

# 稀有金属知识

## 镍

《稀有金属知识》编写组 编

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/32 印张 1 7/8 字数 36 千字

1975年3月第一版 1975年3月第一次印刷

印数 0,001~6,500 册

统一书号: 15062·3172 定价 (科二) 0.15 元

## 前 言

在毛主席的无产阶级革命路线的指引下，冶金战线上的广大职工，认真贯彻执行“**鞍钢宪法**”，继续贯彻执行鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义的总路线，狠抓革命，猛促生产，夺取革命和生产的新胜利。冶金工业战线和其他工业战线一样，形势大好。

工业战线技术革新的群众运动，在各地迅速发展，广大工农兵和革命干部为了在“**抓革命，促生产**”中作出更大的贡献，迫切要掌握科学技术知识。为适应冶金工业发展的需要，满足广大工农兵和革命干部学习冶金科技知识的要求，我们组织编写了《稀有金属知识》，供有关领导、工人和管理人员参考。

全书分成八个分册：《锂、铷、铯》；《钛》；《铍》；《锆与铪》；《钽与铌》；《稀土》；《稀散》和《半导体材料》。书中主要介绍各种稀有金属及半导体材料的生产发展概况，它们的性能、用途、生产方法、生产的主要设备和主要技术经济指标等。

此分册是全书的《铍》部分，由宁夏有色冶金研究所编写。

由于我们水平有限，书中缺点错误在所难免，恳切希望广大读者批评指正。

《稀有金属知识》编写组

一九七四年七月

# 目 录

|                    |    |
|--------------------|----|
| 一、铍的生产概况·····      | 1  |
| 二、铍、铍合金的性质和应用····· | 2  |
| 三、铍的矿石·····        | 7  |
| 四、氧化铍的生产·····      | 9  |
| (一) 硫酸法生产氧化铍·····  | 10 |
| (二) 氟化法生产氧化铍·····  | 15 |
| 五、金属铍的生产·····      | 18 |
| (一) 氟化铍的镁还原·····   | 19 |
| (二) 氯化铍的熔盐电解·····  | 24 |
| 六、铍的粉末冶金及加工·····   | 29 |
| (一) 铍粉的制取·····     | 30 |
| (二) 铍粉的成型·····     | 33 |
| (三) 铍的压力加工·····    | 44 |
| 七、铍冶金发展的新动向·····   | 50 |
| 八、铍的毒性和劳动防护·····   | 51 |

## 一、铍的生产概况

铍是自然界的一种金属元素。因为它的比重小，所以被列为轻金属。和铁、铝、铜等相比，铍在地壳中的含量很少，只有百万分之五左右，所以它又被认为是一种稀有金属。然而，像绿柱石这样的含铍矿石却是几千年来就为人们所开采，不过，当时只是把它当做宝石，而不是当做提炼金属的原料。

毛主席指出：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。”铍的发现，它的生产与应用的发展过程，也是完全符合毛主席所揭示的这一客观真理的。

1798年，人们才发现铍在自然界的存在。经过了一百年，才制得了纯金属铍。铍的生产是在本世纪初开始的。但是，因为生产工艺复杂，用途不广，所以产量也很小。到了二十年代，才发现铍铜合金具有很多优良的性能，又找到了在熔化的铜中用碳直接还原氧化铍而生产这种合金的方法，所以，铍铜合金的产量逐渐增加，在很长一段时间内，铍工业的主要部分是铍铜合金的生产。例如，据统计，1943年，所处理的矿石中含铍量的88%以上是用于铍铜合金的生产，1960年，这一部分约占80%，到1970年时也还占50~70%。

由于金属铍和氧化铍具有很多独特的性能，近三十年来，对它们的应用与生产工艺，进行了很多研究，有了很大发展。四十和五十年代主要研究和发展的铍在核子反应堆方面的应用。这一时期建立了一系列试验研究用反应堆，有的反

应堆用铍几百到几千公斤。当时还认为铍有可能用作反应堆燃料元件的包套材料,并曾预期铍的用量会继续增加。然而,经过试验研究后,在1962年,确定这方面的应用牵涉到一系列加工及性能问题,暂时不能使用。在这种情况下,人们开始把主要注意力转移到研究铍在航空方面的应用上,陆续开辟了一系列的新用途。这主要是用作宇宙飞船的蒙皮、吸热板、导弹的部分外壳、导航仪器部件和飞机制动器等。到了1970年这些方面的用途已经占了金属铍用量的一半以上,而反应堆中的用量只占15~20%了。

由上所述可以知道,铍主要以铍铜合金和金属铍的形式供使用,而金属铍又多半用在与航空有关的一些方面。铍的应用领域正是随着铍的生产和科学试验的发展而逐渐扩大的。

到目前为止,工业上用来提取氧化铍和金属铍的矿石只有绿柱石一种。国外生产绿柱石的国家主要有巴西、阿根廷和印度等。五十年代到六十年代期间,国外绿柱石总产量,每年约为五千到一万吨。这些矿石的绝大部分均输出到美国。据推算,美国每年消耗矿石中的铍含量为150~250吨,其中一半以上用于铍铜合金的生产,少量用作氧化铍陶瓷,其余是做为金属铍生产和使用。

## 二、铍、铍合金的性质和应用

由于铍和铍合金具有一系列的特殊性能,因而在某些科学技术领域中获得了重要的应用。图1为铍和铍合金的一些主要应用领域。

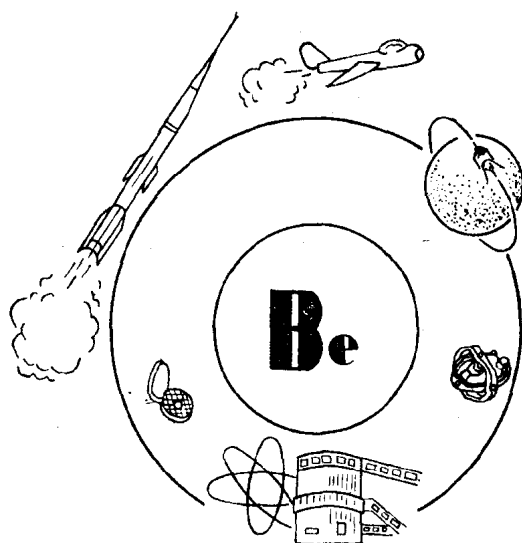


图 1 铍的主要应用示意图

### 1. 铍在宇航工业中的应用

由于铍具有下列的特殊性能，在宇航工业中获得了重要的应用。

(1) 铍的密度小，比强度大。铍的密度仅为  $1.84 \sim 1.85$  克/厘米<sup>3</sup>，比铝 ( $2.7$  克/厘米<sup>3</sup>) 小，比钢 ( $7.85$  克/厘米<sup>3</sup>) 更小。这是铍在航空方面应用很有前途的主要原因之一。在航空应用中，更能反映材料特性的一个指标是其比强度，即这种材料的强度与密度的比值。常用的几种航空结构材料中，在  $300^{\circ}\text{C}$  以下时，以铍的比强度为最大，超过钛合金、铝合金、不锈钢和镁合金。这就是说，在保证一定强度的情况下，用铍做空间系统的结构材料，其重量可以大大减轻。而

重量的减轻，对于空间系统来说是至关重要的。例如，在一个三级导弹上，有效载荷减少一公斤，整个发射重量就减少一千公斤。有的卫星的重量减少一公斤，就可节约投资两万美元以上。

(2) 铍的熔点高，热容量大。铍的熔点为 $1280^{\circ}\text{C}$ ，差不多是镁( $650^{\circ}\text{C}$ )和铝( $660^{\circ}\text{C}$ )的两倍，而铍的热容量又是镁的一倍半，铝的两倍。这些优良的热性能，加上它的比强度大，使铍得到了一些特殊的应用。一些宇宙飞船在飞行穿过大气层时，前端温度可以达到 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，在前端装上铍制的屏蔽装置，就可以保证飞船的安全，而所增加的重量比用其它材料要小。

(3) 铍的比弹性模量大。铍的比弹性模量为几种常用的航空结构合金及不锈钢的六倍以上，加之它的比强度大，热性能好，所以用来制造一些有特殊震动负荷的航空部件。例如，预计在七十到八十年代使用的太阳能电池组的骨架和基板，就只能用铍来制造。和这种负荷条件相类似的一些卫星所用的天线，也用铍丝或铍管制造。

(4) 铍的比热大。铍的比热值是钢的四倍，一公斤铍所能吸收的热量，相当于四公斤钢才能吸收。铍的这一特性，就被用来代替钢做飞机制动器中的刹车盘。已有一种大型运输机使用了铍制刹车盘。和钢盘相比，重量减轻约700公斤。铍盘只有钢盘重量的三分之一。这样，就增加了飞机的载荷能力，或者延长它的续航距离。

(5) 铍的尺寸稳定性好、刚度大、比重小又是非磁性材料，是制造惯性导航仪器的理想材料。已经有好几种类型的洲际导弹和超音速民航机，使用了铍制的惯性导航仪部件，

如常平架，陀螺等。由于铍有上述的优异性能，故用来制造一些高速旋转摄影器和扫描盘中的反射镜。在一些宇宙飞船和卫星上用的观测仪器中也使用了铍制的光学部件。

## 2. 铍和氧化铍在核子反应堆的应用

反应堆结构中要求设置慢化剂和反射层来减少中子的损失，以提高反应堆的效率和节约核燃料。铍和氧化铍就是少有的几种慢化材料和反射材料中的两种。它们优良的核性能，主要表现在中子俘获截面很小，同时中子散射截面很大。从四十年代末至今，各国兴建了很多座试验研究用反应堆。使用铍和氧化铍做反射层或慢化剂的有五十座以上。例如，有一座材料试验反应堆的反射体，用铍的重量达到2700公斤左右。

由于具有上述的核性能及热性能，铍和氧化铍还可以用做制造核燃料元件的基体材料。此外，铍还用于制造核燃料“点火”用的中子源。

和其它金属比较，铍吸收X射线和其它一些射线的能力要小得多，所以用它来制造X光管中的X光窗及某些放射性检测仪器的探头。

## 3. 铍和氢化铍燃料

目前常用的固体火箭燃料是铝粉。在理论上，一克铝燃烧时产生的热量为7.4千卡。而一克铍燃烧时所产生的热量能达到17.2千卡。这比铝要多一倍多。而氢化铍的燃烧热更大。所以铍和氢化铍被认为是将来有可能使用的更好的高能固体推进剂。然而，由于用铍和氢化铍做推进剂牵涉到一系列理论和实践的问题，所以目前这一应用仍然处于研究阶段。

## 4. 铍铜合金的应用

把少量的铍加在铜里而得到的铍铜合金，具有完全不同



于铜的一些优良特性。铍铜合金具有很好的导热、导电性能，它的耐腐蚀、耐磨损和机械性能都很好，且易于加工，所以用做各种仪器仪表中的接点、弹簧、电阻焊机的电极及其它部件，各种金属铸模和塑料铸模。用铍铜合金制成的工具在使用中发生碰撞和摩擦时，不发生火花，用在有易燃易爆物质的场合，可以保证安全。近年来，铍铜合金大量地用做电子仪器和电子计算机中的部件。铍铜合金用在海底电缆系统中也有很好的效果。一般应用的铍铜合金中，含铍量在0.5~2%的范围，另外还加少量的钴、镍等金属。

#### 5. 其它铍合金的应用

铍镍合金具有良好的抗腐蚀性能，用在一些海洋设备中，有很好的效果。

铍铝合金的加工性能比铍好，尽管它的机械性能比用同样方法加工的铍材差一些，据认为铍铝合金还是会找到很多用途。

#### 6. 氧化铍的应用

氧化铍是一种很好的陶瓷材料。由于它的电绝缘性能和热传导性能都很好，使得它在电子工业中得到了重要的应用，这主要是用来制造电子管和晶体管中的绝缘散热板。使用这种散热板可以提高输出功率和实现微型化。在大规模、中规模集成电路中使用氧化铍基板也日益增多。

氧化铍的熔点高（ $2500^{\circ}\text{C}$ ），抗热冲击性能和化学稳定性好，是一种很好的现代耐火陶瓷材料。这种材料，除前述用于反应堆以外，还用来制造熔炼特殊金属的坩埚，特殊热电偶的保护套管和火箭燃烧室的喷嘴等。

#### 7. 铍在应用方面存在的问题

铍和氧化铍虽然有一系列优异的特性并在一些现代尖端技术中得到了应用，但是，在应用中还存在着如下的问题：铍的脆性，铍及其化合物的毒性和价格昂贵。

铍的脆性主要表现在延性差，不能经受多方向的负荷。这确实是妨碍铍广泛使用的严重问题之一。虽然在改善延性方面曾进行过大量的研究工作，但至今还没有收到实际的效果。然而，在实际使用时，已从部件的设计，制造和加工等各个方面采取了一些措施，以尽量发挥铍的优异特性，同时又“绕开”延性差这个缺点。看来，这是比较实际有效的途径。

铍的价格昂贵是由下述几方面的因素造成的：资源少，提取和冶炼金属的工艺流程复杂，金属加工成材的方法特殊，批次处理量小，成品率低和用量少。这些因素不是在短期内可以一下子都解决的。铍的价格昂贵问题可能还要持续相当一段时间。不过，从前面所讲到的应用实例中，可以看出，由于利用铍的特性而节约的投资，常常会超过使用铍本身的花费。

至于传统地认为铍毒性的危害问题，目前国内外的实践已经证明是完全可以控制和避免的，这在下文中将进一步说明。

### 三、铍的矿石

自然界中含铍的矿石，经鉴定的已有四、五十种之多，然而，绝大部分对提炼金属都没有实用价值，因为它们的储藏量很小，分布地区也很狭窄。从铍工业开始发展到最近几年，真正用来生产的原料就只有绿柱石一种。绿柱石是一种

复合的铍铝硅酸盐，结晶成六面体。它的化学组成可表示为： $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 。这种矿石中铍的理论含量为百分之五，然而因为矿脉的不同，实际含量要低于这个数字。

绿柱石的矿脉都比较小，主要是在开采其它矿石时作为副产品而得到。因为目前还没有适用的机械选矿或浮选选矿的方法，所以，从大量脉石中富集所需要的绿柱石完全要靠人工手选。这就要求只能开采含有大粒绿柱石的矿脉，按含量来说，开采的只是含绿柱石为百分之一以上的矿脉。手选时，一般只能选出大小为10毫米左右的颗粒。再小就要影响生产效率。这样，实际收集的矿石只占开采矿石中所含绿柱石的百分之三十，可见，至今所利用的矿石只是很少一部分富矿，大量的贫矿还有待设法富集，然后加以利用。

最近，国外发现一种羟硅铍石矿，这种矿石可用来提取氧化铍而后还原成金属铍，其化学组成是  $4\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。虽然这种矿石中铍的理论含量应为15%，但实际上它呈不定形的粉末分散在脉石中，所采集的矿石含氧化铍在百分之一以下。然而，因为它是一种含水的硅酸盐，所以在普通条件下用硫酸就可分解，把其中的氧化铍溶解出来而和大量的氧化硅分离。这样，这类的贫矿也可以用作工业生产的原料。

除了上述两种矿石以外，含铍的矿石还有硅铍石 ( $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ )，其理论含铍量为16.3%；金绿宝石 ( $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )，其理论含铍量为7.1%；日光榴石 [ $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{BeSiO}_4 \cdot \text{MnS}$ ]，其理论含铍量为4%。据报导，这几种矿石发现有矿脉，但储量不大，也没有适当的采矿方法，所以并没有利用。

有些国家的煤灰中含铍量达千分之一到百分之一，被认

为在需要时也可当做提取铍的原料而加以利用。

#### 四、氧化铍的生产

绿柱石的化学性质很稳定，在室温的条件下、于大气中，用普通的酸、硷都不能把它分解，以取出其中为人们所需要的氧化铍。可是，如果把它加热至高温，或同时再用一些化学物料加以作用，就能破坏绿柱石的稳定结构。所以工业上生产氧化铍时，都要先进行绿柱石的高温处理。其方法是把它熔融，或者是和其它材料一起烧结，以使绿柱石得到反应能力，进而进行提取处理。

工业生产实际所用的绿柱石中铍含量只有4%，折合成氧化铍量约为10~12%。这就意味着有将近百分之九十的成分是需要排除的杂质。这些杂质主要是硅、铝和铁的氧化物。

绿柱石的稳定性和含铍量很少这两个特点决定了由绿柱石生产氧化铍的工艺方法比较复杂，流程较长，牵涉到的各种化工材料较多，因而生产成本也高。

对从绿柱石中生产氧化铍的方法，曾有过不少的研究，提出过很多方案，可是，到目前为止能够用于工业生产的，就只有硫酸法和氟化法两种。

(1) 硫酸法 此法的主要步骤是先把绿柱石加高温熔化，使熔体在冷水流中迅速冷却成碎粒。然后用浓硫酸进行物料的硫酸盐化，使矿石中的铍、铝、铁等都转化成可溶的硫酸盐，在水浸时就能和二氧化硅分离，通过净化处理，除去铝、铁等杂质，最后用硷沉淀出氢氧化铍。这个方法，要求设备耐腐蚀条件比较高，原料成分比较严格，但是产品质

量比较好。

(2) 氟化法 此法的基本原理是用适当的含氟物料与绿柱石共烧结,使矿石中的氧化铍转化成可溶于水的氟化铍,而硅、铝、铁等杂质不发生这种反应,在水浸时也不溶解,从而达到铍和杂质分离的目的。这个方法比较简单,设备腐蚀不象硫酸法那样严重,能够处理品位较低的矿石,但是产品中的杂质含量较高。

### (一) 硫酸法生产氧化铍

如前所述,绿柱石是很稳定的,在通常的条件下不容易分解,为了使它具有化学反应能力,矿石需经高温处理。在硫酸法中采用熔融处理法。在工业生产中熔融法又分为加砷熔融和直接熔融两种。加砷熔融的优点是可以降低熔体的熔点,使操作在较低的温度下进行;同时,所加的砷有助于矿石的分解,促进与硫酸的反应。直接熔融时,不消耗砷,也不要为中和这些砷而消耗酸,这样还可以增加设备的处理量。

#### 1. 矿石直接熔融的硫酸法

这一方法的流程图见图2,设备流程示意图见图3。方法的特点是不使用助熔剂。为了提高氧化铍在酸化时的转化率,增加了热处理工序。在沉淀氢氧化铍时使用了螯合剂乙二胺四乙酸(EDTA)。

(1) 矿石的处理 先预热绿柱石原料,然后在衬碳的电弧炉内熔融。熔体从炉内流出时在高速水流的冲击下变成玻璃珠状的小粒,沉积在出料池中。这种玻璃体的颗粒越小,冷却得越快,在水淬时形成的结构就越稳定,越有利于硫酸盐化时的转化。所以,为了保证使用细料,通过筛分把大于12.5毫米的颗粒返回电弧炉重熔。水淬后的玻璃体粒直

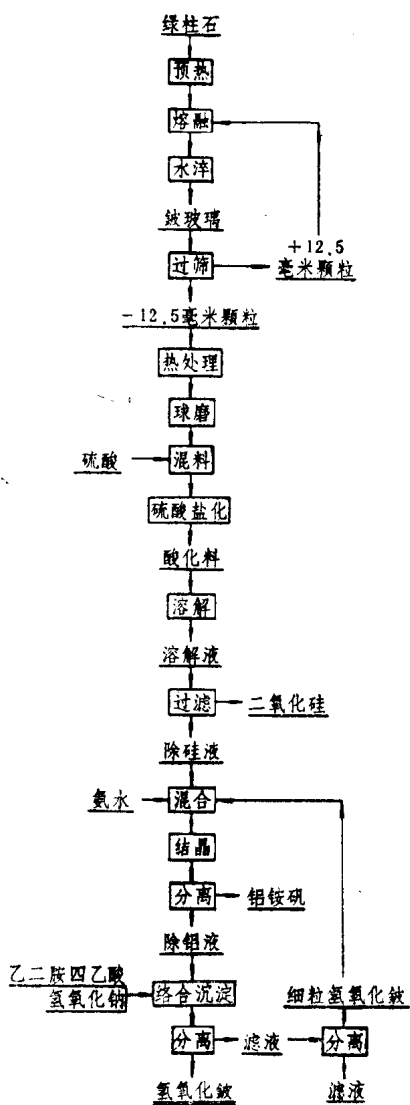


图 2 硫酸法生产氢氧化铌的工艺流程

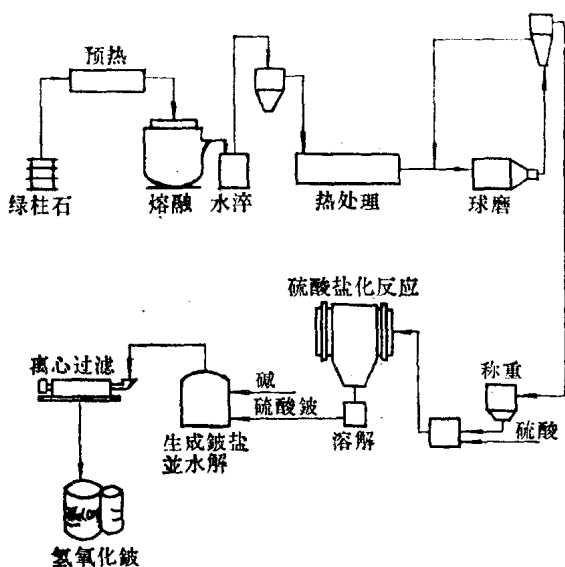


图 3 硫酸法生产氢氧化铍的设备流程示意图

接酸化时，转化率只有50~60%，为了提高酸化效率，需进行热处理。把玻璃体粒放在回转炉中加热到 $900^{\circ}\text{C}$ ，此时，玻璃体料中的氧化铍从原来的和二氧化硅形成的共溶体中析出，从而有利于酸化反应的进行。经热处理的玻璃体粒在球磨机中研磨，经过连续自动分级器，得到-200目的粉。这种干粉和浓度为93%的浓硫酸混合成浆状（硫酸用量按原料中铍和铝转化成硫酸盐所需的理论量计算）。随后把这种料浆的细流连续地注到一个用煤气加热到 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的钢盘上，这时反应进行得很快，转化率达到90~95%。酸化时产生的酸气，先通过旋风收尘器，把携带的细料沉降下来，然后通过淋洗塔，用沉淀滤液吸收其中的氧化硫气体。

(2) 浸出和浸出液的净化处理 酸化料以逆流浸出的方式用水浸出。随后通过连续离心机分离二氧化硅。由此得到的溶液每升含铍约13克，铝15克，铁2克，硅0.1克。前三种杂质都是以硫酸盐的形式存在的。把这种浸出液和硫酸铵混合，所加的硫酸铵量要能使所有的硫酸铝生成铝铵矾 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 。这种混合溶液放在一个温度保持在20°C的结晶槽中冷却、结晶。铝铵矾结晶用离心机分离，洗涤后除去。经结晶处理后，溶液中的硫酸铝含量约减少75%。

(3) 氢氧化铍的沉淀 除铝液放入一个不锈钢制的转化槽，加入稀的氢氧化钠溶液和一定量的螯合剂乙二胺四乙酸，溶液的硷度保持在1.5个当量。这时，溶液中的铍转化为铍酸钠，为了防止在转化过程中生成氢氧化铍沉淀，通过水冷套冷却转化槽中的溶液，使之保持低温。在转化完全后，把铍酸钠溶液转入水解槽中煮沸，此时便分解出大颗粒的氢氧化铍。所加的螯合剂使金属杂质保持在溶液中不随氢氧化铍析出。氢氧化铍沉淀用离心机分离出来。沉淀工序的回收率大约为97%。整个生产流程中铍的总回收率约为90%。产品中的杂质含量，以氧化铍为100时，铁为0.05%，铝为0.15%，硅为0.05%，钠为0.15%。

## 2. 加硷熔融的硫酸法

这个方法的特点是在熔融绿柱石时加入像碳酸钙、氧化钙、碳酸钠这样一些碱类助熔剂。实际上，获得工业应用的是使用氧化钙的工艺流程。

(1) 矿石的熔融和酸化 氧化钙的用量按  $2\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 4\text{CaO} \longrightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 +$



2BeO 反应式计算的理论量再多加12%，在实际生产中这大致相当每一百公斤绿柱石需加五十公斤氧化钙。这两种物料都磨细到大约25微米的粒度，放在混料筒中混匀，然后装入回转窑，用煤气加热到1400~1500℃。熔融物料直接倒进一个冷水池中进行水淬。这时也得到一种粒状的玻璃体产品。这种玻璃体料经过干燥，在球磨机中细磨到约25微米的粒度。每300公斤粉料加480公斤浓硫酸，放在一个钢盘里，用手动刮刀搅拌机混匀。然后加入40升水，此时物料温度逐渐升高，反应持续进行，约经两小时结束。

(2) 浸出与浸出液的净化 经酸化的铍玻璃料按每400公斤加350升水和0.5公斤动物胶的配比，放在衬铅的反应槽中浸出。反应槽设有搅拌和加热装置。连续搅拌和加热，温度升到100℃时，把所得到的浸出液趁热过滤，以把不溶的硫酸钙和大部分二氧化硅分离除去。溶解与过滤工序共需两个到两个半小时。得到的滤液主要成分为铍、铝、铁的硫酸盐。然后把全部滤液放入结晶池中，加入75公斤硫酸铵，随后冷却。冷却套为铅管，管内循环冷水，温度为15℃。生成的铝铵矾结晶用衬胶的离心机分离除去。

把600升经除铝的溶液放进衬铅的钢槽中，加入3升过氧化氢和1200升水，使溶液中所含的铁全部氧化，随后加入75公斤碳酸钙，调整pH值到3.8~4.2，这时就形成氢氧化铁、氢氧化铝和硫酸钙的沉淀，通过过滤把这些沉淀除去。

(3) 氢氧化铍的沉淀 把上述除去杂质的溶液放进一个衬铅的大槽中，加入氨，使铍以氢氧化铍的形态沉淀出来。经过滤便得到氢氧化铍的滤饼。经过干燥后，这种氢氧化铍含氧化铍约50%。在1000℃下煅烧氢氧化铍，便得到氧