

稀有金属材料加工工艺学

新世纪“材料科学与工程”系列教材

编著 彭志辉 主审 田荣璋

 中南大学出版社

新世纪“材料科学与工程”系列教材

稀有金属材料加工工艺学

彭志辉
田荣璋

编著
主审



中南大学出版社

稀有金属材料加工工艺学

彭志辉 编著

田荣璋 主审

☐责任编辑 秦瑞卿

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8710482

电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn

☐经 销 湖南省新华书店

☐印 装 长沙市华中印刷厂

☐开 本 850×1168 1/32 ☐印张 16.75 ☐字数 417 千字

☐版 次 2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 7-81061-757-5/TB · 023

☐定 价 30.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

前 言

稀有金属是当代高新技术的基础原材料,其产品品种、质量、性能、产量与成本可在一定程度上反映一个国家的科学技术水平,它与一个国家的综合国力有着不可分割的重大关系。

我国稀有金属工业的发展,经过几代人的艰苦奋斗,经历了一个从无到有、从小到大不断成长的历程。特别是改革开放以来,经过“七五”、“八五”、“九五”科技攻关,使我国稀有金属工业取得了高速发展,取得了令世界瞩目的伟大成就。我国的钨产量占世界第一,钨冶炼技术也达到了世界先进水平。原子能级海绵锆是关系到我国核电站的关键材料,过去从国外进口受诸多限制,通过科技攻关,已能生产满足国内需求的原子能级海绵锆,为我国的国防、核能做出了重要贡献。20 世纪 90 年代以来,我国钽冶炼加工业实施多项技术引进取得成功,使我国钽的生产技术达到世界先进水平,并实现了高比容电容器钽粉的首次出口。但是,综合分析我国稀有金属工业的发展水平,同发达国家仍存在差距,主要表现在整体水平低,许多产品生产规模小、装备水平差,生产自动控制远未普及,产品品质不稳定,产品深加工亟待发展,产品成本偏高缺乏竞争力等问题。我国应充分利用加入 WTO 的大好时机,力争在最短的时期内使我国的稀有金属工业赶上和达到发达国家的水平,我们任重道远,仍需努力。

本书是在多年教学、科研实践基础上,按照学校专业教学计划和教学大纲要求,经过多次修改教学讲义编写而成。

限于篇幅,本书主要从加工的角度出发,对目前能作为材料使用的稀有金属进行介绍,在绪论中主要介绍了稀有金属的分类及

其在国民经济中的地位;第一章中对稀有金属冶金物理基础进行了叙述;从第二章到六章分别介绍了致密及高纯稀有金属的制备,稀有金属的自由锻造,丝棒材生产、管棒材生产、板带材生产的有关工艺、设备、润滑以及与产品品质有关的基本理论和基本知识。在书末收录了部分稀有金属的二元相图,以方便读者查阅和使用。

在本书的编写过程中,得到了田荣璋教授(主审)、娄燕雄教授、尹志民教授、潘叶金教授、潘青林教授、汪明朴教授等的指导,他们对本书提出许多宝贵意见和建议,在此一并表示衷心感谢。书中还引用了参考书中的许多宝贵资料,在此向作者致以衷心感谢。

由于编者的水平有限,书中错误和遗漏之处难免,恳请读者和同行批评指正。

编 者
2003 年 5 月

目 录

绪 论

0.1 稀有金属的分类	(2)
0.1.1 稀有轻金属	(3)
0.1.2 稀有高熔点金属	(3)
0.1.3 稀土金属	(4)
0.1.4 稀有分散性金属	(4)
0.1.5 稀有放射性金属	(5)
0.2 稀有金属在国民经济中的地位	(5)
0.3 稀有金属材料加工工艺学课程研究的对象、目的及意义	(7)

第一章 稀有金属材料物理冶金基础

1.1 钨、钼材料物理冶金基础	(8)
1.1.1 钨、钼材料的物理力学性能	(8)
1.1.2 钨、钼的化学性能	(10)
1.1.3 钨、钼的脆性、韧性和断裂行为	(17)
1.1.4 钨、钼合金	(20)
1.1.5 钨、钼及其合金的热处理	(34)
1.2 钛及钛合金的物理冶金基础	(42)
1.2.1 合金元素在钛合金中的作用	(48)

1.2.2	钛及钛合金的热处理	(56)
1.2.3	钛及钛合金的性能	(68)
1.3	钽、铌及其合金的物理冶金基础	(78)
1.3.1	钽、铌的物理-力学性能	(80)
1.3.2	杂质及合金元素在钽、铌中的作用	(85)
1.3.3	钽、铌合金的强化机理	(98)
1.3.4	钽、铌及其合金的热处理	(101)
1.4	锆、铪及其合金的物理冶金基础	(107)
1.4.1	锆、铪的基本性能及特点	(108)
1.4.2	锆、铪的应用	(109)
1.4.3	杂质及合金元素在锆中的作用	(110)
1.4.4	锆及其合金的热处理	(113)
1.4.5	锆的性能	(116)
1.4.6	铪的性能	(121)
1.5	稀土金属的物理冶金基础	(131)
1.5.1	稀土金属的主要物理性能	(134)
1.5.2	稀土金属的主要力学性能	(137)
1.5.3	稀土金属的主要化学性能	(150)
1.5.4	稀土金属的应用	(151)

第二章 致密、高纯稀有金属生产

2.1	概述	(154)
2.1.1	粉末冶金法制坯的主要优缺点	(156)
2.1.2	真熔炼法制锭的主要优缺点	(156)
2.2	粉末冶金坯料的制备	(157)
2.2.1	粉末的制备	(163)
2.2.2	粉末的压制成型	(170)

2.2.3	预烧结	(188)
2.2.4	高温烧结	(190)
2.3	坯锭的熔炼	(198)
2.3.1	真空自耗电极电弧熔炼	(201)
2.3.2	电子束熔炼	(209)
2.4	钨、钼粉末冶金制品	(217)
2.4.1	粉末冶金制备高温耐磨材料	(217)
2.4.2	W - Cu 电子封装材料	(221)
2.4.3	Mo - Cu 电子封装材料	(221)
2.4.4	钼顶头及其他异型制品	(223)
2.5	钨、钼、钽、铌单晶制取及稀土金属提纯	(224)
2.5.1	单晶钨制取	(224)
2.5.2	单晶钼制取	(230)
2.5.3	单晶钽、铌制取	(232)
2.5.4	悬浮区域熔炼 - 电传输联合法提纯稀土金属	(234)
2.6	致密钨镀层及异型制品制取	(237)
2.6.1	WF ₆ 气相还原制取钨镀层	(238)
2.6.2	用氢还原 WCl ₆ 制取钨镀层	(242)
2.6.3	钨镀层的结构及组成	(243)
2.6.4	CVD 生产钨管	(243)
2.6.5	CVD 生产钨的异型制品	(244)
2.6.6	PVD 制取钨镀层	(245)

第三章 稀有金属材料的自由锻造

3.1	自由锻造的基本方法	(247)
3.1.1	墩粗	(247)

3.1.2	拔长	(251)
3.1.3	冲孔与扩孔	(254)
3.1.4	切割	(257)
3.2	加热、锻造设备	(258)
3.2.1	加热设备	(259)
3.2.2	锻造设备	(259)
3.3	锻造工艺	(263)
3.3.1	钨、钼及其合金的锻造工艺	(263)
3.3.2	钽、铌及其合金的锻造工艺	(264)
3.3.3	钛及钛合金的锻造工艺	(265)
3.3.4	锆、铪及其合金的锻造工艺	(270)
3.4	锻件的主要缺陷及消除方法	(271)

第四章 稀有金属丝棒材生产

4.1	旋锻	(273)
4.1.1	旋锻的基本原理	(273)
4.1.2	旋锻工艺	(276)
4.1.3	旋锻过程中金属变形规律	(279)
4.1.4	稀有金属旋锻棒料的退火	(284)
4.1.5	旋锻制品常见缺陷与产生原因及防止措施	(285)
4.1.6	旋锻设备及旋锻模	(286)
4.2	拉制	(290)
4.2.1	拉制的基本原理	(290)
4.2.2	拉制时金属的流动特性	(299)
4.2.3	拉制工艺	(301)
4.2.4	拉制润滑	(307)

4.2.5 拉丝工艺实例	(310)
4.3 拉制设备	(322)
4.3.1 拉丝机	(322)
4.3.2 拉丝模	(322)
4.3.3 退火炉	(327)
4.4 丝材的缺陷及产生原因与防止措施	(328)

第五章 稀有金属管棒材生产

5.1 挤压法生产管棒坯	(334)
5.1.1 挤压工艺特点与工艺参数计算	(334)
5.1.2 挤压方法	(341)
5.2 挤压坯料的加热及工模具预热	(342)
5.2.1 挤压坯料加热温度确定原则	(342)
5.2.2 挤压坯料加热速度、加热时间确定原则	(345)
5.2.3 挤压工模具的预热	(352)
5.3 挤压工艺参数的选择	(353)
5.3.1 挤压比 λ 的选择	(353)
5.3.2 挤压速度的选择	(355)
5.3.3 挤压润滑剂的选择	(355)
5.4 挤压制品缺陷及防止措施	(357)
5.5 斜轧穿孔与旋压	(359)
5.5.1 钛合金斜轧穿孔前管坯的加热	(359)
5.5.2 稀有金属管材旋压	(361)
5.6 管材冷轧	(367)
5.6.1 轧管轧制力的计算	(369)

5.6.2	冷轧管材工艺参数的选择	(374)
5.6.3	冷轧管材工艺润滑及冷却	(377)
5.6.4	冷轧管材工具设计	(378)
5.7	管材温轧	(384)
5.7.1	温轧机	(384)
5.7.2	温轧主要工艺参数	(386)
5.7.3	温轧工艺润滑	(386)
5.8	管棒拉制	(388)
5.8.1	拉制设备	(390)
5.8.2	拉制力的计算及影响拉制力的因素	(390)
5.8.3	拉制工艺及润滑	(392)
5.8.4	常见拉制的缺陷及消除方法	(396)

第六章 稀有金属板带材生产

6.1	轧制工艺参数的选择	(398)
6.1.1	热轧工艺参数的选择	(398)
6.1.2	冷轧工艺参数的选择	(407)
6.1.3	温轧工艺参数的选择	(415)
6.1.4	换向轧制	(419)
6.2	轧制力的计算	(422)
6.2.1	轧制力	(422)
6.2.2	轧制力计算	(423)
6.3	稀有金属板带材热处理	(440)
6.4	稀有金属轧制板带材常见缺陷及处理方法	(444)
6.4.1	稀有金属热轧板带常见缺陷及消除方法	(444)

6.4.2 稀有金属冷轧板箔材常见缺陷及消除方法	(445)
--------------------------------	-------

附 录

附录1 公式(4-12)中 $m = \frac{4}{3\sqrt{3}}(\tan\alpha + \frac{f}{2})$ 值	(449)
附录2 公式(4-12)中 $a = \frac{1}{\cos \frac{\alpha}{2}} + \frac{f}{\tan\alpha \cos \frac{\alpha}{2}} - 1$ 值	(451)
附录3 公式(4-12)中 $\frac{1}{\lambda^\alpha}$ 值	(453)
附录4 公式(4-11)中 $1 + f\cot\alpha$ 值	(455)
附录5 部分稀有金属二元相图	(457)
主要参考文献	(522)

绪 论

从 20 世纪开始,一些从前找不到用途的化学元素,在工业中开始起重要作用。这些元素统称为稀有元素或稀有金属。在门捷列夫元素周期系中,每族中都有稀有金属。当然,由于它们的物理、化学性质不同,彼此之间差异是很大的。

究竟是什么原因,使这些性质如此不同的金属归结在一起成为一类稀有金属呢?

首先,因为大多数稀有金属是在 18 世纪末和 19 世纪初才发现;其次,许多稀有金属在地壳中分布很少,而且极为分散;第三,某些稀有元素很难提取和制备成纯金属。因而,稀有金属在工业上的应用较其他常用金属要迟。所以,稀有金属最初的概念是和那些在技术方面不用或少用的金属联系在一起的。但是,目前稀有金属中的许多金属,早已成为现代工业技术中普遍使用的金属。许多工业部门,如果不使用稀有金属,它们根本无法存在和发展。

如上所述,稀有金属成为一类,并非是对元素进行某种科学研究分类的结果,而是历史形成的。

稀有金属,人们一般容易理解为它们是在地壳中的丰度很小。这种理解是不全面不科学的。大部分稀有金属丰度的确很小,但有些稀有金属的丰度却很大。例如钛(Ti)是一种稀有金属,但钛的丰度为 0.45%,比工业中早已普遍应用的锌(丰度为 $8.3 \times 10^{-3}\%$)、铜(丰度为 $4.7 \times 10^{-3}\%$)、铅(丰度为 $1.6 \times 10^{-3}\%$)高得多。在金属元素中其丰度仅次于铝、铁、钙、钠、钾、镁,位居第七。又如稀有金属锆(Zr)丰度为 0.017%、钒(V)丰度为 $9 \times$

$10^{-3}\%$,也比铜、铅、锌丰度高得多。故丰度的大小不是稀有金属命名的主要依据。

此外,有些金属由于它们的分散性,不能形成或很难形成独立的矿物和矿床,而被列为地壳中极稀有的金属。比如,镓在地壳中的含量多于锡、汞。但是,镓不能形成独立的矿物,而以分散状态存在于其他矿物之中。可是锡、汞却能形成矿物和矿床,因而,在地壳中反而分布较广。可见,在地壳中分布量少是一些稀有金属的特征,但并不是所有稀有金属的共同特点。

0.1 稀有金属的分类

稀有金属根据其物理化学性质或其在矿物中的共生情况,可以分为五类(见表0-1)。

表0-1 稀有金属的分类

在周期表中的族别	元 素	在分类上的类别及数量
I A II A	锂(Li)、铷(Rb)、铯(Cs) 铍(Be)	稀有轻金属 (共4个元素)
IVB VB VIB	钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf) 钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta) 钨(W)、钼(Mo)、铼 ^① (Re)(VII B)	稀有高熔点金属 (共9个元素)
III A IV A VIA	镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl) 锗(Ge) 硒(Se)、碲(Te)	稀有分散性金属 (共6个元素)
III B	钪(Sc)、钇(Y)、镧(La) 及镧系元素(从钪至镥共14个元素)	稀有稀土金属 (共17个元素)

续表		
在周期表中的族别	元 素	在工业分类上的类别及数量
ⅢB	钪(Ac)及钪系元素(钍(Th)、镤(Pa)、铀(U)及各种超铀元素)	稀有放射性元素 (共 19 个元素)
ⅥA	钋(Po)	
ⅠA	钷(Tr)	
ⅡA	镭(Ra)	
ⅦB	锝(Tc)	

①镱是典型稀散元素,但按性质可归为难熔金属一类

0.1.1 稀有轻金属

稀有轻金属包括元素周期表中第Ⅰ族主族的锂(Li)、铷(Rb)、铯(Cs)和第Ⅱ族主族的铍(Be)共四个元素,其共同特点是密度小。锂、铷、铯、铍的相对密度分别为 0.53、1.55、1.87、1.85。这四种金属化学活性强,其氧化物和氯化物都极其稳定,很难还原成金属,一般都采用熔盐电解法或金属热还原法制取。

0.1.2 稀有高熔点金属

稀有高熔点金属包括化学元素周期表中第Ⅳ族副族的钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf),第Ⅴ族副族的钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta),第Ⅵ族副族的钨(W)、钼(Mo),第Ⅶ族副族的铼(Re),共九个元素。这类元素共同的物理、化学性质是由它们在化学周期表中的位置所决定的。在这类元素中,从一个元素过渡到邻近的另一个元素,其内层电子(d-层)进行重新组合。原子结构的这一特点,决定了这类金属的一系列物理、化学性质。其共同特点是熔点高,硬度大,具有多种原子价,抗腐蚀性强。

高熔点稀有金属能与一系列非金属反应生成非常难熔、坚硬而化学稳定性好的化合物;其中具有重要实用价值的有碳化物、氮

化物、硼化物及硅化物。

在生产工艺上,一般都是先制取其纯氧化物或卤化物,再采用还原法或熔盐电解法从中制得金属粉末或海绵体,然后用粉末冶金法或高温真空熔炼法制得致密金属。

0.1.3 稀土金属

稀土金属包括元素周期表第Ⅲ族副族的钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)及镧系元素[从原子系数为58的铈(Ce)至71的镥(Lu)],共17个元素。其共同特点是最外两层电子结构相同,钇及钪也与之相似。因此,这类元素物理、化学性质非常相似,而且在矿物中共生在一起,在冶炼过程中的行为也大体相似,故彼此分离成纯金属是生产工艺中的一个难题。

0.1.4 稀有分散性金属

稀有分散性金属包括元素周期表中第Ⅲ族主族的镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl),第Ⅳ族主族的锗(Ge),第Ⅵ族主族的硒(Se)、碲(Te),共6个元素。这类金属元素的共同特征是其在地壳中的分散性,只有极少的独立矿物,一般都是以同晶形杂质形态存在其他矿物晶格中。例如镓往往以同晶形态存在于铝土矿中,铟存在于有色金属硫化矿中,锗存在于煤或有色金属硫化矿中;因此不可能直接生产这些金属的精矿,而在处理含有上述稀散金属元素矿物提取其他有色金属的过程中,稀散金属富集于某一副产品中,例如在沸腾焙烧硫化锌矿时,在其烟尘中富集了稀散金属铟、铊、锗等稀散金属。这些烟尘则成为提取稀散金属铟、铊、锗的原料。但是,由于烟尘中稀散金属含量仍然很低(一般小于0.1%),故进一步富集是其生产的关键环节之一。

铪和铼一般也是以同晶型存在于其他矿物中,如铪存在于锆石英中,铼常存在于辉钼矿及铜的硫化矿中,从这方面来说与稀散

金属相似,但其物理、化学性质与稀有高熔点金属相似,故常列入稀有高熔点金属。

0.1.5 稀有放射性金属

稀有放射性金属包括各种放射性金属如钫(Fr)、锝(Tc)、钷(Pe)、镭(Ra)及锕系元素[从原子序数 89 的锕(Ac)到原子序数为 103 的铷(Lr)],即钷、铀及超铀元素,共十九个元素。

这类元素的共同特征是都具有放射性,从而很大程度上决定了它们的处理工艺、使用方法及应用的特殊性。

天然放射性元素由于彼此性质接近,在矿物中往往共生,在稀土金属矿物中往往含有天然放射性金属元素,其生产方法亦与稀土金属生产有许多相似之处。

0.2 稀有金属在国民经济中的地位

随着近代科学技术的高速发展,对材料提出了日益严格的要求。而由于稀有金属具有各种优良性能,因而在国民经济各部门及航天、能源、电子、化工等近代科学各领域中都占有重要的地位。

稀有金属钛材、钽材和铌材都同时具有耐高温高压、耐腐蚀等特点,因此,在化学工业中广泛被用来制造在高温高压、强腐蚀条件下工作的化工设备。用它们替代不锈钢能提高设备使用寿命十倍以上。优质钛材在化工设备上的应用,给某些化工过程带来了重大的变革,也使某些过去被认为难以实现的化工过程成为可能。同时许多稀有金属化合物、例如钨钼化合物成为化工过程中的重要催化剂。

稀有金属中放射性金属钷、铀是能源工业中重要的核原料;稀有高熔点金属钨,由于同时具备耐高温、耐腐蚀,热中子俘获面小