_2 [28]) 薄膜所复盖; 在 350—500 °C 温度范围内, 氧化服从抛物线关系 [28, 29];

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = K_a \tau + b$$

式中: Δm —试样质量变化 (增量);

A —表面积;

τ —时间;

K_a —速度常数;

b —常数。

抛物线氧化的活化能 43.6—45.6 千卡/克分子 [28, 29]。

在 500—1000 °C 温度范围内, 氧化速度随温度迅速增长。生成的氧化膜包括两层: 与金属紧密相连的薄致密 (保护) 层和 WO_3 的黄色疏松层。关于致密膜的成分看法不一, 认为它是 WO_2 [30]、中间氧化物 $WO_{2.72}$ [31] 和 WO_3 [32]。大概, 膜是由这些氧化物的连续分布层组成的。

在所研究的温度范围内, 在初期, 氧化膜的增厚服从抛物线规律; 在后期, 氧化膜增厚的抛物线规律转变成线性 $(\Delta m/A) = K\tau$ 规律。因而, 钨的氧化遵守抛物线-直线的氧化机理, 根据这个机理, 内部的致密层以抛物线速度增长, 同时以直线速度氧化成高价氧化物。正如文献 [33] 中表明, 在 700—1000 °C 温度范围内, 氧化的动力学曲线满足下述方程式:

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{a}{b} \ln \frac{1}{1 - by/a} + b(f - 1)\tau$$

式中: $\Delta m/A$ —单位表面积的质量增量;

y —单位面积上致密层中的氧量;

f —对一克原子金属, 外层氧量对内层氧量的比值;

a 和 b —常数。

在较低的氧压 (小于 1—2 大气压) 和 700—1000 °C 温度下, 线性氧化速度正比于 $P_{O_2}^{1/2}$; 在高压 (5 个大气压以上) 下, 氧化的线速度与压力无关 [34]。

在温度大于 1000 °C 时, 三氧化钨的蒸发, 对氧氧化钨的进程有重大的影响。在 1000—1300 °C 温度范围内, 氧的压力大大地影响氧化速度。在一定的压力下, 随着温度的增长, WO_3 蒸发速度会超过氧化膜生成的速度。这时, 观测到试样质量的减少 [26, 27]。

在 1300—1750 °C 温度范围内和从 1 到 40 毫米汞柱氧的压力下, 氧化速度强烈地取决于压力。氧化速度与温度和压力的关系可用下方程式表示 [36];

$$j = 14.5 e^{-31500/RT} P_{O_2}^{0.62},$$

* 关于钨的氧化物见第五章。

式中： j —氧化比速度，克/(厘米²·分钟)。

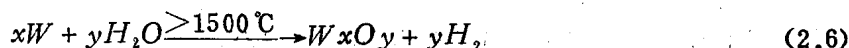
随着温度增到2000℃，氧化速度(质量减少速度)降低，因为在这个温度下，三氧化钨的离解压增加〔39〕。

在И.Н.Францевич及其同事的著作中，指明在600—900℃温度范围内，变形钨的氧化速度大于退火(再结晶的)钨的氧化速度〔35〕。由于钨元件的迅速氧化，所以，在无保护层时，在700℃以上就不能使用。最有前途的涂层是钨的二硅化物。

氢 氢直到钨的熔点，都不与钨作用；氢可能在某种程度上溶于钨，然而，缺乏平衡溶解度的定量数据。按照Фухс和Нибур的数据〔37〕，钨坯条于氢中在3000—3100℃温度下烧结后，100克金属约含氢2厘米³，其中大部分是吸附状态；坯条在真空中烧结后，氢的含量降到~0.7厘米³/100克金属。

水蒸气 在600—700℃和更高的温度下，水蒸汽强烈地氧化钨，生成 WO_3 、中间氧化物 W_xO_y 和 WO_2 ；它们在800—1000℃下蒸发，形成 $WO_3 \cdot nH_2O$ ， $W_xO_y \cdot nH_2O$ ， $WO_2 \cdot nH_2O$ 诸化合物。

在电照明灯和电子仪器中，微量水蒸汽与加热到高温(1600—2500℃)的钨元件反应：



W_xO_y 的蒸汽凝结在仪器的低温部分(例如，灯泡的玻璃壁上)，在那里被氢还原成金属。重新形成的水蒸汽又会氧化钨的零件。这个现象叫做《Ленгмюр 氢-水循环》，慢慢地造成灯泡或电子仪器的损坏。

氮和氨 钨-氮系中查明存在有下列氮化物： W_2N ， WN ， WN_2 以及 W_3N 和 W_2N_3 。这些氮化物相是不同的作者，在500—800℃温度下，以 NH_3 作用于细钨粉和钨膜时得到的〔38〕。在高温下氮化物不稳定。致密钨仅在温度高于1500℃时，才与氮反应。在2300—2500℃时，生成氮化物 WN_2 。下面列出氮在钨中的溶解度，溶解度随温度的升高而增大〔39〕，($P_{N_2} = 1$ 大气压)：

温度，℃	1200	1600	2000	2400
氮的溶解度， 厘米 ³ /100克钨	0.001	0.015	0.088	0.304

卤素 氟与钨在室温下反应。150—300℃时，反应快速进行，生成挥发性 WF_6 ；在温度大于800℃时，致密金属与氯激烈地相互作用，生成 WCl_6 ；有水分存在时，生成氯氧化物。碘和溴的蒸气在600—700℃与钨反应，生成不挥发的低价卤化物(WI_2 ， WBr_2 等)。

氧族元素和氧族元素的氢化物 硫和硒的蒸汽、 H_2S 和 H_2Se ，在温度400℃以上(在700—800℃时激烈地)与钨反应生成 WS_2 和 WSe_2 。

碳氢化合物 在1100—1200℃温度下，碳氢化合物 CH_n 与致密钨互相作用，生成碳化物 W_2C 、 WC 。在1400—1600℃时，碳化激烈地进行；即使少量的碳化物杂质，也导致增加钨的脆性和大大降低它的电导率。

一氧化碳 在 CO 气氛中，大约在1400℃以前，钨是稳定的，在更高的温度(1600—1700℃)下，发生钨的碳化，生成碳化物。

二氧化碳 从温度1200℃开始， CO_2 氧化致密钨，生成 WO_2 。

氮的氧化物 在600℃以上的温度下，钨被 N_2O 、 NO 、 NO_2 氧化至 WO_3 。