

铍的化学工艺学和冶金学

〔苏联〕 В.И. 斯皮欽院士 主编

Г.Ф. 西里娜 Ю.И. 丸林堡 П.Э. 别尔琴娜 著

田 冰 譯 楊重愚 校

Под редакцией акад. В.И. Спицына
Г.Ф. Силива, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина
БЕРИЛЛИЙ ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ
АТОМИЗДАТ

Москва 1960

* * *

铍的化学工艺学和冶金学

田 冰 譯 楊重愚 校

*

中国科学院原子核科学委员会編委会編輯

中国工业出版社出版 (北京復興路丙10号)

北京市老玲出版社业许可证字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 850×1168 1/12 · 印张 4¹/4 · 字数 97,000

1965年6月北京第一版 · 1965年6月北京第一次印刷

印数0001—1,980 · 定价(科五)0.55元

*

统一书号: 15165 · 3911 (核委-41)

序　　言

鍻及其化合物在工业上的重要性日趋明显。不仅是鍻的中間合金，就是純鍻（第二次世界大战以前，其应用范围还很有限）的产量也在不断地增加，便証明了这一点。

核技术的日益发展，要求有一整套制取高純度的鍻、氧化鍻和碳化鍻的新工艺。在这些高純度的金属及其化合物中，中子俘获截面大的元素的杂质，只允許有千万分之几和亿分之几。

近几年来，国际文献中所发表的有关鍻的化学、工艺和冶炼方面的资料，正在日益增多。

最近十年来，鍻的生产技术已經达到了相当高的水平，不过仍有很多問題还未解决，尙待繼續进行研究。还要进一步扩人鍻化学領域的研究工作；由于已經有了相当多的高純度的鍻化合物，因而有可能使研究水平比以前更提高一步。必須改进鍻的化学工艺和冶炼技术，寻求宜于处理低品位原料的新工艺过程，并改进設備。

編写本书的目的是帮助各研究院、企业的科学實驗室及高等院校教研室，进一步开展这方面的研究工作，并能批判地整理分散在大量文献中有关鍻的有价值資料。作者参考了近十五年来（包括1960年初）的图书、刊物和报告中的資料。介紹了在工艺上具有重要意义的鍻的物理化学性质、核性质、机械性能、腐蝕性能和化学性质；根据1958—1959年期間国内外文献資料，介绍了鍻化合物和純金属鍻的工业生产方法。

本书第一、二两章由 Ю.И. 札林堡执笔，第三章由 В.И. 斯皮欽、Г.Ф. 西里娜和 Л.Э. 别尔琴娜执笔，第四章由 Г.Ф. 西里娜执笔，第五章由 Ю.И. 札林堡和 Г.Ф. 西里娜执笔。

如蒙对本书內容提出批評和指正，作者将不胜感謝。

目 录

序 言

第一章 钼的生产和应用 1

参考文献 7

第二章 金属钼的性质 9

1. 钼的化学性质和物理性质 9

2. 钼的核性质 15

3. 钼的机械性能 15

4. 钼的腐蚀性能 22

参考文献 24

第三章 具有工艺价值的钼化合物的性质 26

参考文献 61

第四章 制取钼化合物的工业方法 68

1. 绿柱石的分解和工业氢氧化钼的制取 68

2. 核纯氢氧化钼的净化方法 79

3. 氟钼酸铵的制取 84

4. 氯化钼的制取 86

5. 碳化钼的制取 96

参考文献 97

第五章 制取金属钼的工业方法 101

1. 钼化合物还原过程的热力学基础 101

2. 氟化钼的镁热法还原过程 105

3. 热离解碘化钼制取钼 113

4. 电解熔盐制取钼 114

5. 真空蒸馏法精炼钼 125

参考文献 128

第一章 镍的生产和应用

化学元素镍是沃克林 (L.N.Vauguelin) 于 1797 年发现的，魏勒 (Wöhler) 于 1828 年用金属钾还原氯化镍而初次将镍析出成为游离状态。Д.И.门捷列夫根据周期律详细地阐述了镍的物理性质和化学性质，并证实了俄国研究者 И.В. 阿弗捷耶夫 (Афдеев) 关于镍为二价，并且属周期系的第Ⅱ族的意见。

在分离出游离镍之后经过了一百年的时间，才进行镍及其化合物的工业生产。德国的“西门子-哈尔斯柯”公司 (康采恩) 的工厂于 1929 年生产了镍 [1]；苏联 [2] 和美国 [3] 于 1932 年开始生产镍，法国于 1933 年，而英国则开始于 1956 年。

上面这些国家长期以来主要是生产用作镍与重金属的合金或中间合金添加剂的工业镍；纯镍的生产量则很少，因为纯镍只是用作 X 射线管“窗”。

由于 X 射线对镍的穿透力很强，用以制造此种“窗”时效果非常好，从而可以得到研究金属、X 射线疗法以及其他领域所需要的很强的 X 射线。

战后由于开始广泛研究纯镍化合物和金属镍本身在核技术方面的应用，因而纯镍化合物和金属镍的产量迅速增加。镍所特有的物理性质使得它也被应用于电子学和通讯、飞机和火箭制造、电气和无线电工业以及现代技术的其他部门。镍由于原子量小，热中子俘获截面小，中子散射系数高，对辐射和高温作用稳定，因而被用作慢中子的减速剂和反射层。

在高温下，镍对于空气、二氧化碳、水及某些熔融金属十分稳定，因而便有可能使用镍来做释热元件 (ТВЭЛ) 的包壳。美国在建造潜艇动力装置用的反应堆 (SIR) 和用辐照法试验各种材料的反应堆 (MTR) 时 [4]，都采用镍作为反射层。1957

年用铍制成了实验原子反应堆所用的第一批工业元件^[5]。在苏联对于铍减速剂反应堆的物理性能也进行了研究。

对于在高温和不太大的压力下工作的液体燃料反应堆，可采用由60%氟化锂LiF和40%氟化铍BeF₂所组成的熔融氟化物混合物；再生区为熔融混合物中的四氟化钍悬浮体。反应堆在815°C下运行情况良好^[7,8]。

铍由于密度小，导热性和熔点都较高，因而可用作释热元件的组份。但由于铍的可塑性较差且不好加工，因而难于采用。许多研究者认为其原因在于铍中含有杂质；但即使是纯的金属试样也不能避免这些缺点。

英国已设计出装有铍包壳释热元件的高温气冷反应堆；此种元件包壳的最高温度为600°C^[9]。瑞典也设计了装有铍包壳的释热元件，此种包壳的表面温度可达530°C^[10]。预定在汉特斯顿(Hunterston)原子能发电站采用铍包壳的释热元件^[11]。如果以二氧化铀作芯、用二氧化碳气体冷却的释热元件采用的是管状铍制包壳，可以使包壳的温度提高到600°C^[12]。

氧化铍既是耐火材料，同时也用作释热元件的结构材料和用作制造高温核反应堆的反射层或中子减速剂的结构材料。达尼埃里斯反应堆便是应用氧化铍的典型例子；在游泳池式反应堆^[13]以及其他类型的反应堆^[14]中，都是用氧化铍来作反射层的。为了防止氧化铍腐蚀，都采用金属复层（例如钼）。

碳化铍的中子俘获截面小，用它来作核反应堆的减速剂也是很值得注意的。碳化铍是难熔性材料，可用于高温核反应。碳化铍的缺点是：在室温下能与水和水蒸汽相互作用，在高温下能与氧和氮相互作用。在液态钠中只是在低于500°C的温度下才能使用BeC₂。

铍是轻金属，其弹性模数为铝的4倍，比钢大40%；其强度与比重之比值也比航空钢材及钛基和铝基合金高得多（图1）。此外，铍易于切削加工，且加热至704—815°C时其强度不受影响。铍的上述性质决定了它可以应用于航空工业^[15]。布拉什铍

公司已在試制飞机制造用的板材(寬460毫米)、块材、拉制无缝管材，并拟生产长1500毫米、寬300—700毫米、厚0.5—1.016和1.5毫米的板材^[5,16]。

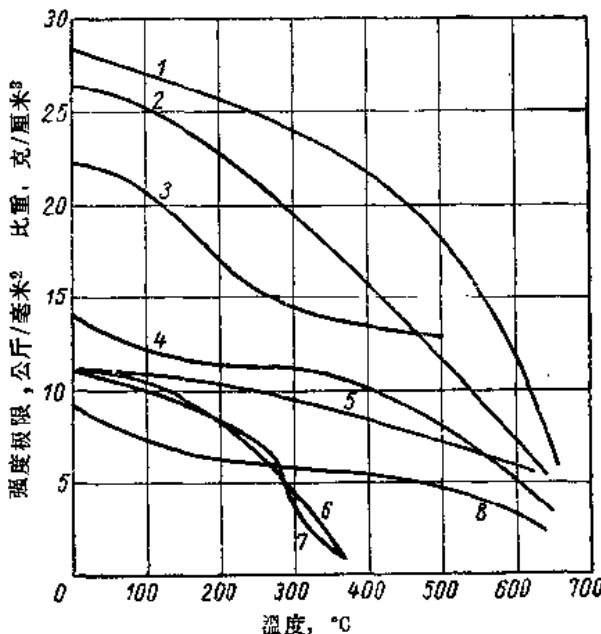


图1 各种结构材料强度极限和比重之比与试验温度间的关系
 1—工具钢；2—热冲压铍；3—钛(6Al—4V)；4—钢(16Cr—4Ni—3Mo)；
 5—热挤压铍；6—硬铝；7—镁；8—退火钢(0.3C—1Cr—0.5Mn)

铍由于它特殊的热性能和重量轻，因而可以用以制造飞机的制动器；因为这种金属能吸收大量的放出热。还拟用铍来制造导弹的弹头和返回地球大气层的装置。这种弹头已经用粉末冶金法试制成功^[17]。

目前正在研究用铍作可控火箭的固体燃料^[5]。

少量的铍在 α 粒子照射下可以作为中子源使用。为此可采用镭、钋和镭D；将它们的化合物或载体与铍或氧化铍的粉末加以混合；也可以使用钢、钛和放射性钍。最近发现可以采用PuBe₁₃

形态的鉍鋨合金作为中子源。由于鉍的半衰期长，因而此种合金的中子产额稳定〔18〕。

鍼也用作光激中子源。其中应用得最为普遍的是 Sb¹³⁴ 与鍼的混合物；也可以采用 Na²⁴、Ga⁷²、Y⁸⁸、In¹¹⁶ 和 La¹⁴⁰ 作为辐射源。此种中子源是用普通的鎘制成，周围为鍼制盒，然后在鈾反应堆中进行照射，便具有放射性。利用鍼中子源，可以在钻进石油井时进行岩层定位，可以进行放射性分析、测定土壤中的水份，进行金属錠的射线照像和开动新的或修复后的鈾反应堆〔19〕。鍼由于反射光线、特别是紫外光线的能力强，因而被用来制造摇动镜和固定镜。

鍼可用作熔炼各种合金（青銅、輕合金）时的脱氧剂，往合金中掺加鍼的数量为 0.01 到 0.02%，并且在制取金属和合金时可被用作添加剂。此时，在某些情况下合金将具有特殊的物理化学性质，或者只是它們的工艺性质改变而已。熔炼鋁基合金时，掺加 0.005% 的鍼 加成剂可以保护熔体不致氧化，并且有助于細晶化。往镁合金中掺加同样数量的鍼，可以提高合金的抗蝕性。已知的还有鎳鍼合金，鍼与鐵、鉑、金、銀、鈦、鋯、鉬等其他一些金属的合金〔20〕。

到目前为止，鍼的工业应用的最重要領域还是弥散硬化合金，特別是銅基合金“鍼青銅”的生产。鍼主要是（1953年——85%）被用来制造这些合金。銅鍼合金的优点是抗疲劳性、硬度、抗拉强度都特別高、导电率和导热率高、蠕变性低、放火花性低以及非磁性；此外，耐蝕性、加热稳定性和耐磨性同样都是銅鍼合金所具有的优点。銅鍼合金广泛应用于汽車制造和飞机制造工业中，以及电气仪表零件、无线电装置、精密装置、軸承、自动传动和化学设备的制造方面。

鍼合金也应用于外科器械、金刚石钻阴模、钟表机件和导电弹簧的制造方面〔21〕。

氧化鍼是一种化学上稳定的耐火材料。导热率高与电阻大相结合，并加上良好的热稳定性，使得氧化鍼被广泛地应用于制造

供熔炼純金属和合金用的坩埚。应用氧化鋨陶瓷制造噴气式发动机是很有希望的[22,23]。

用氧化鋨来作电热器的耐热支架、石墨坩埚周围的辐射防护装置、无芯感应炉的衬料和白熾灯的陶瓷覆盖层是有成效的；氧化鋨还可用作特种玻璃的組份和以鋨酸鋨形式作为电子管的除气剂[24]。

将氧化鋨作为加入剂（約2%）掺加到特殊皂石材料中，以提高这种材料的介电性质是值得注意的[23]。

已知有采用氟鋨酸銣作制造紫外線透过率高的玻璃添加剂。鋨及其化合物的应用范围远不止于上面所列举的一些例子。

鋨产品的名目繁多：有各种不同尺寸的鋨珠（卵石）、鋨片、鋨鑄件、鋨块、鋨棒、鋨板、薄鋨板、鋨管和鋨圓片；氧化鋨、氢氧化鋨、碳化鋨、氮化鋨、硫酸鋨、氟化鋨、硝酸鋨、氯化鋨和氟鋨酸銣；鋨銅合金、鋨鎳合金、鋨鋁合金、鋨鋅合金，以及以鋨为合金剂的合金鋼。

目前由于鋨在反应堆制造中的应用，以及由于有可能用鋨来作制造飞机和火箭的結構材料，因而在苏联和其他国家对于鋨更加重視。

在美国純鋨及其化合物的生产已具有一定的規模，美国以前一些生产銅鋨中間合金的公司，也都扩大了純鋨及其化合物的生产。資本主义国家有关鋨产量的資料并不公开发表，不过已知美国有两家主要公司，于1957年与美国原子能委員会(AEC)簽訂了一項合同，規定自1958年起在五年內供应450吨鋨。这两家公司并于同年改建了它們的工厂，使其生产能力几乎增加了一倍[25]。“布拉什鋨业公司”建于埃尔摩城(俄亥俄州)的工厂，已于1957年投入生产。該厂每年可生产氢氧化鋨109吨，金属鋨54吨[26]。鋨业公司(Beryllium Cooperation)所属的一个工厂，鋨的年产量已提高到45吨[27]。位于哈柴頓市(宾夕法尼亚州)的炼鋨工厂也投入了生产[28]。

英国的帝国化学股份有限公司(Imperial Chemical Limited)

預定在 1959 年底使年产量达 7 吨的鋁試驗工厂投入生产。印度正在計劃建設年产量約 15 吨的核純氧化鋁的大型試驗工厂^[29]。

根据初步資料，1957 年单是美国就輸入了 7000 吨以上的綠柱石，并开采了約 575 吨，这便超过了 1957 年 5000 吨的綠柱石需求量（1956 年为 4400 吨）。自其他国家 运入美国的綠柱石供应量的資料如表 1 所示^[5]。

表 1 美国的綠柱石采购量，短吨

产 地	1955年	1956年	1957年 ⁽¹⁾
阿根廷	441	2330	1544
刚果（利）	128	992	222
巴西	1735	2607	2165
东非洲	84	264	56
馬尔加什	28	212	43
印度	845	3360	1266
莫三鼻給	620	1110	965
葡萄牙	283	242	33
罗得西亚、新西兰	861	559	266
南非	994	602	670
美国	500	460	575
巴基斯坦、尼日利亚、摩洛哥、索馬里等	18	93	69
总 計	6537	12831	7864

(1) 初步資料。

历年世界綠柱石开采量（不包括苏联）为(短吨)^[21,26]：

1936年	480
1943年	6000
1950年	7300
1951年	7200
1955年	8700
1956年	14000

参 考 文 献

- [1] Бериллий и его сплавы. Сборник переводов под ред. Бочвара А.М. и Трапезникова А.К.М., ГНТИ, 1931.
- [2] Спицын Викт. И. «Редкие металлы», № 5, 12 (1933).
- [3] The Metal Beryllium. ASFM, Cleveland, Ohio, 1955.
- [4] Pahler R.E. Metal Progr., 65(4), 86 (1954).
- [5] Mining World, 20, № 5, 71(1958).
- [6] Красин А.К. и др. В кн.: «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. III—Ядерное горючее и реакторные металлы». М., Атомиздат, 1959.
- [7] Доклад № 448, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- [8] Мак-Ферсон Х. и др. В кн.: «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. IV—Ядерные реакторы и ядерная энергетика». М., Атомиздат, 1959.
- [9] Мур Р. и др. Там же.
- [10] Доклад № 2419, представленный Швейцарией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- [11] Доклад № 1523, представленный Великобританией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- [12] Доклад № 318, представленный Великобританией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- [13] Лонг Р.Э., Шоффилд Х.З. Окись бериллия. В кн.: «Ядерные реакторы. Т. 3—Материалы для ядерных реакто-

ров». М., Изд-во иностр. лит., 1956.

[14] Доклад № 1945, представленный Индией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.

[15] Mining J., **251**, 6420, **253** (1958).

[16] Iron Age, **181**, № 3, 44 (1958).

[17] Metal Progr., **74**, № 4, 96 (1958).

[18] Доклад №'700, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.

[19] Bull. № 51, Atomic Energy of Canada (1958).

[20] Richards J.J. Metals, **3** (5), 379 (1951).

[21] Clemmons B., Browning J.S.J. Metals, **5**, 11 (1953).

[22] Norton F.J. Amer. Ceram. Soc., 30(8), 242 (1945).

[23] Am. Pat. 2154131, 1937.

[24] Engng and Mining J., **158**, № 2, 102 (1957).

[25] Chem. Engng News, **35**, № 48, 24 (1957).

[26] Iron Age, **180**, № 6, 45 (1957).

[27] Mod. Metals, **14**, № 7, 76 (1958).

[28] Chem. Age, **81**, № 2068 (1959).

[29] British Chem. Engng, **3**, № 8, 452 (1958).

第二章 金属铍的性质

1. 铍的化学性质和物理性质

铍在元素周期系中属于第Ⅱ族（第2周期）的主族。镁、钙、锶、钡也属此族。铍原子的电子按两个能级分布。全族的特点是在价电子轨道上具有两个电子。随着原子半径由铍到钡的增加，本族元素的化学性质便呈现出它们所特有的变化。

铍在周期系中位于金属锂和非金属硼之间，它兼有金属性质和非金属性质。就化学性质而言，铍介于镁和铝二者之间的中间地位。

铍是最轻金属中的一种；致密金属呈淡灰色，粉末则呈暗灰色。经过抛光的铍，在室温下的空气中会稍为发暗；此时所生成的氧化物薄膜可以防止进一步反应。在赤热温度下，铍受空气中的氧气氧化的过程会加快。

纯铍在热水和冷水中都很稳定，不致腐蚀。氢与铍不直接发生反应，但是已经确定，由于水分解而析出的氢，有可能成为铍锭质量不良的因素^[1]。

在稍高于熔点的温度下，铍活泼地与碳相互作用而生成碳化铍 Be_2C 。已知有铍的乙炔化物 BeC_2 。铍也和硅、磷及砷发生反应而生成硅化物、磷化物及砷化物。铍与氮在 900°C 的温度下相互作用。粉末铍在 1000°C 下与氮的反应更加活泼，生成氮化铍 Be_3N_2 ；铍在 800°C 温度下与氰 (CN)₂ 很快地相互作用，也生成氮化物。

铍易溶于冷的稀硝酸和热的浓硝酸中，不过由于在表面上形成氧化物薄膜，因而对冷的浓硝酸稳定。铍能溶解于任何浓度的盐酸和硫酸中，并可与浓碱液和热的稀碱液发生相互作用，但不

与氨的水溶液起反应。

用鋁可将熔融碱还原为金属，并且反应一直进行到平衡为止。用鋁可以还原氧化镁、氧化鋇、氧化鋁，在同样条件下氧化鈣則不还原。鋁在輕度加热的情况下，便可以与卤素发生相互作用。

本章根据目前已有的可靠文献資料列出鋁的一些最主要物理常数和化学常数。表 2 所列为鋁的物理常数。

表 2 鋁的物理常数

原子序数	4
原子量	9.013±0.004
原子体积 (25°C时)	4.877 厘米 ³ /克分子
密度 (根据X射线照相数据)，克/厘米 ³ ，	
25°C时	1.8477±0.0007
1000°C时	1.756
熔点	1283°C
沸点	2970°C
熔化热	2335卡/分子
汽化热	53490卡/分子
升华热 (900—1280°C)	76560卡/分子
蒸汽压力 (900—1280°C) [2]	
	$\lg P_{\text{大气压}} = 6.188 + 1.454 \times 10^{-4} T - \frac{16700}{T^{\circ}\text{K}}$
同素异晶轉变	在 1250°C 以下未发现有轉变迹象

比热 (20—200°C)

T, °C	卡/克·度
-200	0.02
0	0.42
200	0.57
400	0.64
600	0.69
800	0.74

导热系数 卡/秒·厘米·度

$T, ^\circ\text{C}$	真空浇铸挤压铝	挤压电解铝
0	0.36 ^①	0.355 ^①
200	0.32	0.305
400	0.28	0.26
600	0.24	0.21

① 根据外推法获得的数据。

熵 卡/克分子·度^[3]

冷凝铝, 25°C时	2.28±0.02
铝蒸气, 25°C时	32.56±0.01

热 函 ($H_f - H_g^o$)^[4]

$T, ^\circ\text{C}$	卡/克
94.0	42.66
298.3	158.32
497.8	286.38
699.7	426.06
896.4	572.22

热膨胀系数, 每 1 °C (平均值)^[5]

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^{-6}$
25—100	11.54
25—200	13.46
25—300	14.44
25—400	15.24
25—500	15.95
25—700	17.23
25—1000	18.77
凝固时的收缩 ^[1]	3.0%

电导率占退火铜标准数值的%

热压真空浇铸铝	38.1
挤压真空浇铸铝	42.3

比电阻^[6]

$T, ^\circ\text{C}$	微欧·厘米
0	4.0
100	6.5
500	18.0
600	22.0
800	31.0
离子半径	$0.38 \text{ } \mu\text{X}$
电化当量	0.04674毫克/库伦
电解溶解电位	(26.8克/安·时)
Re/Be^{++}	-1.9伏
电子逸出功	3.92电子伏

热电势(与铂连接)^[6]

$T, ^\circ\text{C}$	微伏/度
400	9.4
600	13.8
800	18.0

质量磁化系数, CGS 制电磁单位^[1, 7]

-180°C	-0.72
+20	-1.00
+300	-1.20
霍尔系数, CGS 制电磁单位 [1, 7]	0.0024 ± 0.0001
反射率(8), %	
对于白色	52—55
对于紫外(线)颜色	55

辐射系数^[9]

5500 μX 时(固态)	0.61
6500 μX 时(固态)	0.61
5500 μX 时(2200°C以下液态)	0.81
6500 μX 时(2200°C以下液态)	0.61
声波传播速度	12600米/秒
原子半径	$1.123 \mu\text{X}$
配位数	12

结晶组织 镍具有晶軸比非常小的密集六方晶格。为了測量镍的晶格周期，曾作了許多研究[10—15]。根据研究資料[11,13,14]，镍的晶格常数最可靠的数值为：

$$a = 2.2858 \text{ \AA}, \quad c = 3.5842 \text{ \AA} \quad \text{和} \quad c/a = 1.5680.$$

镍的晶格参数与溫度之間的关系如图2所示[16]。

許多研究者[10, 17]証实，在接近750°C溫度下，镍能发生相变。不过根据考福曼(Kaufmann) [14]所作X射綫照相研究可得出如下結論，即在1000°C以下时，镍晶格并不发生任何变化；从800—680°C溫度之間的冷却曲綫和金属的显微结构，可以使这些資料得到証实。

1950年西德秋(Sidchy S.)和亨利(Henry C.) [18]曾报导，镍可能出現同素异晶轉化，不过謝伯特(Seybold A.)、魯凱什(Lukesh J.)和怀特(White D.) [19]則认为，X射綫照片之所以出現 β 变种綫条，是由于存在氧化镍的缘故。

密度 根据上述晶格参数計算出来的镍的理論密度列于表2。用不同方法所得的镍的密度介于1.79—1.86之間[7, 12, 20]。

熔点及沸点 由于研究者所掌握的镍純度各有不同，文献中所列金属镍的熔点的数值是在1280—1350°C之間变动[1, 21, 22]。在以后的一些研究中，所得熔点的数值介于1280—1285°C之間，應該认为这是最精确的了[7, 23]。

直接測定沸点有許多的困难。鮑烏尔(Bauer E.)和布伦涅尔(Brunner R.) [24]推导出在任一溫度下的蒸气压力的公式如

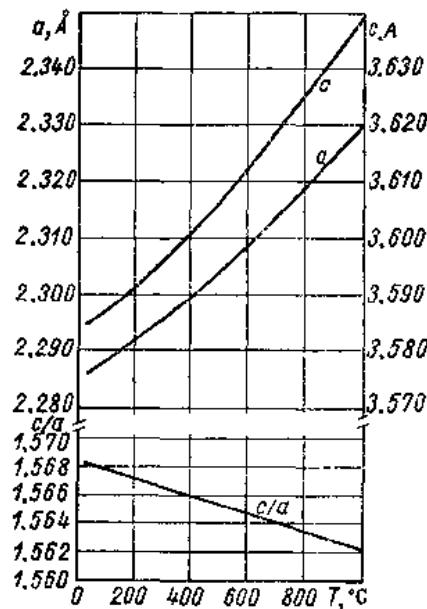


图2 溫度对镍晶格参数(a 和 c)的影响