

内 容 简 介

本书主要论述了钽、铌冶金的基本原理，介绍了从钽、铌矿石到金属钽、铌及其合金材料的整个冶金工艺过程；还概述了钽、铌的性质和应用，钽铌冶炼厂废水的处理，并附有国外钽、铌产品标准。

本书可供从事钽铌生产、科研和设计的技术人员和大专院校有关专业师生参考。

钽 铌 冶 金

幸良佐 编译

肖文至 校补

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 12 7/8 字数 333 千字

1982年4月第一版 1982年4月第一次印刷

印数00,001~1,500册

统一书号：15062·3807 定价1.60元

前 言

钽、铌属于稀有高熔点金属，它广泛应用于现代工业。

我国钽铌工业创建于五十年代中期，到六十年代中期已初步建成了独立的钽铌工业体系。至今，钽、铌材料已初步满足了社会主义建设的需要。但在增加钽铌品种和扩大它们的应用方面还需做大量工作，特别是扩大铌的用途和充分利用我国丰富的铌资源方面，仍须作出巨大的努力。

为适应我国稀有金属冶金科学技术发展的需要，我们编写了这本《钽铌冶金》。本书是在选译美国1963年出版的、F.T.Sisco所著《Columbium and Tantalum》一书的基础上，并根据国内外钽铌冶金工业近年的发展状况编写而成的。书中比较系统地介绍了从钽、铌矿石到钽、铌材料的整个冶金工艺过程，论述了钽、铌冶金的基本原理，反映了当前钽铌科研、生产和应用方面的主要成果。由于我们水平有限，调查研究不够，书中难免有不少缺点和错误，敬请读者批评指正。

在编写本书过程中，曾得到周立同志热情的指导和帮助，他对本书初稿提出了许多宝贵意见。对此谨表示衷心的感谢。

编译者

1980年9月

目 录

前 言

第一章 铌和钽的性质	1
第一节 金属铌和钽的性质	1
一、铌和钽的物理性质	1
二、铌和钽的化学性质	4
三、铌和钽的机械性能	11
第二节 铌和钽化合物的性质	26
一、氧化物	26
二、卤化物	26
三、碳化物	27
四、氮化物	29
五、硼化物	30
六、硅化物	30
七、硒化物	31
八、钽酸盐和铌酸盐	31
九、铌的金属间化合物	33
第二章 钽和铌的应用	35
第一节 钽的应用	35
一、电子工业方面	37
二、其他工业方面	43
第二节 铌的应用	46
一、钢铁工业方面	46
二、其他工业方面	49
第三章 铌和钽的矿物、矿石和精矿	52
第一节 铌、钽矿物及其资源	52
一、铌、钽矿物	52
二、铌、钽资源	59
第二节 铌、钽精矿的制备	71
一、选矿方法	71
二、选冶方法	71
三、冶金方法	80

第四章 铈和钽的提取和分离	87
第一节 精矿分解	87
一、碱熔法	87
二、酸分解法	91
三、氯化法	92
四、氟化法	96
五、电解法	99
第二节 铈钽分离方法	102
一、分步结晶法	102
二、选择氯化法	105
三、选择还原法	106
四、蒸馏法	106
五、液-液萃取法	109
第三节 工业萃取实例	122
一、酮类萃取剂实例	122
二、醇类和胺类萃取剂实例	127
第五章 铈和钽金属的制取	141
第一节 还原方法	141
一、氧化物的还原	141
二、氯化物的还原	153
三、氟化物的还原	157
四、钠还原氟化物工艺的改进	160
五、电解还原	183
第二节 碳还原法制取金属铈	190
一、碳还原过程的机理	190
二、间接碳还原法生产铈条	194
三、直接碳还原法生产铈粉	202
第三节 混合装料式钠还原法制取钽粉	205
一、混合装料式钠还原工艺概述	205
二、混合装料式钠还原生产实例	212
第六章 提高钽粉质量的途径	220
第一节 影响钽粉质量的主要因素	220
一、钽粉纯度	220
二、钽粉粒形和粒度	223
第二节 提高钽粉质量的主要方法	227

一、提纯方法	227
二、制粉方法	228
三、热处理方法	238
第七章 铌和钽金属的熔炼	250
第一节 真空烧结	250
一、真空烧结炉	250
二、钽和铌的烧结	251
第二节 真空电弧熔炼	263
一、真空电弧炉	263
二、自耗电极熔炼的操作	266
三、钽和铌的自耗电极熔炼	269
第三节 电子束熔炼	273
一、电子束炉	273
二、钽和铌的电子束熔炼	279
第四节 电子束区域熔炼	287
一、电子束区域熔炼炉	287
二、钽和铌的电子束区域熔炼	289
第八章 铌和钽金属的压力加工	294
第一节 加工方法概述	294
一、铌、钽铸锭开坯	294
二、表面清洗和退火	297
第二节 铌、钽加工材的生产	299
一、管材	299
二、板、带、箔材	300
三、棒、丝材	304
第九章 铌合金和钽合金	308
第一节 铌、钽合金发展现状	308
一、铌合金概况	308
二、钽合金概况	313
第二节 铌、钽合金的性能	313
一、铌合金的性能	313
二、钽合金的性能	318
第三节 铌、钽合金的熔炼	319
一、真空电弧熔炼	322

二、电子束熔炼	330
第四节 铌、钽合金的压力加工	330
一、加工方法概述	330
二、铌、钽合金加工材的生产	335
第十章 钽铌工厂废水的处理	345
第一节 合并处理	345
一、方法概述	345
二、石灰法处理含氟、钽废水	346
第二节 分别处理	347
一、萃取残液的处理	348
二、钽、铌沉淀母液的处理	354
附 录	
附录一 国外铌、钽原料标准	357
附录二 国外铌产品标准	359
附录三 国外钽产品标准	368
附录四 国外铌、钽生产和消费	394
附录五 国外钽铌生产的主要企业	399

第一章 铌和钽的性质

第一节 金属铌和钽的性质

铌和钽是周期表中第ⅤB族元素。铌的原子序数41，原子量92.91；钽的原子序数73，原子量180.95。

铌和钽的化学性质很相似，它们在矿石中经常伴生在一起。铌与钽都是银灰色有光泽的金属，粉末呈深灰色。金属铌和钽的外观似铂（钽稍暗）。

一、铌和钽的物理性质^[1]

铌和钽的一般物理性质列于表1-1。

两种金属的蒸气压与温度的关系如下：

蒸气压（大气压）	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	1
温度（°C）：						
铌	1549	1673	1838	2038	2160	2982
钽	1649	1982	2149	2371	2649	3482

铌和钽的线性热膨胀系数如下：

热膨胀系数	温度范围（°C）
铌	
$\Delta l/l = 7.59 \times 10^{-6}(T-18) + 6.96 \times 10^{-10}(T-18)^2$	842~2201
$\Delta l/l = 6.892 \times 10^{-6} + 8.17 \times 10^{-10}T^2$	18~1000
$\alpha = 7.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	0~100
钽	
$\Delta l/l = 6.08 \times 10^{-6}(T-18) + 7.50 \times 10^{-10}(T-18)^2$	862~2222
$\Delta l/l = 8.97 \times 10^{-6} + 2.67 \times 10^{-6}T_e + 4.44 \times 10^{-10}T_e^2$	1093~2760
式中 $T_e = T(^{\circ}\text{F}) - 70$	
$\Delta l/l = 6.60 \times 10^{-6}(T-27) + 5.2 \times 10^{-10}(T-27)^2$	27~2427
$\alpha = 6.55 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	0~100

铌和钽在室温下的热导系数分别为0.127卡/厘米·秒·°C和0.130卡/厘米·秒·°C。铌在0~600°C范围内的热导系数如下：

温度 (°C)	0	100	200	300
热导系数 (卡/厘米·秒·°C)	0.125	0.130	0.135	0.140
温度 (°C)	400	500	600	
热导系数 (卡/厘米·秒·°C)	0.145	0.151	0.156	

在1090~2760°C范围内, 钽的热导系数 K (焦耳/厘米·秒·°C) 符合如下的关系式:

$$K = A(T/\rho)$$

式中 A —— 2.45×10^{-8} 瓦特·欧姆/°C²;

T ——温度, °C;

ρ ——在温度 T 下的比电阻 (欧姆·厘米)。

在0~1400°C范围内, 两种金属的比热和热容符合如下的关系式:

铌 (在1400°C真空退火5小时)

比热, $c_p = 0.06430 + 0.772766 \times 10^{-5}t + 0.234774 \times 10^{-8}t^2$ (卡/克·°C)

热容, $c_p = 6.0120 + 0.722533 \times 10^{-3}t + 0.21952 \times 10^{-6}t^2$ (卡/克分子·°C)

钽 (在1400°C真空加热9小时)

比热, $c_p = 0.033218 + 0.4198 \times 10^{-5}t + 0.3295 \times 10^{-9}t^2$ (卡/克·°C)

热容, $c_p = 6.0244 + 0.38066 \times 10^{-3}t + 0.19919 \times 10^{-7}t^2$ (卡/克分子·°C)

铌和钽在室温下的比电阻分别为16.0和13.58微欧·厘米。铌的比电阻与温度的关系是:

温度 (°C)	0	100	200	300	400
ρ (微欧·厘米)	15.2	19.18	23.13	27.09	31.04
温度 (°C)	500	600			
ρ (微欧·厘米)	35.00	38.96			

在0~100°C范围内, 钽的比电阻是:

$$\rho = 12.56 + 0.0487 \times 10^{-6}$$

表 1-1 铌和钽的物理性质

性 质	铌	钽
晶体学性质		
晶体结构	体心立方	体心立方
晶格常数(Å)	3.2941	3.2959
配位数	8	8
离子半径(Å),按CN.8	1.426	1.426
空间点群	$1\frac{4}{m}3\frac{2}{m}$	$1\frac{4}{m}3\frac{2}{m}$
原子和核子性质		
密度, 20℃(克/厘米 ³)	8.66	16.62 16.64
原子体积(厘米 ³ /克原子)	10.83	10.9
天然同位素	93	181
热中子俘获截面(靶/原子)	1.1	21.3
热性质		
熔点 (℃)	2468	2996
沸点 (℃)	4927	5427
比热, 0℃(卡/克)	0.06430	0.03322
热容, 0℃(卡/克分子)	6.012	6.024
热容, 25℃(卡/克分子)	5.95	6.08
熵, 25℃(卡/克分子)	8.73	9.90
熔化潜热(卡/克分子)	6400 (38卡/克)	7500 (69卡/克)
蒸发潜热(千卡/克原子)	166.5	180
燃烧热(卡/克)	2379	1380
电和磁性质		
导电率, 18℃(%IACS) ^①	13.2	13.0
电化当量(毫克/库仑)	0.19256	0.37488
标准电位 E° (伏)	(Nb/Nb ⁺⁵)0.96	(Ta/Ta ⁺⁵)1.12
磁化率, 25℃(CGS)	2.28×10^{-6}	$0.825 \times 10^{-6}, 0.849 \times 10^{-6}$
光学、热离子和电子性质		
光谱发射率, 当 $\lambda = 6500 \text{ Å}$	0.37	0.49
		在1400℃, 0.20
		在1500℃, 0.21
		在2000℃, 0.25
全辐射(瓦/厘米 ²)	在1880℃, 22	在1330℃, 7.3
	在1980℃, 30	在1530℃, 12.8
		在1730℃, 21.2
折射率	1.80	2.05

续表 1-1

性 质	铌	钽
电离电位 (伏)	6.67	7.3 ± 0.3
电子发射 A (安培/厘米 ²)	37.57	60
功函 (电子伏特)	4.01	4.10
正离子发射 (电子伏特)	5.5	10.0
电子排列	$4d^4 5S^1$	$5d^3 6S^2$

① IACS为国际退火铜标准。

式中 T ——温度, °C

铌和钽的超导转变温度分别为9.17°K和4.4°K。

二、铌和钽的化学性质

1. 在化学介质中的行为 金属铌和钽在许多矿物酸及其它水溶液介质中的抗腐蚀性能都很好, 这可能是由于生成了一层薄的氧化层, 能够保护在它下面的金属不受侵蚀。两种金属均不溶解于王水和浓硝酸中, 但溶解于硝酸和氢氟酸混合液中。单独的氢氟酸缓慢作用于铌, 与钽则几乎不起作用 (铂催化下钽溶解于氢氟酸中)。表1-2列出了各种酸对钽和铌的腐蚀试验结果。碱溶液几乎不与钽作用, 但较显著地与铌作用。熔融碱与两种金属作用时, 形成铌酸盐和钽酸盐。

铌和钽对土壤、海洋及工业气氛抗腐蚀性强。一般说来, 铌抗腐蚀性能比钽差一些。纯铌在各种化学介质中的抗腐蚀性能见表1-3。

2. 在液体金属中的行为 液体金属已用作热传递的介质。与其它流体相比, 液体金属具有较高的热传导系数, 它们也适于在较高温度下使用。因此, 对原子能发电工业, 液态金属的这些特性就十分引人注意。如果要成功地应用液体金属, 那就必须选择适当的结构材料, 要求这些材料在工作温度下与液体金属不起作用。对金属材料而言, 可以根据它们对液体金属的溶解度及生成化合物的倾向来判定它们在工作条件下的特性。

金属铌和钽对某些液态金属的抗腐蚀性能是比较好的 (见表

表 1-2 钽和铌的腐蚀试验结果⁽²⁾

酸浓度(%)	平均腐蚀速度 (毫米/年)			
	Ta	Nb	Ta	Nb
	沸 点 (酸)		190℃	
H ₂ SO ₄	1	<0.0254	<0.0254	<0.0254
	5	<0.0254	<0.0254	<0.0254
	10	<0.0254	<0.0254	<0.254 ^①
	20	—	—	<0.7620 ^①
	30	<0.0254	<0.0254	>1.2700 ^①
	40	—	—	>2.540 ^①
	50	<0.0254	<0.0254	>7.6200 ^①
	60	—	—	>10.1600 ^①
	70	<0.0254	>8.3500 ^①	<0.5080
	75	<0.0508	—	<0.5080
	80	<0.127 ^①	—	<0.5080
	85	<1.270 ^①	—	<0.5080
	浓	>5.080 ^①	—	<0.5080
HCl	1	<0.0254	<0.0254	<0.0254
	5	<0.0254	<0.5080 ^①	<0.0254 ^①
	10	<0.0254	<0.1270 ^①	<0.0254
	15	<0.0254	<0.8350 ^①	>12.7000 ^①
	20	<0.0254	<1.2700 ^①	<0.0254
	25	—	—	<0.5080 ^①
	30	—	—	<0.1524 ^①
	浓	—	—	<0.7620 ^①
HNO ₃	1	<0.0254	<0.0762	<0.0762
	10	<0.0254	<0.0762	<0.0762
	20	<0.0254	<0.0762	<0.0762
	30	<0.0254	<0.0762	<0.0762
	40	<0.0254	<0.0762	<0.0762
	50	<0.0254	<0.0762	<0.0762
	60	<0.0254	<0.0762	<0.0762
	70	<0.0254	<0.0762	<0.0762

①易变脆。

②对 8 块钽经 90 小时 28 次试验的平均数据为 0.2946 毫米/年。

表 1-3 纯铌在各种化学介质中的抗腐蚀性能^[3]

介 质	浓度(%)	温度(℃)	腐蚀率(毫米/年)
硝酸	浓	25	0.0000
硝酸和氢氟酸混合液	—	20~100	很快溶解
双氧水	30	21	0.0008
氢氟酸	40	20~100	溶解
硫酸	20	21	0.0000
	25	21	0.0000
	98	21	0.0004
	浓	21	0.00051
	浓	50	0.0032(铌变脆)
	浓	100	0.076(铌变脆)
	浓	150	0.852(铌变脆)
	浓	175	5.68(很快溶解)
	浓	200	很快溶解
硫酸 + 铬酐		100	0.032
盐酸	20	19~26	0.0000
	浓	19~26	0.0006
	浓	100	0.034
盐酸 + 硝酸	—	50~60	0.0254
磷酸	85	150	0.0000
	85	210	0.0132
氯酸	浓	150	0.0000
氨(水溶液)	25	150	0.0000
氢氧化钾	5	20	0.1885
	5	100	使铌变脆
	40	100	很快溶解
氢氧化钠	5	20	0.02815
	5	100	变脆
	40	110	很快溶解
二铬酸钾	饱和水溶液	0~150	腐蚀
氯化铝	饱和水溶液	0~150	0.0000
氯化铵	饱和水溶液	0~150	0.0000
氯化钠	—	0~150	0.0000
氯化锌	—	0~150	0.0000
乳酸	85	19~26	0.0000
醋酸	—	19~26	0.0000
草酸	饱和水溶液	19~26	0.01405(变脆)
碳酸	饱和水溶液	19~26	0.0000

1-4和图1-1)，因而可用作这些液态金属的结构材料。

3. 与气体反应的行为^{〔5〕} 金属铋和钽的重要性质之一是能够吸收气体（氢、氮及其它气体），并形成相应的固溶体或化合物。

表 1-4 纯铋在液体金属中的抗腐蚀性能^{〔3〕}

液 态 金 属	温度(℃)	抗 腐 蚀 性
铋	300	好
	600	有一定抗腐蚀性
铋—铅(55.5%Bi+44.5%Pb)	1000	溶解
钾(含氧最少时)	300	好
	600	好
钙	300	好
	600	有一定的抗腐蚀性
钠(含氧最少时)	300	好
	600	好
铅	300	好
	600	好
汞	300	好

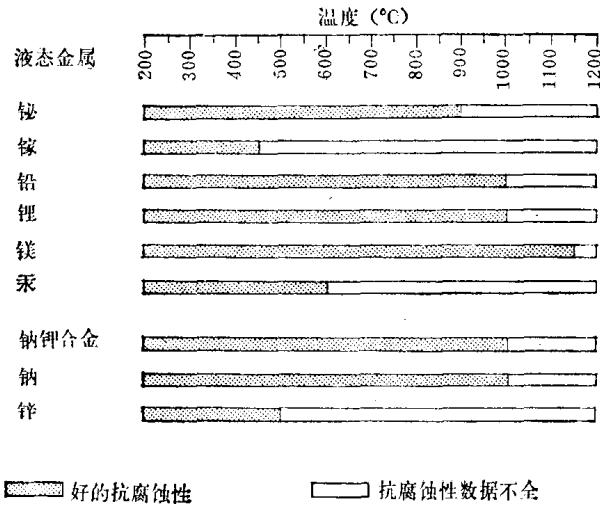


图 1-1 钽在液态金属中的抗腐蚀性能^{〔4〕}

在较低的温度下，铈和钽都能溶解大量氢。图1-2 示 出了氢

在铌和钽中的溶解度。只有在低温下（低于300°C），铌才不生成氢化物，但形成 α 和 β 相两种固溶体，在 α 和 β 相之间存在不相溶的 $\alpha + \beta$ 相（见图1-3）。只有在低温下，钽才不生成氢化物，但同样存在 α 和 β 相两种固溶体。 α 相溶解氢量是不固定的，一般从12到34%（原子），看来15%（原子）量的可能性最大。 β 相具有斜方晶系结构，溶解氢量在37%（原子）以上，晶格常数是： $a=4.718\text{\AA}$ ， $b=4.768\text{\AA}$ ， $c=3.421\text{\AA}$ 。

图1-4示出了氮在铌和钽中的溶解度。氮在铌中的溶解度从0.5%（原子）（1500°C）降到0.10%（原子）（300°C）；钽在1000°C溶解4%（原子）氮，溶解度随温度降低迅速减小。如图1-5所示，在铌-氮系中存在五种相：固溶体 α 相， β 相 $\text{NbN}_{0.4\sim 0.5}$ （ Nb_2N ）， γ 相 $\text{NbN}_{0.8\sim 0.9}$ ， δ 相 $\text{NbN}_{0.95}$ ， ϵ 相 $\text{NbN}_{1.00}$ 。在钽-氮系中存在五种相： α 相， β 相 $\text{Ta}_2\text{N}_{0.05}$ ， γ 相 $\text{Ta}_2\text{N}_{0.4\sim 0.5}$ ， δ 相 $\text{Ta}_2\text{N}_{0.8\sim 0.9}$ ， ϵ 相 $\text{Ta}_2\text{N}_{1.00}$ 。

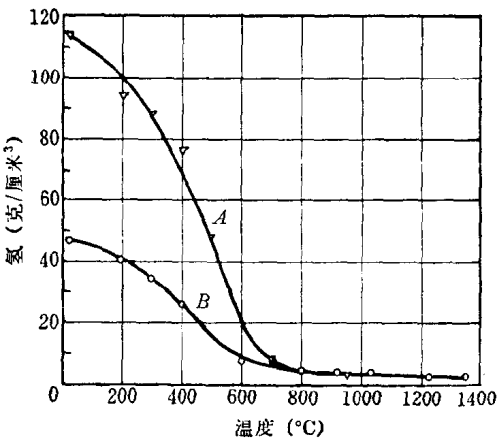


图 1-2 氢在铌 (A) 和钽 (B) 中的溶解度 (在1大气压下)

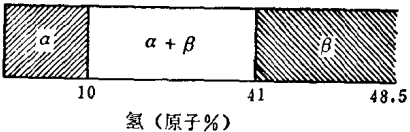


图 1-3 Nb-H系相图

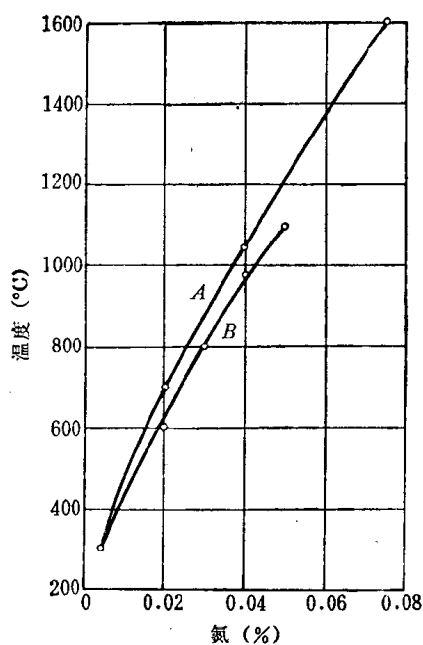


图 1-4 氮在铌 (A) 和锆 (B) 中的溶解度

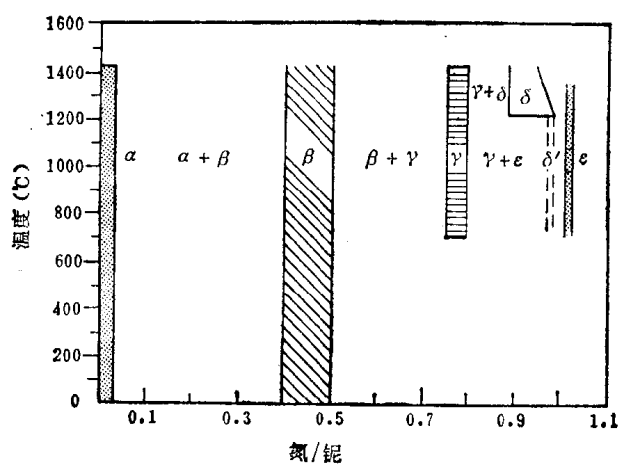


图 1-5 Nb-N系相图

图1-6示出了氧在铌和钽中的溶解度。在铌-氧系中存在三种氧化物： NbO 、 NbO_2 和 Nb_2O_5 。 NbO 是立方晶系结构，其晶格常数 $a=4.205\text{ \AA}$ 。 NbO_2 类似金红石结构，其晶格常数 $a=4.84\text{ \AA}$ ， $c=2.99\text{ \AA}$ 。 Nb_2O_5 存在比较宽范围的均匀相($\text{Nb}_2\text{O}_{4.8} \sim \text{Nb}_2\text{O}_5$)和三种同素异形体，即具有转变温度为 1000°C 和 1100°C 的三种变体(L, M和H)。L型呈亚稳态并在室温下自发转变成H型。在钽-氧系中存在6种相： α 相Ta(固溶体)， β 相 Ta_4O ， γ 相 TaO ， δ 相 TaO_2 ， ϵ 相(介于 TaO_2 和 Ta_2O_5 之间的中间氧化物)， ζ 相 Ta_2O_5 。稳定相和亚稳相的晶格常数列出如下：

相态	晶系	X射线数据
α	体心立方	$a=3.3026\sim3.341\text{ \AA}$ (含5%(原子)氧)
β	斜方	$a=7.194\sim7.238\text{ \AA}$ ， $b=3.266\sim3.273\text{ \AA}$ ， $c=3.204\sim3.216\text{ \AA}$
γ	面心立方	$a=4.422\sim4.439\text{ \AA}$
δ	四方	$a=4.709\text{ \AA}$ ， $c=3.065\text{ \AA}$
ϵ	Ta_2O_5 (低温)，斜方；	$a=6.180\text{ \AA}$ ， $b=43.93\text{ \AA}$ ， $c=3.890\text{ \AA}$
	Ta_2O_5 (高温)，四方	$a=3.80\text{ \AA}$ ， $c=35.60\text{ \AA}$

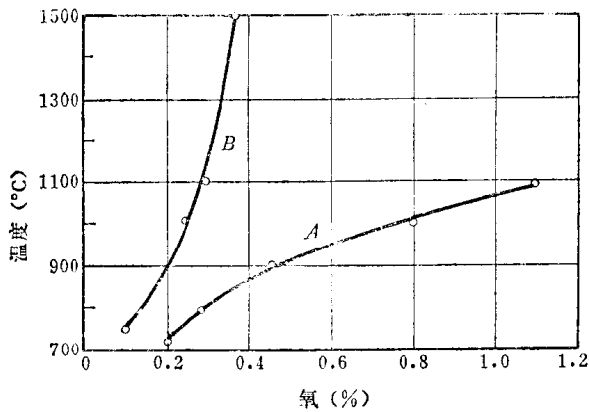


图 1-6 氧在铌（A）和钽（B）中的溶解度

图1-7示出了铌和钽在空气中加热时的增重情况。在空气中加热铌,可能形成这样一些相: $\text{NbN}_{0.85}\text{O}_{0.10}$ 、 $\text{NbN}_{0.80}\text{O}_{0.08}$ 和 $\text{NbN}_{0.78}$

$O_{0.09}$ 。在空气中加热铌，可能形成的相有： $TaN_{0.9}O_{0.1}$ ， $TaN_{0.78}O_{0.25}$ ， $TaN_{0.65}O_{0.35}$ 和 $TaN_{0.5}O_{0.5}$ 。

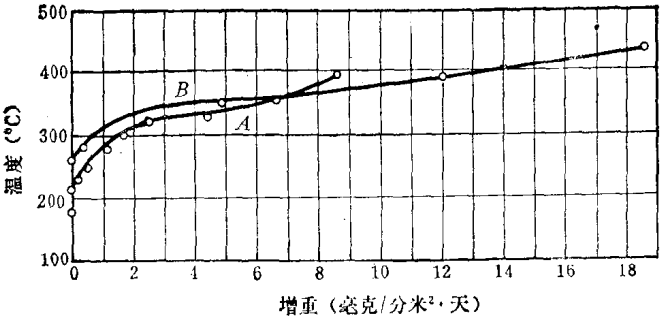


图 1-7 铌 (A) 和钽 (B) 与空气的反应

三、铌和钽的机械性能^[6]

铌和钽的机械性能取决于金属的纯度和金属的原始状态，即取决于它们的压力加工和热处理的条件。表1-5列出了待测定机械性能用的铌和钽的化学成分及加工条件。

1. 弹性性能 表1-6列出铌和钽在室温下的弹性模量。图1-8示出了温度对铌和钽的弹性模量的影响。

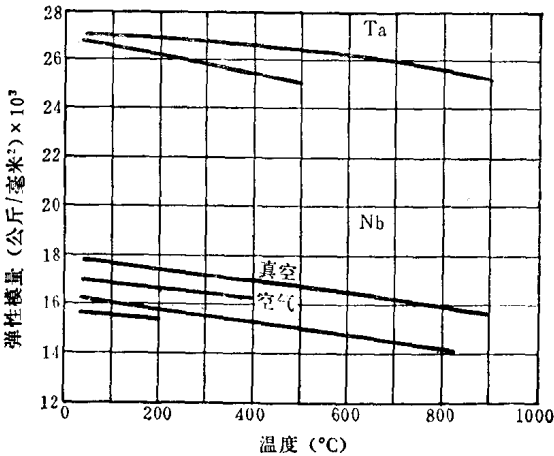


图 1-8 温度对铌和钽的弹性模量的影响