

钨 丝

生产原理、工艺 及其性能

印协世 编著

冶金工业出版社





ISBN 7-5024-2147-5

TF · 495 定价 62.00 元



钨丝生产原理、工艺及其性能

印协世 编著

冶金工业出版社

1998

内 容 提 要

全书共分10章,主要内容包括仲钨酸铵生产、掺杂机理与实践、氢还原钨粉、钨粉的压制、钨压坯的烧结、钨条的型轧和旋锻、拉拔钨丝、钨化合物的性能、钨丝的性能等,系统介绍了钨丝生产的基本原理、工艺流程、工艺参数以及对设备的技术要求等,同时还对钨丝的掺杂原理、还原机理和烧结新工艺等作了较详细的叙述。本书内容丰富,既有基础理论知识,又有生产实践经验,可供从事钨丝生产和科研的人员以及大专院校有关专业师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

钨丝生产原理、工艺及其性能/印协世编著. —北京:冶金工业出版社,1998. 5.

ISBN 7-5024-2147-5

I. 钨… I. 印… III. 钨-拉丝-生产工艺 N. TG356.4

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第28673号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 王耀忠 责任校对 栾雅谦

北京市顺义兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998年5月第1版,1998年5月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;33.75印张;815千字;525页;1-3300册

62.00元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序 言

钨丝及钨合金丝是灯泡、电子管和其它工业部门必要的关键材料,也是高温领域不可缺少的重要材料。钨丝的性能好坏直接影响灯泡和电子管的寿命,而钨丝的性能在很大程度上直接受钨丝生产工艺的影响。各国学者对钨丝的掺杂原理和掺杂剂的加入量持不同的意见,因此现在各钨丝厂使用不同的工艺和方法所生产的钨丝,其性能差异很大。

我国钨矿的储量和开采量均居世界首位。随着我国钨工业的迅速发展,我国由钨砂出口国变为钨化合物出口国,也有部分钨加工制品出口。随着改革开放的进一步深入,相信在不久的将来,我国将会变为深度加工钨产品的出口国,我国将会以其丰富的钨资源而为世界钨工业发展发挥越来越重要的作用。

为了对钨冶金工业、特别是钨及钨合金丝工业发展尽绵薄之力,本人根据国内外有关钨丝生产的最新研究成果以及本人30多年从事钨研究之所得成果,编写了《钨丝生产原理、工艺及其性能》,本书的出版得到了山西澳森钨钼工业有限公司的大力资助。本书的读者对象主要是从事钨丝生产的工程技术人员和技术工人,所以本书力求从生产实践出发,着重阐述钨丝生产具体工艺参数的控制以及产品性能测试方法。同时为了工程设计选材,对钨丝的性能也作了详细的叙述。

限于本人水平,书中的不足之处敬请读者指正。

作 者

1997年10月

目 录

1 概 述

1.1 钨丝的发展简史	(1)
1.2 钨丝的分类	(2)
1.2.1 纯钨丝	(2)
1.2.2 掺杂钨丝	(3)
1.2.3 钨合金丝	(11)
1.3 纯钨丝和掺杂钨丝的区别	(17)
1.3.1 纯钨丝和掺杂钨丝不同的生产工艺	(18)
1.3.2 纯钨丝和掺杂钨丝的不同性能	(21)
1.3.3 纯钨丝和掺杂钨丝的用途	(22)
1.4 钨丝的用途	(22)
1.4.1 各种灯的灯丝	(23)
1.4.2 电子管材料	(23)
1.4.3 显像管灯丝	(23)
1.4.4 蒸镀热子	(23)
1.4.5 热电偶材料	(24)
1.4.6 电极材料和接点材料	(24)
1.4.7 高温炉加热元件	(24)
1.5 钨丝生产工艺流程	(24)

2 仲钨酸铵生产

2.1 钨矿	(27)
2.1.1 钨矿的分类	(27)
2.1.2 钨矿在自然界的分布和钨矿床	(30)
2.1.3 钨矿的开采和选矿	(31)
2.1.4 钨精矿的品位	(32)
2.2 钨精矿的分解	(34)
2.2.1 苏打焙烧法分解黑钨精矿	(34)
2.2.2 在压煮器中用苏打溶液分解黑钨精矿	(36)
2.2.3 用氢氧化钠溶液分解黑钨精矿	(37)
2.2.4 苏打焙烧法分解白钨精矿	(39)
2.2.5 在压煮器中用苏打溶液分解白钨精矿	(39)

2.2.6	盐酸分解白钨精矿	(41)
2.2.7	氯化法获得氯化钨或氯氧化钨	(44)
2.2.8	钨的电解	(45)
2.3	净化粗钨酸钠溶液	(45)
2.3.1	硅的清除	(46)
2.3.2	除磷和砷并进一步除硅	(47)
2.3.3	除钼	(50)
2.3.4	除其它杂质	(52)
2.4	工业钨酸的制取	(52)
2.4.1	加酸直接沉淀析出钨酸	(52)
2.4.2	分解钨酸钙析出钨酸	(53)
2.4.3	分解正钨酸钠结晶析出钨酸	(54)
2.4.4	分解仲钨酸钠结晶析出钨酸	(54)
2.5	钨的萃取冶金	(55)
2.5.1	叔胺萃取钨的基本原理	(55)
2.5.2	萃取工艺流程	(56)
2.5.3	影响叔胺萃取钨的因素	(58)
2.6	钨的离子交换冶金	(59)
2.6.1	离子交换法提取钨的基本原理	(59)
2.6.2	离子交换法提取钨的工艺过程	(60)
2.6.3	离子交换树脂的选型和处理	(62)
2.6.4	影响离子交换法提取钨的因素	(64)
2.7	仲钨酸铵生产	(70)
2.7.1	钨酸铵溶液的制取	(71)
2.7.2	析出仲钨酸铵结晶	(71)

3 掺杂机理与实践

3.1	掺杂原料	(75)
3.1.1	仲钨酸铵晶体的特性	(75)
3.1.2	三氧化钨 WO_3	(77)
3.1.3	蓝色氧化钨的制取	(78)
3.2	掺杂剂和添加剂	(83)
3.2.1	掺杂钨丝所掺杂的掺杂剂	(84)
3.2.2	固溶强化合金元素(添加剂)	(85)
3.2.3	弥散强化合金添加剂	(86)
3.3	掺杂实践	(90)
3.3.1	掺杂原料的选择	(90)
3.3.2	掺杂剂种类和掺杂量的选择	(91)
3.3.3	掺杂方法和添加方法	(91)

3.3.4 掺杂过程	(92)
3.4 掺杂机理	(97)
3.4.1 掺杂理论	(97)
3.4.2 掺杂剂的作用	(99)
3.4.3 掺杂孔和钾泡	(102)
3.5 合金化机理	(110)
3.5.1 固溶钨合金	(111)
3.5.2 弥散强化钨合金	(112)
3.5.3 沉淀硬化钨合金	(112)
3.5.4 联合强化钨合金	(113)

4 氢还原钨粉

4.1 氢还原机理	(114)
4.1.1 钨还原过程中产生的不同 W-O 相	(114)
4.1.2 钨还原过程中发生的 W-H ₂ O(水蒸气)相	(117)
4.1.3 钨还原过程中发生的 W-O-H 平衡状态	(122)
4.1.4 氢还原氧化钨出现的 β-W 相	(125)
4.1.5 氢还原氧化钨的动力学	(130)
4.1.6 氢还原氧化钨机理	(134)
4.1.7 掺杂氧化钨的氢还原	(136)
4.2 氢还原氧化钨的生产工艺过程	(141)
4.2.1 非掺杂钨粉和掺杂钨粉的制取	(141)
4.2.2 影响钨粉粒度的主要因素	(145)
4.2.3 测定钨粉粒度的方法和应用范围	(153)
4.2.4 纯钨粉和掺杂钨粉的特征	(160)
4.3 氢还原炉	(165)
4.3.1 高温还原炉	(166)
4.3.2 回转管式还原炉	(166)
4.3.3 推舟式管式还原炉	(167)
4.4 氢气	(170)
4.4.1 氢气生产方法	(170)
4.4.2 氢气净化方法	(174)
4.4.3 氢气净化装置	(178)
4.4.4 氢气中氧和水分测定	(181)
4.4.5 使用氢气安全操作	(186)

5 钨粉的压制

5.1 钨粉的压制原理	(187)
5.1.1 钢模压制钨粉原理	(187)

5.1.2	等静压制钨粉原理	(188)
5.1.3	热等静压制钨粉的原理	(189)
5.2	钨粉压制过程	(190)
5.2.1	模具设计和制造	(190)
5.2.2	钨粉的选择和搭配	(194)
5.2.3	钨粉的压制成型	(195)
5.3	钨压坯的特性及影响因素	(201)
5.3.1	钢模压制钨压坯的特性	(201)
5.3.2	等静压制钨压坯的特性	(202)
5.3.3	热等静压制钨压坯的特性	(203)
5.3.4	影响钨压坯特性的因素	(204)
5.4	压制设备	(209)
5.4.1	机械压力机	(209)
5.4.2	冷等静压力机	(210)
5.4.3	热等静压力机	(216)
5.4.4	冷等静压力机的安全措施	(218)

6 钨压坯的烧结

6.1	烧结理论	(221)
6.1.1	粘性流动	(222)
6.1.2	表面扩散	(222)
6.1.3	体积扩散	(223)
6.1.4	蒸发凝结	(223)
6.1.5	塑性流动	(224)
6.1.6	扩散、流动和物理化学变化综合作用	(224)
6.2	钨压坯烧结过程	(225)
6.2.1	低温烧结	(225)
6.2.2	中温烧结	(225)
6.2.3	高温烧结	(231)
6.3	烧结条的性能和检验方法	(263)
6.3.1	钨条外观和检验方法	(263)
6.3.2	烧结钨条的性能和检验方法	(264)
6.3.3	烧结钨条的晶粒度	(265)
6.3.4	钨条的化学成分	(271)
6.4	烧结炉	(272)
6.4.1	钼丝炉	(272)
6.4.2	垂熔烧结炉	(274)
6.4.3	高温钨棒炉	(277)
6.4.4	中频感应烧结炉	(282)

6.4.5 钨棒炉与中频感应炉比较	(287)
-------------------------	-------

7 钨条的旋锻和型轧

7.1 钨的压力加工原理	(289)
7.1.1 概述	(289)
7.1.2 多晶体金属塑性变形的特点	(291)
7.1.3 多晶体金属塑性变形机理	(292)
7.2 钨条的型轧	(295)
7.2.1 型轧法轧制钨条的基本原理	(295)
7.2.2 孔型轧制种类	(296)
7.2.3 双/三/四向压缩轧制型材比较	(299)
7.2.4 多向轧制与旋锻比较	(302)
7.3 钨条的旋锻	(302)
7.3.1 钨棒旋锻原理	(302)
7.3.2 旋锻变形过程	(304)
7.3.3 钨的旋锻工艺	(306)
7.3.4 旋锻模	(312)
7.3.5 旋锻机	(315)
7.4 钨杆矫直与磨光	(317)
7.4.1 钨杆矫直	(317)
7.4.2 钨杆的磨光	(318)
7.5 钨的断裂	(319)
7.5.1 检验和分析金属材料断口的的方法	(319)
7.5.2 金属断裂的基本类型	(319)
7.5.3 体心立方晶格金属的断裂方式	(321)
7.5.4 钨材的断裂行为	(323)
7.6 影响钨变形的因素	(325)
7.6.1 钨条质量的影响	(325)
7.6.2 再结晶的影响	(326)
7.6.3 钨的塑-脆性转变温度的影响	(329)
7.6.4 杂质和合金元素对钨加工性能的影响	(331)
7.6.5 压力加工条件的影响	(334)

8 拉拔钨丝

8.1 拉丝原理	(339)
8.1.1 拉丝特点	(339)
8.1.2 拉拔钨丝种类	(339)
8.1.3 拉拔钨丝的拉拔力	(342)
8.1.4 钨丝在拉伸变形区中的应力分布规律	(343)

8.1.5	实现正常拉拔过程的条件	(345)
8.1.6	影响拉拔力和安全系数 K_2 的因素	(345)
8.2	拉拔钨丝工艺	(351)
8.2.1	拉拔钨丝工艺流程	(351)
8.2.2	拉拔钨丝工艺参数的确定	(352)
8.2.3	拉拔钨丝工艺参数	(361)
8.3	拉丝模	(362)
8.3.1	拉丝模的孔形	(362)
8.3.2	拉丝模材质	(367)
8.3.3	拉丝模的制造	(371)
8.3.4	拉丝模的合理使用	(373)
8.4	润滑和石墨乳	(375)
8.4.1	外摩擦在拉拔钨丝过程中的作用	(375)
8.4.2	摩擦定理和摩擦系数	(375)
8.4.3	润滑机理和润滑剂	(377)
8.4.4	石墨乳润滑剂的配制	(378)
8.4.5	石墨乳的使用和储存	(381)
8.5	钨丝表面清洗和超细钨丝生产	(382)
8.5.1	清洗钨丝表面的目的	(382)
8.5.2	化学清洗方法清洗钨丝表面	(383)
8.5.3	连续电解腐蚀的规律	(386)
8.5.4	超细钨丝	(390)
8.6	拉钨丝设备	(391)
8.6.1	链式拉丝机	(391)
8.6.2	C733-1型和C731型拉丝机	(392)
8.6.3	转筒拉丝机	(393)
8.6.4	C7305型和C73026型拉丝机	(394)
8.6.5	C7301型和C7303型拉丝机	(395)
8.6.6	多模拉丝机	(396)
8.6.7	超细钨丝用拉丝设备	(397)
8.6.8	钨丝复绕机	(399)
8.6.9	钨丝退火装置	(400)

9 钨化合物的性质

9.1	钨的氧化物	(402)
9.1.1	三氧化钨	(403)
9.1.2	二氧化钨	(403)
9.1.3	中间氧化钨	(404)
9.2	钨酸	(405)

9.2.1	正钨酸	(405)
9.2.2	钨的同多酸	(406)
9.2.3	钨的杂多酸	(408)
9.3	钨酸盐	(411)
9.3.1	正钨酸盐	(411)
9.3.2	二钨酸盐和三钨酸盐	(415)
9.3.3	仲钨酸盐	(416)
9.3.4	偏钨酸盐和四钨酸盐	(418)
9.3.5	较高钨酸盐	(420)
9.3.6	高钨酸盐	(422)
9.3.7	钨的杂多酸盐	(422)
9.3.8	钨青铜	(424)
9.3.9	钨的络氟化合物	(426)
9.3.10	羧基钨	(427)
9.4	钨的卤素化合物	(427)
9.4.1	钨的氯化物	(428)
9.4.2	钨的氟化物	(432)
9.4.3	钨的溴化物	(433)
9.4.4	钨的碘化物	(434)
9.5	钨的难熔化合物	(434)
9.5.1	钨的碳化物	(434)
9.5.2	钨的硼化物	(436)
9.5.3	钨的硅化物	(439)
9.5.4	钨的氮化物	(440)
9.6	钨的金属间化合物和中间金属相	(441)
9.7	钨的其它化合物	(442)
9.7.1	钨的硫化物	(443)
9.7.2	钨的磷化物	(444)
9.7.3	钨的砷化物	(445)
9.7.4	钨的硒化物	(445)
9.7.5	钨的碲化物	(445)

10 钨丝的性能

10.1	钨元素	(446)
10.1.1	钨原子核	(446)
10.1.2	钨的原子结构	(446)
10.1.3	钨原子的X射线吸收谱线	(447)
10.1.4	钨的X射线发射谱线	(448)
10.2	钨的物理性能	(448)

10.2.1	钨的结构性能	(448)
10.2.2	晶体缺陷	(450)
10.2.3	钨的密度	(452)
10.2.4	钨的热学性能	(453)
10.2.5	钨的光学性能或辐射性能	(458)
10.2.6	钨的电学性能	(463)
10.3	钨的化学性能	(469)
10.3.1	钨与气体的化学作用	(469)
10.3.2	钨在各种液体中的行为	(471)
10.3.3	钨与非金属的反应	(471)
10.3.4	钨与各种金属的反应	(472)
10.3.5	钨和各种熔盐与氧化物的反应	(473)
10.3.6	钨的氧化特性	(474)
10.4	钨丝的绕丝性能	(475)
10.4.1	钨的塑-脆转变温度	(475)
10.4.2	钨丝的绕丝性能	(479)
10.5	钨丝的抗下垂性能	(482)
10.5.1	钨丝抗下垂性能的测试方法	(482)
10.5.2	测量下垂值的温度计算方法	(484)
10.5.3	影响钨丝抗下垂性能的因素	(488)
10.6	钨丝的再结晶特性	(489)
10.6.1	测定钨丝再结晶温度的方法	(490)
10.6.2	纯钨丝和掺杂钨丝的再结晶特性	(491)
10.6.3	影响钨丝再结晶温度的因素	(493)
10.7	钨的机械性能	(497)
10.7.1	钨的硬度	(497)
10.7.2	钨的弹性模量	(498)
10.7.3	钨的抗拉强度和延伸率	(500)
10.7.4	钨的持久强度(或蠕变强度)	(509)
参考文献		(513)
附 录		(525)

1 概 述

1.1 钨丝的发展简史^[1~20]

有史以来人类便使用各种可燃物质进行燃烧产生白炽火焰作为照明。我国在公元前220~206年已经发现石油,并使用它作为照明光源;到公元907~960年,使用天然气作为照明光源;1800年开始应用人工生产的气体作为照明光源;1820年出现了喷气灯;1883年出现了煤气罩灯。这些照明光源的光效率都是很低的,只有0.1 lm/W,火油光源约为0.3 lm/W,乙炔气光源约为0.7 lm/W。到目前为止,世界部分山区仍然使用这些燃料作为照明光源。

第一只电弧灯是1802年问世的,可是直到1870年发明发电机之后,电弧灯才得到推广应用。1872~1873年发明了第一只炭棒白炽灯,1879年爱迪生发明了碳丝白炽灯。这些灯的光效率很低,只有0.5%的电能变成了光。柯卜-赫维特氏于1901年发明了气体放电灯,使发光效率达到了13 lm/W。

1904~1908年,糊剂挤压钨丝、胶体化钨丝和液态汞剂与糊状汞剂制钨丝问世。糊剂挤压钨丝用于灯泡,其发光效率为8 lm/W,是奥地利A.贾斯特(Just)和F.汉南曼(Hannaman)发明的,于1904年获得英国专利,专利号为23899。胶体化钨丝用于灯泡于1906年获得英国专利,专利号为7655。随后液态汞剂和糊状汞剂制取的钨丝也用于灯泡。上述方法制取的钨丝,在灯丝工作温度条件下工作,钨丝变形大,而且室温下很脆,因此使用不方便。

库利奇(Coolidge)研究成功的延性钨丝于1909年获得英国专利,专利号为23499。1910年,美国通用电气公司应用粉末冶金方法,即通过钨粉压制、垂熔烧结、旋锻和拉丝加工制成了延性钨丝,从此延性钨丝成为灯泡工业不可缺少的重要材料。1910年第一支钨丝灯泡问世,灯泡发光效率达到1.4 lm/W。

纯钨丝的出现,促进了灯泡工业发展,灯泡工业的发展又依赖于钨丝质量的提高。灯泡工业对钨丝质量有多种要求:(1)是电的良导体;(2)耐高温,具有优异的高温抗下垂性能;(3)蒸气压低,挥发物极少;(4)塑性好,具有优良的绕丝性能;(5)一致性好,钨丝沿长度方向,直径和各种性能要求均匀一致等。各种方法制取的纯钨丝不能满足高温抗下垂性能的要求,为了解决这个问题,各国研究者相继研究成功各种牌号的掺杂钨丝。

1918年,佩斯博士用耐火材料坩埚盛装三氧化钨于1200℃温度下加热几小时,偶然发现WO₃掺杂了杂质的好处,发现钨丝的高温抗下垂性能大大提高。这种耐火材料经分析,含有Si、Al、K氧化物,这启发人们在WO₃中掺杂Al₂O₃、K₂O和SiO₂等氧化物,经氢还原得到掺杂钨粉,然后按延性钨丝生产工艺制取掺杂钨丝。使用掺杂钨丝使灯的发光效率达到了17.5 lm/W。佩斯博士发明的掺杂钨丝于1922年获得了专利权。现在所说的掺杂钨丝就是

从这时候开始的,从此双螺旋灯泡也就问世。

1930年,用掺杂 SiO_2 和 K_2O 的掺杂钨丝制成充氩气单螺旋灯泡,1935年,用掺杂 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 的掺杂钨丝制成充氩气双螺旋灯泡。这两种掺杂钨丝都是在 WO_3 粉中掺杂的。1944年,又在蓝色氧化钨中掺杂Si、Al、K氧化物制取的掺杂钨丝制成充氩气双螺旋灯泡,灯丝的高温抗下垂性能有所提高。

无论是在 WO_3 中掺杂还是在蓝色氧化钨中掺杂,所得掺杂钨粉经氢氟酸洗涤洗去大部分掺杂剂,在垂熔烧结过程中挥发物较少,有利于垂熔烧结过程,1946年,用掺杂钨丝制成的充氩气双螺旋灯泡,高温抗下垂性能有所提高。

为了同时提高掺杂钨丝的抗下垂性能和绕丝性能,在 WO_3 或蓝色氧化钨中掺杂Si、Al、K氧化物的同时添加少量钴和锡,并经氢氟酸洗涤钨粉,制取的掺杂钨丝主要用于高色温灯。

为了提高掺杂钨丝的绕丝性能,在添加掺杂剂的同时,可添加少量钛,这是1974年美国专利报道的。

从1968年开始,匈牙利科学院技术物理研究所对掺杂钨丝的掺杂剂Si、Al、K氧化物的代用掺杂剂进行了详细的研究。如以 Ga_2O_3 和 Sc_2O_3 代替 Al_2O_3 ,以 Tl_2O_3 或 TlCl 代替 K_2O ,以 BeO 代替 SiO_2 ,可制取相同性能的掺杂钨丝。

灯泡和电子工业生产实践表明,钨合金丝与掺杂钨丝和纯钨丝相比,具有明显的优越性。如灯泡灯丝,用钨铍合金丝代替掺杂钨丝,灯泡寿命将提高10倍左右;电视机的显像管灯丝,用钨铍丝代替掺杂钨丝,显像管可缩短启动时间并大大提高使用寿命;在发射电子管中,钍钨丝或钍钨铍丝代替掺杂钨丝,大大提高电子管的发射性能;氩弧焊电极材料用钍钨丝、铈钨丝、铈钨丝、钇钨丝代替纯钨丝或掺杂钨丝,可降低起弧电压,增加许用电流,烧损少。钨合金丝的趋势是向多品种和高性能发展。

1.2 钨丝的分类^[21~78]

目前市场上出售的钨丝有纯钨丝和掺杂钨丝,还有各种钨合金丝。纯钨丝和掺杂钨丝的形状、颜色、表面状态和化学成分几乎相同,很难区别,但是有许多本质的差别。掺杂钨丝在生产过程中掺杂了不到1%的Si、Al、K氧化物,这些氧化物在还原和烧结过程中几乎全部挥发,因此纯钨丝和掺杂钨丝的化学成分、形状、颜色和表面状态几乎相同,只是钾含量略有不同。掺杂钨丝中的钾含量一般为 $50 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$,而纯钨丝为 20×10^{-6} 左右。掺杂剂虽只有百万分之几的浓度残存于掺杂钨丝中,但是它对掺杂钨丝的性能有显著的影响。

1.2.1 纯钨丝

依纯钨丝的性质,可以分成糊剂挤压钨丝、胶体化钨丝、汞剂钨丝、延性钨丝等。

1.2.1.1 糊剂挤压钨丝

用纯钨粉和有机粘结剂混合均匀,经过挤压,然后在氢气保护炉中加热,除去水分和有机粘结剂,提高温度进行烧结,然后拉拔成钨丝制成灯泡,其发光效率为8lm/W。该种钨丝于1904年成为英国专利。

1.2.1.2 胶体化钨丝

钨电极在水中产生电弧而散射出金属钨粉,用粉末冶金方法制成钨坯条,然后拉拔成钨丝制成灯泡,1906年成为英国专利,专利号为7655。

1.2.1.3 液态汞剂和糊状汞剂钨丝

用镉铋汞剂制取的钨丝,通电加热时,镉、铋和汞均升华而被除掉。用铜或镍作粘结剂制取的钨丝,由于钨晶间存在粘性铜薄膜或镍薄膜,易于旋锻和拉丝。制得的钨丝通电加热时,铜升华而被除去。使用镍粘结剂时,则要在真空中加热才能除去。

上述3种方法制取的钨丝,在室温条件下就很脆,制作灯丝很困难。在较高的温度下使用易变形,抗下垂性能差,只能在低色温条件下工作,灯的发光效率较低。

1.2.1.4 延性钨丝

库利奇制取的塑性钨丝于1909年获得英国专利,于1913年获得美国专利(专利号1082933)。该种钨丝制取的方法如下:在温度为800~950℃范围的还原炉中用氢还原钨酸制取钨粉,压制成圆棒,1000℃预烧结,然后直接通电子坯条进行垂熔烧结,再经旋锻和拉丝加工制成延性钨丝,制成灯泡的发光效率达到10 lm/W。这种延性钨丝生产方法直到现在仍然使用,它为钨丝工业奠定了科学基础。

含钍钨丝是延性钨丝的一种,也是用粉末冶金方法制取的,于1910年用于直丝真空灯泡。含2%ThO₂的金属钨粉和粘结剂拌合成泥浆,用金刚石模进行挤压、干燥和高温烧结,然后制成钨丝,于1913年制成特殊灯泡。

1913年,研制成功单晶钨丝。单晶钨丝是由长晶组成,没有晶界,因此塑性好。但由于生产成本较高,单晶钨丝在使用上受到限制。

1.2.2 掺杂钨丝

纯钨丝虽然具有延性,但高温下抗下垂性能很差,不能提高灯泡灯丝色温,不能提高灯泡发光效率,因此纯钨丝在灯泡工业中使用受到限制。

1918年,佩斯用耐火材料坩埚盛装三氧化钨粉于1200℃温度下加热几小时,偶然发现WO₃掺杂了杂质,并且对钨丝的性能有好的影响,提高了钨丝的抗下垂性能。该种耐火材料坩埚经分析确定含有Si、Al、K氧化物。随着掺杂钨丝的问世,着重研究了掺杂剂加入量的影响,以及工艺参数的影响,使掺杂钨丝的质量不断提高,使灯泡的发光效率逐渐提高,灯泡寿命也不断提高。发光效率从汞汽灯的60 lm/W提高到高压钠灯的140 lm/W,寿命从一般白炽灯750~1000h提高到弧光灯(放电灯)的25000h。

根据掺杂剂种类和掺杂工艺的不同,掺杂钨丝可分四种,分述如下。

1.2.2.1 掺杂SiO₂和K₂O的单螺旋灯丝

在钨酸中掺杂硅酸钠和氯化钾来制取硅钾掺杂钨丝的工艺流程如下:

黑钨精矿→粉碎→加NaOH碱解→加CaCl₂沉淀为CaWO₄→用HCl分解为H₂WO₄→用NH₄OH氨溶制取(NH₄)₂WO₄→蒸发结晶→仲钨酸铵→用NaOH溶解→用HCl沉淀为H₂WO₄→掺杂Na₂O、K₂O和SiO₂→干燥→氢还原→掺杂钨粉→压型→垂熔烧结→旋锻→拉丝→掺杂钨丝。

按上述工艺制成的钨酸中虽有少量NaCl,它也用作掺杂剂,并没有坏影响。掺杂剂按下列比例加入,即Na₂O:K₂O:SiO₂=2:3:4,以硅酸钠和氯化钾溶液加入。加入的掺杂剂在垂熔烧结过程中全部挥发,钨条的晶粒度约为8000个/mm²,但是有大晶存在。就钨条晶

粒长大情况来看, K_2O 要比 Na_2O 影响明显。

对于品位高而 SiO_2 、P、As 杂质含量少的钨精矿, 不必掺杂 Na_2O , 而掺杂硅酸钾和氯化钾就行了, 但是所得坯条表面容易产生大结晶。其生产工艺流程为:

黑钨精矿 → 焙烧使 As 和 S 挥发 → 粉碎 → KOH 萃取 → K_2WO_4 结晶 → 加 H_2O 溶解 → 用 HCl 沉淀为 H_2WO_4 → 掺杂硅酸钾和氯化钾 → 干燥 → 氢还原 → 压型 → 垂熔烧结 → 旋锻 → 拉丝 → 掺杂钨丝。

对于低品位钨精矿不能用 KOH 萃取, 而用 NaOH 萃取, 然后制成仲钨酸铵, 随后制成蓝钨掺杂硅酸钾和氯化钾来制取掺杂钨丝。

由上述工艺流程制取的掺杂钨丝, 于 1930 年用于充氩单螺旋灯泡, 发光效率较低。

目前在 WO_3 中掺杂 K_2O 和 SiO_2 (以硅酸钾溶液加入) 制成硅钾钨丝, 它是掺杂钨丝中塑性较好而抗下垂性能较差的一种掺杂钨丝。

在三氧化钨中只掺杂产生微弱效应的硅和钾的化合物, 制取的棒材, 晶粒细, 加工硬化小, 而且容易加工, 因此加工成材率高。

将直径为 $180\mu m$ 的硅钾钨丝弯成 15cm 长的 V 字形试样, 装在真空灯泡 (或通氩灯泡) 中直接通电加热, 用光学高温计测出亮度温度。经过这样再结晶处理的钨丝样品, 沿丝轴方位摄下德拜-谢乐图形, 用以研究它的织构, 其织构大概有 2 种类型:

(1) A 型。[110] 面织构和 [320] 面织构、[430] 面织构及其它织构, 后者形成一个副族。

(2) B 型。复合的 [uvw] 织构主要为 [531] 面、[421] 面和其它类型织构。

在较高的温度下进行再结晶退火, 其织构向 [uvi] 型或 B 型变化, 它的取向常常在丝轴方向有一个 [531] 面。在 $2000^\circ C$ 温度下进行再结晶退火, 呈 [110] 面取向的小晶体, 在 $2400^\circ C$ 温度下消失, 然后得到 B 型晶体。这种织构变化为 A/B 比值所证实, $2000^\circ C$ 时, $A/B=6\sim 14$, 而 $2400^\circ C$ 时, $A/B\leq 1$ 。加热时间不同, 其晶粒织构也不同。 $2300^\circ C$ 时, B 型晶核发生长大并吞并小的 A 型晶体。高于 $2300^\circ C$ 时, 使这一过程更为迅速发生。在 $2300\sim 3000^\circ C$ 温度范围内加热时, B 型晶粒数大大增加。

制取掺杂 SiO_2 和 K_2O 的硅钾掺杂钨丝的配方一般为: $0.35\%\sim 0.45\% K_2O$, $0.20\%\sim 0.30\% SiO_2$ 。

1.2.2.2 掺杂 SiO_2 、 K_2O 和 Al_2O_3 的双螺旋灯丝

掺杂 SiO_2 和 K_2O 的掺杂钨丝, 只能用于单螺旋灯丝, 即低温灯丝, 也就是普灯灯丝。为了提高灯丝的色温, 从而提高灯的发光效率。掺杂 SiO_2 、 K_2O 和 Al_2O_3 三种掺杂剂, 制取的掺杂钨丝具有良好的抗下垂性能, 用于制备双螺旋灯泡灯丝, 这种硅钾铝掺杂钨丝早在 1935 年就用于充氩双螺旋灯泡。

制取 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 双螺旋灯丝时, 掺杂剂的加入量和生产工艺参数的控制是生产优质钨丝的最重要因素。工艺参数稍有改变就会影响产品的质量。有关掺杂剂配方、各种掺杂方法和各种生产工艺, 分别叙述如下:

A 在 H_2WO_4 中掺杂 Si、Al、K 氧化物制取掺杂钨丝

这种掺杂方法应用较早, 由于在生产工艺上的工艺条件难控制, 钨丝的性能不能令人满意, 已经很少应用了。

B 在 WO_3 中掺杂 Si、Al、K 氧化物制取掺杂钨丝

直到目前为止, 这种掺杂方法应用最普遍。