

鉬 与 鉍

Г.В.沙穆索諾夫 著

В.И.康士坦丁諾夫

中国科学院矿冶研究所
卜宝林 劉鴻恩 譯

劉 崇 志 校

本书系根据苏联国立黑色与有色冶金科学书籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии) 出版的沙穆索诺夫 (Г.В.Самсонов) 与康士坦丁诺夫 (В.И.Константинов) 著的“钽与铌” (Тантал и Ниобий) 1959年版译出。

书中根据有关的文献资料 and 作者的工作经验, 综合地阐述了钽铌的性质、用途、地球化学、矿石与矿物, 钽铌的生产工艺和机械加工以及钽铌同其他金属、非金属的合金等。此外, 用适当的篇幅阐述了钽铌的选矿及分析化学等有关问题。

本书可供冶金、化学、电气、无线电及其他生产或应用钽铌及钽铌合金的工业部门的工程技术人员、研究人员阅读, 也可以作为冶金院校的数学参考书。

本书由中国科学院矿冶研究所技术情报室刘鸿恩、卜宝林译出。全稿经刘崇志统一校订。

钽 与 铌

中国科学院矿冶研究所

卜宝林 刘鸿恩 译

刘崇志 校

冶金工业部图书编辑室编辑 (北京市大街79号)

中国工业出版社出版 (北京德胜门内大街10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ • 印张8 • 字数311,000

1962年10月北京第一版 • 1962年10月北京第一次印刷

印数0001—1,100 • 定价 (10—7) 1.35元

统一书号: 15165 • 1793 (冶金-275)

序 言

苏共二十一次代表大会通过的1959~1965年苏联发展国民经济计划，确定广泛地利用具有优质和特殊性能的材料，例如耐蚀、耐热金属，轻合金，半导体和铁磁性材料以及其他材料；计划注意到在工业中运用电子技术装备借以实现生产过程机械化、自动化，并为化学工业提供各种新设备也予以注意。

为解决这些任务，稀有金属将起着不小的作用，在这七年中稀有金属生产将大大增长。

钽铌在稀有金属中占有特殊的地位。钽铌具有高熔点、高热电子发射能力、耐蚀性、吸气性，并能制造一系列重要的工业用合金。

关于钽铌的资料分散在大量文献中，而且没有一种足够完整的阐述钽铌工艺及其应用范围的资料。在苏联的文献中，一些作者曾试图弥补这种不足之处，在有关稀有金属的书里设相应章节叙述钽铌，例如1954和1956年出版的O.A.松吉娜、A.H.泽利克曼、Г.В.薩姆索諾夫、O.E.克列茵、Г.А.麦耶尔松和A.H.泽利克曼的有关著作。但是这些章节就其本身的性质和目的限制，所介绍的材料不能充分地、广泛地阐明钽铌的冶金工艺、合金和应用。

本书作者试图在这本专题著作中，总结大量的关于钽铌的文献资料。本书着重阐述了在钽铌的性能及其应用范围、由精矿中提取钽铌的工艺、金属的制取、合金的性能及其用途方面。当然，对于这类在技术上十分重要的金属——钽铌，进行技术总结，无论在结构上或在内容上都是不可能没有缺点的。

作者将高兴地接受读者的意见和指正，但尽管有缺点，作者仍希望本书能对各部门、以及同生产与使用钽铌及其合金有关的工程师、研究人员有所帮助。

本书第二章和第六~九章由Г.В.沙穆索諾夫編写，第四章第五章由 В.И.康士坦丁諾夫編写，第一章第三章系 沙穆索諾夫和康士坦丁諾夫两人合写。

Е.Ф.吉夫参加了第二章的編写，Т.Я.科索拉波娃参加了第六章的編写，作者在这里向他們表示謝意。

目 录

序言

第一章 钽与铌的概述	1
1. 钽与铌的性质 (2)	
2. 钽与铌主要化合物的性质 (13)	
3. 钽与铌及其主要化合物的用途 (26)	
4. 钽与铌的经济 (40)	
第二章 钽与铌的矿物、矿石和精矿	43
第三章 钽与铌的冶金	57
一、精矿处理的主要工艺流程	57
1. 碱熔合法 (57)	
2. 硫酸处理 (61)	
3. 氢氟酸或氟盐处理 (63)	
4. 氯化法 (63)	
5. 碳化 (69)	
6. 由锡精矿中回收钽与铌 (69)	
二、钽与铌的分离	70
1. 以络合氟盐形式分离 (70)	
2. 草酸盐水解分离 (71)	
3. 挥发化合物精馏分离 (71)	
4. 用选择还原法铌化合物的分离 (71)	
5. 利用离子交换树脂分离 (73)	
6. 萃取分离 (74)	
三、从钽和铌的化合物还原钽和铌	79
粉末钽和铌的制取	80
四、致密金属的制取	97
第四章 钽和铌的机械加工与热处理零件的制造。焊接	111
1. 机械加工 (111)	
2. 钽和铌表面的净化 (115)	
3. 钽和铌的热处理 (116)	
4. 焊接 (119)	
5. 钽和铌的金相学 (123)	
第五章 各种基的钽、铌复层	124
第六章 钽与铌的简要分析特性	130
一、钽、铌的分离和定量测定	130
1. 钽和铌的析出 (130)	
2. 钽和铌的分离 (132)	
二、容量法测定钽、铌	134
三、比色法测定钽、铌	134
四、物理分析法	135

第七章 鋮与鈮的二元合金	137
第八章 鋮与鈮的三元合金	205
第九章 鋮与鈮的四元和多元合金	227
鋮、鈮合金的重要性能及其用途一览表	235
参考文献	237

第一章 鈾与鈿的概述

鈾和鈿是两种相互伴生的元素，其物理性质和化学性质很相似。

鈾鈿的历史别具一格，因为两者的性质非常相似，长久以来没能区别开来。

1801年，英国化学家加特切特提出，他发现一种新的化学元素，叫作“鈳”。他把含有这一元素的矿物叫作鈳铁矿。在发现鈳以后，大约又过了一年，埃凯别尔格在一种矿物中又发现另一种新元素，把它叫作鈾（借以标志很多化学家在力求将析出的这种新元素氧化物溶于酸中所遇到的困难）。含有这种新元素的矿物叫作“鈾铁矿”。

主要是根据沃拉斯頓和别尔采里烏斯的著作，人們很長時間把鈳与鈾认为是一种元素。但是，还是沃拉斯頓本人发现，鈳铁矿的比重（5.2~6.4）比鈾铁矿的比重（6.5~7.2）小得多。从矿物中分离出来的这两种金属的氧化物也不相同。只是在1844年罗捷和在1866年馬林雅克两人才証实鈳铁矿含有两种金属：鈿（罗捷为紀念希腊神話中的眼淚女神妮俄柏——唐太洛士的女儿而命名）和鈾。

俄国化学家盖尔曼和瑞典化学家勃洛姆斯忒郎德两人的晚期著作也証实，确有鈾和鈿两种元素存在。于是也就証实加特切特的鈳中是含有两种元素鈿和鈾〔1〕。（美英两国长期以来都把鈿叫作鈳，并用Cb符号表示。从1952年才将这一元素統称为鈿）。

密致純金属状态的鈾，首先由博尔頓在1903年制得，而鈿也是由他在1907年制得。金属鈾曾用来作标准照明灯的灯絲，后来为鎢所代替。以后由于鈾能成功地用到整流器上（1922年），特别是在真空管中的应用（1923~1924年），从而就开始研究生产

鈹的工业方法。

从30年代开始，鈹的生产不断增长，主要是由于雷达学的发展以及在化工机械制造中作为耐蚀结构金属的广泛使用。

鈹在世界市场上的出现是在1928年。在1930年鈹制品（鈹板和鈹丝等）的世界储备量总共只有10公斤左右。后来鈹的生产急剧增长。在战争时期和战后年代里，鈹产量的日益增长，在很大程度上是由于用作各种钢与合金的合金剂，特别是用作喷气发动机中使用的耐热合金的合金剂。

1. 鈹与鈹的性质

鈹和鈹是钢灰色的金属。鈹略带浅蓝色。

鈹和鈹是Д.И.门捷列夫周期表中的第V族元素。它们的物理、化学性质很相近，这是因为它们的电子层的构造相同的缘故。

在这两种元素的原子中电子的分布状态可从表1看出。

表 1 鈹和鈹原子中电子的分布状态

元 素	电 子 层															
	K		L			M			N				O ·			P
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s		
銻	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—	1					
鉍	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2		

鈹有两种天然同位素： Ta^{180} 和 Ta^{181} ，其中存在较少的同位素 Ta^{180} 在1955年才发现^①。鈹的天然同位素目前还没有发现。鈹和鈹的人工同位素的资料在涅斯米扬诺夫、拉皮次基和鲁丹科的著作中均有记述〔2〕。

表2中列出鈹和鈹的一些物理化学性质。

鈹和鈹的机械性能列于表3、4、5中。热性质和电性质列于表6、7、8中。

① 苏联大百科全书，第二版，1956年，第41册，605页。

表 2 鋁鈮的物理化学常数

常 数	鋁	鈮
原子序数	73	41
原子量〔3〕	180.88	92.91
20°C时的密度, 克/厘米 ³ 〔4〕	16.6	8.57
晶体构造	体心立方体	体心立方体
晶格参数, Å〔5〕	3.296	3.294
原子半径, Å〔6〕	1.47	1.45
离子半径, Å〔6〕:		
Me ³⁺	0.62	0.62
Me ⁴⁺	—	0.67
Me ⁵⁺	0.66	0.66

表 3 在1700°C退火后鋁的强度和延伸

試驗溫度 °C	屈 服 点 公斤/毫米 ²	断 裂 强 度 公斤/毫米 ²	均 衡 延 伸 %	总 延 伸 率 %	收 縮 率 %
—195	87.1	—	0	12.4	75
—180	73.5	—	0	13.4	78
—130	58.7	—	0	15	81
— 78	42.4	41.3	16.0	37	89
— 30	39.7	39.2	20.0	34	86
+ 25	27.6	35.0	28	45	86
+200	18.4	32.9	24	31	86
+400	15.4	22.6	18	27	84

表 4 在2200°C退火后鈮的强度和延伸〔8〕

試 驗 溫 度 °C	比 例 极 限 公斤/毫米 ²	断 裂 强 度 公斤/毫米 ²	延 伸 率 %
20	16.74	27.28	49
200	10.08	23.25	48
300	9.77	24.03	38
400	10.08	22.94	28
500	10.54	24.64	35
550	7.28	22.32	24

表 5 鈮和鈮的其他机械性能

性 能	鈮	鈮
压缩系数, 公斤/毫米 ²	21050 [9]	17670 [10]
弹性模数, 公斤/毫米 ²	17830 [11]	10600 [12]
滑动系数, 公斤/毫米 ²	7000 [13]	8820 [12]
泊松比, 微米, [11]	0.35	0.39
布氏硬度, 公斤/毫米, 板材 [14] :		
退火后.....	45~125	75
变形后.....	125~350	200~250
在不完全真空中加热时吸收气体后.....	600以下	—
退火板材的显微硬度, 公斤/毫米 ²		
载荷30克 [15]	108	88

鈮和鈮对原子反应堆作热载体的熔融金属有良好的稳定性, 但它們具有不同的热中子吸收截面: 鈮20靶/厘米², 鈮1.2靶/厘米²。

鈮和鈮在各种气氛中的性质

常温下鈮和鈮在空气中很稳定; 加热到300°C以上时则开始氧化^①。

在氢气中, 鈮和鈮吸附氢(見143~146頁和179~180頁), 同时氢在这两种金属中的溶解度随温度升高而减小。

在600°C下在氮气中加热鈮和鈮时, 会吸附大量氮气并生成氮化物TaN和NbN(見175~177頁和137~139頁)。

关于鈮和鈮在各种气氛中的性质和它們机械性能的变化。从表9中列出的一些数据[29]可見一般。

碳和含碳气体(如CH₄、CO)在高温下(1200~1400°C)与两种金属相互作用, 生成TaC和NbC——碳化鈮和碳化鈮。温度低于600°C时, CO为金属所吸附。

在室温下鈮鈮与氟作用; 250°C以上时氟对鈮起作用, 200°C以上时对鈮起作用; 300°C以上时溴对鈮起作用, 250°C以上时对鈮起作用。对于气态碘, 当温度到赤热之前, 鈮一直是保持惰性[30]。

① 关于氧在鈮鈮中的溶解度見149~150頁184~188頁。

表 6 鉍和銣的热性能

性	能	鉍	銣
熔点, °C.....	2996[14]	2468±10°[16]	
沸点, °C [14]	5300	3300	
超导态的转化温度, °C [19]	-268.8	-263.8	
熔解热, 卡/克 [19]	37	—	
燃烧热, 卡/克 [14]	1379	2379	
蒸发速度, 克/厘米 ² ·秒:			
鉍 [17]			
銣 [18]:			
2000°K	1.63×10^{-12}	—	
2200.....	9.78×10^{-11}	—	
2400.....	3.04×10^{-9}	—	
2467.....	—	1.16×10^{-7}	
2600.....	5.54×10^{-8}	—	
2628.....	—	1.08×10^{-6}	
2800.....	6.61×10^{-7}	—	
2812.....	—	1.06×10^{-5}	
3000.....	6.79×10^{-6}	—	
3200.....	3.82×10^{-5}	—	
3269.....	6.80×10^{-5}	—	
蒸发热, 千卡/克原子, T=0°K, [4]	185.5	170.9	
线膨胀系数, 厘米/厘米·度:			
0~100°C [19].....	6.5×10^{-5}	7.1×10^{-6}	
0~500.....	6.6×10^{-6} [19]	7.47×10^{-6} [8]	
0~1000	—	7.88×10^{-6} [8]	
20~1500.....	8.0×10^{-6} [19]	—	
比热, 卡/克·度 [19]:			
0°C.....	0.03322	0.0645	
100.....	0.03364	—	
400.....	0.03495	0.0682	
800.....	0.03679	0.0724	
1200.....	0.03873	0.0774	
1600.....	0.04078	0.0832	
2000.....	0.044	—	
导热率, 千卡/厘米·秒·°C:			
鉍 [14]			
銣 [8]:			

續表 6

性 能	鉍	銻
0°C.....	—	0.125
20~100.....	0.13	—
100.....	—	0.130
200.....	—	0.135
500.....	—	0.151
1430.....	0.174	—
1630.....	0.186	—
1830.....	0.198	—

表 7 鉍和銻的电性能

性 能	鉍	銻
电阻, $\times 10^6$ 欧姆·厘米:		
0°C.....	—	15.22
20.....	13.5	—
100.....	17.2 [3]	19.18 [8]
200.....	—	23.13
500.....	35.0	35.00
1000°K [20]	45.0	—
1500.....	62.4	—
2000.....	78.9	—
2500.....	94.4	—
3000.....	105.6	—
3269.....	115.5	—
电阻温度系数, $\times 10^{-3}$ [19]:		
20°C.....	3.1	3.95
0~100.....	3.82	—
电子发射, 安/厘米 ² [3]:		
1600°K	9.1×10^{-6}	2.19×10^{-5}
2000.....	6.21×10^{-3}	1.16×10^{-2}
2400.....	0.500	0.800
2800.....	12.53	60.67
3000.....	45.60	—
理查逊常数, 安/厘米 ² ·°K [3]	60	37

續表 7

性 能	鋁	鈮
电子逸出功, 电子伏特 [3].....	4.12	4.01
次級发射系数 [3].....	1.35	1.18
阳极发射, 电子伏特 [4].....	10.0	5.5
电离势, 伏 [4].....	7.3 ± 0.3	6.77
輻射功率, 瓦特/厘米 ² [3]:		
1600 °K	7.36	6.40
2000.....	21.6	18.5
2400.....	51.3	45.3
2800.....	105.5	130.6
3000.....	144.4	—
3269.....	214.5	—
$\lambda = 6650 \text{ \AA}$ 时的輻射系数:		
20°C [23].....	0.493	0.37
930 }	0.45	—
1730 } [24]	0.418	—
18°C 时的比磁化率.....	$+0.849 \times 10^6$ [21]	$+2.24 \times 10^6$ [22]

表 8 鋁和鈮的抗蝕性 [14, 25~30]

介 质	浓 度 %	温 度 ℃	抗 蚀 性, 毫米/年	
			铝	钛
无 机 酸				
亚硝酸.....	浓	150	0.0000	—
硝酸.....	35	200	0.0000	—
	50	200	0.0000	—
	70	200	0.0000	—
	浓	25	0.0000	0.0000
硝酸 (含有机酸杂质)	浓	150	0.0000	—
硝酸与氢氟酸的混合酸.....	—	20~100	迅速溶解	迅速溶解
氢溴酸.....	浓	0~150	0.0000	—
氟硅酸.....	浓	0~150	溶解	—
砷 (原) 酸.....	浓	0~150	0.0000	—
正磷酸.....	85	25	0.0000	0.0005
过氧化氢.....	30	21	0.0000	0.0008

續表 8

介 质	浓 度 %	温 度 ℃	抗 蚀 性, 毫米/年	
			铝	铜
氢氟酸.....	40	20~100	溶解	溶解
硫酸.....	20	21	0.0000	0.0000
	25	21	0.0000	0.0000
	98	21	0.0000	0.0004
	浓	21	0.0000	0.00051
	浓	50	0.0000	0.0032(脆)
	浓	100	0.0000	0.076(脆)
	浓	150	0.0000	0.852(脆)
	浓	175	0.0004	5.68
	浓	200	0.006	(迅速溶解)
	浓	250	0.116	—
	浓	300	1.368	—
发烟硫酸(含15%SO ₃)	—	23	0.0012	—
	—	70	0.368	—
	—	130	15.6	—
硫酸+CrO ₃ (铬化溶液)	—	100	0.0000	0.032
硫酸与硝酸混合酸.....	—	0~150	0.0000	—
盐酸.....	20	19~26	0.0000	0.0000
	浓	19~26	0.0000	0.0006
	浓	100	0.0000	0.0234
盐酸与硝酸的混合酸(2:1)	—	19~26	0.0000	0.0005
	—	50~60	0.0000	0.0254
磷酸.....	85	150	0.0000	0.0000
	85	210	0.0008	0.0132
	85	250	20	—
	浓	20	0.00012	—
	浓	150	0.10~0.15	—
氯酸.....	浓	150	0.0000	0.0000
次氯酸.....	浓	0~150	0.0000	—
铬酸.....	—	0~150	0.0000	—
氢氯酸.....	浓	0~150	0.0000	—
碱 溶 液				
氨(水溶液)	25	150	0.0000	0.0000

續表 8

介 质	浓 度	温 度	抗 蚀 性, 毫米/年	
	%	°C	铝	铜
苛性钾.....	5	20	—	0.1885 (作用于液体表面)
	5	100	稳定	脆
	40	100	迅速溶解	迅速溶解
苛性钠.....	5	20	—	0.02815 (作用于液体表面)
	5	100	一般	一般
	40	110	迅速溶解	迅速溶解

无 机 盐 和 碱

铝硫酸钾.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
溴化钠.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硝酸钠.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
氢氧化铝.....	饱和水溶液	19~26	0.0000	—
重铬酸钾.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	腐蚀
碳酸钾.....	20	0~150	0.0000	—
硝酸铵.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硝酸铁 (含杂质或无HNO ₃)	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硝酸钠.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硝酸镍.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硝酸银.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硫酸铵.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硫酸铁.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硫酸镍.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
硫酸锌.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
氯酸钠.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
氯化铝.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	0.0000
氯化铵.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	0.0000
氯化铁.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
氯化钾.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
氯化镁.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	0.0000
氯化钠.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	0.0000
氯化镍.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	—
氯化锡.....	饱和水溶液	0~150	0.0000	0.0000

續表 8

介 质	浓 度 %	温 度 ℃	抗 蚀 性, 毫米/年	
			鋁	鈹
氯化鋅.....	飽和水溶液	0~150	0.0000	0.0000
有 机 試 剂				
醋酸戊酯.....	—	19~26	0.0000	—
苯胺 (化学純)	—	19~26	0.0000	—
丙酮.....	—	19~26	0.0000	—
酒石酸.....	20	22	—	0.0000
檸檬酸.....	—	19~26	0.0000	—
甲醇.....	—	19~26	0.0000	—
甲磺硫酸.....	—	19~26	0.0000	—
乳酸.....	85	19~26	0.0000	0.0000
硝基苯.....	—	19~26	0.0000	—
亚硝酸-氯化物	—	19~26	0.0000	—
醋酸酐.....	—	19~26	0.0000	—
冰醋酸.....	—	19~26	0.0000	0.0000
醋酸蒸汽.....	—	—	0.0000	—
酚.....	飽和水溶液	19~26	0.0000	0.0000
邻苯二甲酐.....	—	19~26	0.0000	—
氯甲烷.....	—	19~26	0.0000	—
氯苯.....	—	19~26	0.0000	—
氯仿.....	—	19~26	0.0000	—
草酸.....	飽和水溶液	19~26	0.0000	0.01405 (脆)
	飽和水溶液	96	0.00252	—
乙醇.....	—	96	0.0000	—
熔 融 金 属 [31~34]				
鋁.....	—	300	—	良好
	—	600	—	有限
	—	1000	腐蝕	—
鋁-鉛	55.5%B 44.5%Pb	1000	溶解	溶解
鉀 (氧含量最少)	—	300	良好	良好
	—	600	良好	良好
鈣.....	—	300	良好	良好
	—	600	有限	有限

續表 8

介 质	浓 度 %	温 度 °C	抗 蝕 性, 毫米/年	
			鉭	鈮
鎂.....	—	600	良好	良好
鈉 (氧含量最少)	—	300	良好	良好
	—	600	良好	良好
	—	900	—0.0980 ± 0.01試驗时 間 168 小时	—
錫.....	—	1740	溶解	—
汞.....	—	300	良好	良好

表 9 高温下各种气体对鉭和鈮的作用

温 度 °C	鉭		鈮	
	增 重, %	室温下延伸率, %	增 重, %	室温下延伸率, %
氢				
200	0.0000	(原延伸31.0)33.0	0.000	(原延伸16.1)16.7
250	0.0000	32.8	0.000	17.0
300	0.0000	32.8	0.000	15.6
350	0.0012	30.6	0.025	14.9
400	0.0017~0.0041 *	25.8~16.0 *	0.046~0.098 *	14.4~4.5 *
氮				
300	0.0000	(原延伸31)28.2	0.000	(原延伸16.1)14.2
400	0.0008	22.0	0.0030	7.8
空 气				
350	0.013	(原延伸33.2)27.1	0.068	(原延伸20.1)13
氧				
350	0.011	(原延伸37.2)26.6	0.052	(原延伸20.1)22.9

* 視时效而定。

在400°C以下, 鉭对气态氯化氢呈惰性, 在375°C以下 [35] 对溴化氢呈惰性。游离态的SO₃和氯化硫能腐蝕鉭。