

钽铌译文集

娄燕雄 刘贵材 译

5.4

中南工业大学出版社

钽 铌 译 文 集

姜燕雄 刘贵材 译

责任编辑 王树勋

*

中南工业大学出版社出版发行
湖南省岳阳印刷厂印装

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 8.25 字数: 192千字

1987年5月第1版 1987年5月第1次印刷

印数: 0001—1500

*

ISBN 7—81020—044—5/T F · 003

统一书号: 15442·021 定价: 2.00元

内 容 提 要

本书是一本有关钽铌材性能、生产和应用方面的译文集。内容包括粉末和加工材的熔炼、烧结加工和制取,还涉及钽和铌中氧氮碳等间隙杂质对性能的影响。还选入了若干钽铌应用的文章,其中有四五篇文章与电容器有关。

本书供将从事稀有金属加工和应用的高校学生阅读,也可供从事钽铌生产和应用的工程技术人员参考。

译者的话

钽铌作为一种金属材料而言，当前的用量虽然不大，然而因为它们具有特殊的性能，所以在电子、化工、电炉、硬质合金和超导等方面却也不可缺少。随着科学技术的发展和现代化的进程，这种材料的用量必将逐年增加，对这些材料的质量要求也必将日益提高。

自58年以来，我国开始了这方面的工作，至今取得了诸多进展。建立起了冶炼、加工的生产和研究体系，有了一支从事于钽铌生产和研究的队伍，向各经济部门提供了各种不同形式的材料。成绩是巨大的，需要总结和交流。两年一度的稀加工年会上和别的钽铌专业会上都提出了一定数量的报告，并时有著作和译文出版，然而总的看似乎不及别的金属那么活跃，当然这是与社会需要及发展水平有关系的。

近年来为了工作的需要，查阅了一些资料文献，很有帮助和启发。我们认为使用材料的同志应该了解材料的生产情况和生产与性能的关系，而生产材料的同志应知道材料的使用情况和使用者对性能要求的原因。这样双方就具有共同语言，便于一起研究问题，解决难题，这也是在大学学生中应该强调的所谓联系实际的问题。因此现挑出涉及加工制造、性能和应用等方面22篇文章汇集成册，予以出版，作为大学生选学稀有金属加工时的参考书。对于从事于钽铌工作的同事们或许也有参考价值。

所选文章的广度肯定是不够的，例如硬质合金和超导等都

没有涉及，希望在出版第二集时改进。囿于译者的水平，译文的准确、通达方面肯定不足，谬误之处肯定不少，恳请读者不吝赐教，谢谢。

译者

目 录

1、铌工业的概况.....	(1)
2、难熔金属的性质.....	(12)
3、电解电容器用的钽.....	(34)
4、化工用新钽基合金.....	(51)
5、钽铌电子束熔炼的金属学.....	(65)
6、钽条的垂熔烧结.....	(73)
7、抗脆钽丝.....	(91)
8、高比容钽粉质量管理的改进.....	(100)
9、钽铌板片的制取.....	(110)
10、氧和氮对铌加工性能与力学性能的影响.....	(118)
11、钽中杂质对氧溶解度的影响.....	(134)
12、钽中氧化物质点的观察.....	(140)
13、用俄歇谱仪来研究钽及其氧化膜中的杂质.....	(151)
14、钽铌中碳及碳化物的结构和溶解度.....	(159)
15、铌中氧、碳和一氧化碳平衡的初步研究.....	(183)
16、固态钽铌的真空脱氧.....	(193)
17、用于电容器的烧结钽.....	(199)
18、用铌做电解电容器的阳极材料.....	(204)
19、电炉发热元件用的难熔金属.....	(218)
20、化工用钽笼的焊制.....	(226)
21、Chip电容器.....	(232)
22、烧结块-液体钽电容器的可靠性问题.....	(242)

1 . 铌工业的概况

Dr. Harry Stuart

本文是Harry Stuart博士于84年10月在TIC 第22次会员大会上的发言。博士在美国匹兹堡 Niobium Products Company Limited 工作。

Niobium Products Co是CBMM的子公司, CBMM是巴西一个重要的铌企业。我把本发言叫做“铌工业的概况”,是个一般性的发言,不那末详细,但要回答下列问题:

铌是什么?

铌被用在那里?

它的产品是什么形式的?

那些企业生产铌?

前途如何?

铌的原子序数为41, 原子量93。1801年由英国人 Charles Hatchett发现, 因原料来自美国故称之为钶 (Columbium), 这因为美国有个Columbia州。1844年德国人Heinrich Roso首先将其分离出来, 定名为铌 (Niobium), 一直沿用至今。

铌的用途很广泛。作钢的添加物特别有用。并且铌也特别丰富, 仅CBMM沉积矿的储量, 估计就有 500×10^6 吨, 足够用几个世纪。在美国, 铌被定为“战略与紧缺”物资, 但对此是

有争论的。虽然铌有许多重要用途，但每种用途都有有效的代用品，用铌来做东西是最好的，但并不是唯一的，按此决定，美国政府经常买有六百万磅铌（约2700吨）作为它的战略储备，别的国家也在考虑仿效。

铌 的 应 用

铌主要用于高强度低合金钢（HSLA）。这是种简单的结构钢，含碳低（约0.1%），含锰1%以内，添加铌几百个ppm，有时也加一点钒，铌可使钢的强度和韧性更好，于是结构的重量就可减轻。

含铌HSLA钢的最大消费对象可能就是输油气管了。输送油气的经济效益是建设用钢量的函数。如果钢的强度高，则用量就可减少，输油成本就可降低。最近一个最积极的建设计划，就是由北极圈经西伯利亚，穿过苏联和捷克，与分布在西欧，法，比，德，意，奥等国管网相连的输油管计划。这输油管长几千英里，有许多地方，由多到四条平行的管子所组成，考虑到要经过气候条件极差的地区，因此很明显，钢的韧性是很重要的。

加铌HSLA钢还用作混凝土钢筋，如巴西的Itaipu水坝，就用这种钢筋。这种钢还用于架桥梁，制火车车箱和推土机等。这种钢在美国用量最大的可能就是小汽车了，作保险杆，减震器，轮子，还有门，支柱，支承架和别的零件，卡车中的框架和横梁，此外还有输电铁塔和近海钻探平台，这里若结构的尺寸和重量不变，则结构的刚度和安全系数可以提高。

HSLA钢只添加铌百万分之几百，但航空发动机用的超合金则添加铌5%左右。这种超合金可在几百度的高温下工作，

铌起高温强化作用，这种超合金在发动机中做转子，做涡轮盘和涡轮叶片。超合金的用量较HSLA钢少，但其中含铌多，在美国大约有20~25%的铌用作超合金。

航空工业中还用一种合金叫Titanium Aluminides，它含有25%铌，我们正急切地等待这种合金的商品化使用。还有些合金铌含量达95%甚至更多。

超导合金（Nb-Ti或Nb₃Sn）被预言为铌的巨大生命力的市场，然而看来在本世纪的后20年里，这个预言恐怕难于实现了。

高温用的铌基合金，有如用作灯丝的铌钨合金和用在高亮度钠灯中的各种小零件（见图1）

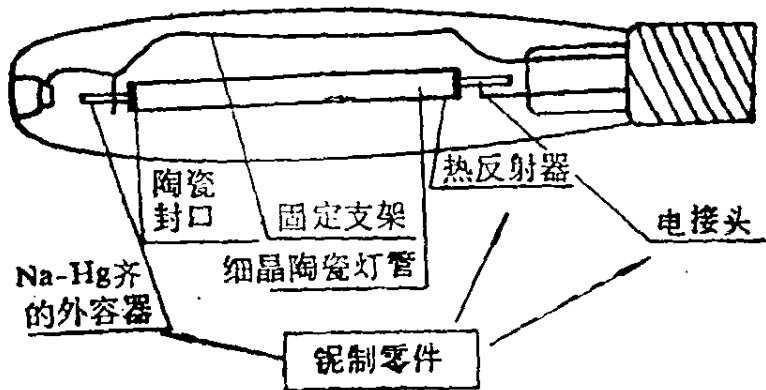


图1 钠灯中的铌零件

核工业中要用铌钨管。并且用铌基合金也开始用于抗蚀的场合，如最近出现的铌钨合金（6：4），其抗蚀性与纯钨相同，但价格便宜。

还有工具钢，这种钢中以铌代替钨钼和钼，现在还不知道有多大的市场，但潜力是很大的。

不锈钢也添加适量的铌，特别是新型的用作小汽车和抗蚀场合的铁素体不锈钢。

虽然上面介绍的都是金属的应用,但也有非金属的应用。氧化铌可作玻璃的添加物,作镜头玻璃和眼镜玻璃。氧化铌提高了玻璃的折射率,故可把镜头做得更小更薄,这方面铌已取代了钽。

在电子方面的应用是个新领域,激光的SAW装置和Q开关都要用铌酸锂,它有很特殊的功能,所用的氧化铌,其纯度至少要有99.9%,这对CBMM还是个新课题。它生产的氧化铌含有百分之几的杂质,而现在面临的仅仅是百万分之几。

一个极重要的用途就是氧化铌作催化剂和催化剂支撑(catalyst support),这有许多专利,CBMM所资助的研究指出,铌可用作许许多多反应的触媒,至今市场尚未开发,但潜力很大。

可以下这样的结论,铌的用途是多种多样的,从含百万分之几的钢到几乎100%的纯铌与铌基合金,铌的用途可能比钽还要广。

原 料

现在铌原料的贸易为几家公司所控制

第一个大矿是巴西的Araxa,矿石品位极高(含 Nb_2O_5 3%),矿石储量极其丰富,而Catalao de Goias矿则较贫较小,下来是加拿大魁北克的Niobec矿,其品位更低储量更少,再下来是尼日利亚的铌铁矿。世界上碳酸岩沉积物中含有铌,这也有许多潜在的资源,加拿大魁北克省有很多这类矿,如James Bay和Oka等。Oka矿在十年前就开始商业性开采,但现在停止了。非洲有一系列碳酸盐沉积矿,特别是扎伊尔的Luesha矿,品位与Araxa矿的相当,储量也大。

巴西还有一些别的矿：Tapir矿的品位低（只含 Nb_2O_5 0.5%）但储量大，亚马逊地区的San Gabril矿，它的品位高（含 Nb_2O_5 差不多有3%）储量也大，差不多达 3×10^9 吨，但矿体极为复杂。

美国、苏联和中国都有许多别的沉积矿。中国是作为开采铁矿的副产品来生产的。苏联情况不详。

铌矿如何开采：CBMM是露天开采，表土很薄，有的地方只几米，只要剥去表土即可挖得矿石，较为简单。巴西的矿大都如此，但Niobec矿则是地下开采。

几个重要铌矿的情况如下：（都以 Nb_2O_5 计量）

1、巴西的Araxa矿，

生产能力： 55×10^6 磅（约2.5万吨）

品位：3%

储藏量： 500×10^6 吨以上

2、魁北克的St. Honore矿，

生产能力： 7×10^6 磅（约2700吨）

品位：0.7%

储藏量： 11×10^6 吨

3、巴西的Catalao矿，

生产能力： 5×10^6 磅（约2300吨）

品位：1.5%

储藏量： 50×10^6 吨

4、尼日利亚 (Nigeria)

生产能力 2×10^6 磅（约900吨）

品位：—

储藏量：有限

5、加拿大James Bay矿：0.52%储量大

- 6、加拿大Oka矿： 0.4—0.6%储量大
- 7、扎伊尔Luesha矿： 2.9%储量丰富
- 8、肯尼亚Mrime Hill矿： 0.7%储量大
- 9、巴西Tapira M G 0.5%储量大
- 10、巴西San Gabriel矿 2.8%储量极丰
- 11、其它：美国、苏联、中国

铌产品的形式

铌产品有三种形式

- 1、母合金：母合金用铝热法生产，纯度按需要者选取。
母合金包括：
 - 标准级铌铁：用于炼钢，含杂质约3%，直接由精矿制得。
 - 真空级母合金：用于配制超合金，含杂质约0.75%由高纯氧化铌制得。
 - 空气中熔炼的母合金：杂质含量约1.5%。
- 2、氧化铌：是白色的粉末，由精矿或铌铁矿制得，有两个级别。
 - 超合金级：纯度为99%，用以制作真空级母合金，再配制超合金用。
 - 光学级：纯度99.9%，它是玻璃的添加成份。
- 3、金属铌：先由铝热法将氧化铌还原成金属铌，再由电子束精炼，电弧熔炼配制合金，然后加工成材，如板片棒线等。

生产和销售

铌的产量如何？图2及图3给出了80年的数据，也反映了

84年的消费量，包括中、苏在内的总消费量约为 40×10^6 磅（注：约纯铌1.26万吨）。82至83年减产很厉害，但84年回升到 40×10^6 磅。消耗最多的是北美和欧洲，美国以真空级母合金和金属铌用量大而欧洲则以炼钢用的标准级铌铁用量大，日本的消费量为第三，第四位的消费量就差得远了。

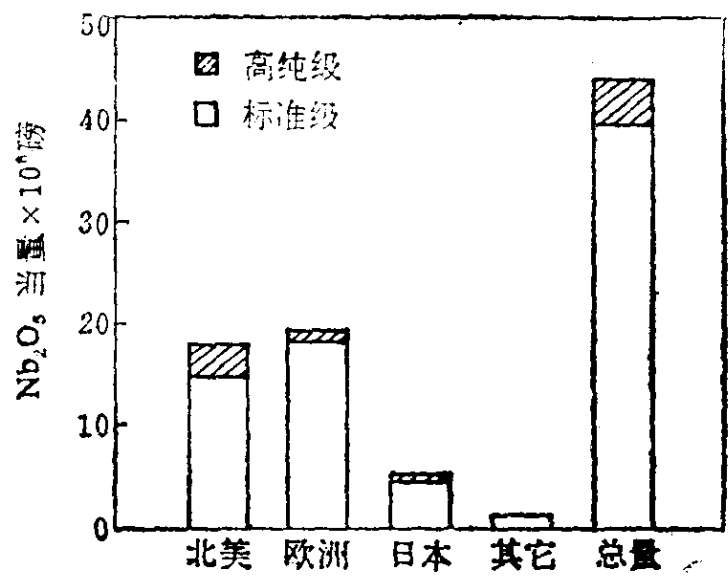


图2 80年铌的消耗量

从60年代初到现在，铌的世界销售情况(图3)反映出77至80年销售量增长很快，而80至83年跌落很大但84年又恢复直线增长。消费量与销售量一般是一致的，只是近几年有点不平衡。

铌 的 价 格

若以瑞士法郎计，标准铌铁的价格平稳，今日的价格仍与70年相当，若以美元计，在60年代初期由于CBMM矿的发

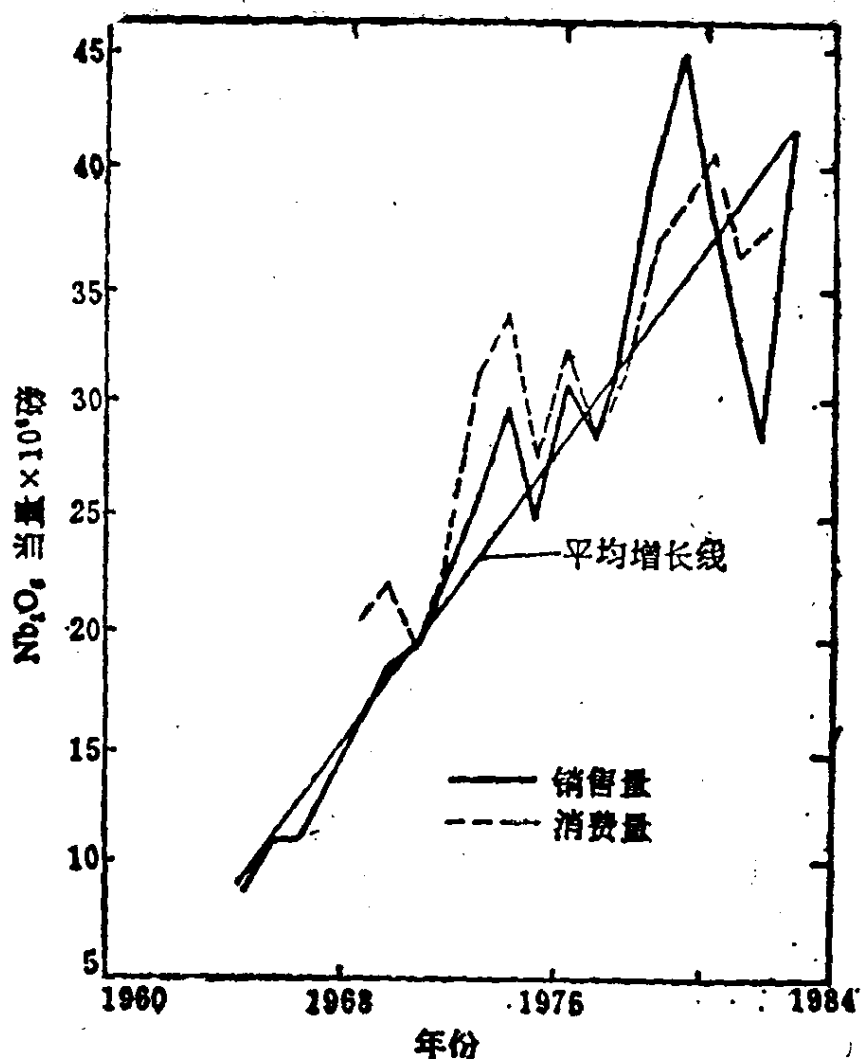


图3 铌用量的逐年增长图

现，使价格急剧跌落，60年代末和70年代价格有升有降，变化缓慢，70年代初期开始的升高，是受通货膨胀的影响，80年开始，价格每年都有稍许降低，现把各类制品每公斤价格列于下面，以供参考：

精矿（含铌每公斤）：\$10

标准级铌铁：约\$13

真空级母合金：\$30—40

99%氧化铌: \$ 20—25
 99.9%氧化铌: \$ 90—115
 电子束熔炼的铌: \$ 60—80
 合金杆和管: \$ 100—150

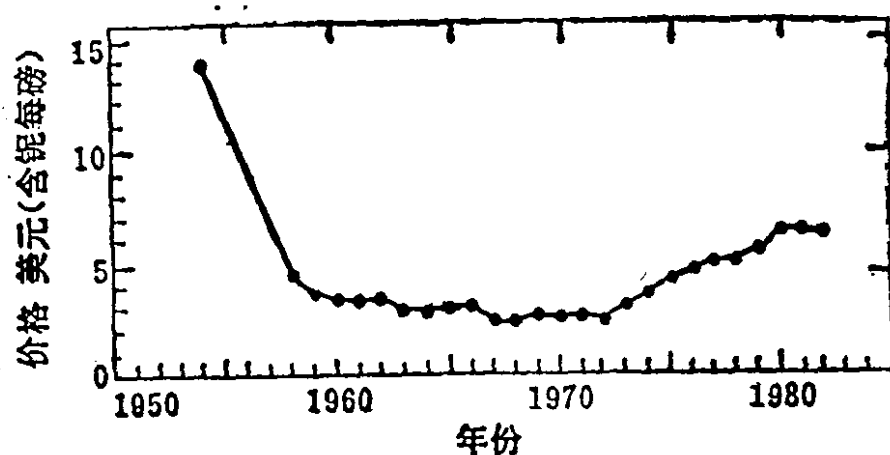


图4 铌的原料的价格变化

展 望

将来铌的消费量与钢产量之间会有直接关系。在不久的将来,估计世界钢的增长速度是微小的,每年只1.5%。很明显铌的消费量也只能有少量增长,然而另一种倾向是HSLA钢的增长,这种钢在钢总量中占的比例增大了,近十年美国这比例的增长率为8—10%/年,在80年占5%左右,见图5。

增长速率能继续下去吗?估计增长速率会稍有降低,因为钢的生产有从欧美向亚洲转移的趋势。铌的消费率(铌的消费总量/钢的生产总量)在工业国家大大超过发展中国家,当这些国家更加现代化了,并开始生产更多的HSLA钢了,铌的消耗量才会增加。

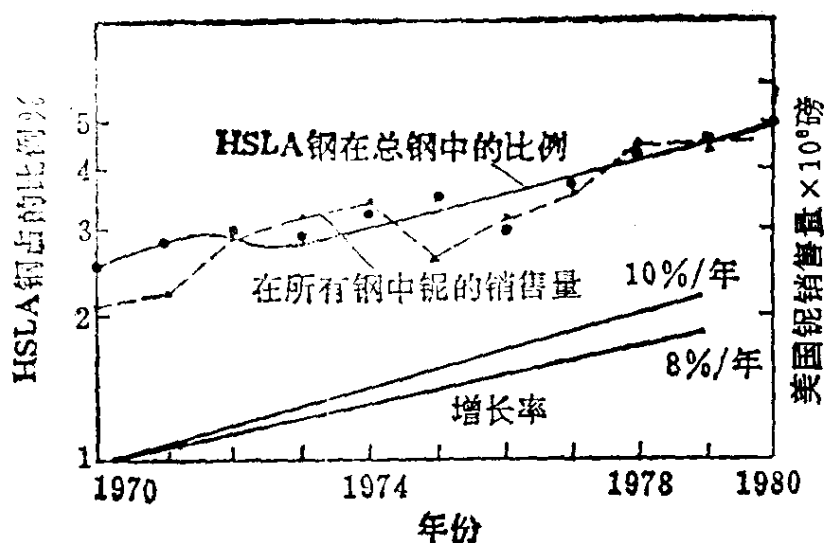


图5 美国HSLA钢占的比例及用铌量的情况

1×10^6 磅 = 453 吨

此外超合金市场是坚实的，在空军和民航两方面喷气发动机市场的容量正在扩大。下一个5年对含铌超合金来说，增长率可能每年达5%至20%。铁素体不锈钢的消费量增加了，特别是日本，这将消耗更多的铌。铌基合金的增长潜力肯定不大，但也有不少潜力。许多学者预言超导的应用正在急速发展，如超导磁 (superconducting magnets) 最终也应用到商业上，据说核共振体扫描器可以代替X射线计算机辅助测试扫描器。虽然估计在下一个20年里这种机器会有重大增长，但实际上有多少台可以出售还是个问题。我们预言在下一个50年里超导用铌大约是2000吨，或许估计偏低。

总之铌消费量的增长是肯定的。

发言之后STuart博士回答了问题并提供了下列消息：

1、到80年，铌消费量的总增长率大约是10%，考虑近三年的情况这20年的平均增长率会有些降低，约每年8.5%。

2、铌消费量的95%来自于烧绿石 (pyrochlore) 而其

余5%则是铌的副产品。

3、近来在GSA（美国地质学会）的招标中，GSA的意图是购买铌铁矿，因为它有两个铌铁矿的卖主Noro re公司和Amelgamet公司，所以没有考虑烧绿石精矿。虽然我们公司试图改变它的思想，但没有成功。为了维护CBMM的利益，我们提出提供技术级氧化铌，这时GSA才发现它能买到更便宜的东西，于是他们拒绝了所有投标，估计还会有一轮招标，这一次将包括各种矿石甚至氧化铌。

4、巴西的San Gabriel矿与Araxa矿成矿原因不同，它是铌铁金红石矿（niobiferrous rutile）。现在还没有方法将矿石中的铌分离出来，必须研究新工艺。但现有的矿已经够用了，因此“投资去研究新工艺”的路线很难实行。

5、实际上高纯铌制品的增长速率高于一般制品。铌在炼HSLA钢方面有增长，但在超合金及铌基合金方面增长更快。如果那些公司对超导感兴趣，愿做其先行者，那末铌在此市场中的状态也将是良好的。