

稀有金属知识

锆 与 钎

《稀有金属知识》编写组 编

冶金工业出版社

稀有金属知识

锆 与 铪

《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 2 1/8 字数 43 千字

1976年2月第一版 1976年2月第一次印刷

印数 00,001~7,200 册

统一书号: 15062·3201 定价(科二) 0.17 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，不断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《锆与铪》部分，由冶金部有色金属研究院广东分院编写。

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

一九七四年十二月

目 录

一、锆与铪的性质和用途	1
(一) 锆的性质和用途	1
(二) 铪的性质和用途	6
二、锆与铪的矿物	9
(一) 锆的矿物	9
(二) 铪的矿物	11
三、锆与铪的生产方法	11
(一) 矿石的分解	15
(二) 锆与铪的分离	21
(三) 金属锆的生产	27
(四) 金属铪的生产	42
(五) 金属锆与铪的其他生产方法	43
(六) 高纯金属锆、铪的生产	48
四、锆、铪粉末的生产	54
(一) 锆粉的生产	55
(二) 铪粉的生产	57
五、锆与铪的冶金发展动向	58

一、锆与铪的性质和用途

锆(Zr)与铪(Hf)属高熔点稀有金属,其特点是熔点高,硬度大,耐腐蚀性好。它们呈银白色光泽、外形似钢,是原子能工业重要的材料。

锆与铪无单独的矿床,通常是与钛铁矿、金红石、独居石等共生。而锆与铪在自然界中经常伴生在一起,二者的化学性质也极其相似,用一般的化学方法难以将它们分离。

锆在地壳中的含量并不稀少,它比有色金属铜、铅、镍、锌的含量还要多,占第二十一位。而铪在地壳中的含量一般为锆的五十分之一。从1789年发现锆元素,到1946年用镁热还原法以工业规模生产金属锆,其间经历了一个多世纪的时间,这主要是与锆的特殊性质有关。元素铪是在1823年被发现的,1949年锆与铪的分离才获得成功。以后,随着它们在原子能工业中应用的扩大,其产量便逐年上升。1950年资本主义国家锆的年产量仅有数吨,而目前却猛增到二千多吨;铪产量的增加幅度则更大,由1951年的数公斤增至目前的三十多吨。

迄今为止,90%的金属锆和几乎全部的金属铪都用于原子能工业。但以铸造工业消费为主的锆矿砂和以化合物形式使用的锆广泛应用于各工业部门。这种以化合物形式使用的锆占锆矿砂消费量的80%以上。在国外,锆化合物已进入实际应用阶段,而铪化合物的应用则尚处于实验状态。

(一) 锆的性质和用途

1. 锆的主要性质 锆的比重为6.52克/厘米³,比铁要

轻些，但比钛重。锆的原子序数是40，原子量为91.22。锆稳定的化合价为四价，而三价、二价化合物的稳定性较差。

锆的熔点为1852°C，沸点在4370°C以上，是一种耐高温的金属，在高温时仍能保持良好的机械性能；它的耐腐蚀性相当好，优于钛、钨、钼而接近于钽和铌。在100°C以下它不与任何浓盐酸、硝酸以及浓度低于50%的硫酸作用。在室温时还能耐王水的腐蚀，仅溶解于氢氟酸、磷酸和100°C时的浓硫酸中。

对有机酸（除草酸稍有腐蚀作用外）——甲酸、醋酸、乳酸、单宁酸、酒石酸和柠檬酸等的耐腐蚀性良好；在碱溶液中也相当稳定，其稳定性优于不锈钢、钛和钽。

锆的粉末呈灰黑色，是极为活泼的物质，甚至在室温下都能氧化和自燃。

锆金属及其粉末在加热时能强烈地吸收氧、氢、氮等气体，因而是一种理想的吸气剂。在室温下金属锆较稳定，但加热至400~500°C时，金属表面则生成氧化物薄膜层，而温度继续升高，金属则迅速氧化。在高温时还能激烈地吸收氮和一氧化碳。

在300~400°C下金属锆能与氢生成氢化锆和氢-锆的固体；而在800°C时可进行脱氢。

锆的热中子俘获截面很小，为 0.18 ± 0.02 巴（1巴 = 10^{-24} 厘米²），大大小于诸如铁（2.43巴）、镍（4.5巴）、铜（3.59巴）这样一般的结构金属，略小于铝（0.215巴），但大于镁（0.059巴）。而锆在反应堆内经辐照后，其放射性比铝、镁弱。

2. 锆的主要用途

（1）原子能工业

目前由于金属锆的价格较贵，因此大部分用于原子能工业，特别是军用原子能反应堆。从表 1 所列出的美国核舰艇中反应堆所需的金属锆量，就可看出锆在军用原子能工业上占着极其重要的地位。

表 1 美国核舰艇中反应堆所需金属锆用量表*

舰艇名称	数量, 艘	反应堆功率, 千瓦	需用金属锆数量, 吨/艘
潜水艇	125	22380	30
驱逐舰	1	74600	60
巡洋舰	1	111900	120
航空母舰	5	283480	240

* 反应堆中的锆每隔 2.5~3 年全部更换一次。

从原子能发电的情况来看，即便使用这样昂贵的金属也是合算的。据统计，1970年美国每1000万瓩发电量所需锆为 20~25吨/年。随着原子能发电的发展，今后锆的需要量将大幅度增长。

锆合金在原子能反应堆中的用途有三种：①燃料的包套材料。这是锆在反应堆中的主要用途，目前大多数沸腾水和加压水原子能反应堆主要是用锆-2和锆-4合金作包套管，其重量组成见表 2。其次是用锆铌合金和无镍锆-2合金。②结

表 2 锆-2和锆-4合金成分表

合金名称	合 金 元 素, % (重量)				主要应用
	锡	铁	镍	铬	
锆-2合金	1.2~1.7	0.07~0.2	0.03~0.08	0.05~0.15	沸腾水型原子反应堆
		0.18~0.38			
锆-4合金	1.2~1.7	0.18~0.24		0.07~0.13	加压水型原子反应堆
		0.28~0.37			

构材料。在管式反应堆中，主要用锆-2和锆-4合金作高压管。亦有采用 $Zr-0.5Cu-0.5Mo$ 合金作燃料支持托架、特殊燃料元件尾盖装置的销子和推力销。此外，还有用锆-2合金作容纳硫酸氧铀重水溶液的容器材料。③核燃料。用锆作铀的合金元素或铀的基体可以增加释热（燃料）元件的热交换表面和增强其结构强度。

（2）冶金工业

①黑色冶金：甲、工业锆作为钢中的脱氧和脱氮剂。锆的脱氧能力比硅、镁、钛都强，和铝相似，但锆能除去氮气，而吸气性较铝强，又能粘结硫，从而可消除钢的红脆性，并能增加钢的机械强度和可塑性。乙、添加锆可提高生铁的硬度和强度。丙、作特种钢（镍锆合金钢和钴锆合金钢等）的添加剂。

②有色冶金：目前最有实际意义的是锆铝、锆镁和锆铜合金。甲、镁合金是很好的结构材料，但在高温下机械强度较差，加入锆后可改善镁合金的结构、物理化学和耐腐蚀性能，并使合金晶粒微细化。这大大促进镁合金在火箭和航空制造工业上的应用。乙、铜中添加锆、铍、镍和钴后就可作为电子工业所需高能导电材料的铜合金。丙、在铁铝合金中添加少量锆可提高其强度和耐腐蚀性能。丁、钛中添加5~10%锆可提高其强度而不改变塑性，并增强对盐酸和硫酸介质中的耐腐蚀能力。

（3）化学工业

锆及其合金在化工中主要用来制造反应塔、热交换器、蒸气喷嘴、耐酸排气风机的叶轮和叶片、搅拌器、机械封口、球心阀、泵、合成纤维喷嘴等。锆制的各种化工设备不仅使用寿命长，而且还能提高设备的生产能力。由于锆及合

金比重小(锆为6.52, 钽为16.6), 具有优良的机械强度和加工性能, 并能耐酸和碱的腐蚀, 加之比钽资源丰富、生产规模大和成本低, 因此在许多方面有取代钽而作为结构材料的趋势。锆在化工中的应用目前仅仅是开始, 但可以预料, 其在此方面的用量将仅次于原子能工业而占第二位。

(4) 电器工业

锆的不挥发性、吸气性质、熔点高和低的二次电子发射等性能使其在电子管和真空技术中广泛地用作吸气剂。锆丝、锆片可作栅极支架、阴极支架、栅极材料、X射线滤波器和光电管的光源。

锆表面形成绝缘的氧化膜后可制造电解质电容器和整流器。锆不与汞作用而用来作水银灯的电极。

还有用锆箔来制造照相用的闪光灯泡, 其特点是光总量的输出比普通闪光灯高10%以上, 且发光迅速、图像鲜明均匀。

(5) 医疗器械

锆与人体的肌肉、骨骼、血液和脑组织不发生作用, 因此在医疗上已用来作外科和牙科的各种医疗器械, 神经外科中的销钉、螺丝、头盖板、缝线、伤带和止血剂等。也可用锆来强化和代替骨骼, 并可作抗放射性病的制剂。

(6) 其它方面

往玻璃中加入一定量的锆, 可得到折射率大的光学玻璃、热稳定性好的玻璃和用于原子能工业的特种玻璃以及化学稳定性好的玻璃。

锆粉的燃烧温度低, 其产物二氧化锆不会腐蚀枪、炮筒, 也不与一般信管组分发生反应, 置于水中也无不良影响, 因此用于制造枪、炮弹的引信或引爆雷管和无烟火药。

美国还曾试用过氯酸钾与锆作用生产大量能量的光来制造莱塞炮。

(二) 铪的性质和用途

1. 铪的主要性质 铪和锆一样都是一种银白色光泽的金属，其比重为 13.29 克/厘米^3 ，比铅重、与汞相近。铪的原子序数是72，原子量为178.49，化合价以四价为稳定，三价、二价的化合物稳定性较差。

铪的熔点是 2230°C ，沸点为 5400°C ，比锆更耐高温；在高温时的机械性能较锆更为优良。

金属铪易与氢氟酸作用，即使在浓度不大 (1M) 的情况下，铪即转化为四价的离子。

铪稍溶于王水，难溶于硫酸和盐酸中，而几乎不与硝酸、高氯酸、氢溴酸以及一些有机酸发生反应。在酸性溶液中铪的耐腐蚀性能比锆稍差，而在碱溶液中是相当稳定的，甚至在强氧化剂 H_2O_2 存在时也不与沸腾的氢氧化钠溶液作用。

铪也有很强的吸收气体的能力，置于空气中就会在表面形成氧化膜层，温度升高时会使氧化速度加快。当加热时能与卤素作用生成卤化铪，而在高温下与氮、碳、硼、硅、镧等作用生成相应的耐高温难熔化合物。

铪的中子俘获截面是相当大的，约 115 巴，可用作原子反应堆的控制棒材料。铪比稀土元素铈、钐、钆和天然硼便宜得多，虽然更便宜的控制棒材料为硼钢和镉，但这些材料的性能是远不及铪的。镉的熔点很低 (321°C ，比铪低 $5/6$)，硼钢在中子辐射下，比较快就消失其作为控制棒所要求的性能，因此不宜长期在热中子反应堆中使用。

铪与其它可作为原子能反应堆控制棒材料的比较见表

表 3 一些用作原子能反应堆控制棒材料的性能

性 能	硼	镉	铪	铟	钐	钆
中子俘获截面, 巴	750	3000	115	4600	5500	46000
密度, 克/厘米 ³	2.3	8.65	13.29	5.22	6.93	7.9
熔点, °C	2300	321	2230	900	1350	1350

2. 铪的主要用途

(1) 原子能工业

铪的产量少, 价格昂贵, 主要是用作原子能反应堆的控制棒。它的热中子俘获截面大、使用寿命长、耐高温水和蒸气的腐蚀性能好, 因而不需要包套, 并有良好的机械和加工性能, 这使之成为理想的原子能反应堆的控制材料。

(2) 电器工业

铪与锆、钛一样, 也是一种很好的吸气剂。铪可作白炽灯的灯丝、X射线管的阴极及高压放电管的电极(铪钨和铪钼合金)。铪钛合金可作灯泡、电子管、电视管的吸气剂, 也可用铪来作整流器。

铪燃烧时, 即使没有蓝色的滤光片也能得到自然光。因此随着光度增加, 闪光照相机的性能也随之提高。有铪的锆可使照相的有效取景范围扩大二倍。

(3) 宇航工业

由于铪具有快速吸热和放热的性能(超过钛和锆的一倍), 因此可作喷气发动机和导弹上的结构材料。

由于铪的熔点高, 故可用作涡轮喷气式飞机的叶片和冲压式喷气发动机, 也可用来制造阀门、喷管和其他耐高温零件。

铪粉末用作火箭推进剂。美国正研究用铪钛合金作火箭喷嘴和飞行器的前缘。

(4) 化学工业

铪的耐蚀性能好，在热水和蒸气的混合物中超过钛和锆；铪在液体钠中是极为稳定的，而在稀盐酸与各种浓度的硝酸及50%氢氧化钠溶液中也很稳定。因此铪可作为化工的特种结构材料。

(5) 冶金工业

① 作合金添加剂。镍基超合金添加少量的铪在648.8~871°C温度范围内可使其强度和塑性得到显著改善，还可提高铸造超合金时的抗断强度。含0.5%铪的镍铬合金可用来制作电阻丝加热元件，而含铪的钽基合金及铌基合金可用作宇宙火箭返回大气层时热防护层材料和在1400°C下的高温材料。铪亦可用于优质钢的冶炼。

② 包覆材料和涂层。含钽和钼的铪基合金已用来制备其他难熔金属防氧化的包覆材料和涂层，如火箭喷嘴用的钽基合金表面都包有钽铪基合金材料。

(6) 其他方面

铪在未上釉的瓷器上易形成有光泽的粘附涂层，故用它来作装饰陶瓷。

含8%铪的锆基合金可代替银来制造货币。由于铪光泽美观，故也能作首饰制品。

用铪可制作特种玻璃。

铪属新兴的金属，目前在工业上的应用尚不广泛，但随着科学技术不断发展，铪及其化合物的用途必将扩大。

二、锆与铪的矿物

锆与铪为亲氧元素，主要以氧化物及复杂的氧化物富集于地壳中。锆铪不形成硫化物，在富硫化矿物的矿床中也很少有锆铪矿物存在。

在自然界里，锆铪的化合物大致可分成三类：①锆的硅酸盐，如锆英石；②锆的氧化物，如斜锆石；③含钛、钨、钽和其它元素的锆硅酸盐，如异性石、钠锆石、锆钽矿等。

铪本身无单独的矿床，常与锆共生在一起。

（一）锆的矿物

锆在地壳中的含量为 $2 \times 10^{-2}\%$ 。已知锆的矿物有三十余种。但工业上用来生产金属锆、铪及其化合物的矿物只有锆英石和斜锆石二种。

锆英石分布最广，锆含量也高，其中二氧化锆与二氧化硅的理论量分别为67.2%与32.8%。斜锆石是纯度高的二氧化锆，其含量高达75~98%。虽其二氧化锆含量高，但由于分布不及锆英石广泛，所以其应用受一定的限制。

锆英石多存于深成岩或火山岩中，亦常与泥沙共存。由于它的比重与硬度大，以及不易风化经常沉积在河床、海底或海岸的泥沙冲积层中。

锆英石无单独的矿床，常与金红石、钛铁矿、独居石等共生在一起，是这些矿物选取后的副产品。

目前锆英石以露天开采为主，而矿石的精选是采用各种重力选矿法和磁选、静电选矿法配合进行。先用摇床、螺旋分级机等把锆英石与石英砂分开，因锆英石无磁性，故随后

用弱磁场磁选法将钛铁矿和石榴子石（铝、铁、钙等的硅酸盐）分离掉。与稀土矿（磷铈镧矿）的分离系用强磁场磁选法，而静电选矿法或浮选法则可把金红石分离掉。精选后锆英石的一般成分见表4。

表 4 锆英石与斜锆石精矿的成分

名 称	化 学 组 成, %				
	ZrO ₂	HfO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
锆 英 石	59~67	0.5~2	30~33	0.05~0.7	0.1~0.6
斜 锆 石	75~97.9	1~1.8	0.19~17.6	痕~0.83	痕~1.7

名 称	化 学 组 成, %					
	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅	MnO ₂	灼 减
锆 英 石	0.05~0.7	痕~0.12	0.2~0.4	0.15~0.3	痕~0.4	0.30
斜 锆 石	0.82~5.2	—	0.06~0.4	—	—	0.28

我国华南沿海有丰富的锆英石矿。国外锆英石大量产于美国、澳大利亚、巴西、印度和东南亚等。其中主要生产国澳大利亚的产量占资本主义国家的75%以上。目前锆英石的世界总储量估计有31752000吨。

斜锆石常以圆卵石存在于霞石正长岩中和金刚石冲积矿床中。它们有时以结晶状态，有时以纤维状、葡萄状或柱状存在。

与锆英石一样，斜锆石也是以露天开采为主，而矿石的简单精选是在溜槽内用水洗选和在摇床上精选。若需获得高品位的精矿，则采用摇床重力选矿法把含铝矿物分开和电磁选矿法将磁性铁矿及钛铁矿引入磁性部分而使其得到分离。还可用硫酸处理法将铁分离。

经精选后的斜锆石精矿成分详见表4。

目前，只在巴西和南非发现有大量的斜锆石矿，其他地方尚无发现。在商业上有时将斜锆石与锆英石混合后出售。

(二) 铪的矿物

铪与锆是伴生的，它在地壳中的含量为 $3.2 \times 10^{-4}\%$ ，比铋、镉、铌、铀、汞多，但比钨少。到目前为止，还未发现有铪与锆天然分离的矿物。铪工业的原料主要来源于含铪不多的锆矿石。各种锆矿物中一般含有约0.2~2%铪，而一些变种锆英石的铪含量为2.5~17%，有个别的竟高达31%。

美国、加拿大、印度、挪威、瑞典和苏联的曲晶石，马耳加什的水锆石和日本的苗木石虽都是含铪量高的矿石，但由于锆英石和斜锆石的广泛存在和使用经济之故，使得其暂无工业开采价值。唯一在工业生产上应用的变种锆英石是尼日利亚的铌铁矿与锡矿的副产品，其氧化铪含量为3.5~5%。

三、锆与铪的生产方法

目前，金属锆与铪主要用于原子能和其它一些工业。金属产品的纯度与其各种性能有直接关系，如产品中铝、钛、硅、铅、氮和氯等杂质含量高时，其耐腐蚀性能就会变差。当气体杂质，诸如氧、氮、氢等含量高时，则会影响产品的机械加工性能。为此，根据原子能和其它一些工业对锆与铪的机械加工性能、热中子吸收性能、耐腐蚀性能和热导性能等的要求，必须对金属锆与铪中的三十余种杂质含量实行严格的控制，否则金属产品的各种基本性能就难以满足要求。

金属锆与铪产品的规格见表5，这是目前对所有金属中的杂质元素含量限制最严格的两种。

由于对产品中杂质含量要求严格，因此势必使锆或铪的生产过程变得复杂。在锆或铪的生产过程中，首先要将矿石中大量的硅杂质除去，然后需将热中子俘获性能完全相反的锆与铪分离开。不仅如此，还需把诸如铝、钛、铁、硼等这些金属、非金属杂质除去到要求限量以下。经除去杂质元素后的锆与铪的化合物，才能被用来生产所需纯度的金属。在生产金属锆或铪的过程中，还需特别注意避免如氧、氮等气体杂质的渗入。因此，金属锆与铪即使能大规模生产，其产品价格也是比较昂贵的。

金属锆与铪的制取方法很多，并各有优缺点。但目前用于工业生产规模的只有镁或钠热还原法，而其它各种方法受条件的限制尚未达到工业化的程度。

现今，工业规模生产无铪金属锆（原子能级锆）和金属铪的主要工艺流程如图1所示。

在此流程中，矿石先在电弧炉内加碳熔炼，除去大部分硅元素，生成碳氯化锆和碳化锆，再使其与氯气反应生成四氯化锆。随后往四氯化锆的水溶液中加入硝酸和盐酸或硫氰酸铵和盐酸，用磷酸三丁酯或甲基异丁基酮溶剂萃取法来进行锆铪分离。再氯化所得的无铪氧化锆成四氯化锆，并除去其中的铝、硅、钛和铁等杂质，在密闭的钢罐内用高纯镁还原，除去所生成的氯化镁和剩余镁，即可获得无铪金属锆产品。

亦有将矿石与纯碱混合烧结，用硫酸溶解烧结块，并加入明胶除去二氧化硅。所得硫酸锆溶液用正三辛胺溶剂萃取法使锆与铪分离，后再经过上述的再次氯化、无铪粗四氯化锆的提纯、镁热还原和真空蒸馏等过程来制备无铪金属锆。

有铪金属锆的生产与无铪金属锆的生产基本相同，只是

表 5 金属铅与铅产品规格

名 称	杂 质 含 量, %																
	铝	硼	氯	铬	钴	铁	钪	锰	氮	镍	氧	铅	硅	钛	钒	镉	钙
无铅锆	0.0075	0.00005	0.13	0.020	0.002	0.15	0.020	0.005	0.005	0.007	0.14	0.01	0.01	0.005	0.005	0.00005	0.003
有铅锆	0.01	0.0001	0.13	0.020	0.002	0.15	2~3	0.01	0.01	0.01	0.1	0.005	0.01	0.005	0.005	—	—
金属钪	0.007	0.0005	0.03	0.020	0.001	0.075	>96	0.005	0.005	0.005	0.15	0.002	0.05	0.01	0.005	0.0005	0.005

名 称	杂 质 含 量, %														布氏硬度
	碳	铜	锂	镁	铝	磷	稀土总量	钠	钨	锌	锡	氢	硫	铀	
无铅锆	0.05	0.005	0.0001	0.06	0.005	0.01	0.0015	0.005	0.005	0.01	0.005	0.007	—	0.00035	150
有铅锆	0.05	—	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	165 Zr + Hf >99.4,
金属钆	0.01	0.005	—	0.08	0.002	0.002	0.005	0.025	0.02	—	0.002	—	0.003	0.005	<3 220