

## 原序

第十九次党代表大会關於 1951~1955 年苏联發展第五个五年計劃的指示中規定要進一步大力發展我國的工業。

稀有金屬在解決面臨的任务方面起着很大的作用，稀有金屬決定着下列各重要工業部門的發展：特殊鋼生產，硬質合金及抗熱合金的生產，電真空技術等。

在蘇維埃政權年代裏所建立並發展起來的稀有金屬及其合金与化合物的生產，在目前是一重要的冶金工業部門，它能滿足各个不同工業部門对稀有金屬的不斷增長的需要。

由於稀有金屬工業的產生和發展，就開始培养了这些金屬的冶金及化學工藝方面的工程技術幹部。

現有文献中的稀有金屬書籍，都是一般性的或者僅涉及個別金屬的生產。

本書是作者根据他在有色冶金中等專業学校所講授的“稀有金屬及幼金屬冶金学”課程的教学大綱所編寫的。

本書敘述了下列稀有金屬的冶煉：鈷、鉬、銨和鉨、鈦、鎔、鍍、鋰、鎳、銅、鉈、鎗、以及兩種“幼金屬”——汞与鎘。

作者在敘述各種金屬的冶金學時，特別注意自礦石原料製取稀有金屬化合物(氧化物及鹽類)及生產純金屬的一些典型技術作業過程的物理化學實質。

在这个基礎上，学生就能瞭解本書中未敘述到而在實際工作中可能遇到的其他各種不同的技術作業過程。

中等專業學校的學生在學習“稀有金屬冶金学”以前，或在同時，應學習下列課程：“冶金的物理化學原理”，“選礦學”，“冶金爐”，“收塵”，“水法冶金的过程与設備”。這樣就能根據學生們已經瞭解的概念來闡述本書的材料，並且可以不再敘述水法冶金的標準設備(浸出器，稠濃器，過濾機等)、磨碎機，以及收塵設備的作用原理等。

本書第一、二、六、七、八、九、十二、十三、十四及十五章是 A. H. 澤利克曼所寫，第三、四及五章是 A. H. 澤利克曼与 O. E. 克列茵所寫，第十、十一及十六章是 Г. В. 薩姆索諾夫所寫，第十七章是 O. E. 克列茵所寫。

作者謹向評閱者致以衷心的謝意，他們的意見已在準備書稿付印時加以考慮。

---

# 上冊目錄

原序 .....	8
----------	---

## 第一篇 治金学概論

<b>第一章 稀有金屬冶金学概論 .....</b>	10
第1節 治金学的概念 .....	10
第2節 稀有金屬的概念 .....	11
第3節 稀有金屬的分類 .....	17
第4節 苏联稀有金屬工業的發展 .....	19
<b>第二章 稀有金屬精礦各主要處理階段概述 .....</b>	23
第5節 稀有金屬礦石的特點 .....	23
第6節 處理精礦的各个階段 .....	24
第7節 精礦的分解 .....	25
火冶法 .....	25
水冶法 .....	26
第8節 稀有金屬純化合物的生產 .....	28
溶解度小的化合物的沉澱 .....	28
鹽的結晶 .....	30
第9節 从化合物生產金屬 .....	31

## 第二篇 高熔點稀有金屬

<b>第三章 鋨 .....</b>	33
第10節 鋌的概論 .....	33
簡史 .....	33
鋐的性質 .....	34
鋐化合物的性質 .....	35
應用範圍 .....	35

1469445

<b>第11節 鐻礦物、礦石及精礦</b>	42
鐻礦物	42
鐻礦石及鐻礦床	43
鐻礦的精选	44
<b>第12節 鐻精礦處理方法概述</b>	45
<b>第13節 鐻錳鐵礦精礦的處理</b>	48
蘇打燒結法	48
用氫氧化鈉溶液分解鐻錳鐵礦	53
除去溶液中的雜質	54
使鐻化合物從溶液中析出	56
<b>第14節 鐻酸鈣礦精礦的處理</b>	59
用蘇打燒結	59
用蘇打水溶液分解鐻酸鈣礦精礦	61
用酸分解鐻酸鈣礦精礦	64
<b>第15節 鐻酸的淨化</b>	66
<b>第16節 三氧化鐻的生產</b>	69
<b>第四章 金屬鐻的生產</b>	72
<b>第17節 用氫還原三氧化鐻</b>	72
還原爐	74
還原方法	76
鐻粉顆粒的大小	76
<b>第18節 用碳還原三氧化鐻</b>	77
裝料的製備	78
還原爐	79
<b>第19節 密緻鐻的生產</b>	80
壓塑	80
煅合	81
煅合坯塊的機械加工	85
<b>第五章 鋼</b>	89
<b>第20節 鋼的概論</b>	89
簡史	89
鋼的性質	90

鉬化合物的性質 .....	91
应用範圍 .....	96
<b>第21節 矿物、礦石及精礦 .....</b>	<b>98</b>
鉬矿物 .....	98
鉬礦石及鉬礦床 .....	99
鉬礦石的精选 .....	100
<b>第22節 輝鉬礦精礦處理方法概述 .....</b>	<b>101</b>
<b>第23節 輐鉬礦精礦的氧化焙燒 .....</b>	<b>101</b>
在反射爐和隔焰爐中焙燒 .....	104
在筒形迴轉爐中焙燒 .....	104
在多膛爐中焙燒 .....	107
鉢在焙燒時鉬礦石的行為 .....	110
<b>第24節 純三氧化鉬的生產 .....</b>	<b>110</b>
用昇華法生產三氧化鉬 .....	110
處理焙燒礦的化學法 .....	112
<b>第25節 不合格精礦及生產廢料的處理 .....</b>	<b>118</b>
<b>第26節 金屬鉬的生產 .....</b>	<b>121</b>
用氯還原三氧化鉬 .....	121
犧牲鉬的生產 .....	122
<b>第六章 鉬和銨 .....</b>	<b>124</b>
<b>第27節 鉬和銨的概論 .....</b>	<b>124</b>
鉬和銨的性質 .....	124
化合物的性質 .....	125
应用範圍 .....	129
<b>第28節 矿物、礦石及精礦 .....</b>	<b>130</b>
矿物 .....	130
礦石和精礦 .....	133
<b>第29節 精礦的處理 .....</b>	<b>134</b>
<b>第30節 毒性鈉熔化法 .....</b>	<b>134</b>
<b>第31節 鉬和銨的分開 .....</b>	<b>138</b>
<b>第32節 用氫氟酸分解鉬鐵礦鉬鐵礦 .....</b>	<b>145</b>

第33節	鈦鉭鋨精礦的處理	146
	硫酸分解法	146
	氯化法	149
第34節	金屬鉭和金屬鋨的生產方法	150
第35節	關於金屬熱還原法的一般概念	151
第36節	用還原鉭氯酸鈉的方法生產鉭和鋨的金屬粉末	156
第37節	用電解法生產鉭粉	158
第38節	密緻钽的生產	159
	壓塑	159
	煅合	160
第39節	金屬鉭和金屬鋨殘料的翻新	165
<b>第七章 鈦</b>		167
第40節	鈦的概論	167
	鈦的性質	167
	化合物的性質	169
	應用範圍	172
	蘇聯鈦工業的發展	174
第41節	鈦礦物、鈦礦石及鈦精礦	175
第42節	處理鈦精礦所得的產品	178
第43節	從鈦鐵礦生產二氧化鈦	179
	鈦鐵礦精礦的分解	179
	除去溶液中的鐵	182
	加水分解	186
第44節	四氯化鈦的生產	190
<b>第八章 鎢</b>		195
第45節	鎢的概論	195
	鎢的性質	195
	化合物的性質	197
	應用範圍	201
第46節	礦物、礦石及精礦	203
第47節	處理鎢英石精礦所得的產品	205

第48節 分解鋯英石精礦的方法 .....	206
第49節 苛性鈉熔化法.....	206
第50節 用石灰燒結法分解鋯英石.....	211
第51節 鋯氟化鉀的生產 .....	213
第52節 四氯化鋯的生產 .....	213
<b>第九章 金屬鈦和金屬鋯的生產 .....</b>	<b>217</b>
<b>第53節 鈦和鋯的製煉方法 .....</b>	<b>217</b>
<b>第54節 还原氯化物.....</b>	<b>218</b>
用鈉还原氯化鈦 .....	219
用鎂还原氯化鈦 .....	222
用鎂还原氯化鋯 .....	224
<b>第55節 用金屬鈉还原鋯氟酸鉀 .....</b>	<b>228</b>
<b>第56節 还原鈦和鋯的氧化物 .....</b>	<b>229</b>
用金屬鈣还原氧化物 .....	229
用氯化鈣还原氧化物 .....	231
<b>第57節 密緻鈦和密緻鋯的生產 .....</b>	<b>232</b>
粉末冶金法 .....	232
熔化法 .....	233
熱離解碘化物法 .....	233

---

## 第八章 鑽

### 第 45 節 鑽的概論

鑽是 Д. И. 門德雷葉夫週期系第四族的元素，1789年在分佈最廣的鑽礦物鑽英石中發現的。鑽英石是早在遠古的時候已經知道，而且是早已被用作寶石的。

純金屬鑽只是在該元素發現了120年後在1914年才獲得的。難獲純金屬鑽的原因是該金屬有與一切分佈最廣的氣體氧、氮、一氧化碳、氯等猛烈交互作用而生成固態溶液和化合物（氧化物、氮化物、碳化物、氫化物）的傾向。少量這些元素雜質都使該金屬變脆，而不能接受機械加工（鍛冶、拉絲等）。

不久以前，生產延性純鑽的唯一方法是極複雜和生產力很小的使碘化鑽熱離解的方法，用這種方法可以生產不大的可塑性金屬鑽棒。只是最近幾年才在研究相當大規模地生產延性鑽的方法方面獲得了成功。從礦石原料製得的鑽化合物和金屬鑽經常含有化學性質與鑽類似的雜質，即1922年發現的鉻。鑽裏面的鉻含量視原料的性質而定，在千分之幾至百分之幾之間。

#### 鑽的性質

密緻鑽外觀與鋼相似，鑽粉呈深灰色。

金屬鑽有兩種同質異像變體。在 $862^{\circ}\text{C}$ 以下穩定是屬於六方系的 $\alpha$ -鑽（晶格常數 $a=3.227\text{ \AA}$ ;  $C=5.137\text{ \AA}$ ）。 $\alpha$ -鑽在 $862^{\circ}\text{C}$ 以上轉變為體心六面體晶格常數 $a=3.61\text{ \AA}$ 的鑽。

下面是鑽的某些物理常數。

#### 鑽的物理性質

原子量.....	91.22
比重.....	6.49
熔化溫度, $^{\circ}\text{C}$ .....	1900~2130
沸點溫度, $^{\circ}\text{C}$ .....	2300以上

在 20°C 時的比熱，卡/克·度 ..... 0.067

比電阻，歐姆·厘米：

在 20°C 時	$41 \times 10^{-8}$	$\alpha\text{-Zr}$
在 400°C 時	$107 \times 10^{-8}$	
在 800°C 時	$143 \times 10^{-8}$	
在 1000°C 時	$128 \times 10^{-8}$	$\beta\text{-Zr}$
在 1200°C 時	$126 \times 10^{-8}$	

表 27 所載是用各種不同方法獲得的鋯的機械性質。

鋯的機械性質

表 27

金屬的特性	抗張極限強度 仟克/毫米 <sup>2</sup>	降伏點 (0.2%) 仟克/毫米 <sup>2</sup>	伸長率, %	彈性係數 仟克/毫米 <sup>2</sup>
從碘化鋯製得的，純度 99.7%，經過壓延和退火的.....	25.2	11.2	31.0	7950
同上，變形以後（截面縮小 50%）.....	52.3	37.4	2.0	8500
從四氯化鋯被還原出的， 經過熔化的.....	41.8	27.0	14.0	—
同上，變形以後（截面縮小 50%）.....	61.0	57.5	9.0	—

在空氣中金屬鋯是穩定的。使密緻金屬鋯受熱至 400~500°C 時，該金屬被氧化物薄膜所覆蓋，而當溫度超過 800°C 時，則迅速氧化而生成高價氧化物  $ZrO_2$ 。

鋯粉在 210~270°C 溫度下（依粉末細度為轉移）在空气中氧化而燃燒。

在 300~400°C 溫度下鋯已經猛烈吸收氫而生成氫在鋯中的固態溶液和氫化鋯 ( $Zr_2H$ 、 $ZrH$  和  $ZrH_2$ )。

在高度真空中在 1200~1300°C 溫度下加熱可以排除該金屬中的氫。

鋯在 900°C 以上猛烈吸收氮和一氧化碳。

鋯與氮和碳生成非常硬和非常難熔的化合物氮化鋯  $ZrN$  和碳化鋯  $ZrC$ 。與氫不同，氫和氮當金屬在真空中加熱時不能由鋯逸出。

在抗蝕性方面，鋯優越於鈦而與鉻和錳相接近。密緻金屬能抵

抗各種濃度的鹽酸和硝酸和溫度為 100°C 以下濃度為 50 % 以下的硫酸的作用。

這種金屬在室溫下不受王水的作用，溶解於氫氟酸和 100°C 時的濃硫酸，不溶於鹼的水溶液中。

### 化合物的性質

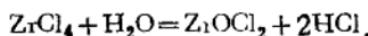
只是四價鋯化合物具有實際價值；低價化合物不穩定，因而研究得很少。

**二氧化鋯** 高價氧化鋯  $ZrO_2$  是焙解氫氧化鋯或焙解某些鋯鹽——硫酸鹽、氯化物、硝酸鹽時獲得的。純的二氧化鋯是白色的。焙解過的  $ZrO_2$  實際上不溶於鹽酸、硝酸和稀硫酸。這種氧化物在加熱時溶於氫氟酸和濃硫酸。

二氧化鋯是非常穩定和熔點很高的氧化物。生成熱 258.1 千卡/克分子。熔化溫度根據不同作者的測定在 2700~2900°C 之間。

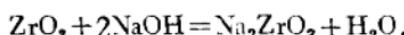
二氧化鋯有幾種同質異像變體。在 1000~1100°C 以下穩定的是單斜系的結晶形態，在 1100~1900°C 範圍內穩定的是正方晶系的結晶形態，在 1900°C 以上穩定的是三方晶系的結晶形態。

二氧化鋯是兩性的。 $ZrO_2$  與鹼共熔時是生成鋯酸鹽，二氧化鋯溶解於酸時是獲得相應的酸的鹽：硫酸鹽、氯化物及硝酸鹽。這些鹽類在水溶液中發生加水分解而生成鋯離子  $(ZrO)^{2+}$  化合物，例如按下列反應式發生加水分解：

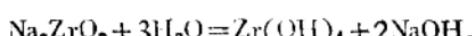


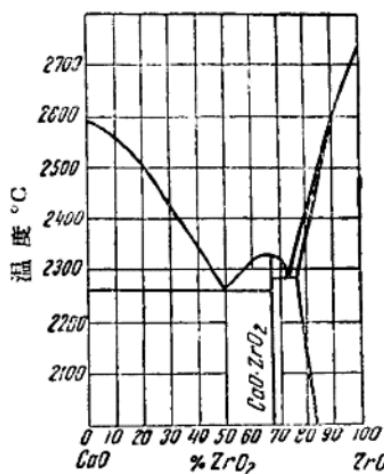
**鋯酸鹽** 已經知道有偏鋯酸 ( $H_2ZrO_3$ ) 和正鋯酸 ( $H_4ZrO_4$ ) 的鹽。大部分鋯酸鹽不溶於水。

鋯酸鈉和鋯酸鉀是二氧化鋯與苛性鹼、蘇打或碳酸鉀共熔時生成的，例如：

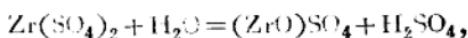


用水處理熔化產物時，鹼金屬的鋯酸鹽發生水解作用而生成氫氧化鋯：



圖 65 CaO—ZrO<sub>2</sub> 系的狀態圖

發生加水分解反應而生成絡合物：



$(\text{ZrO})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]$ ——鋯醯基硫酸。蒸發這種硫酸溶液時，有含有三個分子水的鋯醯基硫酸  $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  結晶析出。

把這種含水結晶体的分子式寫成正硫酸鋯  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  是不正確的，雖然這個分子式在化學組成方面是相同的。煮沸含鋯醯基硫酸鹽和鋯醯基硫酸的弱酸性溶液時，由於加水分解而生成溶解度很小的鹼式硫酸鋯，其組成可用如下的通式表示： $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{SO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 。

在這些鹼式硫酸鹽中，分子數比例  $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3 > 1$ 。在含 2~3 克/升  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  的稀溶液中，發現當  $\text{pH} = 2$  時開始沉澱析出鹼式鹽，而當  $\text{pH} = 4 \sim 4.5$  時則完全沉澱析出。這時候鹼式硫酸鹽中的  $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3 = 1 : 0.5$ 。

使二氧化鋯與濃硫酸一起受熱時，是獲得無水硫酸鋯  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ ——溶解於水的白色結晶物質。無水硫酸鋯溶解時，是按照上面所述的反應式生成鋯醯基硫酸。

**磷酸鋯** 加正磷酸或磷酸鈉於含鋯鹽的溶液時，是析出白色的磷

鋯酸鈣  $\text{CaZrO}_3$  和鋯酸鎂  $\text{MgZrO}_3$  是煅燒  $\text{CaO} + \text{ZrO}_2$  和  $\text{MgO} + \text{ZrO}_2$  粉末混合物時生成的。鋯酸鈣在  $2350^\circ\text{C}$  溫度下熔化，鋯酸鎂在  $2150^\circ\text{C}$  溫度下熔化。

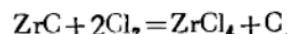
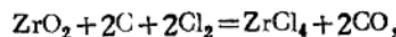
圖 65 所示是  $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$  系的狀態圖。

氧化鈣和氧化鎂溶解於二氧化鋯而生成具有立方晶格的固態溶液。這時候可以作為純二氧化鋯的特徵的同質異像變化現象消失了。

**硫酸鹽類** 正硫酸鋯  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  只是存在於濃硫酸溶液中。稀釋時溶液

酸鋯  $ZrP_2O_7$  沉澱。这种磷酸鹽实际上不溶於水和不溶於濃度為 10% 甚至 10% 以上的硫酸和鹽酸。这使得差不多可以把鋯与一切元素分開。

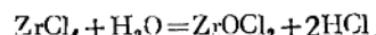
**氯化鋯和氧化鋯** 四氯化鋯  $ZrCl_4$  是供生產金屬鋯用的原始化合物之一。四氯化鋯是氯在高温下对鋯、二氧化鋯与炭的混合物或碳化鋯作用時獲得的：



四氯化鋯是在低温下昇華的白色結晶粉末；在  $330^{\circ}\text{C}$  時，在固态四氯化鋯上方的蒸气压達到一个大气压。四氯化鋯的蒸气压依溫度为轉移，可以根据下列方程式算出：

$$\lg p = -6600/T - 1.61 \lg T - 1.78T + 19.35 \quad (\text{毫米水銀柱})$$

这种鹽在 25 大气压下在  $437^{\circ}\text{C}$  時熔化。固态  $ZrCl_4$  的生成熱为 268.9 仟卡/克分子，这种氯化物的昇華熱为 -26.9 仟卡/克分子。四氯化鋯是非常吸濕的，在水溶液中（和在潮湿空气中）水解而生成氧化鋯（氯化鋯鹽基）：



沒有進一步的水解作用發生。

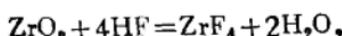
氯化鋯鹽基在水溶液中是穩定的，它以含水結晶体  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  狀態結晶析出。析出的晶体为正方系的菱柱体，具有清晰明顯的解理。这种鹽易溶於水，而在濃鹽酸中則溶解度很小（參看表 31）。

結晶体  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  在空气中可以乾燥而不改变組成。在乾燥空气中則失去一部分水而變成含兩個分子結晶水的化合物  $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$ 。在  $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$  時这种鹽即全部脫水。無水  $ZrOCl_2$  的生成熱为 246 仟卡/克分子。

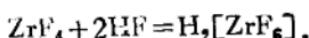
**溴化鋯和碘化鋯**  $ZrBr_4$  和  $ZrI_4$  的性質与氯化鋯相似。这两种化合物都是和氯化鋯一样容易昇華的。就  $ZrBr_4$  而言，在固态鹽上方的蒸气压在  $357^{\circ}\text{C}$  時達到一大气压，就  $ZrI_4$  而言，則在固态鹽上方的蒸气压是在  $430^{\circ}\text{C}$  時達到一大气压，这两种鹽在高压下分別在溫度為  $450^{\circ}\text{C}$  和  $499^{\circ}\text{C}$  時熔化。碘化鋯係用來藉熱离解法製取高純度的金屬

鎔。

**鋯的氟化物和絡合氟化物** 氟化鋯  $ZrF_4$  是氣态氟化氫在  $500\sim 600^\circ C$  溫度下对二氧化鋯作用時，或者是加熱二氧化鋯与酸性氟化氫的混合物時獲得的：



氟化鋯是白色的，沸騰溫度大概是  $907\sim 930^\circ C$ ，根據近似的數據生成熱為 445 千卡/克分子。氟化鋯在水中的溶解度很小，但溶於氫氟酸，这是因为生成絡酸的緣故：



与此相適應，二氧化鋯（或氫氧化鋯）在氫氟酸中係按下列反應

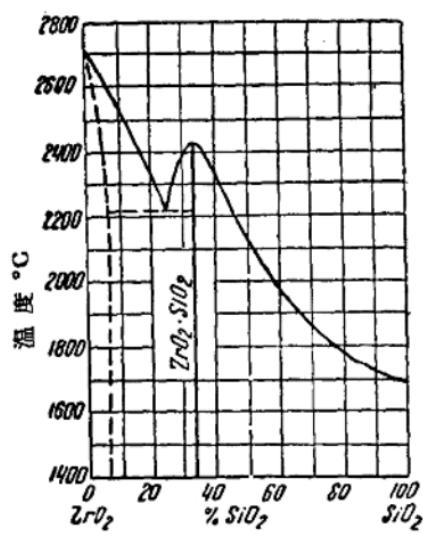
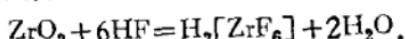


圖 66  $SiO_2-ZrO_2$  系的狀態圖

溶解：



當溶液中有鉀離子或鈉離子存在時，是生成絡鹽——鋯氟酸鹽：  
 $K_2ZrF_6$ 、 $Na_2ZrF_6$ 。

鋯氟酸鉀在工業技術上起重大的作用。這種鹽容易從溶液中成無色斜方系菱柱體結晶析出。這種鹽的溶解度與溫度的關係很大（表 28），這使得可能用再結晶法把這種鹽淨製。鋯氟酸鹽在空气中穩定，而且不吸濕，是生產金屬鋯的原始材料。

$K_2ZrF_6$  在水中的溶解度

表 28

溫 度, °C	20	50	90	100
溶 解 度, $K_2ZrF_6$ , %	1.22	2.94	11.11	23.53

**矽酸鋯**  $ZrSiO_4$  在自然界成礦物鋯英石產出。這種矽酸鹽在溫度

為 $2430^{\circ}\text{C}$ 時熔化。雜質 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2$ 使這種化合物的熔化溫度大大降低（圖66）。

**碳化鋯和氮化鋯** 碳化鋯 $\text{ZrC}$ 和氮化鋯 $\text{ZrN}$ 都是非常硬和熔化溫度很高的物質，具有金屬的性質（金屬光澤、導電性）。碳化鋯的熔化溫度為 $3530^{\circ}\text{C}$ ，氮化鋯在 $2980^{\circ}\text{C}$ 時熔化。

這兩種化合物的晶格是同一類型的（面心立方體），因之互相形成一系列連續的固態溶液。

碳化鋯 $\text{ZrC}$ 的生成熱為35.5仟卡/克分子，氮化鋯 $\text{ZrN}$ 的生成熱為82.2仟卡/克分子。

碳化鋯是在 $1900\sim2000^{\circ}\text{C}$ 下煅燒二氧化鋯與炭的混合物時按下列反應式產生的：



如果過程係在有氮在場的情況下進行，則碳化物總含有雜質氮。氮化鋯是當氮在 $800\sim1000^{\circ}\text{C}$ 溫度下與鋯粉發生作用時獲得的，或者是當氣態氮與四氯化鋯發生作用時獲得的。

### 應用範圍

目前已經確定鋯的工業用途有以下幾方面：

1. 陶器和耐火材料。
2. 製造搪瓷和玻璃。
3. 製鋼和製造有色金屬合金。
4. 煙火工業和電真空工業。

**陶器和耐火材料** 全世界所產的鋯精礦大部分係用於製造耐火製品和特種陶瓷。用作為耐火材料的是純二氧化鋯、單斜鋯礦精礦和鋯英石精礦。

二氧化鋯在 $2700\sim2900^{\circ}\text{C}$ 溫度下熔化，礦物鋯英石在 $2430^{\circ}\text{C}$ 時熔化。

但各種雜質尤其是 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 會降低這些化合物的熔化溫度。純二氧化鋯作為耐火材料的缺點是受熱時不穩定，即當加熱至高溫的二氧化鋯製品冷卻時有破裂現象發生。這種現象與二氧化鋯發生同質異像變化有關。一種同質異像變體轉變為另一種同質異像變體是與體積的改

变分不開的，这就是發生破裂的原因。加穩定劑——氧化鎂或氧化鈣於二氧化鋯可消滅破裂現象。這些氧化物溶解於二氧化鋯而生成無論在高溫或低溫下都是保有立方晶格的固態溶液。加4%的MgO於二氧化鋯已經足夠生成立方晶格的固態溶液。

二氧化鋯或礦物單斜鋯礦和鋯英石係用以製造冶金爐的耐火磚、熔化金屬和合金的坩堝、耐水管及其他製品。

某幾種在電器工業上用以製造高壓線路絕緣子、高頻率電器設備絕緣子以及內燃機火花塞絕緣子的陶瓷中加有鋯礦物或二氧化鋯。含鋯陶瓷的電解質常數很大，同時膨脹係數很小。

**搪瓷和玻璃** 二氧化鋯和鋯英石（已除去雜質鐵的）廣泛用作搪瓷的組成部分。二氧化鋯和鋯英石使搪瓷具有白色和具有耐酸性能，因之，完全代替了用以使搪瓷呈白色和具有耐酸性能的有缺點的氧化錫。某幾種玻璃中也含有鋯英石和二氧化鋯。加入 $ZrO_2$ 可提高玻璃抵抗鹼溶液侵蝕的性能。

**鋼和有色金屬合金** 鋯對氧和氮的親和力很大是用鋯作為鋼的有效脫氧劑和脫氮劑的先決條件。除去鋼中的氧和氮後可獲得機械性質較優的微晶結構。此外，鋯還與硫化合而消除鋼的熱脆性。鋯也是很值價的冶製合金的元素，某幾種鎳鋯裝甲鋼（與2%Ni一起加有0.3%Zr）、供鍛造大砲用的鋼、不銹鋼、耐熱鋼和某幾種別的鋼中都含有鋯。在某幾種鉻鋼中，鋯含量達2%。

鋯係以鋯鐵和鋯矽鐵狀態加入熔化的鋼中。鋯鐵含鋯達40%，含矽約10%，並含鋁8~10%（其餘為Fe）；鋯矽鐵含鋯20~50%，並含矽20~50%（其餘為Fe）。

加鋯於銅是有實際價值的。含鋯0.1~5%的鋯銅合金在熱處理之後（淬火和硬化回火）能夠硬化。

這種合金的強度（極限抗拉強度）達50公斤/毫米<sup>2</sup>，比未經退火的銅的強度高50%，純銅製品（線、板、管）受熱到200°C時，其強度由於回火而大大降低。加鋯可使銅的回火溫度高到500°C。加少量鋯於銅只是導電率稍為減小，但可提高銅的強度。鋯係以含鋯12~14%，其餘為銅的母合金狀態加入銅中。

鎔銅合金係用以製造點鋯電極和製造強度需要較大的電線。

某些能够抵抗腐蝕的合金中是含有鎔的。例如，由 54% Nb、40% Ta 和 6~7% Zr 組成的合金可作为白金的代用物。

**金屬鎔的应用** 現在主要是应用粉末狀的（应用範圍比較不大）和密緻金屬狀的金屬鎔。

鎔对氧的親和力很大，着火點很低（約210°C）及燃燒速度很大，是採用細鎔粉作为起爆雷管混合物和照相用闪光混合物的引火剂的先決条件。

鎔粉与氧化剂  $[Ba(NO_3)_2, KClO_3]$  混合物則形成爆破用無煙火藥。

在电真空工業上首先是利用鎔的吸收  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $CO$  和  $H_2O$  等气体的性質。为此目的，或者是应用展性鎔製造陰極射綫管中的絲柵極，或者是应用鎔粉，鎔粉係燒鋸在熾熱裝備品的部件上（陽極、柵極等）。

薄鎔板係用於具有鉬靶子的  $x$  射綫管中，在  $x$  射綫管中，鎔是用作過濾器藉以提高  $x$  射綫的單色性。

金屬鎔的可能用途远非止於如上所述，到目前为止，金屬鎔的用途是受了展性鎔的產量少和價格很高的限制。

#### 第 46 節 矿物、礦石及精礦

鎔在地殼中的重量为 0.025%。就在地殼中的分佈量而言，鎔超过像銅、鋅、錫、鎳和鉛这样的尋常金屬。

分佈最廣的鎔礦物——原矽酸鎔（鎔英石）——以不大的濃度廣泛分佈在各種岩漿火石岩和石英砂中。已經知道的鎔礦物約有20种；这些鎔礦物主要是富集在偉晶花崗岩和鹼性偉晶岩中。

礦物鎔英石和單斜鎔礦現時是鎔的主要工業來源。此外，礦石異性石和負異性石也可以用作鎔原料，但这些礦物的鎔含量少得多。

**單斜鎔礦** 是 1892 年發現的。在組成方面幾乎是純的氧化鎔  $ZrO_2$ ，其中含有雜質鉻、鐵、鈦、鋁和矽。在最純的試样中， $ZrO_2$  含量達98%。只是在巴西發現有大量的單斜鎔礦。这种礦物是磷鈮鑭礦砂中的常見雜質（磷鈮鑭礦是一種礦物，是稀土金屬的磷酸鹽）

單斜鋯礦的比重為 5.5~6，礦物硬度計硬度為 6.5，熔化溫度為 2700~2900°C（視雜質含量而定）。簡陋地加以精选的結果（在溜槽中用水洗選和在搖床上手選），可得一般稱為“鋯礦”（ЦИРКИТ）的單斜鋯礦精礦，其組成見表 29。

單斜鋯礦精礦的組成, %

表 29

ZrO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
82.12	5.20	6.36	1.29	0.83
75.2	4.65	14.95	—	—
82.67	5.45	11.60	—	0.20
78.3	2.40	13.20	—	0.20
76.6	2.01	17.6	1.7	0.70

精礦中的主要雜質是矽、鐵、鋁、鈦。為了獲得高品位精礦，是用搖床重力選礦法（把較輕的含鋁礦物分開）和電磁選礦法（磁性鐵礦物和鈦鐵礦進入磁性部分）。此外，為了把鐵分開還用硫酸加以處理。

**鋯英石** 是原矽酸鋯  $ZrSiO_4$  ( $67.2\% ZrO_2, 32.8\% SiO_2$ )。鋯英石是分佈最廣的鋯礦物。這種礦物主要集中在偉晶花崗岩中，尤其在由鹼性岩漿生成的偉晶岩中。鋯英石常常產出於本生岩破壞時生成的砂礦中，尤其是常常產生於含金砂礦和磷鉛礦砂礦中。鋯英石的比重為 4.4~4.7，礦物硬度計硬度為 7.5，熔化溫度為 2430°C 左右。

礦物鋯英石通常含有雜質氧化鈶 ( $HfO_2$  含量在 0.5% 到 4% 之間) 以及雜質  $Fe_2O_3$  (達 0.35%) 和  $CaO$  (0.05~4%)。在比較稀少的鋯英石變種中，發現有稀土金屬、銳、鉭、釔和鈾。

這種礦物呈黃色、紅棕色，呈綠色的較少。也發現有無色的變種。除氫氟酸外，各種礦物酸對鋯英石都無作用。

含有鋯英石的礦石係採用重力選礦法、磁選法和靜電選礦法進行精选。用搖床洗選可把鋯英石與石英分開。把鈦鐵礦和石榴子石（鋁、鐵、鈣和別的元素的矽酸鹽）分開係用弱磁場磁選法（鋯英石