

钼业文选

(1)

主编 罗忠民 侯书太 郑泽朝

《中国钼业》编辑部

4
8

鍾業文集

羅忠民
九六十一月

陕新出批字(1996 年)第 074 号

内部图书
注意保存

内 容 简 介

本书较全面介绍了国外近几年
铝冶金、加工、合金、化工、废铝回收
及检测等方面的新成果。可供铝业
生产、研究、设计技术人员、有关高
等院校师生及管理人员参考。

铝 业 文 集(1)

《中国铝业》编辑部编辑出版

地 址:陕西省华县金堆城

邮政编码:714102

西安理工大学印刷厂印刷

1996 年 12 月出版

印数:1~1 000 字数:250 000

工本费:13.50 元

主 编 罗忠民
 侯书太
 郑泽朝

译文总校 胡爱娣
 姚云芳

责任编辑 郑泽朝
 胡爱娣
 姚云芳

责任校对 刘晓辉(1~62)
 宁振茹(63~161)
 杨卫东 刘晓辉(162~234)

总 校 对 郑泽朝

描 图 金淑岩

策 划 郑泽朝

前 言

钼 Mo, 元素周期系第Ⅵ类副族(铬族)元素。原子序数 42。原子量 95.94。金属为银白色硬而坚韧。密度 10.2。熔点 2 610 °C。化合价 2, 4 和 6。导电性能好, 膨胀系数小, 耐高温, 耐腐蚀。在常温下不受空气侵蚀, 不与盐酸或氢氟酸作用。它是很重要的铁合金添加元素, 主要用于钢铁工业生产高强度耐腐蚀的合金钢。钼广泛用于交通运输、机器制造、航空、宇航、军工、电子、化工、陶瓷等部门, 是现代工业的战略物资。

我国幅员辽阔, 钼资源非常丰富。除了金堆城、栾川、大黑山、杨家杖子四大钼矿外, 已经探明的钼矿山包括各种规模的单一钼矿和伴生钼矿床(点)约有 300 处之多, 分布于辽宁、吉林、山东、黑龙江、河南、山西、内蒙古、陕西、安徽、云南、贵州、四川、新疆、西藏、江西、广东、浙江、广西、海南等省(区)。钼是我国到 2010 年完全保证的矿种。我国钼储量约占世界钼储量的 30%, 是世界上钼储量最多国家之一, 仅次于美国和智利而居于世界第三位。

我国钼业始于 1935 年建成投产的杨家杖子钼矿。建国后逐步建成了金堆城钼矿、洛阳栾川钼矿、大黑山钼矿、朝阳新华钼矿等一批重要的钼矿山。

我国钼工业建国后经过 40 多年的发展, 取得了长足进步, 特别是改革开放以来, 1983 年中国有色金属工业总公司成立以后, 钼工业更加迅速发展, 已具有相当规模, 形成了完整的、独立的工业生产体系, 为我国国民经济的发展做出了重要贡献。我国建立了一批设备先进、技术力量雄厚的钼制品、钼合金、钼化工的科研、生产单位。建国 40 多年来我国钼业科学技术有很大发展, 从探、采、选、冶到钼制品加工和钼化工以及伴生有益组分的回收和检测技术都取得了重大成就, 我国钼业产品在国际上享有重要地位。

为了向国内介绍国外近几年钼业新技术和发展概况, 《中国钼业》编辑部编辑出版了《钼业文集(1)》, 收录 55 篇国外在钼冶金、制品、合金、化工、废钼回收及检测方面的资料, 约 25 万字。由于时间仓促, 还有一些有价值的新资料未收录。在编辑校对中难免会有错误和不妥之处, 敬请译著者、广大读者赐教。《钼业文集》还将陆续编辑出版, 欢迎来稿。

《中国钼业》副总编辑 侯书太
金堆城钼业公司副总经理

一九九六年八月二十九日



罗忠民

1945年12月生，江西信丰县人。1968年毕业于江西大学化学系，高级工程师。现任金堆城钼业公司总经理，兼任《中国钼业》编委会主任、总编辑；金堆城进出口公司经理；华钼有限公司（合资）董事长。曾任江西铜业公司东乡铜矿工区区长、生产副矿长、党委书记；银山铅锌矿矿长兼党委书记；江西铜业公司党委办公室主任；金堆城钼业公司常务副总经理等职。中共江西省委授予他企业优秀党委书记称号；他领导的金堆城钼业公司1994年入选中国500家最大工业企业，1996年获“全国五一劳动奖状”。

目次

控制烧结钼粉中氧含量的方法	(1)
从含有 MoS_2 的原料中生产 MoO_3 的方法	(3)
三氧化钼与三氧化钨的分离方法	(6)
钼粉的生产方法	(8)
钨丝和钼丝的拉拔控制	(9)
含氧钼金属粉末及其制备工艺	(12)
流化床还原法生产流动性钼金属	(14)
全致密态二硅化钼(MoSi_2)的合成与快速固结方法	(20)
流化床还原法生产钼金属	(23)
从含有钒和钼的碱溶液中提取高纯钼酸铵的方法	(26)
高纯度钼酸铵结品的制造方法	(30)
钼的氮化方法	(34)
用次氯酸盐和硫酸浸析法回收钼的工艺	(36)
在流化床还原器内保持流状化的方法	(39)
TZM 钼合金与 SiN_4 陶瓷的活性金属钎焊	(43)
TZM 钼合金在 CT 扫描 X 射线管靶中的应用	(50)
铜钼复合条	(54)
用 $\text{Ar-10\%CH}_4$ 运载 MoSi_2 粉末进行活性等离子喷涂	(58)
钼基体的保护层	(63)
用 $\text{Ti-30\%Nb}$ 增强剂初化 MoSi_2	(66)
MoSi_2 合成或和致密期间 Mo 与 Si 之间的扩散反应作用	(71)
高温结构用的细晶粒硅化钼	(75)
机械合金化原位增强的 MoSi_2 复合材料	(82)
采用固相反应的方法制取硅化钼粉末	(87)
铌增强 MoSi_2 复合材料的加工工艺和机械性能	(91)
Mo-Re 合金焊件的显微结构和机械性能	(99)
Nb/MoSi_2 复合材料的塑性相韧化和疲劳裂纹生长	(106)
钼及其合金 Mo-41Re 、 Z6 和 TZM 在高温水中的腐蚀作用	(117)
氧化钇对钼基合金的影响	(124)
$\text{MoO}_3\text{-NaX}$ 沸石的制备及理化特性	(128)
铜涂层对钼丝机械性能的影响	(132)
经粗机械加工后的钼粉对烧结的影响	(135)
真空高频悬浮熔炼中液态钼的脱氧脱碳动力学	(138)
晶粒边界状态对于钼超塑性性能表现的影响	(142)
W-Mo-Re 系的等温扩散	(146)
渗碳态钼-钽合金的低温断裂强度与延性	(149)
钼合金在含氮和含氧介质中的耐蚀性	(154)
含碳铌或钽复合添加剂对再结晶钼强度和延性的影响	(162)

✓ 氧化铜掺杂钼丝再结晶机理研究.....	(166)
TZM 钼合金的显微组织和塑性	(169)
✓ 在杂质扩散流活化晶粒边界条件下钼超塑性变形的特点.....	(173)
钼添加剂对于 W-Ni-Fe-B ₂ C 特种硬质材料的影响	(176)
氧和碳对再结晶钼合金晶间脆性的影响及其可能的机制.....	(180)
✓ Al ₂ O ₃ /Mo 纳米复合材料的加工和机械性能	(186)
羰基钼的合成.....	(195)
羰基金属有机化合物.....	(196)
钼和钨羰基物.....	(202)
羰基钼和羰基钨合成法.....	(205)
金刚石与艾尔硼粉粒镀金属膜.....	(208)
✓ 高温下使用的梯度功能材料 Mo/SiC-AlN 的研制	(213)
含钼和钨废弃催化剂的氧化焙烧.....	(216)
新型钼基 Distaloy 类合金有助于降低生产成本	(220)
用 ICP-MS 法测定海水选择物参考物料中的 Mo	(222)
测定超微量钼的催化-吸附溶出伏安法	(225)
用单段连续流动分析法和光度检测法催化测定植物中的钼(VI).....	(229)

控制烧结钼粉中氧含量的方法

胡爱娣编译

摘要 介绍了一种通过控制氧含量生产等离子喷涂烧结粉混合物的方法。该烧结粉是由 MoO_3 和一种或多种含钼的钼化合物组成的比较均匀的烧结粉混合物,其中,氧含量占 25wt% 以上。在移动床式焙烧炉内,于 700 °C 至 1 000 °C 温度范围对上述烧结粉混合物还原足够的时间,以降低氧含量,从而生产氧含量低于 25% 的钼烧结粉。烧结粉的还原反应由表及里进行。

本发明的背景

本发明介绍了一种控制烧结钼粉氧含量和还原时间的方法。更主要的是,本发明介绍了一种通过还原含 MoO_3 和含一种或多种钼的钼化合物的粉末,进而降低烧结钼粉中氧含量的方法。

火焰喷涂和等离子喷涂是各种金属、陶瓷及金属陶瓷,通常是金属表面(基片)进行抗氧化和耐磨涂层喷涂的常用技术。火焰喷涂通常用于自动内燃机活塞环和汽车同步发动机密封圈表面含钼层的喷涂。

在火焰喷涂过程中,由于来自火焰或周围空气中的氧含量过高,因而由此法生产的钼涂层含有大量的溶解状态的氧,一般为 7%~8%,并含有多种钼氧化物。大量的氧可使钼涂层硬化。

而在等离子钼喷涂的过程中,由于应用了低氧等离子气体系统,所以,涂层中氧含量很小。也就是说,在等离子喷涂过程中使用的是惰性气体。氩气、氦气、氢气、或它们的混合气体。在比较“纯”的钼的涂层中,氧含量为 1%~2%。其硬度低于火焰喷涂产生的涂层。

因此,为提高深层硬度,必须采用一种成本高使用钼丝或更昂贵的钼与镍基合金粉末的火焰喷涂工艺。

因此,最理想的是有一种能生产含有充足氧的钼粉的方法,以用于等离子喷涂工艺,产生硬度较高的涂层。

本发明详述

由本发明方法生产的控氧钼粉主要应用在等离子喷涂方面,生产的深层氧含量不超过 10%,以 7%~10% 为最佳。低于此范围时,等离子喷涂产生的深层硬度和抗磨性能得不到充分改善。高于此范围时,深层的外观(完整性)和粘结强度都会受到影响。

本发明中,钼烧结粉混合物主要由 MoO_3 和一种或多种含钼的钼化合物组成。含钼的钼化合物通常是仲钼酸铵、二钼酸铵及它们的混合物。多数情况下是仲钼酸铵。

可以这样认为,任何一种含 MoO_3 和含钼化合物的混合物只要氧含量在 25% 以上,都可以使用。

生产烧结粉混合物可采用大家熟知的任何一种方法。

生产烧结粉的一种最佳的方法一般包括制备一种由水、铵或氢氧化铵、 MoO_3 和 MoO_3 颗粒组成的稀浆。仲钼酸铵由 MoO_3 与氢氧化铵反应生成,在本系统中起粘合剂的作用。然后,对制备的这种稀浆进行喷雾干燥,去除水份,生成一种较均匀的主要有球形颗粒组成的烧结粉。本方法在美国专利 3,973,948 中做介绍,这里特作为参考文献列出。

另一种生产这种烧结粉的方法,是首先按上述所述方法制备稀浆。在连续搅拌稀浆的同时允许水份蒸发。然后,将产生的粗粒潮湿的钼粉过 100 目网筛,并轻轻搅拌使其干燥。最后进行筛分得

到烧结钼粉混合物。可将工业仲钼酸铵(APM)晶体溶解于水,加到稀浆中使用。

在一篇题为“含氧钼涂层的特性”的论文中还介绍了一些生产烧结钼粉的方法。该论文刊于1980年5月19日~20日在新西兰 Den Haag 举行的第九次国际热喷涂会议的会刊上。

生产的烧结钼粉在700℃至1000℃温度范围还原足够的时间,以减少氧含量,生成氧含量不超过25%,最好为7%~10%的钼粉。

还原反应于干燥的氢气气氛中,在标准的移动床式炉,如流化床或转炉内进行。还原进间决定于温度和设备种类,通常约为2~4 h。还原条件以获得理想的氧含量为准。本发明方法中使用流化床或回转炉,其优点是不存在反应床深度难题,结果使还原反应比固定床烧结炉更加均匀。在流化床或回转炉内,烧结钼粉的还原反应由表及里进行,这样,烧结钼粉颗粒的外层形成了金属相,使得在等离子喷涂过程中,烧结钼粉的熔化更加充分,由此,可提高深层的粘结性能。

通过控制氧含量生产的这种钼粉,可采用等离子喷涂方法,对发动机密封环和活塞环进行含钼涂层的喷涂。

为进一步阐述本发明,特举下例。除非另有说明,例中所有成分均以重量百分比为单位。

举例

制备的稀浆含85%的固体,其主要成分为 MoO_2 。用一台普通磨碎机研磨含 MoO_2 的稀浆,使 MoO_2 粉径均小于10 μm 。然后加入仲钼酸铵晶体,添加比例为1加仑(莫制加仑=4.56 L)水加4.5磅(1磅=0.4536 kg)APM。水与APM的添加比要低于APM在水中的最大溶解极限。稀浆经普通喷雾干燥机干燥生成比较均匀的球形颗粒钼烧结粉。将其置于干燥的氢气气氛中,在800℃下还原2 h左右,生成氧含量7%~8%的自由流动的钼喷涂粉末。

尽管本专利已介绍了一些最佳实例,但应当指出,只要不违背本专利权利要求所规定的范围,技术熟练的人可以进行各种更改。

从含有 MoS_2 的原料中生产 MoO_3 的方法

摘要 从含有 MoS_2 的原料中生产 MoO_3 的方法与装置包括:在氧化性气氛中熔炼原料;使原料的大部分挥发生成 MoO_3 , 剩余部分在液态溶液中生成为 MoO_4 ;氧化性气体直吹液态熔渣,使 MoO_4 转变成 MoO_3 挥发气;将挥发性 MoO_3 与熔渣中的废气混合;使混合气体冷却并使其中的气态 MoO_3 冷凝变成固体 MoO_3 (用湿法冶金除杂)。

发明背景

本发明介绍了从含有 MoS_2 的原料中生产 MoO_3 的方法。生产 MoO_3 最重要的原料是含有 MoS_2 的浮洗精矿,而这些浮选精矿通常是选铜的副产品。这种含有 MoS_2 的钼精矿一般含 45%~55% Mo , 1%~5% Cu , 1%~5% Fe 及 8%~38% S , 并伴有其它混合物。加工工业要求 MoO_3 中至少含 63% Mo , 最多含 0.3% Cu , 0.1% Fe 和 0.1% S 。在已知的能生产所需产品的方法中,用火法冶金方法焙烧含 S 钼精矿使其熔融,由于低温高蒸气压,导致 MoO_3 挥发。而且在已知的工序中,用这种方法制取的 MoO_3 , 在排除废气凝结成固态后,接着可用水淋洗,以去除杂质。因为挥发性杂质或与 MoO_3 一起排出的 Cu 和 Fe 等杂质以易溶于水的硫酸盐形态存在。

正如德国申请书 3615437 中指出的那样,在火法冶金工艺中,当 MoO_3 挥发时,为了得到较多的挥发的 MoO_3 , 温度必须控制在 1 000 °C 以上。用这种方法只有大约 60% 的可利用的钼挥发。也就是说,熔渣中除含有 MoO_3 气化物外,不仅含有脉石及大量金属杂质,而且还含有大约 40% 的钼。在上述方法中不仅要单独对熔渣进行后处理,而且还要进行通常包括粉碎冷态渣的冶金法再处理,以及湿法冶金处理。(详见由温纳克的库勒教授撰写的《化工技术》一书)。这些不同的工艺流程要求达到较高的回收率,如 97%, 和高质量的 MoO_3 产品,同样也会增大 MoO_3 的损失,必然带来高生产成本与间断运行。因此,总的说来,现有工艺就很不经济实用。

本发明目的在于寻求一种经济实用的方法从含 MoS_2 的原料中制取 MoO_3 , 以获得高纯钼并使其回收率达到 97% 以上;把工艺步骤减少到最小程度实现满负荷连续运行。

发明特点

本发明特点如下:

含 MoS_2 的原料可用熔炼法如悬浮熔炼法进行熔炼,尤其在氧化性气氛中用熔炼旋流器熔炼,可使一部分钼(大约 50%~90%)挥发或气化生成 MoO_3 , 另外一部分钼(大约 10%~50%) 在液态熔渣中生成 MoO_4 。根据本发明的特点,在膛式炉中至少用一个吹管将高冲量的氧化性气体吹进堆集的熔渣中,使粘结在熔渣中的 MoO_4 挥发转变成 MoO_3 , 此时熔渣中的钼含量大约减少到 8% 以下。熔炼过程中产生的含 MoO_3 的废气与吹进反应器中含有 MoO_3 的废气以及大量游离态的其它金属氧化气体混合。在这一严密的满负荷连续生产系统中,用上述方法可使原料中 97% 以上的钼作为高纯 MoO_3 回收,而不需要繁杂的工艺步骤。

通过顶吹反应器与熔炼法的结合,比如熔炼旋流器,就可组成简单、常见、严密的膛式炉装置,熔渣中的钼含量从 25%~50% 降低到 8% 以下,这样就可使钼回收率达到 97% 以上。熔炼的装置是熔炼旋流器,在熔炼旋流器中,对悬浮状态的含 S 钼精矿与氧气在 1 350~1 600 °C 的温度下进行焙烧、熔炼,其氧气燃烧系数 $\lambda=1.2\sim1.5$ 。

本发明的其它目的、优特点及原理将在说明书、专利权利要求部分及附图中详述,并介绍最佳实施方案。

最佳实施方案描述

据附图所示,在有助熔剂的条件下,干燥的含S钼精矿10与氧气11成切线或割线方向不断地被喷入高性能的熔炼旋流器12中。喷入旋流器12中的氧气11的速度至少要达到50 m/s,但最好保持在80~100 m/s之间。含S钼精矿微粒至少以 $50 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 的流通量聚束喷进熔炼旋流器中。喷进旋流器12中的原料10在几分之一秒内于 $1350 \sim 1600^\circ\text{C}$ 的温度下焙烧、熔炼,其氧气燃烧系数 $\lambda=1.2 \sim 1.5$ 。氧气11与钼精矿10比率这样设定:硫化物完全燃烧后,大约50%~90%的钼转变成 MoO_3 蒸气,剩下的一部分钼(10%~50%)在液态熔渣中生成 MoO_4 。这个过程的完成要求氧气的燃烧系数 $\lambda=1.2 \sim 1.5$ 。一部分钼在熔渣13中生成 MoO_4 ,使熔渣量增加,由此,可更好地收集和分离杂质,比如熔渣中Fe和Cu的氧化物。

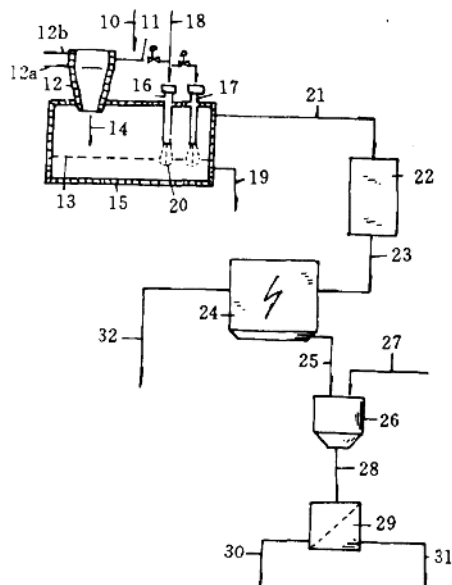
钼精矿微粒10和氧气11的混合喷射流被高速喷入水冷熔炼旋流器12中产生剧烈的旋转流作用,使废气14中因离心力造成的未反应钼精矿量低于3%。这种结构的熔炼旋流器12可使钼精矿在里面反复流动,与其它规格的旋流器相比,该旋流器可大大降低机械粉尘的损失。也可以用空气代替氧气作熔炼旋流12的氧化剂,使旋流器12冷却,冷却剂进口管在12a处连接,冷却剂回流畅在12b处连接,在这里,利用了汽化冷却原理。

融化了的,气态的或气化的 MoO_3 和废气14都由熔炼旋流器12的较低部位一起进入膛式炉15中。在膛式炉15上配有两个顶吹管16、17,两顶吹管的上边与通氧化性气体的导管18相连接。通过顶吹管16、17,氧化性气体以很大的冲力吹向堆积的熔渣,使熔渣13中的 MoO_4 充分连续挥发,由此把 MoO_4 转变成气态 MoO_3 。结果,钼含量低于8%的熔渣17连同大量的Cu和Fe混合物以及其它杂质一起排出炉外。由顶吹管16、17吹向熔渣槽13的氧化性气体的局部压力为 $\text{PO}_2=5 \sim 50 \text{ Pa}$ 。在压力范围内熔渣13中的 MoO_4 转化成 MoO_3 ,即得到挥发性 MoO_3 ,但要防止产生 MoO_2 ,可适当调节顶吹管16、17的高度,以便在熔池表面形成最佳排气压,尽而避免熔渣飞溅。

顶吹管16、17中除气态 MoO_3 不含有任何气态金属氧化物的废气同熔炼旋流器12中含有气态 MoO_3 的废气混合后,经普通废气导管21进入冷凝器22中。在冷凝器中,混合气通过补加空气直接或间接地被冷却,冷却后的气体从 1400°C 降到 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 。然后,冷却后的废气经导管23进入静电除尘器24或其它过滤系统中, MoO_3 以固态形式从废气流中过滤出来经导管25进入洗涤器26中。用水作熔剂浸取初级 MoO_3 ,使其中的硫酸盐混合物,如0.5%~2%Cu和0.5%~2%Fe溶解。熔液经导管28到29进行固液分离,这样,不溶的高纯 MoO_3 30就从熔液31中分离出来,经烘干机使高纯 MoO_3 干燥。从除尘器24出来的废气32通过气体洗涤器洗涤后经烟囱排出。

由于熔炼旋流器12中 MoO_3 蒸气与顶吹反应器吹管中 MoO_3 蒸气的混合物独立于进一步气化的金属氧化物,降低了除尘器24废气流中分离出来的初级 MoO_3 中的杂质含量,使洗涤设备26得以简化。

小规模试验结果举例:



附图 由 MoS_2 生产 MoO_3 操作原理图

炉料:100 kg 含 S 钼精矿 10 的主要组成为 51.5%Mo,37.5%S,1.9%Fe,2.6%Cu。

出料:11.5 kg 终渣 19 中含有 8%Mo,其余为 O_2 、 CuO_2 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等。

MoO_3 中 Mo 的品位为:

$$Mo = 100 - \frac{11.5 \times 0.08}{51.5} \times 100 = 98.23\%$$

经洗涤后 MoO_3 的组成为:

$$Mo > 64\%; Cu < 0.1\%; S < 0.1\%; Fe < 0.1\%。$$

杨卫东译 胡爱梯校

三氧化钼与三氧化钨的分离方法

B. B. 瓦利亚叶夫 C. B. 普柳谢瓦

摘要 本发明是把三氧化钼及三氧化钨在封闭的容器内加入含量为 97~99% 的钼、钨或其氧化物后加热到 500~800 °C 时保温 8~10 h, 通过热分解生成二氧化钼及二氧化钨, 然后氯化 and 提纯成三氧化钼, 三氧化钼中含钨量为 $(1\sim2)\times 10^{-4}\%$ (表 1)。

本发明的目的是提高三氧化钼与三氧化钨的分离度。

例 1 把 252.81 g 三氧化钼和 367.7 g 作为氧吸附剂的二氧化钨装入直径为 40 mm, 长为 380 mm 的石英玻璃管内, 搅拌混合物并把玻璃管抽真空到 1.33 Pa, 将其加热到 600 °C 时保温 8 h。切断电炉冷却后打开玻璃管, 在温度为 200 °C 时以 5 L/h 流速加入氯气使之氯化 7 h。在温度为 90 °C 的冷凝器内回收挥发的二氯化钼。344.9 g 二氯化钼分离, 其中三氧化钼回收率为 95.9%。

把三氧化钼转化为二氧化钼必须除去 97% 的二氧化钨。通过水解作用, 随后的氨中和作用和在 550 °C 的氧气中对沉淀物的淬火作用使二氯化钼转为三氧化钼。通过光谱分析生成的三氧化钼发现其中没有钨、铁、镍、铜和铬。

例 2 把 200 g 三氧化钼和 200 g 三氧化钨装入直径为 400 mm、长度为 380 mm 的石英玻璃管内并搅拌。把 98.5% 的三氧化钼转化为二氧化钼需用 130.7 g 钼粉作为氧吸附剂。再搅拌混合物并抽出玻璃管内空气, 接下来的工艺同例 1。热处理氧化物的时间为 10 h。生成的二氧化钼重量为 522.9 g, 理论重量为 543.1 g, 也就是说, 按含钼量计算, 钼回收率为 96.3%。

通过光谱分析生成的三氧化钼中还含有杂质钨, 再对浓缩后的三氧化钼进一步进行光谱光度分析, 其含钨量为 $2\times 10^{-4}\%$ 。

例 3 把 175.43 g 三氧化钼和 282.57 g 三氧化钨共计 458 g 装入直径为 40 mm, 长度为 380 mm 的石英玻璃管内。用 72.82 g 钨粉作为氧吸附剂。搅拌混合物并将玻璃管抽真空到 10^{-2} mm 汞柱。将混合物加热到 600 °C 后保温 8 h, 切断电炉冷却后打开玻璃管, 将混合物在 190~200 °C 时以 5 L/h 的流速加入氯气使之氯化 8 h。

在冷凝器内生成 230.96 g 二氯化钼, 将二氯化钼转化为三氧化钼按前例所述工艺进行, 三氧化钼回收率为 96.7%。光谱分析表明生成的三氧化钼中还含有杂质钨, 再进一步通过光谱光度分析经浓缩后的三氧化钼, 发现其含钨量为 $1\times 10^{-4}\%$ 。

例 4 把含钨 0.2% 的三氧化钼 20 g 装入直径为 30 mm, 长为 300 mm 的石英玻璃管内。用隔膜将其与上半隔开, 上半部装入 28.1 g 三氧化钨作为氧吸附剂。搅拌混合物并在 Cyon 炉内加热到 600 °C 后保温 8 h 对氧化物进行热处理。氧化物颜色的变化与三氧化钼转化为二氧化钼及二氧化钨变为三氧化钨有关。热处理后生成的氧化物按前例所述工艺进行氯化。生成 25.2 g 二氯化钼, 再通过氨水解作用和随后的淬火作用由二氯化钼生成三氧化钼, 三氧化钼的回收率为 91.2%。

表中例子说明了三氧化钼与三氧化钨的分离程度取决于所进行的工艺条件。从表中还可明显地看出, 按本发明的方法进行分离, 大大地提高了三氧化钼与三氧化钨的分离度。

500~800 °C 对于加入吸附剂热分离三氧化物来说是最佳温度。温度低于 500 °C 时反应过程缓慢; 温度高于 800 °C 也不理想, 因为随着温度的升高, 容器中混合物的杂质概率也在增大。

在封闭的容器内进行反应的必要条件是控制好氧吸附剂含量。

8h 的热处理时间对于把二氧化钨完全转化为三氧化钨是足够的。时间少于或大于 8 h 时都不合理。因为可使容器内混合物的杂质降低蒸发量和导致杂质升高。

氧吸附剂含量少于 97% 时,三氧化钨转化为二氧化钨的回收率就会降低;含量高于 99% 时也不理想,因为在生成的三氧化钨中钨含量的提高会使杂质升高。

按本发明的方法分离性质相近的三氧化钨和三氧化钨对于钨的是提纯来说是至关重要的。利用本发明的方法可以从原矿和精矿中分离钨,也可以重复处理钨钼相伴生的复杂原矿。

结 论

三氧化钨与三氧化钨的分离方法包括生成二氧化物,随后氯化,反应提纯。与传统方法相比,本发明所述方法的优点在于,提高了三氧化钨与三氧化钨的分离度。加入含量为 97%~99% 的钨、钨或其氧化物足以使三氧化钨充分还原。

表 1

方法 例号	原三氧化钨 中钨含量, %	生成三氧化钨中钨 含量, %	温度 C	氧吸附剂 含量, %	反应时间 h	三氧化钨 回收率, %	备 注
1	47.0	1×10^{-4}	600	97	8	95.9	
2	34.0	2×10^{-4}	600	98.5	10	96.3	大于 10 h 不符合工艺要求,降低了劳动生产率
3	59.0	1×10^{-4}	800	99.0	8	96.7	
4	0.2	2×10^{-4}	600	99.0	8	91.2	
5	45.0	1×10^{-4}	800	95.0	9	90.3	
6	50.0	8×10^{-2}	600	100.1	8	97.1	
7	47.0	2×10^{-3}	450	97.0	8	93.3	
8	50.0	2×10^{-4}	500	98.0	9	92.8	
9	47.5	5×10^{-4}	500	97.5	7	94.3	
10	46.0	3×10^{-4}	750	98.0	11	93.7	
11	50.0	2×10^{-4}	900	99.0	9	94.1	容器内还有杂质
12	0.2	1×10^{-4}	500	98.5	8	96.6	
13	1.0	0.25	400	97.0	9	92.8	
14	1.0	2×10^{-4}	900	98.3	8	97.0	容器中还有杂质
15	1.0	1×10^{-4}	800	97.5	11	96.1	大于 10 h 不符合工艺要求
16	1.0	0.2	800	100.2	10	97.5	
传统方法	0.3	2×10^{-2}				98.1	

宁振茹译 董允杰校

钼粉的生产方法

本发明涉及的是粉末冶金,主要是关于金属粉末的生产方法。发明的目的则是为了精简工艺。将氧化钼在熔化了了的尿素中进行熔解,并将生成的缩二脲化合物在真空条件下进行热分解。用该方法生产的钼粉质量优于用氢还原法。该方法工艺简单,并且不需要昂贵的药剂。

详细内容包括以下几点:

将一定量的尿素试样装入一玻璃烧瓶中,加热至熔化,并添加适量的盐、氧化物、氢氧化钼,不时地搅拌烧瓶内容物。尿素总量按照下式计算:

$$Q = P_{Mc} \cdot \frac{4 \cdot 2M_{K-x}}{M_{Mc}}$$

式中:

Q ——尿素的重量,kg;

P_{Mc} ——氧化物试样中的金属含量,kg;

M_{K-x} ——尿素的分子量;

M_{Mc} ——金属的分子量。

接着将烧瓶封闭加热至生成缩二脲化合物所需的钼化合物的热分解温度 540°C ,并将此温度持续 $40 \sim 60$ min,然后,将烧瓶冷却至室温并从中取出粉末。在用 $\text{Na}_2\text{MeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为化合物时,必须把所生成的钼金属粉末先用水清洗以除掉其中的钠。

所生产的钼粉的性能列于附表。

本方法工艺简单,而且不需要昂贵的药剂。用本方法生产的钼粉质量优于用氢还原法。

发明定则:

1) 本发明是通过将氧化钼进行热分解来生产钼粉。预先将氧化钼熔解于熔化了了的尿素中,并在真空条件下进行热分解。

2) 所生成的钼金属粉末必须用水清洗以除掉其中的钠。

附表 钼粉的性能

粉末	颜色	粒度	散重	杂质含量(%)		
				M_6	O_2	其它
钼粉	灰	-0.05mm	1.85	99.75	0.2	0.05

姚云芳摘译自苏联专利 SU1678536A1 董允杰校

钨丝和钼丝的拉拔控制

宁振茹 刘晓辉 编译

由于钨在高温下具有独特的综合机械和电性能,所以总是被用作白炽灯丝的基本材料。

为了使灯丝发出的可见光面积最大,丝要拉拔成超细型然后绕制,通常再在其上复绕,随后再进行适当的热处理使灯丝形状“稳定”,并使其减少应力。在绕制过程中通常用一根钼丝作为“芯棒”,因为:①能经受住灯丝热处理时所需的温度($>1700^{\circ}\text{C}$);②能用化学方法优先从灯丝中分离出来。

本文主要研究对钨丝(也适用于钼丝)的控制(见工艺略图1)。

为了简单起见,工艺略图省略了制备粉末的许多筛分和搅拌过程、多次热处理及在变形过程中的一些辅助步骤。

绕制灯丝最严格的要求之一是对结构的控制,以便使晶粒在丝轴线方向上优先长大,这样才能有效地“堵塞”晶粒,并防止丝“塑性变形”而导致过早断裂。结构控制采用的技术是在制备粉末过程中的氧化阶段掺杂少量的钾、硅和铝。

本文主要研究细丝活性,尤其在下列领域的研究具有一定进展。

1)探伤检验

2)直径控制

探伤检验

丝内裂纹结构或者为横向裂纹,或者为纵向裂纹,二者都有害。在细丝拉拔或卷绕过程中,横向裂纹能导致断丝。横向裂纹由于局部减缩了横断面造成的电阻突变,从而导致丝上出现极热点,进而导致断丝。纵向裂纹也能导致可变电阻增大,可能造成灯丝在卷绕或在灯内工作时断路,从而导致丝上出现变斜度,进而导致局部过热。另外,在拉拔时两种裂纹都能引起夹杂,杂质在灯丝工作时接着分离导致灯泡受损。

多年来,对直径约大于 $200\text{ }\mu\text{m}$ 连续的丝进行了无数次的探伤检验。如有必要,将在一个适宜的阶段对直径等于或大于 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的丝分别进行检验。然后再将丝拉拔到所需直径。必须假定在随后的拉拔过程中没有出现损坏。这种唯一的确认方法是费时的、费用高的,而且局限于取横断面来准备金相试样作检验。

目前已有检验细丝的装置,例如 Forster 博士学院已研制出 2.704 型细丝裂纹检验装置。此装置采用涡流原理,以超过 1 m/s 的速度,对直径为 40 到 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的丝进行检验(注:100 W 灯泡的灯丝采用直径为 $45\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 的丝)。

需检验的丝要通过一带有高频电流的线圈。线圈的操作数据与丝的特性(直径、电导率)以及丝内产生的涡流有关。由于裂纹或裂缝的存在造成的结构不均匀导致线圈操作数据改变,从而也改变了线圈上的电压值。上述装置的基本部件见简图 2。

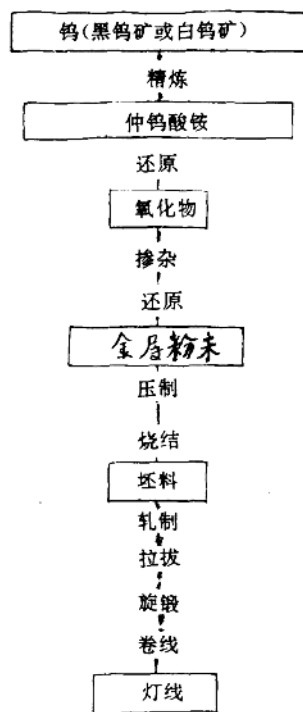


图1 制造钨灯工艺略图