

錫絲工艺术

郑良永主编 上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了钨丝的研制和生产工艺。内容包括: 绪论; 钨的性质及其主要用途; 钨精矿制造氧化钨; 钨的离子交换法和溶剂萃取法; 金属钨粉的制备; 延性钨丝的生产; 掺杂钨丝的研究概况; 钨合金材料的生产工艺; 钨的化学分析方法等。除了交流和推广国内钨丝生产的实践经验以外, 并有针对性地介绍和评述国外钨丝生产的新技术、新工艺和新理论。

本书可供从事钨丝生产的科研工作者和工程技术人员阅读; 大专院校有关专业师生亦可参考。

钨 丝 工 艺 学

郑良永 主编

上海科学技术出版社

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 12.5 字数 329,000

1986年3月第1版 1986年3月第1次印刷

印数 1—1,100

统一书号: 15119·2425 定价: 3.05 元

振興鵲業

孔令名



序 言

我国钨的蕴藏量居世界第一位。

解放后,在党和人民政府的正确领导下,我国科研工作者、工人和工程技术人员,经过共同努力,充分利用富产资源,对钨丝的研制和生产,做了大量工作,取得了可喜的成绩。

我国钨丝工业的发展,一开始就是和照明灯泡工业、电子工业联系在一起的;多年来对支援机械工业、冶金工业、国防工业起了很大作用,对发展国民经济作出了积极的贡献。

回溯我国钨丝生产已有三十多年的历史,尽管通过报刊杂志、会议交流发表了不少科研成果和技术论文,而系统地介绍钨丝的专著尚不多见。我在上海灯泡厂工作时,曾编写过一本《钨冶金学》,不幸在“十年动乱”期间全部散失了!嗣后常想抽出一些时间重新编写,但却未能如愿。

1978年10月,在杭州莫干山召开“钨丝科学技术问题和质量控制座谈会”时,畅谈了国内钨丝生产的大好形势,很自然地又议到写书这一话题上来,这一倡议,当即得到与会同志的热烈赞同和大力支持。经过研究,决定共同负责编写一本《钨丝工艺学》。内容要求理论联系实际,系统地介绍钨丝制造工艺,除了交流国内钨丝生产的实践经验以外,对国外钨丝生产的新技术、新工艺、新理论也择优采集,以资借鉴。为了做好这一工作,在会上组织了《钨丝工艺学》编辑委员会,推举我担任主编,莫似浩副教授、乌奉先工程师任副主编。根据各编辑委员的学术擅长,分工撰写有关章节。由我撰写第一章;肖敬修写第二章;乌奉先写第三章;莫似浩、成本诚写第四章;余国华写第五章;蒋兴雅写第六章;钱知强写第七章;王菊珍、彭楷元、林进喜写第八章;蒋群伟写第九章。

初稿完成后,曾请中南矿冶学院郑沛霖、曹乃光、陈存中副教授等进行审阅,提了不少宝贵意见。

本书的编写、出版,得到国务委员方毅同志的赞赏,欣然命笔题写了书名——《钨丝工艺学》,给了我们以莫大的鼓舞。

本书在编写、出版过程中,还得到中国科学技术协会、国家经济委员会、上海市科学技术委员会、中国电子学会真空电子学学会等的负责同志的大力支持;以及上海电真空器件研究所陈德孝工程师、上海离心机械研究所孙林济、王玉敏同志的协助,在此一并表示感谢。

由于我们求成心切,在撰稿时未能精心细致地推敲,书中缺点错误在所难免,恳切希望广大读者提出批评意见。

郑良永

1984年10月

目 录

序言

第一章 绪论	1
第一节 钨生产发展简史	1
第二节 钨在电真空工业中的发展和展望	2
一、照明工业用的钨及其合金材料的进展	3
二、电真空器件用的钨及其合金材料的进展	5
第三节 钨矿石资源	8
第二章 钨的性质及其主要用途	10
第一节 钨的物理和化学性质	10
一、物理性质	10
二、化学性质	16
第二节 钨化合物的性质	18
一、钨的氧化物	18
二、钨酸及钨酸盐	19
三、钨的氯化物	20
四、钨的硫化物	20
五、钨的碳化物	21
第三节 钨的主要用途	21
一、钨在冶金工业中的应用	21
二、钨在电子工业中的应用	22
三、钨在化学工业中的应用	22
四、其他	23
第三章 钨精矿制造氧化钨	24
第一节 黑钨精矿制钨酸	26
一、焙烧	26
二、分解	30
三、去除杂质	35
四、钨酸盐的制备	40

五、钨酸的制造	46
第二节 仲钨酸铵的制备	47
一、钨酸的提纯	47
二、高纯仲钨酸铵的制取	50
三、制取仲钨酸铵的新工艺	50
第三节 用白钨精矿制仲钨酸铵	58
一、酸分解法	58
二、压煮法	61
三、氯化法	63
四、国外仲钨酸铵的生产概况	63
第四节 氧化钨的制备和掺杂	66
一、氧化钨的制备	66
二、氧化钨的掺杂	68
三、添加剂的作用	73
参考文献	75
第四章 钨的离子交换法和溶剂萃取法	77
第一节 钨的离子交换提取	77
一、应用阳离子交换树脂的交换过程	78
二、应用阴离子交换树脂的交换过程	81
三、用 HDEHP 树脂回收钨	86
四、钨离子交换过程中钼的去除	88
五、钨离子交换的动力学和机制	90
第二节 溶剂萃取法制取仲钨酸铵	96
一、钨的萃取分离原理	96
二、萃取工艺	100
三、影响钨萃取系统的有关因素	103
四、评述	110
参考文献	112
第五章 金属钨粉的制备	115
第一节 概述	115
第二节 氧化钨的氢还原	116
一、三氧化钨氢还原的物理化学基础	116

二、三氧化钨氢还原实践	120
第三节 仲钨酸铵的氢还原	124
第四节 添加剂对钨氧化物还原过程的影响	125
第五节 电解法制备金属钨粉	128
第六节 超细钨粉的制备工艺	129
参考文献	131
第六章 延性钨丝的生产	133
第一节 钨丝生产的基本原理和工艺	133
一、掺杂钨丝的生产	133
二、不同牌号钨丝的生产工艺特点	210
第二节 钨丝生产的改进	213
一、钨丝生产工艺的改进	213
二、钨中加钴和钨粉酸洗生产高强度耐震不下垂钨丝	217
三、超细钨丝的制造方法	221
第三节 掺杂钨丝的再结晶模型和机理	230
一、掺杂钨丝再结晶机理的研究	230
二、“掺杂孔”说简述	231
参考文献	237
第七章 掺杂钨丝的研究概况	239
第一节 掺杂钨粉的制取	239
一、钨氧化物的组成及结构	239
二、三氧化钨氢还原动力学	245
三、氢还原三氧化钨时的钨粉粒度	249
四、关于蓝色氧化钨的问题	253
第二节 掺杂钨丝的再结晶机理	254
一、掺杂钨丝中的钾泡	255
二、在掺杂钨丝再结晶过程中钾泡的作用	260
参考文献	265
第八章 钨合金材料的生产工艺	268
第一节 钨钼电极材料的生产工艺	268
一、生产工艺	268

二、电极材料性能	270
三、使用性能与效果	272
四、目前钨钼材料尚存在的问题	283
第二节 钨铼合金丝的生产工艺	283
一、概述	283
二、钨铼合金丝生产	285
三、钨铼合金的性质	293
四、钨铼合金的应用	302
第三节 钨钼合金丝的制造工艺	308
一、概述	308
二、钼粉制取	309
三、钨钼合金混合料的制备	312
四、钨钼合金混合粉末的压制成型	313
五、钨钼合金坯的烧结	313
六、钨钼合金坯的旋锻和拉丝	316
七、钨钼合金丝的性能	316
参考文献	317
第九章 钨的化学分析方法	320
第一节 钨精矿化学分析方法	320
一、三氧化钨的测定	320
二、吸附水分的测定——烘干失重法	325
三、砷的测定	326
四、硫的测定	328
五、二氧化硅的测定	330
六、钼的测定	332
七、磷的测定	333
八、钙的测定	336
第二节 钨酸化学分析方法	338
一、水分的测定	338
二、硫的测定	338
三、磷的测定	339
四、砷的测定	342

五、钼的测定	348
六、氯化氢不挥发物的测定	348
第三节 三氧化钨化学分析方法	349
一、氯化钾的测定	349
二、二氧化硅的测定	354
三、氧化铁的测定	356
四、氧化铝的测定	358
五、氧化钙的测定	360
六、氮的测定	362
第四节 金属钨的化学分析方法	363
一、钨粉中铈的测定	364
二、钨粉中氧化铁的测定	366
三、钼的测定	368
四、钨钼合金中钼的测定	369
五、钨钼合金中氧化钨的测定	372
六、钨钼合金中铈的测定	374
七、钨钼合金粉中铈的测定	376
八、钨钼合金粉中钨的测定	377
九、氧的测定	379
第五节 钨丝生产中添加剂的分析	384
一、硅酸钾溶液的分析	384
二、硝酸铝溶液的分析	386
三、硝酸铈溶液的分析	387
四、硝酸钨溶液的分析	388
参考文献	389

第一章 绪 论

第一节 钨生产发展简史

1781年,瑞典化学家舍勒(C. W. Scheele)在化学处理某种矿物时,得到一种新元素的酸,该种元素被命名为“Tungsten”(中文译作“钨”),意为重石。1821年,地质学家李翁拿(C. C. Leonhard)为纪念舍勒,在其著作中,将舍勒当时处理的矿物命名为Scheelite(中文译为白钨矿)。

黑钨矿的发现应归功于古代欧洲的炼金者。他们在炼钨过程中,常常遇到一种形似“泡沫”的物质,能带走大量的锡,他们把这种泡沫称之为“狼沫”(Wolfram),形容为“食羊的狼”。

1783年,西班牙化学家德徐埃尔兄弟(F. d'Elhuyar 和 J. J. d'Elhuyar)在瑞典化学家勃格曼(T. Bergman)教授的著名实验室里,对引起“狼沫”的矿石进行了探讨。最初他们认为铁和锡的矿石,后来经过潜心一志地研究,出乎意外地从该黑色矿石(现称黑钨矿)中发现了舍勒在白钨矿中找到的性质相同的“钨酸”;同时,他们用炭还原“钨酸”,成功地获得了元素钨(Wolfram)。所以现在欧洲大陆(包括瑞典)称钨为 Wolfram,而英、美等国则称钨为 Tungsten。

虽然人们在十八世纪即已发现钨,并提炼出金属钨,但是当时对它的性质还缺乏认识。及至1847年,奥克斯兰(R. Oxland)用黑钨矿制取钨酸钠、钨酸和钨获得成功后,钨才开始在工业上显示出重要性。1857年奥克斯兰又精心研究铁钨合金的制取方法,以后又发现了钨对钢的性质有良好的影响。铁钨合金的研究成功,奠定了现代高速钢工业生产的基础。

1927~1928年间,以碳化钨为主要成分的硬质合金,通过粉

末冶金方法制造成功,这在钨的发展史上成了一项重要的事件。这类硬质合金就其效能而言超过了最好的工具钢。碳化钨硬质合金硬度高,具有良好的耐磨性,人们把它的出现称之为工具材料的一次革命。

钨的工业生产发展,从一开始就是同照明灯泡工业紧密联系在一起的,并在该工业中占有重要的地位。1905年,杰司特(Alexander Just)和汉纳门(Franz Hannaman)以钨粉用压注法制成钨丝,成为钨丝灯泡的第一种。但用压注法制成的钨丝脆而易断,不能普及,至1909年,美国柯立芝(C. Coolidge)采用粉末冶金的方法将钨粉经过压坯、烧结、垂熔和旋锤制成可展性的钨,使具有柔韧性,从而可以拉成细钨丝,坚韧而不易断。现在一切白炽灯泡和电子管的灯丝,都是用钨粉按此法制成,最细的丝能拉到 $\phi 0.01$ 毫米。

钨应用于各工业部门已有70多年的历史了。钨的冶金方法及其生产工艺是多种多样的,包括将矿石原料处理成各种化合物,以及纯钨粉的生产、硬质合金的生产、延展性钨的生产、钨与有色金属合金的生产和钨铁生产等。

粉末冶金法是制备难熔金属钨制品的主要手段。以钨、铼、钼等为主要原材料,生产白炽照明灯泡的灯丝以及电子管电极元件材料的过程,就是典型的粉末冶金过程。虽然这些难熔金属材料也可以采用真空熔炼、铸造和机械加工等方法来制造,但同样少不了粉末冶金步骤。这些金属原料,通常就是以粉末状态提供的。至于一些特殊性能、特殊结构的钨制品,如高比重钨镍铜合金,多孔钨,以及防止钨丝下垂而掺入其他元素等,都只有用粉末冶金法来生产。所以说,钨、钼、铼等难熔金属制品的制备和应用,是和粉末冶金技术紧密联系在一起的。

第二节 钨在电真空工业中的发展和展望

1909年,用钨粉试制延展性金属丝获得成功,象征着难熔金

属制作高温材料的开始；而且经历半个世纪以来，取得持续的发展。目前，钨已成为电子学、原子能、宇宙航行等部门不可缺少的重要材料之一。

钨熔点高，并有一系列其他有益的性能，在电真空工业中，广泛用作各种白炽灯泡的灯丝，以及电子管的阴极、阳极、栅极和结构材料。但由于钨的塑性较差，且具有再结晶而发脆的缺点，因此在使用时也有一定的困难。

为了适应电子管和电灯泡向着高效率 and 长寿命方向发展的需要，各国都在致力于电子管和电灯泡用钨丝制备工艺的研究。着重于研究不下垂钨丝的生产工艺，特别对添加剂的作用和再结晶的机理以及再结晶对抗张强度的影响等进行不懈的努力。多年来，各国科学工作者在钨丝科学探讨方面所取得的成果，为电真空工业生产的蓬勃发展作出了卓有成效的贡献。随着电子工业的显著进步，对钨丝的需要已从电灯照明工业领域扩展到电子工业领域，于是更加需要高质量的钨丝。近年来，在制造工艺和产品方向上的发展正是为了适应这一需要。

一、照明工业用的钨及其合金材料的进展

照明灯泡的发展，从一开始就同发光丝材的研究、制备紧密联系在一起。从 1878~1909 年，各国科学工作者经过三十多年不懈的努力，初步奠定了钨粉末冶金和延展性钨制备的基础。

1878 年，爱迪生 (T. Edison) 发明碳丝灯泡。约二十年后，即 1897 年碳丝灯泡又为钨丝和钼丝灯泡所取代；远在 1904 年间，奥地利杰司特和汉纳门先后发明了压注法和涂层法制备钨丝代替最早的碳制和钨制灯丝作照明灯泡；沿着这一改进道路，1909 年，美国柯立芝 (C. Coolidge) 研制了金属钨的旋锤和拉丝方法，成功地拔出了金属钨丝。并且发现加氧化钍 (ThO_2) 可以使钨的高温强度大大提高，有利于改善钨丝的加工性能和抗震性能，并增强其电子发射性能。1910 年，即采用含氧化钍的钨丝制成了直丝真空灯泡。

1918年,美国的帕斯(A. Pac'z)发明了高温下不变形的钨丝,亦即不下垂钨丝;当时他发现,在钨的氧化物还原以前加入少量钾、硅和铝的氧化物,进行适当的加工和处理以后,能得到抗下垂性能非常好的钨丝。

继真空灯泡之后,发明了充气灯泡,开辟了提高灯泡效率的途径,即把钨灯丝制成螺线形和双螺线形,从而使灯泡的发光效率提高一倍。正是钨丝给当时的电灯照明带来了惊人的改革。以后,通过进一步研究,钨丝的质量和产量又都取得了显著的进步。所有这些成就,在四十年代后期,被广泛地应用在电真空工业上。

自五十年代发现铈能够明显地改善钨的塑性以来,对钨铈合金、并继之对以钨铈为基体的钨铈弥散强化合金进行了大量的研究。由于钨铈合金具有优良的低温特性和高温特性,因而被作为新型热电、电子材料得到了广泛的重视和应用,在白炽灯泡和电子管领域里,铈及其合金(钨铈、钍钨铈及钼铈)被用来制造灯丝、栅极、热丝和阴极帽,同时还被用来制作照相用的闪光灯的內燃丝。

白炽灯泡用钨丝要求高温不下垂,通常在钨的原料——氧化钨中加入定量的硅、铝和钾等氧化物添加剂。但钨丝的脆性是个老问题,为了提高钨丝的延性和高温性能,近年来采用了添加钴和钨粉酸洗的办法,取得了较好的效果。

白炽灯泡灯丝在点燃时被加热到再结晶温度以上而脆化。这种脆化现象在一定程度上是不可避免的,普通的白炽灯泡都使用钼丝支架来保护这种脆化的灯丝。不过要提高灯泡的耐冲击性,用这种方法是有很局限性的。为了制成具有延性的钨丝,一般采取合理的中间退火工艺,以抑制再结晶后的脆化。但这还不是彻底有效的办法。七十年代初期,不少科学工作者研究了抑制灯丝再结晶后脆化的条件,采用了加入添加剂和用氢氟酸酸洗的方法,并弄清了添加适量的铝和用氢氟酸酸洗钨粉末可以提高灯丝的延性;七十年代中期,不少科学工作者在通过调整结晶粒度和形状、利用固溶作用改善钨基体,或通过添加其他物质脱氧来提高钨的延性等方面进行了大量研究,在原来的添加剂中又加入了钴或

者铁和有脱氧作用的锡等作为复合添加剂来改善钨基体，结果大大提高了灯丝的延性，具备了白炽灯泡用不下垂钨丝的良好特性。

现在，日本东京芝浦和瑞典鲁玛均将氢氟酸洗涤钨粉的工艺应用于工业生产。如日本采用加钴酸洗工艺生产了 W-71 牌号耐震的灯泡钨丝即为一例。近年来，国内有关工厂和研究单位先后进行了钨粉酸洗试验，取得了良好成果。这些单位的研究工作是加钴和酸洗同时并用；添加钴是为了改善丝料的延性，在添加钴时一般可适量增加氧化铝的添加量，以弥补钴对高温性能不利的影响。至于酸洗钨粉，主要是为了除去有害杂质，改善加工性能和提高钨丝的高温性能。总之，采用加钴和酸洗工艺，将使丝材性能获得全面的改善，这一科研成果，已使一般 20 瓦 100 伏的照明灯泡能使用双螺旋形的灯丝，而且提高了汽车灯泡耐冲击强度之类的特性。

现在标准的 100 瓦充气双螺旋钨丝白炽灯，其光效与当年爱迪生发明的碳丝灯相比，已经提高到 12 倍多（达到 17.5 流明/瓦），100 瓦、115 伏白炽灯的钨丝比人的头发丝还细。新发展的电光源，如各种放电灯：荧光灯、汞蒸气灯、金属卤素灯和高压钠灯等，同样需要钨作电极。目前，灯泡工业消耗的钨约占世界钨产量的 5%，估计仍以每年 3% 的速度增长，特别是这方面消耗的钨，不便于回收再生。

二、电真空器件用的钨及其合金材料的进展

在电子管方面，钨丝主要用作热丝、阴极、栅极、引出线等各种零件。根据不同的零件结构和加工工艺，对材料提出了不同的性能要求。例如，用作小型、中型电子管热丝材料的钨丝，由于在热丝加工过程中要经受多次弯曲成形和高温处理，因而要求钨丝具有良好的绕丝弯折性能和抗高温蠕变性能。

钨丝除用作热丝外，还用于超小型框架栅管作栅丝。因为栅极的直径节距直接影响到电子管的特性和电参量，所以对栅极直径的节距公差要求严格，从而要求钨丝具有高而均匀的抗拉强度和退火后具有良好的直线性及整圆截面。

在制造中型发射管中,采用磨光钨杆作为引线,它与玻璃封接,封接处不应有气泡和裂缝,以确保管子的气密性。因此,严格要求磨光钨杆表面光滑,无裂缝,无沟槽和粗糙痕迹。此外,对用于中型发射管阴极的钍钨杆材料,还要求具有良好而又稳定的电子发射性等等。

在电子管工业中使用的钨和钨铼合金,常见的有以下几种:纯钨丝;含有添加剂(钾、硅、铝氧化物)的钨丝(主要是改善下垂性);含有二氧化钍的钨丝(主要是改善高温强度);以钨铼合金作基体(其中加有活性元素如钡和铝的氧化物)制成的弥散型阴极(可以降低电子逸出功);钨铼合金丝(主要是提高灯丝寿命)。在一些电子管中应用铼合金丝,除了起到强化的作用外,还可延长电子管寿命。钨铼弥散强化合金把裸钨铼丝包上一层高纯铝粉,很易使螺旋丝得到强化,从而减少了脆化因素、使电子管能够经受冲击与温度波动。

近年来,在电子管领域内取得的新发展项目之一,是以钨丝为芯丝制成铂包钨丝和镍包钨丝等包复丝料,这类包复丝料即使在高温下也不发生气孔和剥离等现象。铂包钨丝经合金化后也很难导致性能的恶化,因此能在 1400°C 下长时间使用。镍包钨丝的成本远比铂包钨丝低廉,而且与钨丝相比很容易获得精确的丝径,所以特别适用制作尺寸严格的接收管框架栅边杆材料,能够有效地阻止二次电子发射。

现代电子管中的旁热式阴极灯丝(通称热丝),温度高,其应用条件是必须承受断续高温和热冲击的考验。由于热丝的工作温度较高,直接影响钨丝的使用寿命和电子管的可靠性。在电子管中,旁热式阴极的工作温度是依靠灯丝的辐射热获得的,因此灯丝是电子管内最热的元件。由于长期处在过热状态下,因此更容易促使钨的再结晶,从而破坏了晶粒之间互成锁链的连结,导致灯丝脆断;另一方面,灯丝在高温应用条件下,热丝绝缘涂层的绝缘强度会随着工作时间的增加而逐渐老化,导致绝缘涂层击穿或脱落,最终使热丝与阴极发生短路,造成管子报废。因此,要获得性能可靠

与长寿命的电子管热丝,除选择质量好的钨丝材料和理想的设计外,另一有效方法是降低灯丝的工作温度。要达到利用低的热丝工作温度来延长钨丝使用寿命的目的,必须对现有辐射系数较小的热丝的氧化铝绝缘涂层进行“黑化”处理,即将其白色的绝缘涂层经“发黑”处理而变成黑色或暗灰色,使该涂层的热辐射能力增强。

高真空区域熔炼的钨丝是将来制造白炽灯泡和电子管的新型材料。用电子轰击区域熔炼法得到的单晶钨,其纯度高而且质地柔软,如区域熔炼的 $\phi 5$ 毫米钨杆,在室温下可作120度的弯曲。

1971年,国内提出以非放射性物质铈代替钍的设想,并投入试制,终于在1972年初试制成功了铈钨合金丝。采用铈钨代替钍钨,可以消除生产和使用过程中对人体的积累性内照射危害,并且可以防止环境中放射性污染的扩大。添加少量钨可以大幅度地改善钨的延性,钨与已知的铼、钨相比,其效果是很显著的。添加2.1%(重量)的钨即可使钨丝在室温下的伸长率达到85%。此外,实验证明,添加钨的成分,对钨的粉末冶金来说,具有进一步细化钨颗粒的作用。

研究钨丝工艺的目的,在于提高钨丝产品质量、保证钨丝质量的稳定性,以及简化工艺过程和提高工效等。探讨多种添加剂的作用便是提高钨产品的性能和扩大品种的研究课题。匈牙利科学家米勒博士曾在这方面作出了贡献。从五十年代以来,他长期致力于硅、钾、铝代用元素的研究,进行了大量的工作;他关于代用元素如铈、锡和铍等的研究有助于彻底弄清GK钨丝中铝、硅的作用,特别是对保证添加剂的均匀分布、从而获得机械性能均匀的钨丝具有指导意义。1974年,匈牙利科学家先后发表了以锡代铝、以铍代硅和以铈代钾等不下垂钨丝的专利。由此可见,以锡、铍、铈取代铝、硅、钾是今后提高高温钨丝抗下垂性能的努力方向,大有发展前途。

1974年,美国专利曾报导,使用在铝硅钾的氧化物中加入0.02%三氯化钛和0.002%硝酸铈溶液等多种添加剂的新工艺