

稀有金属译文集

第三集

铌与钽

虞和锡译

冶金工业出版社

884

/3

НПОБИИ и ТАНТАЛ

И Л (Москва 1954)

銻 与 鉍

虞和錫、譯

編輯：刘文启 設計：周 广、朱駿英 校對：楊維琴

冶金工业出版社出版（北京灯市口甲45号）

（北京市書刊出版业營業許可証出字第093号）

西四印刷厂印 新华書店發行

1959年7月第一版

1959年7月 北京第一次印刷

印數 3.310 張

开本737×1092 · $\frac{1}{16}$ · 180 000字 · 印張 $8\frac{8}{16}$

統一書号15062·1612 定价 0.90 元

稀有金屬譯文集

第 三 集

鈮 与 鉭

虞 和 錫 譯

冶 金 工 業 出 版 社

本譯文集系根据苏联外国文书籍出版社1954年出版的稀有金属国外期刊譯文集“鈮与鉭”(Редкие металлы ниобий и тантал сборник переводных статей из иностранной периодической литературы)譯出的。

本譯文集中包括論文24篇。闡述了鈮与鉭的制取方法、性質、用途和各种鈮、鉭化合物的制取以及鉭的机械加工等。

本譯文集可供科学研究工作者、高等工业学校、冶金专业教师以及有关的工程技术人员参考。

目 录

鈮和鉭的制取、性質和用途.....	8	用还原五氯化鈮的方法分离鈮和鉭.....	72
鈮和鉭的碳化物、氮化物、硼化物和硅化物.....	14	有关五氯化鈮——五氯化鉭二元系的評述.....	79
鈮的性質.....	30	用萃取法分离鈮和鉭.....	84
鉭及其用途.....	33	純鈮.....	100
德国在鉭方面的研究.....	36	鉭.....	104
鉭的日常用途.....	39	用鎂还原鉭.....	108
化学中的鉭.....	41	从鈮和鉭的挥发性卤化物中沉出鈮和鉭.....	112
鉭鉄-錫石精砂的处理.....	43	电解鉭粉的燒結.....	118
氯化法处理比属剛果的錫渣以回收鉭.....	50	鉭的某些性質.....	124
从尼日里亞鈮鉄矿中制取氧化鈮和氧化鉭混		鉭的再結晶.....	129
合物的試驗.....	59	鉭的机械加工.....	131
制取不含鉄和錫的鈮和鉭的試剂.....	64		

鈮和鉭的制取、性質和用途^①

K. 格約特采尔

鉭

鉭与鎢和鈮不同，它不生成易还原的氧化物，因此鉭粉应当用其他的方法来制得。最初曾试图用还原鉭盐或其氧化物的方法制取純金属鉭。1824年别尔采利烏斯〔1〕用鉀还原氟鉭酸鉀 (K_2TaF_7) 得到了鉭。后来的一些研究者〔2—4〕以上述鉭盐，以及五氯化鉭 ($TaCl_5$) 和五氧化鉭 (Ta_2O_5) 为原料，用碱金属或火石合金还原得到了鉭。穆阿桑〔5〕在电炉中用碳还原五氧化鉭，制得了含0.5% C (即9% TaC) 的金属粉末。

1905年博耳湯〔6〕在非常高的温度下分解四氧化鉭 (Ta_2O_4)，初次制得展性鉭。在硷金属卤化物的存在下，用硷金属还原鉭的复盐或卤化物的方法，现在几乎已完全被电解熔融氟鉭酸鉀的方法所代替〔7,8〕。然而，应当指出，在不久以前又重新提出了用鎢屑还原五氧化鉭的方法应用到工业上来是有很大大意义的〔9〕。已經証明，这时比一般电解还原时能更好地控制过程，因而所制得的粉末顆粒也較小；这使它特别适合于进一步加工。

塑性金属的生产

粉末的生产 鉭矿与鈮矿經常是伴生的，这就使得必須分离这两种金属。主要的一些矿石中含有鉄和鎢的鉭酸盐与鈮酸盐。它們以鉭鉄矿和鈮鉄矿著称，并含有至60% Ta_2O_5 和15%的 Nb_2O_5 。矿石与 Na_2CO_3 、KOH 或 $K_2S_2O_7$ 共熔。这时从生成的硷性鈮酸盐和鉭酸盐中可制得溶解于浓氢氟酸中的相应的氢氧化物。当在溶液中加入氯化鉀时，則析出复氯化物的沉淀—— K_2TaF_7 和 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 。由于 K_2TaF_7 在水中的溶解度仅为 K_2NbOF_5 的 $\frac{1}{12}$ ，故用分部結晶的方法就可制得純淨的 K_2TaF_7 。

从五氧化鉭和氟鉭酸鉀制取鉭粉，应用二种方法：硷金属化学分解氟鉭酸鉀以及电解还原法。第一个方法是把氟鉭酸鉀与金属鉀以及硷金属氯化物或氟化物的按料分层地装入鎢坩堝。加热坩堝反应便开始，反应繼續进行并放出热量。根据基費尔和哥托模〔10〕的意见，为了得到滿意的結果，最好把物料装在一密封的鉄弹或鎢弹中，把它加热到約 $1000^\circ C$ 。反应完毕后，用大量的水洗涤还原后的产物。这时所得到的金属鉭粉具有大小不同的顆粒。由于最細的这部分粉末中含有某些量的氧，故把它重新装入炉中，結果就提純了，并使粉末变粗。

现在在鉭的生产中，所用的主要方法是在作为阴极的石墨坩堝，鎢鉄坩堝或是鎢坩堝中电解熔融的氟鉭酸鉀。作为阳极的物料可用石墨。为了防止极化，間隔一定時間往槽中加入五氧化鉭。添加硷金属的氯化物可提高电流效率。金属粉末呈微細的网状結晶

① Gostzel C.G., Treatise on powder Metallurgy, 2, 42—57(1950)。

沉积在坩埚壁上，在结晶网中，也和熔体表面及阳极附近熔体冷却时一样，逐渐有盐凝固出来。电解一直进行到坩埚中积满沉淀时为止。以后提出阳极冷却坩埚；这时熔体就收缩，这使熔体易于从坩埚中弄出。以后把熔体磨成粉末，用空气分离法把盐从金属颗粒中分出。经洗涤和依次用稀酸，氢氧化钾和最终用稀氢氟酸处理后，可制得含有约99.8% Ta 的极纯净的粉末。一般粉末中含有少量的盐，50—150体积的氢，0.05—0.2% C 和至0.02% Fe[11]。以后在真空中加热到1200—1600°C，以进一步提纯金属和除去痕量的氟化物。为了除去碳，在粉末中混入与碳等化学计量的氧化镁。有人认为当以后烧结时，钽与MgO会相互作用而以气体状态放出镁（它被真空泵除去）。在这同时，某些量的钽粒会被氧化。由于氧化物在某种程度上溶解在金属中，氧就扩散到金属中去，而使碳以CO状态除去。一氧化碳不会使钽碳化，它可被真空泵除去[11]。

在约1200—1400°C温度下，钽在氢气中加热，可吸收750体积以上的气体，并且使金属异常脆。这就使得可能用机械的方法来磨细钽屑。用这种方法得到的粉末，混以一定比例的原钽粉，然后，可送去制备塑性的金属（经过在真空中约1000°C温度下退火后）。

在文献[12]中叙述了美国从钽铁矿生产钽粉的情况。

压塑 钽粉与钨或钼相同也可压成坯块。尽管钽粉颗粒很大，它却能良好地经受压塑。但是为了便于成型操作，通常在这种粉末中加入不大量经磨细的钽粉。坯块的大小大概与钨的生产中所采用的相同；坯块的最大尺寸：长760毫米，宽64毫米和厚32毫米。钽坯重自3.63至6.44公斤。为了使坯块具有足够的强度，压塑的压力约需77.5公斤/毫米²。

初步烧结 在真空炉中把坯块夹持在水冷铜接头上的二个钽夹钳间。坯块的加热与钨的烧结相同，是利用它的电阻通过电流来进行的。烧结时的最高温度是2700°C。烧结操作应当在高真空下进行；在保护气氛下烧结，例如用氢气是不可能的，因为所有的气体在钽中的溶解度都很大。此外，溶解在钽中的氢会使金属变得极脆。

在低温下加热的过程中（初步烧结），氢气即迅速地放出，然后除去被粉末表面所吸附的气体和水份。当温度升高时，残留的盐类杂质便熔化并且逐渐挥发。因此重要的是使加热过程缓慢地进行，以避免在放出气体时坯块裂开和鼓起。

当进一步提高温度时，便发生去碳过程，然后，溶解在金属内的氧化物也逐渐挥发，一直到金属达到极纯时为止。为了有效地除去所有这些气体，最重要的是坯块应是多孔的，并且要使其在加热过程中，在除去全部杂质前仍保持原状。这可选用大颗粒的粉末来达到此目的，这样，坯块在初步烧结时并不发生显著的收缩，并且颗粒的增长又被相当大的孔所限制。

烧结后坯块的密度约为12—13克/厘米³。尽管接触表面值有限（由于压塑的结果），并且在烧结时接触表面也只有不大的增加，但经初步烧结后的坯块即变成很结实的，并且能够经受冷变形。

中间的锻合和再次烧结 当用锤锻打烧结后的坯块时，截面积缩小5—20%，孔隙也都与烧结细粉末时一样被堵塞了。锻合应当在不加热下进行，因为在加热时，金属会由于吸附了气体而变脆。

以后应进行再次烧结，这时在高真空下，再次把金属加热到接近熔点。这时就进一步除去了气体和挥发掉杂质，而在较高的温度下，发生了颗粒的长大和使残留下来的孔堵塞。

预加工——冷锻促进了再结晶。在再次烧结后，密度几乎与整块的金属一样——16.6克/厘米³。最终成品具有多边形的结构，而与鑄出的经加工和退火后的纯的熔融的金属一样。

进一步加工 经再次烧结后，金属即能良好地经受冷加工，并且可用一般的方法加工成薄板或丝。不经过中间退火，可直接锻打出厚10微米的箔片。薄板可冲压，拉长而加工成无缝管。用钽制成的构件可很容易地采用焊接及其他连接的方法。在一般实践中，采用了对头焊，用辗子辗延锻焊，电弧焊接钽与钽以及焊接钽与其他金属如镍或铜。与[13, 14]两篇文章中所叙的工艺过程与上述过程稍有不同。

钽的性质

钽具有一些突出的性质。它的熔点虽然比钨为低，但比钼为高。但是多边形结构的钽的塑性远比可塑性的钼为高，并且能受机械加工，而不受象在其他塑性金属（银，金）加工时会发生的显著冷加工硬化的限制，而后者是因需中间退火冷加工而引起的。与钼或钨不同，再结晶后的钽是高可塑性的。关于在升高温度时，金属吸收气体和保留气体的能力上面已述及。这些性质以及它低的热膨胀系数和低的蒸气压都使得钽特别适宜用来制造大功率的电子管的灯丝，因为在较低的压力和较高的温度下，这种金属能比其他金属吸收较多的气体。

钽最突出的特点是它对酸的作用有很大的稳定性。在这方面它与玻璃相同，但同时却具有另一个附带的优点——有高得多的导热性。生成异常稳定的阳极氧化膜也是钽的特性之一[16]。

在600—900°C下在氮气气氛下加热，会导致吸收氮气而生成氮化物，吸收了气体通常是金属发脆的原因，并且会使硬度增加到600单位 H_R [16]。这已被格林武德和迈耶尔斯[17]的不同的退火条件对金属的硬度与脆度的研究所证实了。已证明经冷加工后的钽在1100°C下退火后强度稍有减少。这可从硬度由200降低到100单位角锥痕迹 H_n 了解到。当退火温度提高到1800°C时，硬度和脆性显著上升：硬度值由100增加到400甚至到500单位角锥痕迹 H_n 。当以后把温度提高到2400°C时，硬度逐渐降低。上述发脆的原因，以及从退火温度以不一样的冷却速度所引起的反常的现象的原因，可能是因为吸收了极少量的气体。

金属钽的物理性质见表1，化学性质见表2。有关钽腐蚀稳定性的详细数据见表3。从这些数据可看出，除了热的硫酸，热的氢氧化钾和冷的或是热的各种浓度的氢氟酸外，没有一种试剂对钽有任何显著的作用。然而尽管钽有这样对腐蚀的稳定性，钽却不能视为贵金属，因为它在温度高于400°C时，在空气中即已剧烈地氧化了。

钽在工业上的用途

从1940年到1944年期间，钽的生产增加了11倍[20]。由于对很多腐蚀性介质的作用

稳定, 和有足够的强度、塑性以及可以加工的性能, 钽广泛地并且其量日益增加地被用来制造下列各种设备, 如, 蒸馏器、搅拌器、贮器、管道以及在化学工业中用来处理腐蚀性化学试剂、颜料及有机化合物等。钽配合塑料及陶瓷应用于化学工业中, 钽用于换热器, 用于吸收、蒸发和冷凝盐酸。

钽可生成稳定的阳极氧化膜的性能, 以及它对酸性电解质的惰性, 便使其能够用在电解质整流器中。由于有这种氧化膜, 电流只能从电解质溶液流向钽, 而不能逆向地进行。具有很大表面积的多孔性钽(在初步烧结后得到的)可用来制造自动还原的电解质蓄电器和火花防止器。

钽在低压下有吸收和保持气体的性能, 这就使它成为电子管(特别是超高频装置)中作为去气剂和作灯丝的理想材料。

钽用来制造各种不同的构件, 如蒸气透平的翼片、活门、汽嘴、隔膜、人造丝的喷嘴、温度计的外套和自来水笔的笔尖等。在高真空装置中也采用钽, 详细的资料见文献[21]。

图1示出了用钽制成的超高频装置中所应用的大功率电子管中的一套阳极。

在钽的用途中有着极大意义的是近年来在外科医疗中用它来代替碎骨或破坏的组织。战时在医生的指导下, 曾成功地应用了钽丝来医疗伤员(当骨折时); 用钽的薄片代替损坏的颞骨组织, 甚至可用钽丝成功地缝合神经和肌腱, 并且在缝合后可用钽箔来保护神经[22]。在牙科技术中应用钽也是众所周知的事。

有关应用钽作结构材料的资料见文献[23]; 钽在电子学中的用途见文献[24]。

钽的性质[10, 15, 18, 19] 表 1

物理性质	
晶格类型	体心立方体
晶格参数, $\text{\AA}$	3.296
原子量	180.83
同位素, 半衰期	
Ta^{130}	14—21分*
Ta^{180}	8.2小时
Ta^{181}	无放射性
Ta^{182}	97天
比重, 20°C 时	16.6
抗拉强度, 公斤/毫米 ²	
烧结坯块	29.5
未退火的丝	87.9—125.2
退火后的板	31.7—45.7
伸长率, %	
冷锻后的	1—3
退火后的	25—40
弹性模数, 公斤/毫米 ²	19000
单位体积的压缩系数, 公斤/厘米 ² , 20°C 下	0.52×10^{-6}

* 此种 Ta^{180} 半衰期的最近数据尚未证实, 见Rev. Mod. Phys. 25, 2, 375—576(1953) 编者按。

H_B 硬度

退火后

45—125

变形后

125—350

在真空中加热吸收了气体后

达600

用回跳硬度计测得的退火后晶的硬度

10

热 性 质

熔点, °C

2996

沸点, °C

5300

蒸汽压

在W与Mo之间而近于W

线膨胀系数

0—100°

6.5×10^{-6}

0—500°

6.6×10^{-6}

20—1500°

8.0×10^{-6}

导热率, 卡/厘米·秒·度

20—100°

0.13

1430°

0.174

1630°

0.186

1830°

0.198

比热(0°C时), 卡/克·度

0.036

燃烧热, 卡/克

1379

电 性 质

电阻, 微欧姆×厘米

20°

15

1130°

61

1430°

71

1730°

80

电阻温度系数, 0—100°C

3.82×10^{-3}

磁化系数

$+93 \times 10^{-6}$

电化当量, 毫克/库伦

0.3749

电子工作效率, 伏

4.10

阳极发射, 伏

10.0

电子发射, 毫安培/厘米²

1273° K

1.0×10^{-8}

1500° K

4.7×10^{-3}

2000° K

19.5

辐 射 能 力

辐射系数(在6500Å下)

0.49

钽的化学性质〔10〕

表 2

介 質	钽 的 性 状
空气及氧气	在室温下——稳定；在400℃下——呈现天蓝色，在600℃下——呈灰色； 在更高温度下——生成白色Ta ₂ O ₅ 膜。
水蒸气	在红热下——迅速地氧化。
盐酸或硫酸	稀的和浓的，冷的和热的(至100℃)——稳定。
含有游离硫酐的硫酸	冷的和热的——腐蚀。
硝酸或王水	稀的和浓的在冷时——稳定；热的——腐蚀而生成钽酸的保护膜。
氢氟酸	冷的和热的——腐蚀，吸收氢气。
氢氟酸和硝酸	腐蚀很剧烈，迅速地溶解。
磷类	冷的氢氧化钾或氢氧化钠溶液——稍有腐蚀；热的——剧烈地腐蚀。纯磷 或氢氧化钾——迅速地溶解。
固体碳(灯黑、煤、石墨)及碳氢化合物	约在1200℃生成碳化物，在温度约1400℃下完全碳化。
一氧化碳	在红热下吸收。
氢	在低温下剧烈地吸收氢并可能生成氢化物；在真空中，当温度超过1400℃ 时缓慢地放出氢气。
氮	在温度低于600℃下吸收氮气，在较高温度下生成氮化物。
卤素	湿润的以及干燥的——至150℃还稳定。
磷酸	至145℃稳定。

钽抗腐蚀的稳定性〔19〕

表 3

腐 蚀 介 質	試驗時間 月	温 度 ℃	一月中失重 %	腐蝕深度 (厘米/年 × 10 ⁻⁵)	腐蝕稳定性
浓盐酸(HCl)	4.5	19—26	无	无	卓 越
浓硫酸(H ₂ SO ₄)	4.5	19—26	“	“	“
浓硝酸(HNO ₃)	4.5	19—26	“	“	“
饱和酚(C ₆ H ₅ OH)的水溶液	4.5	19—26	“	“	“
苯胺(C ₆ H ₅ NH ₂)，化学纯	4.5	19—26	“	“	“
H ₂ SO ₄ 和K ₂ Cr ₂ O ₇ 溶液	3	150	0.013	1.0790	“
碘，饱和碘的KI—H ₂ O溶液	4.5	19—26	无	无	“
溴(液体)，Br ₂	4.5	19—26	“	“	“
饱和了的氢氧化钡，Ba(OH) ₂	4.5	19—26	“	“	“
浓氯化铁，(FeCl ₃)	4.5	“	“	“	“
工业盐酸(HCl)	4.5	“	“	“	“
氯化锡饱和溶液(SnCl ₄)	4.5	“	“	“	“
冰醋酸(HC ₂ H ₃ O ₂)	4.5	“	“	“	“
85%乳酸溶液	4.5	“	“	“	“
饱和草酸溶液	4.5	“	“	“	“
丙酮，(CH ₃) ₂ CO	4.5	“	“	“	“
氯化钠饱和溶液(NaCl)	3	100	“	“	“
氯化钾饱和溶液(KCl)	3	94	“	“	“
钨酸钠饱和溶液(Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O)	3	97	“	“	“
硝酸银(AgNO ₃)50克溶于100毫升溶液中	3	102	“	“	“
饱和草酸溶液	3	96	0.03	2.5187	“

續表 3

腐 蝕 介 質	試驗時間 月	溫 度 $^{\circ}\text{C}$	一月中失重 %	腐蝕深度 (厘米/年 $\times 10^{-3}$)	腐蝕穩定性
濃磷酸(H_3PO_4)	3	145	0.014	1.1869	〃
鉻化溶液, CrO_3 在稀 H_2SO_4 中	3	98	0.007	0.5994	〃
硫酸鈉飽和溶液(Na_2SO_4)	3	101	0.007(增重)	稍 變 暗	〃
濃硫酸(H_2SO_4)	3	147	0.013	1.0799	〃
濃硫酸(H_2SO_4)	1	175	0.324	3.436	良 好
濃硫酸(H_2SO_4)	1	200	3.7	392.4	尚 可
濃硫酸(H_2SO_4)	6小时	250	71.2	7193	極 小
5%的氫氧化鈉溶液(NaOH)	2	100	1.13 ^①	97.10	尚 可
5%的氫氧化鉀溶液(KOH)	2	100	0.01	0.8631 ^②	良 好
40%的氫氧化鈉溶液(NaOH)	二天	110		全部被腐蝕	
40%的氫氧化鉀溶液(KOH)	二天	110		全部被腐蝕	

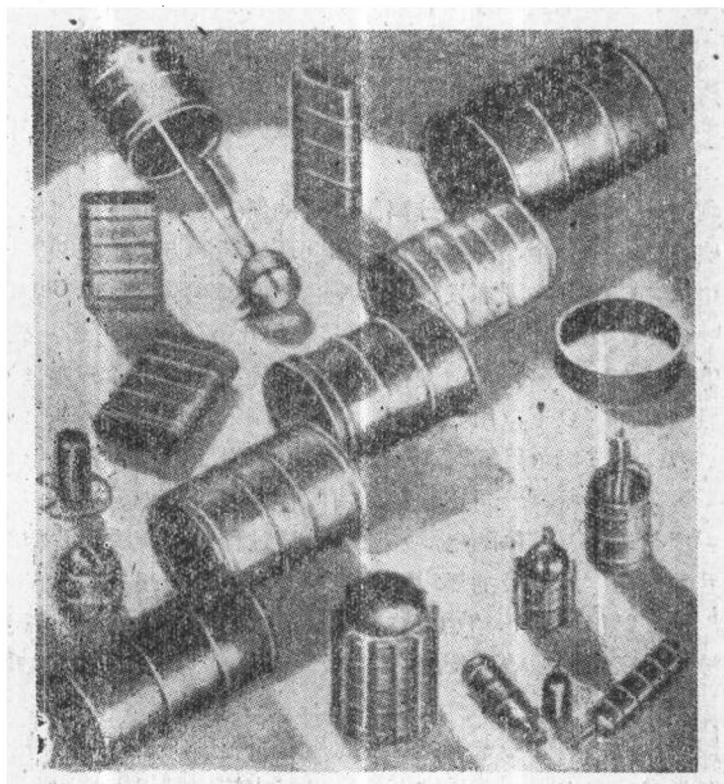


图 1 大功率电子管中用鉬制成的一套阳极, 其中包括在超高频装置中采用的零件
工业生产的鉬型材见表 4。

- ① 弱的复盖层
② 生成复盖层

工业生产的钽型材 [19]

表 4

型 材	尺 寸, 毫 米	公 差
棒	8—25	—
板	0.025—0.5	± 0.005 — ± 0.025
絲	0.025—6.25	± 0.005 — ± 0.0037
无縫管	0.5—50(外径)	—

鈮

塑性金屬的生产

塑性鈮的生产和与它接近的鉭的生产相同。鈮粉可作为副产品从生产鉭的鉄和錳的鉭酸盐和鈮酸盐中制得。然而最好能用富鈮精矿。因为,用富鈮精矿时,产率較大。可用下述方法将鉭和鈮分离开来,即,在比較可溶性的鈮盐($K_2NbOF_6 \cdot H_2O$)溶液中,用結晶的方法分出較不溶性的鉭盐(K_2TaF_7)。再将这种溶液繼續加工,以便除去鉭,錳和由精矿进入其中的其他杂质[16]。然而由于鈮的溶解度較大,以及矿石中的杂质都聚集在鈮中,故提純鈮远比提純鉭困难。

近年来在专利文献上記載了好几种分离鈮和鉭的新方法,但这些方法实际的价值至今尚未确定。这些方法中的一个,即克尤伟耳[25]所建議的方法是在 $800—1050^\circ C$ 温度下,有选择地氯化鈮,結果就生成挥发性的 $NbCl_5$ 。加入硷类,例如, $CaO, BaO, KOH, NaOH$ 或硷金属的硫酸盐,由于与原始五氧化鉭結合得比五氧化鈮为多,故而促进分离。

克罗耳和別康建議在制取卤化物前进行五氧化鈮的选择氮化[26]或选择还原[27]。第一个方案,在温度約 $700^\circ C$ 下,用氨处理五氧化鈮制得在温度 $400—600^\circ C$ 下很易氧化的氮化鈮 NbN 。第二个方案是用氢气在 $600—1200^\circ C$ 温度范围内,选择地把五氧化鈮还原到四氧化鈮 Nb_2O_5 ,然后再于同样温度范围内氯化四氧化鈮。

金属鈮粉的生产是基于其熔体的电解还原,还原过程与鉭所采用的相同,而仅有不大的改变。提純后的盐在作为阴极的鎢坩堝中熔融,阳极—石墨。为了避免阳极极化,可加入硷金属氯化物,氟化物和 Nb_2O_5 来控制。重要的是得到了相当大顆粒的沉淀,因为沉淀在加工成粉末后应当用稀酸来洗滌,假如顆粒过細,便会轉变成鈮酸的胶体溶液[10]。

由于鈮比鉭較軟,所以鈮的粉末成品可在比压塑鉭稍低的压力下压成坯块。

与鉭相同,应当在真空中使电流通过坯块来进行燒結。由于鈮的熔点較低,燒結温度可低得很多,也正因为这个原因,在燒結时,由于气体放出和蒸发而除去杂质的过程也进行得較差。

为了封閉孔隙,物料应在冷态下加工;并在真空中,在近熔点的温度下再次燒結。在二次燒結后,金属就与鉭相同,可用一般的方法进行冷的机械加工,而制得絲,薄板。

或各种形状复杂的制品。

铌 的 性 质

铌没有什么独特的性质,但它却具有与其它各种结构材料不同的综合性质。冷加工纯铌会使其具有只是某些类型特种钢才会有的韧性、弹性和抗挠曲的能力。和钽相同,在退火后状态下铌具有极大的塑性,当加工时其冷作硬化还比大多数其他金属为少。铌在真空中加热退火。深拉时铌的摩擦阻力比其他塑性金属低,铌可焊接和切割;相当纯的铌是极柔软的,但少量的杂质就会使其变硬和发脆。

铌的熔点比钽低得多,并且甚至于低于钽的熔点。它的原子量与比重几乎比钽小二分之一;线膨胀系数比钽稍大,而为铜的 $\frac{1}{2}$ 。室温下钽的导电率约为铜的 $\frac{1}{6}$ 。铌的辐射系数(6500Å下0.37)远比钽(0.49)为低,而表示工作效率的热电子发射能力为4.01伏,是纯的难熔金属中最低者。有关铌性质的数据见表5。铌在空气中约200°C时开始氧化,然而这时生成了极其致密的氧化膜,而防止了金属进一步的氧化,一直到温度没有升高时为止。铌与钽不同,在空气中短时间的加热后不发脆。然而铌比钽对化学腐蚀稳定性较差些。它与5%的氢氧化钠和5%的氢氧化钾溶液作用,但不与氢氧化铵作用;溶解在氢氟酸和氢氟酸硝酸溶液中。铌的化学性质见表6。

铌的性质[18, 28, 29]

表 5

物 理 性 质

晶格类型	体心立方体
晶格参数, Å	3.294
原子量	92.9
比重, 20°C下	8.57
抗拉强度, 公斤/毫米 ²	
烧结和变形后的	59.8
退火后的	29.9
未退火的	67.5—91.4
退火后的薄板	33.6—41.5
伸长率, %	
变形后	2
退火后	10
H _E 硬度	
变形后	200—250
退火后	75
回跳硬度计测得的退火后的铌的硬度	10

热 性 质

熔点, °C	2415
沸点, °C	3300
线膨胀系数, 0—100°C	7.1×10^{-6}
比热, 0°C下, 卡/克×度	0.064
蒸发潜热, 卡/克	1840
燃烧热, 卡/克	2379

电 性 质

电阻, 20°C下, 微欧姆×厘米	13.2
电阻温度系数, 20°C下	3.95×10^{-3}
磁化系数	$+2.28 \times 10^{-6}$
电化当量, 毫克/库伦	0.1926
电子工作效率, 伏	4.01
阳极发射, 伏	5.32

辐 射 能 力

辐射系数(在6500 Å下)	0.37
----------------	------

钨在水溶液中的腐蚀[29]①

表 6

溶 液	温 度 °C	实验时间 昼 夜	失重每昼夜 克/分米 ²	试验終了时样品的状态
20%的HCl	21	82	0.00025	无任何改变
浓 HCl	21	82	0.0006	稍有侵蚀, 并不变脆
浓 HCl	100	67	0.0234	变脆
浓 HNO ₃	100	67	0.0000	无任何改变
王水	22	6	0.0000	无任何改变
20%的H ₂ SO ₄ (以体积计)	21	3650	0.00002	无任何改变, 总失重0.7%
25% H ₂ SO ₄ (以体积计)	21	3650	0.00003	无任何改变, 总失重1.0%
98%的 H ₂ SO ₄	21	3650	0.00056	部分变脆失重18.3%
浓 H ₂ SO ₄	50	67	0.0048	变脆
同上	100	32	0.1131	同上
同上	150	2	1.274	同上
同上	175	1	8.32+	全部溶解
H ₂ SO ₄ +CrO ₃	100	42	0.0464	点腐蚀, 变脆
85%的 H ₃ PO ₄	21	82	0.00007	无任何改变
同上	100	31	0.0193	变脆
20%的酒石酸	22	82	0.0000	无任何改变
10%的草酸	21	82	0.0033	变脆
NH ₄ OH	21	82	0.0000	无任何改变
Na ₂ CO ₃ , 20%的/100毫升	100	50	0.0074	变脆
5%的 NaOH	21	31	0.0066	液体表面层作用
同上	100	5	0.1086	变脆
5%的 KOH	21	31	0.0442	液体表面层作用
同上	100	5	0.2744	变脆
30%的 H ₂ O ₂	21	61	0.0011	氧化膜不变脆

① 样品——厚0.2毫米薄片, 表面积26厘米², 浸于溶液中: 75%表面在液体中, 而25%在空气中, 用灵敏度达0.0001克的分析天平称量。

钨 的 用 途

工业生产的钨型材见表7。

现时钨的工业用途还是有限的。大部分钨是用来作电子管中的永久除气剂。在这种场合下, 钨由于有热电子发射, 小的辐射系数和能良好地进行点焊的这些有利的综合性

质, 故比钽为良好。在高真空中, 铌在整流管中吸收气体的性质表现得比钽明显并且能在较低温度下进行, 然而钽比铌能在较高的温度下保持着吸收了的气体。

工业用铌型材[29]

表 7

型 材	尺 寸, 毫 米
棒	8—12.7
板	0.025—0.5
丝	0.025—6.25
无缝管	1.5—25(外径)

参 考 文 献

1. Berzelius J. J., *Poggendorffs Ann.*, 4, 10 (1825).
2. Rose H., *Poggendorffs Ann.*, 99, 69 (1856); 100, 146 (1857).
3. Muthmann W., Weiss L., Riedelbauch R., *Ann. Physik.*, 355, 58 (1907).
4. Спицын В., Каштанов Л., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 182, 207 (1929).
5. Moissan H., *Compt. rend. acad. sci.*, Paris, 134, 211 (1902).
6. Bolton W., *Z. Electrochem.*, 11, 45 (1905).
7. Balke C. W., *Ind. Eng. Chem.*, 21, 1002 (1929).
8. Driggs F. H., Lilliendahl W. C., *Ind. Eng. Chem.*, 22, 516, 1302 (1930); 23, 634 (1931).
9. Prieto Isaza J., Shaler A. J., Wulff J., *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 175, 784 (1948).
10. Kieffer R., Hotop W., *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe*, Berlin, 1943.
11. Balke C. C., *Iron Age*, 147, 16, 23 (1941).
12. Lee J. A., *Chem. Eng.*, 55, 110 (1948).
13. Myers R. H., *Metallurgia*, 38, 307 (1948).
14. Myers R. H., *Metallurgia*, 39, 7 (1948).
15. Hightower H. W., Wulff J., *Powder Metallurgy*, Am. Soc. Metals, 410—416 (1942).
16. Balke C. W., *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1166 (1935).
17. Greenwood J. N., Myers R. H., *Nature*, 160, 675 (1947).
18. Schwarzkopf P., *Powder Metallurgy*, New York, 1947.
19. «The Metal Tantal», Fansteel Metallurgical Corp., Chicago.
20. Percy A. J., *Steel*, 118, 24, 106 (1946).
21. Эснер В., Кноль М., *Технология электровакуумных материалов*, Оборонгиз, 1939 г.
22. Gross M. Z., *Hygeia*, 22, 438 (1944).
23. Rose K., *Materials and Methods*, 26, 4, 94 (1947).
24. Yntema L. F., Yancey R. W., *Trans. Electrochem. Soc.*, 91, 485 (1947).
25. U.S. Pat. 2429671.
26. U.S. Pat. 2427360.
27. U.S. Pat. 2443254.
28. Kieffer R., Hotop W., *Kolloid Z.*, 104, 2/3, 208 (1943).
29. «Fansteel Columbium», Fansteel Metallurgical Corp., Chicago.

鈮和鉭的碳化物、氮化物、硼化物和硅化物^①

П.基弗費爾, П.什瓦爾次科普夫,

Ф.別涅左夫斯基, В.列申斯基

碳化鈮

碳化鈮的制取 若利「1」首先用碳还原 $K_2O \cdot 3Nb_2O_5$ 而制得含碳 11.37% 的碳化鈮 NbC 。弗里德里赫和吉提格「2」开始用氢气在 $1000^\circ C$ 温度下还原純五氧化鈮而制得了三氧化鈮 Nb_2O_3 , 以后把所得成品与相应量的碳混和后在 $1200^\circ C$ 温度下进行碳化; 为此混合物是置于鉬舟中在磁管的炉中于氢气气氛下加热。

阿格切和莫厄尔斯「3」从含有很少量鉭的金属鈮粉制得了碳化鈮; 粉末是在近 $1700^\circ C$ 的温度下, 于干燥的氢气气氛下在石墨管式炉中用碳黑来碳化的。

根据莫厄尔斯的数据「4」, 用气态的氯化鈮, 氢气和碳氢化合物的混合物未能在灼热的鉬絲上析出純碳化鈮: 即使在 $900-1000^\circ C$ 温度范围内, 金属鈮的沉出是如此强烈以致未能生成碳化鈮。在所有情况下, 除碳化鈮以外还含有金属鈮的各层都生长在 2600° 到 $3200^\circ K$ 的温度下, 在含有碳氢化合物 (CH_4 , C_2H_2) 的气氛下灼烧则可完全地把析出的产品轉化成碳化鈮。别克克尔, 茲維斯特「5」把这个方法用在鉬絲上, 并且克厄姆别尔「6」也还用来在 $1300^\circ C$ 温度下在氢气气氛下, 用气态的碳氢化合物来使鈮渗碳。

厄格格尔斯和彼切尔「7」以 5:1 比例混和了鈮鉄(含有 60% Nb) 与木碳粉, 再把此种混合物置于石墨坩堝中而于碳管炉中在氢气气氛下加热。当加热到 $1600-1700^\circ C$ 温度时, 鈮鉄就部分地熔化了; 然而后来又发现, 可以把固体加热到 $2000^\circ C$ 。用稀盐酸处理, 用上述方法所得到的熔体, 此后制得了含有金属間化合物 Fe_3Nb_2 和組成相当于 Nb_4C_3 的碳化鈮的残留物; 在此残留物中含有 4.04% C, 71% Nb 和 25% Fe。

在生产规模下, 碳化鈮是从 Nb_2O_5 , Nb_2O_3 或金属鈮粉来制造的; 这些物质与碳黑混合后, 在碳管炉中加热到 $1300-1400^\circ C$ 。用这种方法可以毫无困难地制得低氧含量的成品。

基費爾和乔尔布尔「8」, 以及諾沃特內和基費爾「9」用不含鉭的鈮酸为原料用以制取 NbC—TiC 基(不含碳化鉬)的硬質合金, 并对碳化鈮固溶体系进行了研究。

原料的碳化是在碳管炉中在氢气气氛或真空下进行的。

碳化鈮的制取也可与碳化鉭情况一样从金属槽中制得「10」; 然而这时由于細的碳化鈮顆粒会溶于酸中, 不可避免地会有鈮的损失。为了减少这些损失, 不得不用大量过剩的碳和較高的温度进行; 用以上方法力图制得尽可能大的碳化鈮結晶顆粒。使碳化鈮

^① Kieffer R., Schwarzkopf P., Benesovsky F., Leszynski W., Harstoff und Hartmetalle, Wien, 1953.

NbC从金属槽中形成能抗酸作用的固溶体析出是较为适宜的。

铌—碳系 图1是根据哥尔得斯密特的数据[11]所得的铌—碳系的理想状态图。从该图上可看到,在纯铌中加入碳仅使铌的熔点有极少的下降。根据阿格切和阿尔切尔突姆的数据[12],只存在一个稳定的碳化铌,其组成相当分子式NbC。别克尔和厄别尔特[13]用 α 射线照相研究证明了该碳化物的存在。

厄格尔斯和皮切尔[14]在研究铁—铌—碳系时发现分子式为 Nb_4C_3 (与碳化钒 V_4C_3 类似)的碳化铌的存在。有不少人这样推测,即在铌—碳系中与钒—碳系相类似,存在着一系列的固体溶液 Nb_4C_3/NbC ,以及相当于分子式 $Nb_1(C_1N_1O)_1$ 的NbC, NbO和NbN的固体溶液。

勃拉乌耶尔[15]和Я.С. 烏曼斯基[16]所得到的数据可说明上述想法;前者指出有碳化铌 Nb_4C_3 的存在,而后者— Nb_4C 。

与第四族金属的碳化物不同,在加热到较高温度时,对碳化铌来说并没有任何倾向于吸收更多量的碳和下一步冷却时重新析出呈石墨状的碳的趋势。

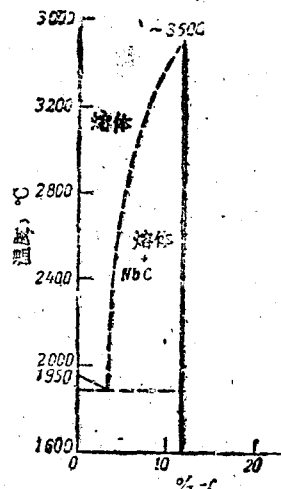


图1 理想的铌—碳系状态图

碳化铌的性质 在大多数场合下,具有化学式相当于NbC的(理论含碳量为11.45%)碳化铌是呈浅灰褐色带有紫色的类似金属粉末而制得的[8, 10, 17]。

阿格切和莫厄尔斯[3]把这种碳化物描述成浅褐色的粉末。粉末对酸的作用极稳定,在空气下加热,则发强光而燃烧。碳化铌的粉末有转变成氮化物的极大趋势。

碳化铌结晶成立方面心晶格(食盐型)。有很多研究者[9, 10, 18, 19—22]测定了碳化铌的晶格参数。最可靠的这个参数值是4.461Å。

碳化铌的密度等于7.56克/厘米³[18]。

在金属槽中用沉淀法得到的碳化铌的密度为7.82克/厘米³(是用马克、克恩容度测定法测得的[10])。用 α 射线照相法和根据上述晶格参数值所得到的密度为7.85克/厘米³。

碳化铌的硬度超过钢玉。根据本文作者所进行的测定[8],它的显微硬度为2400仟克/毫米²。弗斯切尔[23]所进行的测定证明,碳化铌的平均显微硬度值按克诺扑(КНОП)计为2470仟克/毫米²。根据克斯切尔和芬塞尔[24]的数据,碳化铌的正常的弹性模数是34500仟克/毫米²。

根据弗里德里赫和吉提格[2]的数据,碳化铌在4000—4100°K的温度下熔融并分解。根据阿格切和阿尔切尔突姆[12]的数据,碳化铌的熔点为3500±125°C。碳化铌的导热系数为0.034卡/厘米×秒×度。

碳化铌的比电阻[12]是150微欧姆×厘米;在熔点下为250微欧姆×厘米;根据较近的数据[25],碳化铌的电阻是74微欧姆×厘米。

根据訥伊斯涅尔和弗兰次[26]的数据,在10°C温度下,碳化铌具有超导性。

碳化铌的用途 碳化铌独立地不与其他物质在一起时,并无任何技术上的用途。然而由于碳化铌能与其他金属的碳化物生成一系列硬的混合结晶,故有有建议把碳化铌用