

GB

中国

国家

标准

汇编

中国国家标准汇编

40

GB 4198 ~ 4301

中国标准出版社

1989

中国国家标准汇编

40

GB 4190 ~ 4301

中国标准出版社总编室 编

中国标准出版社出版

(北京复外三里河)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

版权专有 不得翻印

开本 880×1230 1/16 印张 47¹/₂ 字数 1475 000

1989年10月第一版 1989年10月第一次印刷

印数 1 - 8 500〔精〕 定价 25.90 元〔精〕
2 800〔平〕 21.60 元〔平〕

ISBN 7 - 5066 - 0209 - 1/TB·071〔精〕

ISBN 7 - 5066 - 0210 - 5/TB·072〔平〕

标目 115-18〔精〕

115-17〔平〕

出 版 说 明

《中国国家标准汇编》是一部大型综合性工具书，自1983年起，以精装本、平装本两种装帧形式，分若干分册陆续出版。本汇编在一定程度上反映了我国建国以来标准化事业发展的基本情况和主要成就，是各级标准化管理机构及工矿企事业单位，农林牧副渔系统，科研、设计、教学等部门必不可少的工具书。

本汇编收入公开发行的全部现行国家标准，按国家标准号顺序编排。凡遇到顺序号短缺，除特殊注明外，均为作废标准号或空号。

本分册为第40分册，以1988年12月底为限，收入了国家标准GB 4198~4301的最新版本。由于标准不断修订，请读者在使用和保存本汇编时，注意及时更换修订过的标准。

中国标准出版社除出版《中国国家标准汇编》外，还出版国家标准、专业（部）标准的单行本及各种专业标准汇编，以满足不同读者的需要。

中国标准出版社

一九八九年三月

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

《通信网技术标准汇编》第一册出版后，受到广大科学技术人员欢迎。自1986年以来又陆续发布了一些国家标准，现由邮电部电信传输研究所温俊臣同志收集汇编成第二册，由中国标准出版社编辑出版。

本汇编包含1984年至1987年发布的话路传真一、二、三类机传输要求，电话自动交换网技术指标测试方法，移动通信，电话网传输性能，各种传输系统进网要求、防护，数字系统接口等共37个标准。它是引进通信设备谈判、国内订货、验收、工程设计、制造、维护、教学、科研、管理等方面具有一定指导意义的基础标准。

本汇编供广大通信工程技术人员、电信管理干部查询使用。

凡欲购上述图书的读者，请与当地新华书店或中国标准出版社读者服务部（北京复外三里河北街16号）联系购买。

目 录

GB 4198—84	钨钼丝生产专用名词术语	(1)
GB 4199—84	滚动轴承公差定义	(33)
GB 4200—84	高温作业分级	(39)
GB 4201—84	通用卧式平衡机校验法	(43)
GB 4202—84	玻璃纤维纱代号	(53)
GB 4203—84	玻璃纤维涂覆制品代号	(58)
GB 4204—84	玻璃纤维布、带、管代号	(62)
GB 4205—84	控制电气设备的操作件标准运动方向	(65)
GB 4206—84	有机硅层压玻璃布板	(71)
GB 4207—84	固体绝缘材料在潮湿条件下相比漏电起痕指数和耐漏电起痕指数的测定方法	(76)
GB 4208—84	外壳防护等级的分类	(82)
GB 4209—84	硅酸钠	(93)
GB 4210—84	电子设备用机电元件名词术语	(98)
GB 4211—84	高速钢车刀条	(131)
GB 4212—84	蒸汽蒸馏水器	(137)
GB 4213—84	气动调节阀通用技术条件	(141)
GB 4214—84	家用电器噪声声功率级的测定	(153)
GB 4215—84	金属切削机床噪声声功率级的测定	(169)
GB 4216.1—84	灰铸铁管法兰公称压力、试验压力和工作压力	(182)
GB 4216.2—84	2.5巴 灰铸铁管法兰尺寸	(183)
GB 4216.3—84	6巴 灰铸铁管法兰尺寸	(186)
GB 4216.4—84	10巴 灰铸铁管法兰尺寸	(189)
GB 4216.5—84	16巴 灰铸铁管法兰尺寸	(192)
GB 4216.6—84	25巴 灰铸铁管法兰尺寸	(195)
GB 4216.7—84	2.5和6巴 灰铸铁螺纹管法兰尺寸	(197)
GB 4216.8—84	10和16巴 灰铸铁螺纹管法兰尺寸	(199)
GB 4216.9—84	灰铸铁管法兰用石棉橡胶垫片尺寸	(201)
GB 4216.10—84	灰铸铁管法兰及垫片技术要求	(203)
GB 4217—84	热塑性塑料管材的公称外径和公称压力(公制系列)	(205)
GB 4218—84	化工用硬聚氯乙烯管材的腐蚀度试验方法	(207)
GB 4219—84	化工用硬聚氯乙烯管材	(209)
GB 4220—84	化工用硬聚氯乙烯管件	(218)
GB 4221—84	滚动轴承 微型向心球轴承直径系列7 外形尺寸	(235)
GB 4222—84	杆端关节轴承 尺寸系列E和JK 外形尺寸和公差	(238)
GB 4223—84	回炉碳素废钢分类及技术条件	(246)
GB 4224—84	回炉废铁分类及技术条件	(249)
GB 4225—84	回炉合金废钢分类及技术条件	(251)
GB 4226—84	不锈钢冷加工钢棒	(261)

GB 4227—84	不锈钢热轧等边角钢	(267)
GB 4228—84	锻件用不锈钢坯	(277)
GB 4229—84	不锈钢板重量计算方法	(282)
GB 4230—84	不锈钢热轧钢带	(285)
GB 4231—84	弹簧用不锈钢冷轧钢带	(313)
GB 4232—84	冷顶锻用不锈钢丝	(321)
GB 4233—84	惰性气体保护焊接用不锈钢棒及钢丝	(325)
GB 4234—84	外科植入物用不锈钢棒和钢丝	(329)
GB 4235—84	外科植入物用不锈钢薄板和钢带	(333)
GB 4236—84	钢的硫印检验方法	(336)
GB 4237—84	不锈钢热轧钢板	(339)
GB 4238—84	耐热钢板	(371)
GB 4239—84	不锈钢冷轧钢带	(387)
GB 4240—84	不锈钢丝	(414)
GB 4241—84	焊接用不锈钢盘条	(421)
GB 4242—84	焊接用不锈钢丝	(424)
GB 4243—84	锥柄长刃机用铰刀	(427)
GB 4244—84	带刃倾角直柄机用铰刀	(430)
GB 4245—84	机用铰刀技术条件	(432)
GB 4246—84	铰刀专用公差	(434)
GB 4247—84	锥柄机用桥梁铰刀	(435)
GB 4248—84	手用 1 : 50 锥度销子铰刀技术条件	(437)
GB 4249—84	公差原则	(439)
GB 4250—84	圆锥铰刀技术条件	(447)
GB 4251—84	硬质合金直柄机用铰刀	(449)
GB 4252—84	硬质合金锥柄机用铰刀	(451)
GB 4253—84	硬质合金铰刀技术条件	(454)
GB 4254—84	硬质合金可调节浮动铰刀	(456)
GB 4255—84	套式铰刀和套式扩孔钻用心轴	(460)
GB 4256—84	直柄扩孔钻	(464)
GB 4257—84	扩孔钻技术条件	(467)
GB 4258—84	60°、90°、120° 直柄锥面镗钻	(469)
GB 4259—84	锥面镗钻技术条件	(471)
GB 4260—84	带导柱直柄平底镗钻	(473)
GB 4261—84	带可换导柱锥柄平底镗钻	(476)
GB 4262—84	平底镗钻技术条件	(479)
GB 4263—84	带导柱直柄 90° 锥面镗钻	(481)
GB 4264—84	带可换导柱锥柄 90° 锥面镗钻	(483)
GB 4265—84	90° 锥面镗钻技术条件	(485)
GB 4266—84	镗钻用可换导柱	(487)
GB 4267—84	直柄回转工具用柄部直径和传动方头尺寸	(489)
GB 4268.1—84	农业机械图形符号	(492)
GB 4268.2—87	农业机械图形符号 第二部分	(530)
GB 4269.1—84	农林拖拉机和机械、草坪和园艺动力机械 驾驶员操纵符号及其他符号	

	通用符号.....	(553)
GB 4269.2—84	农林拖拉机和机械、草坪和园艺动力机械 驾驶员操纵符号及其他符号 农用拖拉机和机械用符号.....	(558)
GB 4270—84	热工图形符号与文字代号.....	(562)
GB 4271—84	平板型太阳集热器热性能试验方法.....	(581)
GB 4272—84	设备及管道保温技术通则.....	(596)
GB 4273—84	分节驳名词术语.....	(599)
GB 4274—84	梯恩梯工业水污染物排放标准.....	(604)
GB 4275—84	黑索金工业水污染物排放标准.....	(606)
GB 4276—84	火炸药工业硫酸浓缩污染物排放标准.....	(608)
GB 4277—84	雷汞工业污染物排放标准.....	(611)
GB 4278—84	二硝基重氮酚工业水污染物排放标准.....	(614)
GB 4279—84	叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D·S 共晶工业水污染物排放标准.....	(617)
GB 4280—84	铬盐工业污染物排放标准.....	(620)
GB 4281—84	石油化工水污染物排放标准.....	(622)
GB 4282—84	硫酸工业污染物排放标准.....	(624)
GB 4283—84	黄磷工业污染物排放标准.....	(626)
GB 4284—84	农用污泥中污染物控制标准.....	(628)
GB 4285—84	农药安全使用标准.....	(630)
GB 4286—84	船舶工业污染物排放标准.....	(638)
GB 4287—84	纺织印染工业水污染物排放标准.....	(644)
GB 4288—84	家用电动洗衣机.....	(646)
GB 4289—84	家用电动洗衣机的安全要求.....	(667)
GB 4290—84	集装箱运输状态代码.....	(676)
GB 4291—84	人造冰晶石.....	(680)
GB 4292—84	氟化铝.....	(682)
GB 4293—84	氟化钠.....	(684)
GB 4294—84	氢氧化铝.....	(686)
GB 4295—84	碳化钨粉.....	(688)
GB 4296—84	镁合金加工制品显微组织检验方法.....	(691)
GB 4297—84	镁合金加工制品低倍组织检验方法.....	(696)
GB 4298—84	半导体硅材料中杂质元素的活化分析方法.....	(709)
GB 4299—84	船舶通风系统图形符号.....	(727)
GB 4300—84	船用陀螺罗经通用技术条件.....	(738)
GB 4301—84	船用电磁计程仪通用技术条件.....	(745)

钨钼丝生产专用名词术语

Special technical terms in production of tungsten and molybdenum wires

本标准规定了钨钼丝生产与性能检测等技术中的名词术语的定义。

1 黑钨矿

wolframite

化学名称是钨锰铁矿，用 $(Fe, Mn)WO_4$ 表示。

它是一系列钨酸铁和钨酸锰的类质同晶混合物，此系列两端的成分是钨铁矿($FeWO_4$)和钨锰矿($MnWO_4$)，通常把比值为 $FeWO_4:MnWO_4 > 80:20$ 的矿物称为钨铁矿；而把比值为 $FeWO_4:MnWO_4 < 20:80$ 的矿物称为钨锰矿；此值介于两者之间的矿物称为钨锰铁矿。它的矿物结晶为单斜晶系，难溶于酸，呈黑色、褐色或红褐色，锰含量增加时，红褐色显著。

2 白钨矿

scheelite

化学名称为钨酸钙矿。用 $CaWO_4$ 表示。呈白色、黄色（黄铜色）、灰色、绿色或褐色。它的矿物结晶为正方晶系，常常含有类质同晶状态的杂质，如钼酸钙矿($CaMoO_4$)。白钨矿溶解于酸和碱。

3 辉钼矿

molybdenite

钼矿石主要是辉钼矿，其分子式为 MoS_2 ，呈六方晶系，密度 $4.7 \sim 4.8 g/cm^3$ ，外观像石墨，很软。辉钼矿在矿石中的品位很低，一般只有 $0.1\% \sim 0.8\%$ ，但经过选矿后制成的辉钼精矿， MoS_2 含量可提高到 $80\% \sim 95\%$ 。

4 精矿和尾矿

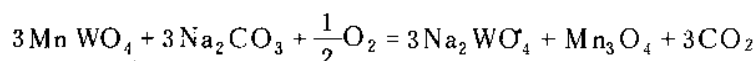
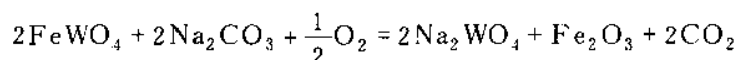
concentrate and tailings

原矿石经过选矿后得到精矿和尾矿。有效成分含量较高，达到某规定标准的部分叫精矿。钨精矿中 WO_3 含量一般大于 60% 。有效成分含量很低，达到废弃程度的部分叫尾矿。在某些条件下，可能得到第三种矿物，其有效成分含量介于两者之间，这种矿石叫做中矿。它尚需经过再次选矿，以便得到合格的二次精矿和尾矿，白钨精矿和黑钨精矿是生产仲钨酸铵和三氧化钨的主要原料。辉钼精矿是生产三氧化钼和仲钼酸铵的主要原料。

5 苏打焙烧法

soda roasting process

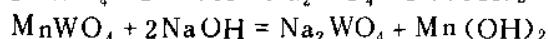
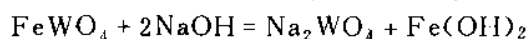
湿法冶炼之前，把黑钨精矿与苏打混合，在高温下采用回转炉焙烧，这种方法叫苏打焙烧法，它是工业处理黑钨精矿的方法之一。其目的是除去P, S, Si, As等杂质和有机物质，同时增加精矿反应活性，促使Fe, Mn完全氧化，提高钨的浸出率，其主反应如下：



6 碱分解法

caustic leaching process

用某种化学试剂的水溶液把钨矿石中的钨选择性地溶解出来的方法,叫做浸出,或称浸取。它是使钨从固体矿石转到溶液中的一种化学加工过程。浸出所用的试剂叫做浸出剂。对钨矿石采用碱性浸出剂浸出,使钨以钨酸钠溶液的形式从固体矿石中转到液相中去,这种浸出过程叫做碱分解法。黑钨矿难溶于酸,所以均采用碱分解法,将磨细的黑钨精矿加入到浓的氢氧化钠溶液中,NaOH要过量,产生如下反应:

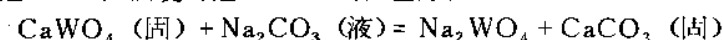


上面反应生成的氢氧化亚铁和氢氧化亚锰再被溶液中的氧所氧化,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 而残留在不溶性的残渣中。

7 压煮法

autoclave - soda process

为了提高钨的浸出速度并提高浸出率,采用在高温高压下进行碱分解的工艺,这种加工方法叫压煮法。该方法系指在压煮器中以苏打或氢氧化钠溶液分解钨酸钙矿(或黑钨矿)。压煮器一般用高压釜,釜内压力可达15atm,温度可达200℃。其反应方程式如下:

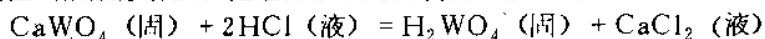


压煮法也适用于加工低品位的中间产物和含 WO_3 4%~5%的尾矿。

8 酸分解法

acid leaching process

采用酸(一般用盐酸)作浸出剂处理固体钨矿,以不溶性钨酸与可溶性钙盐的形式把钨分离出来,这种工艺过程叫做酸分解法。把磨得很细的白钨精矿加入到热盐酸中产生如下反应:



浸出的 CaCl_2 与白钨精矿中的P, As, F等杂质溶于盐酸中, H_2WO_4 则不溶,经过滤得到粗钨酸浆。

9 浸出率

leaching rate

溶解于浸出液中的钨量与浸出前矿石中的总钨量的百分比叫做浸出率。它可用浸液计算法或浸渣计算法进行计算(以碱法为例)。

$$\text{液计浸出率} = \frac{\text{浸出液中钨的浓度} \times \text{浸出液的体积}}{\text{矿石中钨的品位} \times \text{矿石用量}} \times 100\%$$

$$\text{渣计浸出率} = \left(1 - \frac{\text{矿渣中钨的品位} \times \text{矿渣重量}}{\text{矿石中钨的品位} \times \text{矿石的用量}} \right) \times 100\%$$

10 钨酸

tungsten acid

分子式： H_2WO_4 ，是无定形的黄色粉末，密度 $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，不溶于水和酸溶液。溶解于强碱溶液和氨溶液中，生成钨酸盐。制取钨酸常用盐酸与钨酸钙反应：



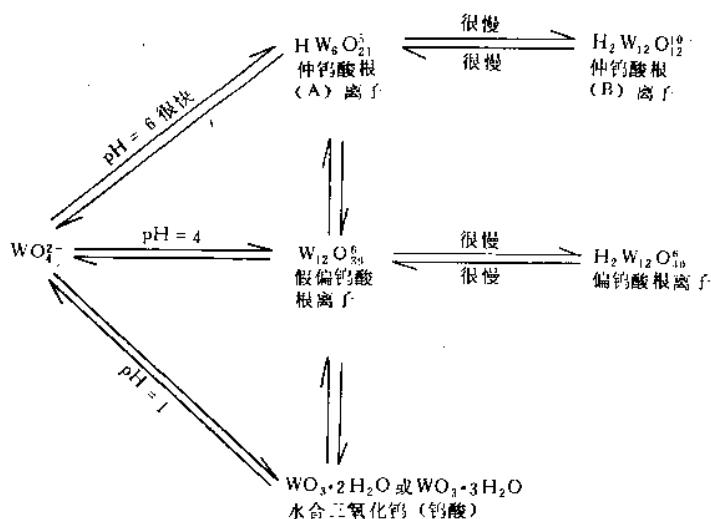
若用冷盐酸，便得到水合钨酸， $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，是一种白色胶体，在水中比 H_2WO_4 更稳定。若用热盐酸，便得到黄色钨酸（ $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）的胶体沉淀。

11 钨的同多酸和同多酸盐

isopoly tungstic acid and isopoly tungstate

钨的同多酸可看做由两个或两个以上同种的简单含氧酸分子缩水而成的酸，也称聚多酸（相应的盐叫作聚多酸盐和同多酸盐）。其组成通式为 $y\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （ $y > x$ ）。钨的这类化合物结构比较复杂，为了表达清楚往往不用它们的名称而用分子式来表示。当把钨的简单含氧酸根离子酸化时，陆续生成各种同多酸根离子，其复杂性随着酸度的增加而增大，反应是可逆的，不过其中有的步骤速度很慢，因此需要很长时间才能达到平衡。例如钨酸钠（ Na_2WO_4 ）溶液逐步酸化时，首先析出白色胶状沉淀——白色钨酸或水合三氧化钨，略加摇动，沉淀重新溶解而生成钨酸盐，如继续加酸，则析出的水合三氧化钨不再重新溶解。

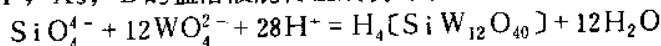
正钨酸根离子的缩合反应概述如下：



12 钨的杂多酸

heteropoly tungstic acid

钨酸盐溶液与作为中心原子（杂质原子）的盐溶液混合，通过加热或酸化便生成钨的杂多酸。如钨酸盐溶液与Si, P, As, B的盐溶液混合生成钨的杂多酸：



大约有30多个元素可以作为形成杂多酸的中心原子（杂质原子）。

13 钨酸盐

tungstate

钨酸溶于苛性钠、苏打和氨溶液中而生成钨酸盐。溶液的pH值不同而生成三氧化钨与一价金属氧化物比例不同的各种钨酸盐:

正钨酸盐	$M_2O \cdot WO_3 \cdot nH_2O$
仲钨酸盐	$5M_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$
	$3M_2O \cdot 7WO_3 \cdot nH_2O$
	$4M_2O \cdot 10WO_3 \cdot nH_2O$
	$3M_2O \cdot 8WO_3 \cdot nH_2O$
偏钨酸盐	$M_2O \cdot 4WO_3 \cdot nH_2O$
钨青铜	$M_\delta WO_3 \quad (0 < \delta < 1)$

14 氨溶

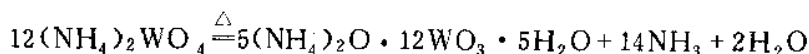
degstion of the tungstic acid in aqueous ammonia

用工业方法生产的钨(钼)酸,其杂质含量较高(一般为0.2%~3.0%)。杂质对生产致密金属有严重的影响。为了清除这些杂质,利用钨(钼)酸易溶解于氢氧化铵中,而Si, Fe, Mn, Ca等杂质同时生成不溶性残留物的性质,经过沉淀和过滤达到净化的目的,此过程称为氨溶。氨溶时的溶液温度和氨浓度是控制溶解过程、溶解产物及产物质量的主要因素。

15 蒸发结晶

evaporation of the ammonium tungstate solution

在蒸发器中蒸发钨酸铵溶液,析出仲钨酸铵晶体,此过程称为蒸发结晶。其反应方程式为:



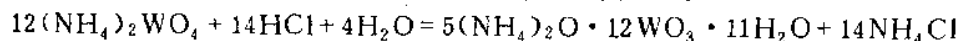
在结晶过程中,清除了部分杂质,特别是钼。

蒸发结晶的温度是控制产物结晶晶系的重要因素,结晶时间也是控制仲钨酸铵质量的值得注意的因素。

16 中和法

neutralization process

用盐酸中和钨酸铵溶液,析出仲钨酸铵晶体。此工艺过程称为中和法。用中和法可以从冷溶液中析出含有11个分子结晶水的针状仲钨酸铵晶体。其反应方程式为:



添加HCl中和钨酸铵溶液的操作要在不断搅拌的条件下缓慢而慎重地进行,以免因盐酸局部过剩而产生偏钨酸盐。中和反应进行到pH=7.3为止。

17 母液

mother solution

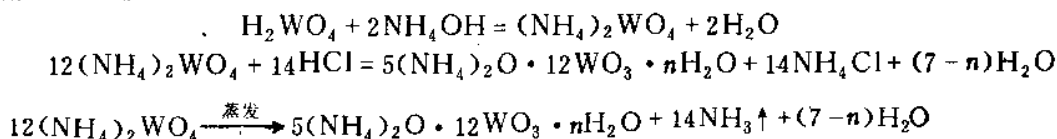
钨酸铵溶液经蒸发或中和析出仲钨酸铵晶体以后,剩余的溶液称为母液。母液中含有大量可溶性杂质,特别是钼,控制母液比重是保证产品质量的重要手段。

18 仲钨酸铵

ammonium paratungstate (APT)

钨酸铵溶液中氨不断挥发便析出溶解度较小的仲钨酸铵结晶。其分子式为： $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 n 可能是11.7和5。

钨酸和氨溶液相互作用生成钨酸铵，浓缩正钨酸铵溶液或用酸中和正钨酸铵溶液均能得到仲钨酸铵结晶，反应式如下：



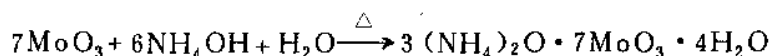
钨酸铵溶液蒸发结晶时，如结晶温度低于 50°C 则得到含有11个结晶水的正交晶系仲钨酸铵结晶；在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ ，得到7个结晶水单斜晶系仲钨酸铵，在 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ ，得到5个结晶水单斜晶系六方晶体。采用酸中和法，依据酸度不同也能制得不同晶系（含结晶水不同）的仲钨酸铵。在钨的粉末冶金中，含5个结晶水的仲钨酸铵最常用。含有88.8%的 WO_3 仲钨酸铵在氢气中加热，约 350°C 左右变蓝，约 400°C 左右变为红紫色，约 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 变为褐色，约 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 变为灰色。

仲钨酸铵在空气中加热到 600°C 以上完全分解为三氧化钨。

19 仲钼酸铵

ammonium paramolybdate

把 MoO_3 溶于浓氨水溶液中，加热浓缩就析出仲钼酸铵 $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ：



仲钼酸铵加热分解是制得高纯 MoO_3 的重要途径。

20 偏钨酸铵

ammonium metatungstate

在 $205 \sim 215^\circ\text{C}$ 温度下长时间（24~40小时）加热仲钨酸铵然后溶于水，并使溶液结晶；或者是调节正钨酸盐溶液的pH值到4，使其结晶，均能得到偏钨酸铵，其分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。它的晶体晶粒粗大并有金属光泽，为四方晶八面体，在 100°C 时失去结晶水，在 120°C 时开始失去氨，在 250°C 时聚结成组分为 $(\text{NH}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $6\text{H}_2\text{O}$ 的玻璃状胶态钨酸盐。

21 钨青铜

tungsten bronze

过去，人们把晶体结构类似青铜的钨氧化物习惯性地叫做钨青铜。现代研究表明，钨青铜并不是指特定的相结构，而是具有下列诸性质的钨的三元金属氧化物的统称。

- 有光泽和颜色，并且颜色范围是指从黄色到黑色区间的各种颜色。
- 有金属导电性或半导体性质。
- 主晶格稳定。

d. 耐非氧化性酸的化学腐蚀。钨的氧化物与碱金属、碱土金属、稀土元素、铜、银、铅、氨、钒都可以生成钨青铜。

钨青铜的密度为 $6.5 \sim 7.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，化学性质比较稳定。不溶于水，在碱中溶解。

用下述方法都能制得钨青铜：

- 在较高温度下用氢、煤气、锌或铁还原酸性钨酸盐；

- b. 将熔化的钨酸盐电解还原;
- c. 将钨酸与金属碳酸盐的熔化混合物电解还原;
- d. 在没有空气存在的情况下, 钨酸盐或酸式钨酸盐和二氧化钨一起熔化。

22 黄色氧化钨

yellow tungsten oxide

焙烧钨酸或仲钨酸铵可制得黄色氧化物, 俗称三氧化钨 (WO_3), 也叫钨酐。 WO_3 存在三种变体: $\alpha-WO_3$ (室温至 $720^\circ C$ 稳定); $\beta-WO_3$ ($720 \sim 1100^\circ C$ 稳定); $\gamma-WO_3$ (高于 $1100^\circ C$ 稳定)。三氧化钨为黄色粉状物质, 加热时为橙黄色, 其颜色深浅程度取决于焙烧温度和粉末粗细程度。三氧化钨的密度为 $7.2 \sim 7.4 g/cm^3$, 熔点为 $1430^\circ C$, 在空气中, 在 $850^\circ C$ 的温度下显著升华, 沸点在 $1700 \sim 2000^\circ C$ 之间。三氧化钨不溶于水或酸, 而溶解于碱金属氢氧化物和碳酸钠溶液中, 生成稳定的钨酸盐。黄色氧化钨是钨粉末冶金的重要原料之一。

23 蓝色氧化钨

blue tungsten oxide

在 $350 \sim 480^\circ C$ 用氢还原三氧化钨获得一系列非化学计量的中间化合物, 颜色呈蓝色, 统称为蓝色氧化钨, 例如: $WO_{2.9} (W_{20}O_{58})$, $WO_{2.72} (W_{18}O_{49})$ 。蓝色氧化钨的重要特性是比表面积大, 颗粒上裂纹多, 表面活性大, 易与掺杂剂作用, 同时容易还原, 粉末粒度也容易控制。

23.1 β -氧化钨

$\beta-WO_x (2.83 < x < 2.90)$ 常常写成 $WO_{2.9} (W_{20}O_{58})$ 其结构与 WO_3 很相似, 只是由于失去氧离子而引起点阵以规则的间距进行收缩形成六位环, 与邻近的钨-氧八面体之间共用边, 这种氧化钨为单斜晶, 深蓝色, 它的晶格常数为 $a_0 = 16.74 \text{ \AA}$; $b_0 = 4.019 \text{ \AA}$; $c_0 = 14.53 \text{ \AA}$; $\beta = 95.45^\circ$, 它的稳定性温度为 $484 \sim 1550^\circ C$ 。

23.2 γ -氧化钨

$\gamma-WO_x (2.66 < x < 2.72)$ 常用 $WO_{2.72} (W_{18}O_{49})$ 表示, 其结构比 β -氧化钨复杂, 由于失氧产生的收缩更为明显。点阵由三位环、四位环和六位环共同组成。它属单斜晶, 呈淡紫色, 晶格常数为 $a_0 = 18.28 \text{ \AA}$; $b_0 = 3.775 \text{ \AA}$; $c_0 = 13.98 \text{ \AA}$; $\beta = 115.4^\circ$, 低于 $585^\circ C$ 分解为 WO_2 和 $WO_{2.9}$, 在 $1700^\circ C$ 还稳定。

24 铍钨青铜

ammonium tungsten bronze (ATB)

铍钨青铜分子式为 $(NH_4)_{0.06} \cdot WO_3 \cdot yH_2O$, 是由仲钨酸铵在 $350 \sim 480^\circ C$ 经氢气轻微还原制得。外观呈深蓝色, 习惯上也称为蓝色氧化钨。它不但具有 β -氧化钨的优良性能 (比表面大、裂纹多、活性高), 而且其中的铵与掺杂剂钾有离子交换作用, 促使钾在钨的化合物中分布得更加均匀。它是制取钨丝的重要原料之一。

25 棕色氧化钨

brown tungsten oxide

在 $575 \sim 650^\circ C$ 用氢还原 WO_3 或蓝色氧化钨获得棕色氧化钨, 俗称二氧化钨。它的点阵由具有公用边的钨-氧八面体的排列所组成, 其晶格常数为: $a = 5.560 \text{ \AA}$; $b = 4.88 \text{ \AA}$; $c = 5.564 \text{ \AA}$; $\beta = 118.93^\circ$ 。它的密度为 $12.1 g/cm^3$, 熔点为 $1270^\circ C$, 沸点为 $1700^\circ C$, 不溶于水、碱溶液和各种稀酸。在氧化剂存在的情况下溶解于碱中。

26 掺杂与掺杂剂

doping and dopant

掺杂是生产抗下垂钨(钼)丝的重要工序之一。向钨(钼)氧化物中添加其他元素,并使之进入其金属粉末颗粒中以改善制品的某些性能,这种工艺过程叫掺杂。

为了满足不同用途的灯丝所要求的某些特性,在钨丝生产过程中需要添加另外一些元素:如Si, Al, K, Sn, Co, Ti, Mn, Th, Re, Cs, La等,添加的这些元素,叫做掺杂剂,又称添加剂。例如往WO₃或蓝色氧化钨中添加Si、Al、K化合物,它们在还原、烧结和加工过程中大部分挥发掉,在金属钨中只有钾能获得有价值的保留量(60~100ppm)。这些钾对提高钨丝抗下垂性能起关键作用。

27 加料

feed dopants to raw material

把合乎要求的掺杂剂均匀地添加到三氧化钨或蓝色氧化钨之中的工艺过程称为加料。一般有湿加料和干加料两种形式。加料操作在专用的设备(俗称加料锅)中进行。它是制取掺杂钨丝的关键工序之一。其操作质量特别是均匀性对钨丝性能有非常显著的影响。

28 湿加料

feed dopants to slurry of raw material

是加料的方法之一。在湿式加料锅中进行。首先在不断搅拌的条件下把三氧化钨或蓝色氧化钨加入去离子水中制成浆状。然后将配制好的掺杂剂溶液缓慢滴入(或喷入)浆中。经蒸发除去大部分水以后,用烘干箱烘干。采用湿加料法,加料锅中靠近边缘及表层的料易造成掺杂剂富集。

29 干加料

feed dopants to dry raw material

是加料的方法之一。在干式加料锅中进行。在不断搅拌的情况下把配制好的掺杂剂溶液利用压缩空气直接喷到三氧化钨或蓝色氧化钨之中。

30 掺杂效应

doping effect

在还原过程中,掺杂剂被包藏在钨颗粒内部的效应称为掺杂效应。用氢氟酸洗涤某一批掺杂钨粉的过程中,最初阶段,随着酸浓度、洗涤时间等参数的增加,洗后钨粉中掺杂剂的残留量逐渐减少,但实验证明,当酸浓度、洗涤时间等参数超过某临界值以后,掺杂剂的残留量趋近于某个固定的值。我们可以用这个值的大小来衡量掺杂效应的强弱。

31 掺杂机制

mechanism of doping effect

导致掺杂效应发生的机制称为掺杂机制。在还原过程中, β -W转化为 α -W的相变、粉末颗粒长大、被还原剂与掺杂剂之间的离子交换等均是影响掺杂效应的重要因素。

32 掺杂三氧化钨doped WO₃

添加有Si、Al、K等掺杂剂的三氧化钨称为掺杂三氧化钨。

33 掺杂蓝色氧化钨

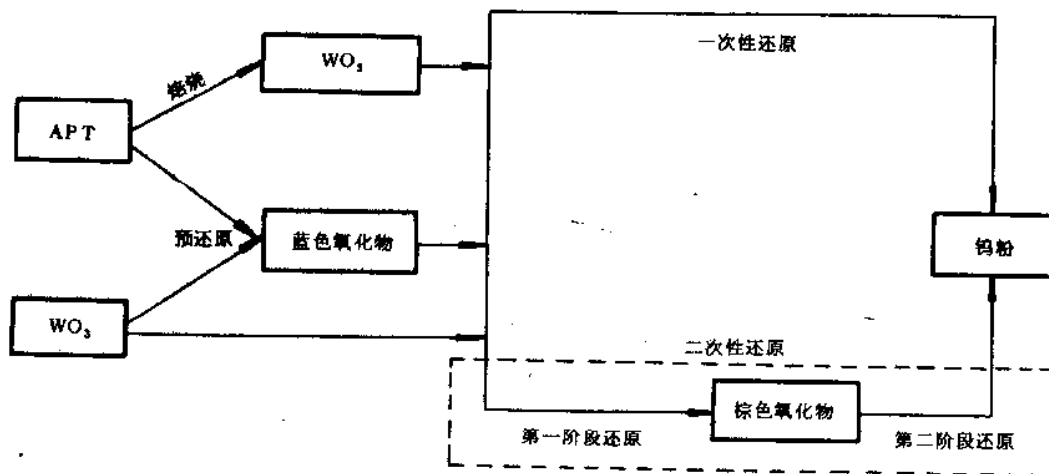
doped blue tungsten oxide

添加有Si, Al, K等掺杂剂的蓝色氧化钨称为掺杂蓝色氧化钨。

34 还原过程

reduction process

用钨(钼)的氧化物或某些盐类、酸类为原料,在还原气氛中,制取其较低价氧化物或金属钨(钼)粉的工艺过程,称为还原过程。还原过程分为:预还原、一次性还原和二次性还原,二次性还原又分为一阶段还原和二阶段还原,其示意图解如下:



35 预还原

prereduction

把三氧化钨或仲钨酸铵在350~480℃左右进行轻度还原制取蓝色氧化钨或钨青铜的过程称为预还原。

36 一次性还原

single reduction

用蓝色氧化钨或三氧化钨为原料,在多温区炉的各种还原温度下一次直接还原成钨粉的还原过程称为一次性还原。一次性还原工艺流程短,成本低,粉末粒径较粗,粒度组成范围较窄,颗粒搭配不好,压制和烧结性能较差。钨丝生产中较少采用这种方法。

37 第一阶段还原

first stage of reduction

用还原法生产钨粉分两步进行,在570~650℃左右,用氢还原三氧化钨或蓝色氧化钨制取棕色氧化钨(俗称二氧化钨)的过程称为第一阶段还原(俗称一次还原)。

38 第二阶段还原

second stage of reduction

经第一阶段还原制取的棕色氧化钨在750~850℃还原为钨粉的过程称为第二阶段还原（俗称二次还原）。采用第一阶段还原和第二阶段还原是生产掺杂钨丝的重要工艺。其主要目的是保证在还原过程中有足够量的 β -W生成，促使掺杂效应的发生，提高钨丝的抗下垂性能。同时也有利于改善钨粉的粒度组成，提高钨粉末的压制和烧结性能。

39 α -钨

alpha-tungsten

钨有两种同素异性体，即 α -钨（ α -W）和 β -钨（ β -W）。 α -W就是人们常说的金属钨（W），其特性如下：

a. 物理性质：它为体心立方晶格，在 $[0, 0, 0]$ 和 $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ 方位上每个晶胞有两个原子。见图1，晶格常数 $a = 3.16 \text{ \AA}$ ，最短原子间距为 2.74 \AA ，理论密度为 19.3 g/cm^3 。

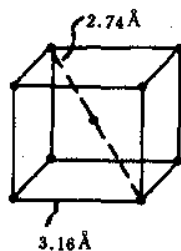
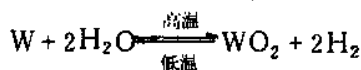


图 1

在金属中钨的导热性是比较差的，导热系数是 $0.38 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ （20℃），与Al相近似，约为Cu的二分之一。W的比热是 $3.4 \times 10^{-2} \text{ cal} \cdot \text{C}^{-1}$ ，约为Al的六分之一。在室温时W的电阻率为 $5.48 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ；Cu为 $1.69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，W的热膨胀系数极小，是 $4 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ，只不过是一般金属的几分之一，这也是难熔金属的特征。

b. 加工性能：在室温下，钨为脆性金属。只有当温度高于钨的延-脆性转变温度时，才能进行机械加工，但当温度达到再结晶温度时，使韧性下降。较合适的加工温度是高于延-脆性转变温度而低于再结晶温度。随着加工量增加，钨材的韧性和抗拉强度增加，加工温度可适当降低。

c. 化学性质： α -W在干燥的室温空气中非常稳定，如空气潮湿则发生氧化。加热到300℃金属钨粉开始氧化，在500℃以上激烈氧化，在650℃完全变成 WO_3 。在常温下不与 H_2O 反应。在稀盐酸和稀硝酸中，冷时不发生反应，热时起反应。钨粉末与热的浓硝酸反应很快，生成 WO_2 ，钨粉末溶解于碱中，生成钨酸盐。W在高温时不与氢起反应，但在有水蒸气存在时，则发生下列反应：



由于反应是可逆的，在钨丝退火时，W与水蒸气作用生成 WO_2 ，汽化后扩散到低温部分被还原成W。这个反应在退火时，循环进行下去，使钨丝有可能形成粗细不均匀的地方，特别对细丝影响较大，因此在退火气氛中应尽量减少水蒸气含量。