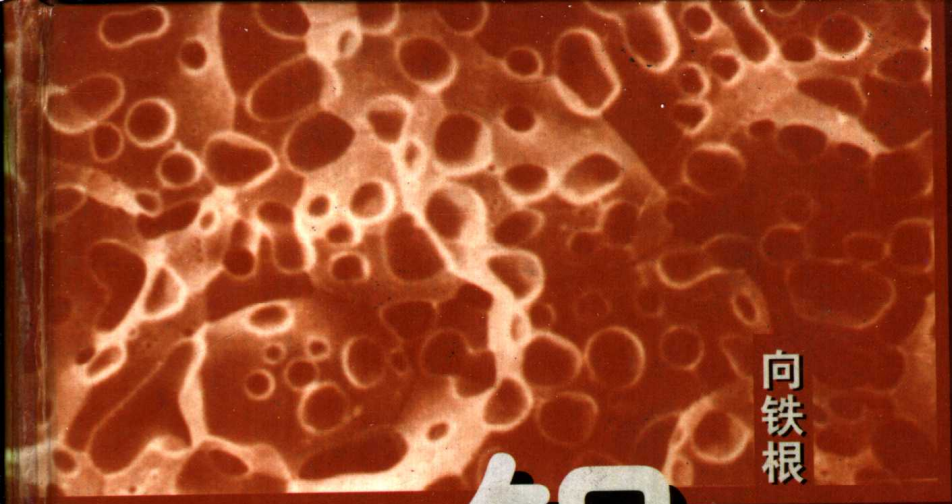




向铁根

编著

杨伯华

主审

钼冶金

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

钼冶金/向铁根编著. —长沙:中南大学出版社,
2002. 5
ISBN 7-81061-493-2

I. 钼... II. 向... III. 钼—有色金属冶金
IV. TF841. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 030768 号

钼冶金

向铁根 编著
杨伯华 主审

-
- ☐责任编辑 周兴武
☐出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8829482
电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn
☐经 销 湖南省新华书店
☐印 装 核工业中南 230 研究所印刷厂
-

- ☐开 本 850×1168 1/32 ☐印张 16 ☐字数 400 千字
☐版 次 2002 年 5 月第 1 版 ☐2002 年 5 月第 1 次印刷
☐印 数 0001—3000
☐书 号 ISBN 7-81061-493-2/TB·013
☐定 价 50.00 元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 提 要

全书共分9章，按章叙述了概论、钼冶金原料及工艺、钼酸铵的制取、钼湿法冶金综合回收、钼的精细化学品和金属钼粉的制取、钼粉冶成形、钼制品烧结、钼的特殊成形和钼的异型制品与掺杂钼的生产。本书是根据20世纪50年代以来所搜集的国内外发表的文献、资料和生产中积累的经验总结编写而成，详细地介绍了金属钼、钼合金和钼的各种化合物的基本性质，各生产工序的基本原理、工艺过程、采用的主要设备，对原辅材料质量和产品质量的技术要求，在生产过程中影响产品质量的因素及处理方法。本书主要供直接从事钼冶金工业生产人员阅读，亦可作为本专业的技术人员、高校学生的参考书。

作者简介



向铁根先生，1946年7月生于湖南株洲，株洲硬质合金厂钨钼制品高级技师。从事钨钼制品生产和新产品研究30多年。1979~1981年期间，参与研制高温钼课题，其中钼的液-液掺杂方法属世界首创。1982年“电真空照明用高温钼(GHM)丝研究”获湖南省人民政府科技成果二等奖、冶金部科技成果四等奖。1983年参与新建了一条高温钼丝生产线，解决了国内特种灯泡行业引出线脆断的一大难题，取得了较大的经济效益和社会效益。“高温钼丝开发”项目在1993年获湖南省科委颁发的湖南省企业科技进步“巨龙计划”三等奖。将液-液掺杂技术用于研制汽车灯丝钨条，取得了很大的进展。20世纪90年代，主要从事本厂钨钼系统深度加工技术改造准备工作，撰写了《株洲硬质合金厂钨钼系统深度加工技术改造预可行性报告》。近20年内，独著或合著有关钨钼制品论文10多篇，在国内外会议或期刊上发表。

主审简介



杨伯华先生，1958年10月生于湖南攸县，1982年中南工业大学本科毕业，高级工程师。现任株洲硬质合金厂厂长，中国钨业协会副会长，中国有色金属工业协会常务理事。多篇论文曾在国内外学术会议或期刊上发表，研究成果曾获中国有色金属总公司二等奖。

序 1

钨钼制品高级技师向铁根先生在 20 世纪 80 年代初曾获湖南省政府科技成果二等奖和冶金部科技成果四等奖，90 年代初又获湖南省科学技术委员会“巨龙计划”三等奖，曾在国内外学术会议和各种期刊上发表学术论文 10 多篇。《钼冶金》一书是他为我国有色冶金工业编写的一部全面介绍钼湿法冶金和粉末冶金技术及产品的专著。

钼冶金工艺虽然有多种多样，但所有的工艺不仅流程长，而且各工序的控制条件都要求严格。《钼冶金》一书全面介绍了钼冶金的基本原理和工艺过程、主要设备、原辅材料及产品的技术要求，还阐述了怎样处理生产过程中可能出现的问题。在详细阐述了钼的经典工艺流程、设备和常规产品外，还用了大量的篇幅介绍了其他新的工艺流程、设备和钼的其他新产品，供钼业工作者借鉴、参考，开拓新思路。

作者在从事 30 多年的生产实践和钨钼新产品研制中，积累了丰富的实践经验，舍弃了多年的休闲时间，刻苦钻研、收集和阅读了大量的资料，攻读了多部冶金专著，且理论与实践相结合，将其理论知识和宝贵的实践经验整理成书，具有很好的实用性，为钼冶金和从事钼业的人们奉献了一笔难得的财富，为中国钼业的发展做了一件有益的工作。

我相信本书为发展我国钼业的生产和科研工作事业，会发挥积极的作用。

周菊秋

2002 年元月 22 日于北京



序 1 作者：周菊秋先生，教授级高级工程师。曾任株洲硬质合金厂厂长、中国稀有稀土金属集团公司副总经理、国际钨协（ITIA）主席，成为担任此职务的第一位中国人。现任中国有色金属工业协会副会长、中国钨业协会会长。在钨行业中享有崇高的声望。国际钨协执委会曾评价周菊秋先生“用其知识和智慧带领我们度过了艰难而具有挑战性的岁月”，“并在其中发挥了举足轻重的作用”。

序 2

资料表明，中国钼资源储量仅次于美国，位居世界第二；同时，中国也是世界上钼产品出口量最大的国家之一。但是，20世纪80年代以来，钼精矿、钼焙砂、钼铁等矿产品和炉料产品一直是我国钼出口的主要品种，深加工高附加值产品所占比例很小。最近几年，国内钼冶金及加工企业呈现了迅速发展之势，出口品种比例也发生了一些可喜的变化，展现出一派蓬勃发展的喜人景象。尽管中国钼工业产品早已进入西方市场参与竞争，并经历了各种复杂环境变化的严峻考验，中国加入WTO仍使我们面临着更深层次的、来自多方面的竞争和挑战。利用一切市场经济手段，延伸钼产品的加工深度，快速调整产品结构，稳定和提高产品质量，不断降低产品成本，已成为我国钼冶金工业立足于世的当务之急。在这种情况下，向铁根先生总结几十年从事钼冶金生产科研工作的丰富经验，广泛收集资料，博采厚积，编写出版《钼冶金》一书，无疑对推动我国钼工业发展将起积极作用。

向铁根先生在20世纪70年代后半期就亲身参与了我国第一批高温钼产品的试验研究并取得成功，在随后的几十年中又参加了一系列钼冶金领域的重要的科学研究和技术攻关项目，在近10年中又参与我国某大型钨钼加工企业技改项目的筹划，具有非常丰富的生产科研实践经验；同时，他又勤于钻研、善于学习，善于带着生产实践中的具体问题向学者求教，到试验研究中去寻找答案。几十年如一日，孜孜不倦。本书的完稿和出版，实在是他一生勤奋的写照。

该书从指导钼冶金企业生产实践的角度出发，对钼精矿的氧

化焙烧、湿法提取、还原制粉、粉冶制品的生产以及为了有效地组织生产所涉及的氢气等重要原辅材料的制取、净化、质量保障等关键要素及环节都进行了详尽的论述。涉及内容非常广泛，收集资料系统翔实；其中不少部分也是作者本人亲自参加的试验研究及生产实践的科学总结。该书在集中介绍钼冶金主体工艺和产品的同时，还侧重总结介绍了近年来发展较快的新产品和领域，较系统地介绍了高温钼、钼合金、稀土钼、钼的复合材料、金属陶瓷等方面的研究成果和应用情况。总之，该书是一本实践性很强的好书，特别适宜于作为从事钼冶金生产的初、中级工程技术人员进行生产技术管理、新产品开发时的技术理论参考书，亦可作为工人技术培训时的参考教材。

我们感谢向先生辛勤而有意义的工作，同时也希望全国钼行业从事教学、科研、生产、经营的同仁、专家、学者们能写出更多更好的新书来，以此推动我国钼金属工业的高速发展。

中国有色金属工业协会钼业分会常务副会长 卢景友

2002年元月28日于西安

目 录

序 1	周菊秋
序 2	卢景友
概 论	(1)
第一节 钼的简史	(1)
第二节 钼的物理性质	(3)
第三节 钼的化学性质	(6)
第四节 钼的氧化物	(7)
第五节 钼酸和钼酸盐	(8)
第六节 钼的应用范围	(15)
第一章 钼冶金原料及工艺	(18)
第一节 钼冶金原料	(18)
第二节 钼湿法冶金的任务及工艺流程	(26)
第三节 钼粉末冶金的历史及工艺流程	(27)
第二章 钼酸铵的制取	(35)
第一节 辉钼精矿的焙烧	(35)
第二节 辉钼精矿的湿法氧化	(56)
第三节 钼焙砂和钼酸滤饼的氨浸出	(69)
第四节 钼、铼溶剂萃取	(77)
第五节 钼溶液离子交换	(91)

第六节	钼酸铵溶液的净化	(98)
第七节	钼酸铵溶液的浓缩	(105)
第八节	酸沉析出多钼酸铵	(108)
第九节	溶解蒸发结晶	(118)
第十节	钼酸铵合批	(122)
第十一节	直接从纯钼酸铵溶液中析出钼化合物	(127)
第三章 钼湿法冶金的综合利用		(132)
第一节	氨浸渣的处理	(132)
第二节	粗钼酸氨浸出	(136)
第三节	酸沉母液中回收钼	(137)
第四节	用离子交换法从酸性废液中回收钼	(140)
第五节	钼酸铵生产中的废液处理	(142)
第四章 钼的精细化学品		(145)
第一节	概 述	(145)
第二节	钼酸钠、钼酸钡、钼酸钙的生产	(147)
第三节	用低品位辉钼精矿生产钼酸钙	(154)
第四节	多元钼酸铋	(155)
第五节	钼杂多酸(盐)	(160)
第六节	钼系催化剂的生产	(165)
第七节	二硫化钼的制取	(169)
第八节	钼杂多酸(盐)的应用	(175)
第五章 金属钼粉的制取		(182)
第一节	金属粉末的制取方法	(182)
第二节	三氧化钼的制取	(184)
第三节	氧化钼还原机理和还原剂	(195)

第四节	钼粉还原炉·····	(200)
第五节	二氧化钼的制取·····	(213)
第六节	金属钼粉的制取·····	(224)
第七节	超细钼粉的制取·····	(237)
第八节	影响钼粉质量的因素·····	(242)
第九节	钼粉粒度对制品的影响和粒度的分级·····	(259)
第六章	钼粉冶成形 ·····	(269)
第一节	粉末的混合·····	(269)
第二节	钼粉钢模压制成形·····	(277)
第三节	钼粉等静压制成形·····	(289)
第七章	钼制品烧结 ·····	(300)
第一节	烧结机理·····	(300)
第二节	钼坯的预烧结·····	(307)
第三节	钼的垂熔烧结·····	(310)
第四节	钼的中频感应烧结·····	(317)
第五节	钼的活化烧结·····	(321)
第六节	钼的干氢或真空烧结·····	(326)
第七节	钼的熔炼·····	(330)
第八节	影响钼烧结制品的因素·····	(340)
第八章	钼的特殊成形和异型制品 ·····	(343)
第一节	热等静压制·····	(343)
第二节	金属粉末连续轧制成形·····	(349)
第三节	金属注射成形·····	(351)
第四节	粉浆浇注制取热电偶用钼套管·····	(355)
第五节	粉末挤压或楔形成形·····	(356)

第六节	爆炸成形和离心力成形·····	(359)
第七节	铝异型制品的制取·····	(361)
第八节	用卤化冶金制取铝单晶·····	(363)
第九章	掺杂铝的生产 ·····	(368)
第一节	简 述·····	(368)
第二节	添加硅、铝、钾的高温铝·····	(372)
第三节	添加稀土氧化物的掺杂铝·····	(386)
第四节	添加微量元素的高延塑性铝·····	(394)
第五节	高强度高延性铝合金·····	(405)
第六节	高强度高硬度铝合金·····	(414)
第七节	二硅化铝·····	(417)
第八节	其他铝合金·····	(429)
附 录	·····	(436)
附录一	溶剂萃取概述·····	(436)
附录二	离子交换与吸附概述·····	(442)
附录三	筛网目数与孔径、粉末粒度的关系·····	(450)
附录四	氢气的回收净化和安全使用·····	(452)
附录五	铝冶金过程中的分析检测·····	(467)
后 记	·····	(499)

概 论

第一节 钼的简史

18 世纪以前,人们把钼误认为是铅。在很多世纪中,认为辉钼矿(MoS_2)和石墨是相同的東西。

钼在它被发现前就得到了应用,在 14 世纪日本就用含钼的钢制造马刀;在 16 世纪,辉钼矿曾像石墨一样被当作铅笔使用。

元素钼是 C. W. Scheele 在 1778 年发现的,他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。1781 年,瑞典人哥耶利穆用碳还原三氧化钼获得金属钼。P. J. Hjelm 在 1782 年得到纯金属,并命名为钼。

1893 年 M. Moissan 用电炉加热碳和二氧化钼的混合物,才得到含钼量在 92%~96% 的铸态金属钼。

19 世纪初,别尔齐利乌斯用氢还原三氧化钼得到了更纯的金属钼。

在 19 世纪末发现钢中添加钼后,钼钢的性质和同样成分的钨钢性质相似。在 1900 年成功地研究出了钼铁生产工艺后,使钼钢的生产能在 1910 年迅速发展。因为当时发现了钼钢能满足炮钢材料需要的特殊性能。此后,钼成为耐热和防腐的各种结构钢的重要成分,也是有色金属镍和铬合金的重要成分。

20 世纪初,钼仍是以某些化合物在工业上应用,其中有作为磷试剂用的钼酸铵,作为颜料用的钼蓝。

金属钼的工业生产以及在电气工业上的广泛应用,大约与金属钨是同一年代(1909年)开始的。因为生产这两种致密金属的粉末冶金法和压力加工工艺已研究成功,完全可应用于生产。

在第二次世界大战期间,美国的克莱麦克斯钼业公司研究出真空电弧熔炼法。用这种方法得到了重450~1000 kg的钼锭,从此打开了用钼作结构材料的道路。粉末冶金法不断发展,在20世纪50年代已能生产重180 kg以上的坯料。50年代后,钼的研究工作主要是积极探索耐热钼基合金的成分和生产工艺。

我国在1914年开始采掘钼矿,但由于帝国主义的掠夺和国内的落后、黑暗,一直到1949年前,没有钼的冶炼工业。中华人民共和国成立后,我国的钼冶炼工业从无到有,1953年9月26日,以郑良永先生为首的试制小组,在上海灯泡厂当时简陋的条件下,拉出了中国第一根钨丝;1954年又拉出了第一根钼丝。20世纪50年代末,我国开始兴建钼冶金工业,如长江冶炼厂九车间(现在的株洲硬质合金厂钨钼分厂)。60年代末至70年代初,我国的钼冶金工业又增加了很多新厂并开始向深度加工发展。

20世纪60年代以来,钼冶金的工艺研究一方面走向超高纯的研究,另一方面满足某些性能而人为地掺杂一些其他元素,掺杂方法由固-固相掺杂进入到固-液相掺杂;在70年代末至80年代初,株洲硬质合金厂与上海钢研所联合,成功地研究出钼的液-液相掺杂工艺,使掺杂钼的均匀性提高到一个新的阶段。80年代中期,我国开始大量引进国外先进的技术和设备,使我国的钼冶金工业跨上一个新的台阶,缩短了与世界水平的差距。经过短短的40多年的发展,中国的钼工业从探矿、开采、选矿、湿法冶炼、粉末冶金、压力加工和钼产品的应用都具有一定的水平,在全世界已占有一定的地位。

第二节 钼的物理性质

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。钼的熔点高,蒸气压很低,蒸发速度也较小。它的延伸性能比钨好,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,它的热膨胀系数与玻璃接近。它的主要物理性质如下:

原子序数 42

稳定同位素及其所占%

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

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$

原子体积, cm^3/mol 9.42

相对密度, g/cm^3 10.2

晶体结构 体心立方

晶格常数, nm 0.31467~0.31475

熔点, $^{\circ}\text{C}$ (2895 $\pm$ 10K)2622 $\pm$ 10

沸点, $^{\circ}\text{C}$ (5077K)4804

升华热, kJ/mol

绝对零度 650 $\pm$ 3.8

298K 664.5

蒸发热, kJ/mol 沸点时 589.66 $\pm$ 20.9

熔化热, kJ/mol 27.6 $\pm$ 2.9

蒸气压和蒸发速度

温度, K	蒸发速度, $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ (真空度约为 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$)	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

比热, $\text{W}/(\text{g} \cdot \text{K})$

20 °C	0.245
100 °C	0.260
1400 °C	0.314

热传导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

20 °C	146.5
1000 °C	98.8

电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$

0 °C	5.2
27 °C	5.78
727 °C	23.9
1127 °C	35.2
1330 °C	41.1
1730 °C	53.1
2327 °C	71.8

电阻温度系数, $I/^{\circ}\text{C}$	0.0047
电子逸出功, eV	4.37
热中子俘获面, b	2.7
辐射能, W/cm^2	
730 $^{\circ}\text{C}$	0.55
1330 $^{\circ}\text{C}$	6.3
1730 $^{\circ}\text{C}$	19.3
2330 $^{\circ}\text{C}$	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	
丝材 D , 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, $1/\text{K}$	
0~20 $^{\circ}\text{C}$	5.3×10^{-6}
25~700 $^{\circ}\text{C}$	$(5.8 \sim 6.2) \times 10^{-6}$
塑—脆转变温度, $^{\circ}\text{C}$ (大变形, 90%以上)	-40~+40