

铍

——性质、生产和应用



冶金工业出版社

铍

——性质、生产和应用

吴源道 编著

冶金工业出版社

DS9661
07
内 容 提 要

本书主要介绍铍的性质，铍在各个领域中的应用，铍的生产方法，铍生产中的“三废”处理以及铍的毒性知识。本书可供铍的应用和生产部门的有关人员参考。

本书是在水口山矿务局领导的关心下进行编写的，经有色金属总公司有色冶金设计研究总院俞集良同志审阅，在编写过程中还得到吕宝善、林鸿恩同志的支持和帮助。

铍

——性质、生产和应用

吴源道 编著

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街嵩祝院北巷38号)
新华书店北京发行所发行
北京海丰印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张4 字数100千字
1986年9月第一版 1986年9月第一次印刷
印数00,001~1,580册
统一书号：15082·4475 定价1.10元

目 录

1. 金属铍、铍化合物和铍合金的性质.....	(1)
1.1 金属铍的性质	(1)
1.1.1 铍的化学性质	(1)
1.1.2 铍的物理性质	(2)
1.1.3 铍的核性质	(2)
1.1.4 铍的机械性质	(4)
1.1.5 铍的耐腐蚀性能	(5)
1.2 几种铍化合物的性质	(6)
1.2.1 氧化铍	(6)
1.2.1.1 氧化铍的化学性质	(6)
1.2.1.2 氧化铍的物理性质	(7)
1.2.1.3 氧化铍的核性质	(7)
1.2.1.4 氧化铍的机械性质	(7)
1.2.1.5 氧化铍热力学性质	(11)
1.2.1.6 氧化铍的导热性	(12)
1.2.1.7 氧化铍的电磁性质	(12)
1.2.2 氢氧化铍	(13)
1.2.2.1 无定形氢氧化铍	(14)
1.2.2.2 半稳定的或 α 型的氢氧化铍	(14)
1.2.2.3 稳定的或 β 型的氢氧化铍	(15)
1.2.3 硫酸铍	(15)
1.2.3.1 无水硫酸铍	(15)
1.2.3.2 结晶水合物 $\text{BeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(15)
1.2.3.3 碱式硫酸铍	(16)
1.2.4 硝酸铍	(16)
1.2.5 碳酸铍	(16)
1.2.6 氯化铍	(17)
1.2.7 氟化铍	(18)
1.2.8 氟铍酸钠	(18)

1.2.9 氟铍酸铵	(19)
1.2.10 氧醋酸铍	(19)
1.3 铍化物的性质	(20)
1.3.1 密度	(20)
1.3.2 熔点和高温强度	(20)
1.3.3 抗氧化性能	(20)
1.3.4 塑性变形	(20)
1.3.5 硬度	(21)
1.4 铍合金的性质	(21)
1.4.1 铍铜合金	(21)
1.4.2 新铍铜合金	(24)
1.4.3 铍铝合金	(26)
1.4.4 铍镍合金	(26)
1.4.5 铍钛复合材料	(26)
2. 金属铍、铍化合物和铍合金的应用	(28)
2.1 金属铍	(28)
2.1.1 金属铍的用途	(28)
2.1.1.1 在原子反应堆中的应用	(29)
2.1.1.2 在导弹、卫星和宇宙飞船上的应用	(29)
2.1.1.3 在飞机上的应用	(31)
2.1.1.4 在惯性导航上的应用	(32)
2.1.1.5 在其它方面的应用	(33)
2.1.2 国内、外金属铍产品的品种	(33)
2.2 氧化铍	(36)
2.2.1 氧化铍的用途	(36)
2.2.1.1 在核反应堆中的应用	(36)
2.2.1.2 在火箭技术与航空上的应用	(36)
2.2.1.3 在陶瓷材料中的应用	(36)
2.2.1.4 在坩埚中的应用	(37)
2.2.1.5 在耐火材料中的应用	(38)
2.2.1.6 在其它方面的应用	(38)
2.2.2 国内、外氧化铍产品的品种	(39)
2.3 铍化合物	(41)

2.4 铍合金	(41)
2.4.1 铍铜合金的应用	(42)
2.4.1.1 弹性元件	(44)
2.4.1.2 电阻焊接部件	(45)
2.4.1.3 模具	(45)
2.4.1.4 轴承及轴套	(46)
2.4.1.5 耐腐蚀方面的应用	(46)
2.4.1.6 安全工具	(47)
2.4.1.7 其他方面	(47)
2.4.2 新型的铍铜合金与应用	(47)
2.4.2.1 Cu-Be-Al-Zn 合金	(48)
2.4.2.2 Cu-Be-Al-Co 合金	(48)
2.4.2.3 Cu-Be-Al-Ni 合金	(48)
2.4.2.4 Cu-Be-Sn 合金	(48)
2.4.3 国内、外铍铜的品种	(48)
2.4.4 其他含铍合金	(48)
2.4.4.1 铍镍合金	(48)
2.4.4.2 铍铝合金	(50)
2.4.4.3 铍钛复合材料	(51)
3. 氧化铍、金属铍和铍铜合金的工业生产方法	(52)
3.1 氢氧化铍(或氧化铍)的生产	(53)
3.1.1 硫酸法	(53)
3.1.1.1 “德古萨”流程	(53)
3.1.1.2 “布拉什”流程	(56)
3.1.1.3 硫酸-萃取流程	(59)
3.1.2 氟化法	(63)
3.2 镁热还原法制取金属铍	(67)
3.2.1 氟铍化铵的制取	(68)
3.2.2 氟铍化铵分解	(69)
3.2.3 氟化铍还原成金属铍	(69)
3.2.4 还原产物的处理	(70)
3.2.5 铍的真空熔铸	(70)
3.3 铍的粉末冶金及铍加工	(71)

3.3.1 铍粉的制取	(72)
3.3.2 铍粉的成形	(72)
3.3.3 铍的压力加工	(73)
3.4 铍铜合金的制取	(74)
4. 铍生产中的“三废”处理	(77)
4.1 含铍空气的处理	(77)
4.1.1 美国铍厂处理含铍空气的方法	(77)
4.1.2 其他各国的含铍空气处理特点	(85)
4.2 含铍污水的处理	(86)
4.2.1 国外的处理方法	(87)
4.2.2 国内的处理方法	(88)
4.3 含铍废料的处理	(89)
5. 铍病及环境保护	(91)
5.1 铍病及其治疗	(91)
5.1.1 铍对人体的作用	(91)
5.1.1.1 急性铍病	(91)
5.1.1.2 慢性铍病	(92)
5.1.2 铍病的诊断与治疗	(93)
5.1.2.1 铍病的诊断	(93)
5.1.2.2 铍病的治疗	(93)
5.2 环境中的铍及其含量标准	(94)
5.2.1 环境中的铍	(94)
5.2.1.1 岩石中的铍	(94)
5.2.1.2 土壤中的铍	(94)
5.2.1.3 天然水系中的铍	(95)
5.2.1.4 大气中的铍	(95)
5.2.1.5 植物中的铍	(95)
5.2.1.6 人体中的铍	(96)
5.2.2 铍的环境标准	(97)
5.2.2.1 空气中的标准	(97)
5.2.2.2 水体中的标准	(98)
5.3 环境监测与分析	(98)
5.3.1 空气监测	(99)

5.3.1.1 空气采样	(99)
5.3.1.2 车间空气监测	(100)
5.3.1.3 厂外大气监测	(102)
5.3.2 水质监测	(104)
5.3.3 铍的分析	(104)
5.3.3.1 桑色素 (亦称 Morin 试剂) 荧光法	(106)
5.3.3.2 铍试剂 III 比色法	(106)
5.3.3.3 胶束增溶分光光度法	(107)
5.3.3.4 铍试剂 III 示波极谱法 (亦可用 883 型极谱仪测定)	(107)
5.3.3.5 三氟乙酰丙酮气相色谱法	(107)
5.3.4 铍报警器	(108)
5.3.4.1 光谱法	(108)
5.3.4.2 核探测法	(108)
5.4 铍的生产管理与改善铍厂环境的措施	(109)
5.4.1 铍的生产管理	(109)
5.4.1.1 工艺与设备的管理	(110)
5.4.1.2 个人管理	(112)
5.4.1.3 健康管理	(113)
5.4.2 改善铍厂环境的措施	(114)
主要参考资料	(117)

1. 金属铍、铍化合物和铍合金的性质

铍各种性质的发现有一个过程,有些性质发现要早些,有的则较晚,有的性质虽然发现较早,但由于受当时科学技术水平的限制和铍本身存在的脆性、毒性和价格昂贵等问题,而没有被利用。对X射线金属铍穿透力强的性质发现较早,也早已被利用。但铍的核性能却到1940年才被发现,当时引起了科学家们的极大兴趣,于是对金属铍和铍化合物进行了许多研究,结果发现铍是一种优良的结构材料。随着科学及空间技术的发展,继核应用研究之后不久,于六十年代初,科学家们又进行铍在空间应用方面的研究,结果确认铍是一种理想的宇航结构材料。故不久前铍在国外有“核时代金属”和“空间时代金属”之称。铍合金也是如此,自1926年起,人们就注意到不同金属中加入少量铍,便可改善它们的性质。之后,铍合金相继获得各种具体应用,特别是近年来由于电子技术、宇航技术的发展和需要,铍合金(主要是铍铜)的研究工作更活跃,其应用也更为普遍。

1.1 金属铍的性质

1.1.1 铍的化学性质

铍属元素周期表中的第二周期(位于锂和硼之间)第二主族(即碱土金属族)元素。由于碱土金属元素的金属性质较碱金属为弱,故其原子半径在同族中最小($1.123\text{\AA}$),它不是金属性很强的元素,而是金属性和非金属性兼有的元素。该族在价电子轨道上具有两个电子,所以铍只有一种价(+2价),铍的离子半径也是小的($0.31\text{\AA}$),而所带电荷相对来说又较大,因而与同族其它碱土金属元素相比具有较好的成络性质,依照周期表“对角线相似”的规则,铍的化学性质与铝有更多的相似之处。

铍在室温干燥的空气中是稳定的,它不与氧作用,故磨光的

铍表面可保持光亮数年，在室温下的空气中会稍发暗，此时所生成的氧化物薄膜可以防止进一步氧化。当温度升高到1000℃时，氧化过程加快。在稍高于铍熔点的温度时，铍会和碳作用生成碳化铍 Be_2C ，这是个放热反应；低于铍熔点时，碳也能与铍缓慢地反应。铍与氢不直接反应。铍与氮在 900℃ 时能互相作用，铍粉在1000℃下与氮反应，都生成氮化铍 Be_3N_2 。粉状铍与硫蒸气化合生成硫化铍 BeS 。铍和硅、磷及砷反应生成硅化物、磷化物及砷化物。铍可与氯化合生成 BeCl_2 ，但很难与溴和碘化合。

铍在冷水和热水中都很稳定。铍能溶于任何浓度的盐酸、硫酸或冷硝酸和热浓硝酸中，但不溶于冷的浓硝酸中，这是因铍表面有一层氧化铍薄膜保护的缘故。铍可以和浓碱溶液或热稀碱溶液作用，但不与氨的水溶液作用。

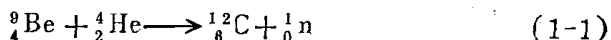
金属铍能够与熔融的碱金属卤化物发生作用，但不与熔融的碱土金属或镁的卤化物起反应，碱土金属及镁能有效地把铍的卤化物还原成金属铍。

1.1.2 铍的物理性质

铍是最轻的金属之一，从外形看，致密状的金属铍为浅灰色，粉末状的为深灰色。比重与镁相当，熔点比镁、铝高一倍，强度等于或超过钢，热膨胀系数小，原子量小，拉伸弹性模量最高，对 X 射线穿透能力强。其各种常数列于表 1-1。

1.1.3 铍的核性质

把中子、 α 粒子和 γ 射线照射到铍上面，由于发生如下核变化而放出中子：



另外，铍还具有热中子吸收截面小 ($9 \times 10^{-31} \text{m}^2$ ，即 0.009 靶)，热中子散射截面大 ($6.1 \times 10^{-28} \text{m}^2$ ，即 6.1 靶) 及对 X 射线的可透性比铝大 16 倍的特性。铍之所以能用于降低中子的速度，是因为铍核的重量小，在降低速度的情况下不会损失能量。

铍原子核由 4 个质子和 5 个中子组成，中子在核中结合能小

铍 的 物 理 常 数

表 1-1

性 能	数 值	性 能	数 值
原 子 量	9.013	比 热, J/Kg.c	1779.39
原 子 序 数	4	导 热 系 数, W/m.c	161.16
原子体积(25°C时), m ³ /mol	4.877×10^{-6}	体积电阻系数 10^{-8}	6.4
密 度(25°C时), t/m ³	1.84	电 导 率, 铜的%	38.9~43.1
熔 点, °C	1285	国际退火铜标准=100%	
沸 点, °C	2970	电 化 学 当 量, mg/c	0.04674
熔 化 潜 热, J/kg	1088588	扩 散 电 势, Be/Be ²⁺ V	1.9
熔 化 热, J/mol	9776.18	晶 体 结 构	密排六方
汽 化 热 J/mol	223951.93	晶 格 常 数, Å	a=2.286, c=3.584
升华热(900~1280°C)J/mol	320541.41	弹 性 系 数, Pa	2.746×10^{11}
蒸 气 压(1000°C), Pa	11.767×10^{-4}	反 射 能 力, % (白光)	50~55
热 膨 胀 系 数 10^{-6}	11.6	声 音 传 播 速 度, m/s	12600

(1.666MeV), 相当于大多数稳定原子相应能量的 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{6}$, 因而可以用它来作中子源。铍原子性质和核性质分别列于表 1-2、1-3。

铍的原子性质和核性质

表 1-2

同 位 素	质 量	结 合 能 MeV	辐 射 能, MeV	半 衰 期
Be ⁶	6.0219	4.41		
Be ⁷	7.01916	5.33	0.453~0.485Y	54.5 d
Be ⁸	8.00785	7.02	0.055Y	$10^{-15} \sim 10^{-17}$ s
Be ⁹	9.01503	6.42	稳 定	
Be ¹⁰	10.01677	6.45	0.56~0.65β无Y	2.7×10^6 a
Be ¹¹	11.0277	5.69		

表 1-3

电 子 轨 道	电 离 电 位, eV	电子轨道半径, Å
(1s)	9.3	0.143
(2s)	0.69	1.19

1.1.4 铍的机械性质

不同的工艺流程所生产的铍的机械性能是不同的，含微量杂质（特别是混杂有氧时）以及金属各向异性的程度，对铍机械性能都产生很大影响，图 1-1~1-3 示出了铍的典型的机械特性。美国宇宙空间材料标准规定的铍的杂质含量和机械性质列于表 1-4。

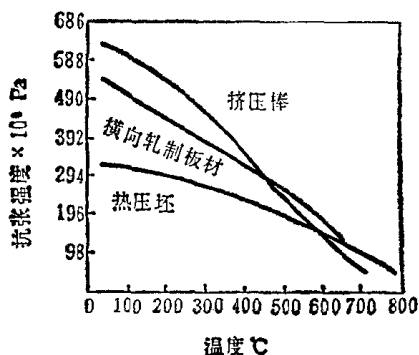


图 1-1 铍的抗张强度

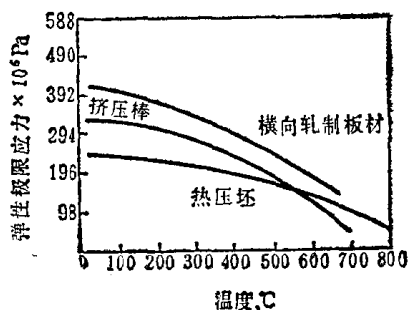


图 1-2 铍的弹性极限应力

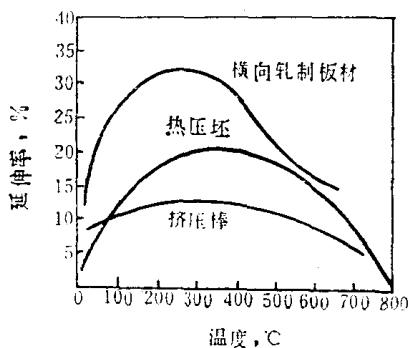


图 1-3 铍的延伸率

铍的杂质含量和机械特性

表 1-4

产品	AMS 7901 铍棒、压坯	AMS 7902 铍板
生产方法	热压成形	热轧-退火
组成	BeO在2.00%以下, Fe在0.20%以下, Al在0.20%以下, C在0.15%以下, Si在0.12%以下, Mg在0.08%以下, 其他杂质各在0.04%以下, Be98%以上	BeO在2.00%以下, Fe在0.20%以下, Al在0.20%以下, C在0.15%以下, Si在0.12%以下, Mg在0.08%以下 其他杂质各为0.04%, Be98.00%以上
机械性质	抗张强度在 2.746×10^8 Pa以上 屈服强度在 2.059×10^8 Pa以上 延伸率在1%以上	抗张强度在 4.511×10^8 Pa以上 屈服强度在 3.138×10^8 Pa以上 延伸率在5%以上
密度	1.84 t/m ³ 以上	1.84 t/m ³ 以上
质量	质量均一、洁净、完美、不含杂质, 没有对部件制造、部件性能有害的内部缺陷和表面缺陷	同 左

铸造的铍因铸锭晶粒粗大易发生内部破裂和其它缺陷, 故加工困难, 不能应用。铍通常是用粉末冶金成形的, 即铍粉经真空热压, 便可得到完整的压坯(热压坯料)。还可将热压坯料用热加工的方法制成挤压棒材、轧制板、锻造材料, 再用这些材料制成制品。最近在研究的冷等静压法(CIP)和热等静压法(HIP), 适用于复杂形状制品成形。由于加工技术的进步, 发现用真空法铸的铍锭、电弧法和电子轰击法制得的铍锭也可以进行加工、应用。

铍的硬度在较大的程度上取决于它的纯度。又由于晶体的定位方向的关系, 经过压力加工后, 金属铍纵、横断面的硬度也会不同, 其弹性模数、切变模数、泊松比系数典型数据如下:

硬度 (HB), N/mm ²	588.4~1226.0
标准弹性模数, Pa	27.75×10^{10}
切变模数, Pa	13.532×10^{10}
泊松比系数	0.02

1.1.5 铍的耐腐蚀性能

铍在400°C的空气中置放200h, 未见显著腐蚀的迹象; 但真空

再熔和挤压的铍,在700℃下放置60h,800℃下放置12h,900℃下放置1h,皆受到明显的腐蚀。铍在1000℃下只需经1h,表面就产生一层白皮,在600~950℃会与氮相互作用。在500℃下铍虽受二氧化碳腐蚀,但很轻,在650~700℃时会形成薄膜。普通铍在热的二氧化碳气体中,由于水蒸气的存在,加速对它的腐蚀;如果二氧化碳气体中的水蒸气少到不足20ppm,则鳞片挤压铍可在650℃和二氧化碳气体压力达1519.9kPa(15个大气压)下长期使用。另外,铍中氧化物含量增加,能提高它的抗热的二氧化碳气体的腐蚀性能。铍中添加少量钙,能提高铍的耐二氧化碳腐蚀性能。

用不同方法制取的铍试样,具有不同的耐300℃水的腐蚀性能;水中的pH大于6.5时,腐蚀速度加快。烧结挤压的铍在275℃时的抗腐蚀性比在320℃时更好。真空再熔后挤压的铍铢在沸水中的抗腐蚀性能比由电解粉末烧结后再挤压的铍好。铍中或水中的杂质会很明显地影响铍的腐蚀速度,如果金属铍和水都是高纯度的,则铍在温度100℃下具有良好抗水腐蚀性能。于氧饱和的水中进行动力试验,水流表面的速度为8.23m/s,经19天半后,发现晶间腐蚀严重。

铍与镓在600℃下会相互作用,细晶粒金属铍比粗晶粒金属铍的作用更快,这说明产生晶间腐蚀。在1000℃下铍与铋相互作用,与锂则发生强烈作用。在600℃时,铍具有良好的抗铋-铅合金、汞-铅合金、铋-锡合金腐蚀性能。铍为液态钠、钠与钾和钠与钙的合金所腐蚀。铍在反应堆中与不锈钢的机械连接处,会产生极严重的腐蚀坑。

1.2 几种铍化合物的性质

1.2.1 氧化铍

氧化铍通常为大粒度白色疏松的粉末,化学稳定性好,难溶于水(25℃时为 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1} \text{g/L}$),结晶为六方晶系,具有铍(纤锌矿)的结晶,热稳定性比大多数陶瓷材料制品都高。

1.2.1.1 氧化铍的化学性质

氧化铍为两性化合物，易溶于酸、碱液（特别是新制成的）中，但它的碱性比酸性强，与酸、碱液的反应速度取决于氧化铍的煅烧温度。随着煅烧温度的提高，氧化铍的晶粒增大，比表面减少（特别是在温度由900℃升高到1100℃时，比表面发生显著变化），化学活性降低，反应速度变慢。经1200~1300℃煅烧的氧化铍，能溶于无机酸，在1800℃下煅烧的氧化铍，则只溶于氟氢酸。

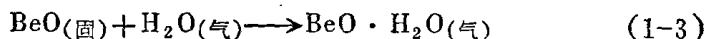
氧化铍能溶于熔融碱、碳酸盐和焦硫酸盐中。

氢、钾、钠、镁和铝不能还原氧化铍，到2000℃时，在有能和铍生成合金的其他金属存在下，氧化铍能被碳还原，生成碳化铍 Be_2C 。

铍和氧化合只能生成一种氧化物—— BeO 。硫化铍在干空气中燃烧时，能生成部分氧化物，灼烧某些铍化合物如草酸盐、硝酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、碳酸盐、碱式醋酸盐、卤化物和氢氧化铍等也能制得氧化铍。

氧化铍与硼和硅反应，分别生成硼化铍和硅化铍。

在有水蒸气的情况下加热氧化铍时，氧化铍为蒸汽侵蚀，生成下列易挥发性物：



1.2.1.2 氧化铍的物理性质

氧化铍还有耐火性能高，抗热冲击强度好，化学惰性强，电阻、电导率高以及热容量和比热大等性能。其物理常数列于表1-5。

1.2.1.3 氧化铍的核性质

氧化铍在高温下具有适当的强度和相当高的热导性能，它的高温辐照稳定性比铍好，密度比铍大，中子散射截面和减速能力都比铍高，能有效地减速中子和反射中子，有防护核辐射作用。其基本核性质见表1-6。

1.2.1.4 氧化铍的机械性质

氧化铍的物理常数

表 1-5

性 能	数 值	性 能	数 值
熔 点, °C	2550 ± 25	莫氏硬度(致密制品)	9
沸 点, °C	4260 ± 160	导热系数, J/m·°C	
熔 化 热, J/mol	71175.6 ± 5861.52	100°C下	251.21
蒸 发 热, J/mol	489855.6 ± 169565.4	800°C下	41.87
升华热(600~ 3000°C), J/mol	638393.6 ± 41868	密 度, t/m³	2.86~3.025
生 成 热, J/mol	557712.4 ± 418.68	光折射率	1.723

氧化铍与金属铍的基本核性质

表 1-6

元素或 化合物	原子量 或分子量	原子数 /厘米³	密 度 t/m³	散射截面 米²/原子 (靶/原子)	吸收截面 米²/原子 (靶/原子)	减 速 能 力	减速比
铍	9.01	0.124×10^{-24}	1.85	6.1×10^{-28} (6.1)	9×10^{-31} (0.009)	0.16	145
氧化铍	25.0	0.073×10^{-24}	3.02	9.9×10^{-28} (9.9)	9×10^{-31} (0.009)	0.12	190

1. 强度。氧化铍的压缩、抗拉、抗弯强度变化与温度的关系示于图1-4~1-6。

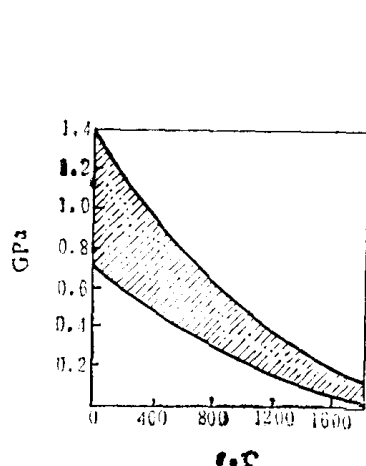


图 1-4 氧化铍的压缩强度与温度的关系

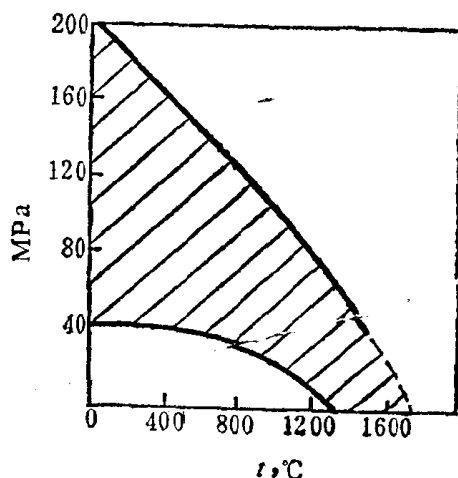


图 1-5 氧化铍的抗拉强度与温度的关系

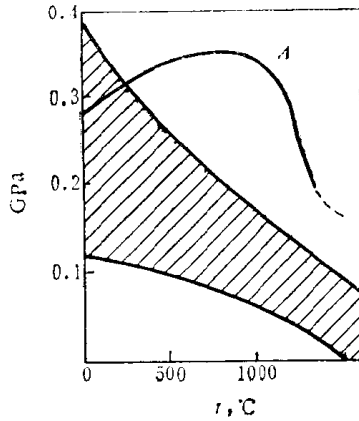


图 1-6 氧化铍的抗弯强度与温度的关系

从图1-4可看出,氧化铍的压缩强度变化相当大,这与材料纯度、粉末生产工艺和产品制造方法有关,特别是杂质碳的存在,会降低其抗压强度。在1.6~3.0密度范围内,氧化铍的抗压强度随密度提高而增大。

氧化铍的抗拉强度极限和抗压强度极限一样,受其自身密度的影响很大。氧化铍密度为 2.87t/m^3 时,抗拉强度极限为 100MPa , 2.60t/m^3 时为 90MPa 。往氧化铍中加入碳化铍会提高氧化铍的抗拉强度极限。

比较图1-4与图1-5后看出,氧化铍的抗弯强度值是抗拉强度值的几倍。图1-6中曲线A表明,在中等和高温下,抗弯强度的绝对值是大的,在 1000°C 之前,其值随温度升高而增大,并还会随气孔容积的增加近似地按

$$S = S_0 \exp(-2.7V)$$

公式而下降。但密度为 $2.5\sim 3.0\text{t/m}^3$ 的氧化铍的抗弯强度与密度关系复杂。除此以外,氧化铍的抗弯强度还与制造工艺有关。氧化铍的杂质含量减少,其抗弯强度可能会增加。

氧化铍在 27°C 和 980°C 时的抗扭强度极限分别为 15.3 和 15.5MPa 。

2. 切变模数。温度对切变模数的影响如图1-7所示。

切变模数随温度的升高而成直线下降,或者在 800°C 之前保