

Ta Nb

国际钽铌研究中心 编
刘贵材 娄燕雄 译

钽铌译文集 — 国际钽铌研究的发展和趋势

钽铌译文集

——国际钽铌研究的发展和趋势

国际钽铌研究中心 编
刘贵材 娄燕雄 译

图书在版编目 (CIP) 数据

钽铌译文集：国际钽铌研究的发展和趋势/国际钽铌研究中心编；
刘贵材，娄燕雄译. —长沙：中南大学出版社，2009.11
ISBN 978-7-81105-879-6

I. 钽… II. ①国…②刘…③娄… III. 难熔稀有金属—文集
IV. TG146.4-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第184765号

钽铌译文集——国际钽铌研究的发展和趋势

国际钽铌研究中心 编
刘贵材 娄燕雄 译

责任编辑 李宗柏

责任印制 汤庶平

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：0731-88876770 传真：0731-88710482

印 装 长沙瑞和印务有限公司

开 本 850×1168 1/32 印张 11.5 字数 302 千字

版 次 2009 年 12 月第 1 版 2009 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-81105-879-6

定 价 32.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

译者的话

钽铌的冶金和加工常常同处一个工厂，所生产的只是中间产品，要提供给其他行业使用，要得到他们的认同。所以，从事钽铌生产的同志对生产链上各环节，尽然不能都精通，却应有所了解。

在我国钽铌的生产和使用至今已有 50 年历史了，50 年来技术的发展、演变、性能的改善、新产品的研发都有巨大的进步，这都是生产者、使用者共同努力共同研究的结果。

本书共 35 篇文章，取自国际钽铌研究中心 (Tantalum - Niobium International Study Center, 简称 TIC) 两次讨论会的文集和一些 TIC 公报。作者都是世界钽铌行业中知名公司的专家。虽然时间跨度达 10 年，但还是有新内容的。感谢 TIC 同意本译文集在中国出版。

为保持原文在技术术语、物理量符号及单位的科学性和语言风格，本译文对国际文献中仍然在使用的一些表示方式，如 wt%、ppm、atm、kcal 等，仍保留原文非规范的用法。

我国的钽铌书籍不多，1980 年冶金工业出版社出版了由辛良佐编译、肖文治补校的《钽铌冶金》，其中有很多有价值的材料；1987 年中南工业大学出版社出版的《钽铌译文集》，结合教学收集了 22 篇文章；1997 年翻译俄文的《铌与钽》，偏重冶金和合金，也是中南工业大学出版社出版的。而本文集涉及冶金较少，倾向于钽铌性能、应用和发展方向。

综上所述，本书可作为学生学习的参考书，对从事钽铌工作的人员肯定也有参考价值。

本书译文难免谬误之处，敬请读者不吝赐教。最后还要感谢中国铝业公司对本书出版的支持。谢谢！

刘贵材 娄燕雄

2009 年 12 月

目 录

1. 钽铌行业产销的统计和分析(一)(1991 年—2000 年)	C. Edward Mosheim(1)
2. 钽铌行业产销的统计和分析(二)(2000 年—2005 年)	William A. Serjak(16)
3. 钽矿石处理的现代发展	Patrick M. Brown(33)
4. 钽铌化合物湿法冶金的现状	Joachim Eckert(39)
5. 钠还原钽粉的形貌及其物性的改善	He Jilin, et. al. (49)
6. 钽铌粉末生产的新工艺()	L. Shekhter, et. al. (62)
7. 高比容钽粉的回顾	Yoshikazu Noguchi, et. al. (73)
8. 氮对钽粉电性能和物理性能的影响	Donald J. Clancy(80)
9. 钽电容器用的钽粉与钽丝	Terrance B. Tripp(92)
10. 未来的电容器用钽粉	Hongju Chang, et. al. (100)
11. 纳米钽粉	Gerhard Winter(108)

12. 钽的溅射靶技术 Ichiroh Sawamura, et. al. (118)
13. 改善溅射用钽靶的生产 P. Kumar, et. al. (127)
14. 影响钽靶溅射性能的冶金学因素 Christopher A. Michaluk (149)
15. 镀钽的外科植介入件 Bo Gillesberg (160)
16. 钽的工业应用 Rowe (171)
17. Ti - 45Nb 的工业应用 Rob Henson, et. al. (180)
18. 含铌钢的近期发展 Harry Stuart (187)
19. 铌基高温合金的组织和强度 Akio Kasama, et. al. (198)
20. 钽铌在超合金中的应用 John Eridon (209)
21. 新型 Nb₃Al 超导体的开发 K. Inoue, et. al. (217)
22. 生产生物柴油用的铌酸触媒 Antonio T. Pereira, et. al. (230)
23. 钽电容器的需求展望 David E. Maguire (240)
24. 钽电容器开发的历史和未来 Takehiko Nakata, et. al. (246)
25. 氮对钽电容器热稳定性的影响 Terrance B. Tripp (257)

26. 为高比容钽电容器而战 Yuri Pozdeev – Freeman (265)
27. 钽电容器的过去、现在和将来 Josef Gerblinger (277)
28. 高 CV 电容器还能走多远? Yuri Pozdeev – Freeman (285)
29. 钽电容器的代用材料: 铌 Karlheinz Reichert (296)
30. 电容器用的铌 Solon Y. Tagusagawa, et. al. (300)
31. 铌电容器的开发 Toshihiko Nishiyama, et. al. (307)
32. 导电聚合物电容器的历史和将来 Yoshihiko Saiki, et. al. (313)
33. 现代光学玻璃中的钽铌氧化物 Hans F. Morian (322)
34. 钽铌氧化物触媒 Takashi Ushikubo (331)
35. 铌(钽)酸锂单晶在电子器件中的应用 Toshio Nishimura, et. al. (343)

Contents

1. Tantalum and Niobium: A Review of Worldwide Industry statistics	C. Edward(1)
2. Review of Statistics and Industry News	William A. Serjak : TIC(16)
3. Recent Developments in Tantalum Ore Processing	Patrick M. Brown(33)
4. Hydrometallurgical Processing of Ta/Nb Compounds Present state of the Art	Joachim Eckert(39)
5. Observations on the Morphology of Sodium Reduced Tantalum powders and Modification to Their physical Properties	He Ji Lin , et al. (49)
6. A New Process for the Production of Tantalum and Niobium Powder From Oxide	L. Shekhter , et. al. (62)
7. Technical Review of Tantalum High CV Powders for Tantalum Capacitors	Yoshikazu Noguchi , et. al. (73)
8. Statistical Modeling of the Effect of Nitrogenation on the Electrical and Physical Properties of Tantalum	Donald J. Claney(80)
9. Tantalum Powder and Tantalum Wire for Capacitors	Terrance B. Tripp(92)
10. Nanosized tantalum Powders	Gerhard Winter(100)

11. Tantalum Capacitor Powders for the Future Hongju Chang, et. al. (108)
12. Advanced Technology for Tantalum Sputtering Targets Ichiroh Sawamura, et. al. (118)
13. Recent Advancements in the Production of Tantalum for Sputtering Targets P. Kumar, et. al. (127)
14. Metallurgical Factors Affecting the Performance of Tantalum Sputtering targets Christopher A. Michaluk (149)
15. Tantalum Coated Materials for Surgical Implants Bo Gillesberg(160)
16. Industrial Applications of Niobium C. E. D. Rowe(171)
17. Applications for Ti - 45Nb: Beyond the Aerospace Industry Rob Henson, et. al. (180)
18. Latest Developments in the World of Niobium: Some Developments in Niobium – Containing Steel Products: technology and markets Harry Stuart(187)
19. Microstructure and Mechanical Properties of Niobium – Based Refractory Metals Akio Kasama, et al. (198)
20. The Use of Tantalum and Niobium for The Manufacture of Superalloys John Eridon(209)
21. Development of New Nb₃Al Multifilamentary Superconductor K. Inoue ,et. al. (217)
22. Biodiesel Production Using Niobium – Based Catalysts Antonio T. Pereira , et. al. (230)
23. Outlook for Tantalum Capacitor Demand David E. Maguire(240)

24. History of the Development of the Tantalum Capacitor and Future Trends Takehiko Nakata, et. al. (246)
25. The Effect of Nitrogen on the Thermal Stability of Tantalum Capacitors Terrance B. Tripp (257)
26. Battle for High CV Tantalum Capacitors Yuri Pozdeev – Freeman (265)
27. Tantalum Capacitors—Today and Tomorrow Josef Gerbliger(277)
28. How Far Can We Go with High CV Capacitors? Yuri Pozdeev – Freeman(285)
29. Alternative Materials for Electrolytic Capacitors Dr. Karlheinz Reichert(296)
30. Niobium Compounds for Capacitor Applications Solon Y. Tagusagawa, et. al. (300)
31. Development of Niobium Capacitors Toshihiko Nishiyama, et. al. (307)
32. The History of Conductive Polymer Capacitor and Future Trends Yoshihiko Saiki, et. al. (313)
33. Tantalum/Niobium Oxides in Optical Glass for Modern Optical Systems Hans F. Morian(322)
34. Catalysis by Niobium and tantalum Oxides Takashi Ushikubo(331)
35. Trends of LiTaO_3 and LiNbO_3 Single Crystals for Electronic Device Applications Toshio Nishimura, et. al. (343)

钽铌行业产销的统计和分析(一)*

C. Edward Mosheim

Technical Promotions Officer

Tantalum - Niobium International Study Center

(40 rue Washington, 1050 Brussels, Belgium)

为跟踪钽铌的采、选、冶、加工和销售情况, TIC (Ta - Nb International Study Center) 向其会员单位每半年收集一次数据, 统计分析后再将资料发还给各单位, 本文即由此而来。

从 1990 年初到 2000 年 6 月, 钽行业保持着强烈的增长趋势, 这是受电容器级钽粉和钽丝需求增长的刺激所致。铌的增长趋势也很强烈, 这是因为制备低合金高强度钢(HSLA) 所用铌铁的需求量很大, 世界上约 90% 的铌以铌铁形式用于制钢。

钽的原料供应

澳洲、东南亚一带、巴西、加拿大、非洲的埃塞俄比亚、刚果(金)、卢旺达、布隆迪、乌干达和一些别的国家都已发现了钽矿, 中国和前苏联也有。东南亚的马来西亚和泰国有锡矿石, 提炼锡后的锡渣中含有钽, 高等级锡渣含氧化钽 10% ~ 15%, 低等级的含 4% 左右, 甚至低于 2%, 但资源不多。

总部在澳大利亚 Perth 的 Sons of Gwalia 公司, 其 Greenbushes 矿和 Wodgina 矿正在进行大规模开采, 年产量分别为 65 万磅** 和 50 万磅(295 t 和 227 t) 氧化钽, 计划 2001 年、2002 年要增加一倍。

* 本文于 2000 年 10 月在旧金山钽铌讨论会上提出, 在 TIC Bulletin 104 期上发表。

** 1 磅 = 0.4536 千克。

上述国家各矿的年产量现在约含 20 万磅 (90.7 t) 氧化钽，或稍低。1999 年到 2000 年钽矿石价格逐渐上涨，激发了一些矿点增产，特别是非洲国家的钽矿。

图 1* 是 1991 年至 2000 年 6 月钽原料的供应情况。由图可见，1991 年至 1996 年变化不大，这是因为期间在动用 20 世纪 80 年代留下的库存。我们的记录表明，钽原料的库存每年减少约 30 万磅 (136 t)，在原料供应不稳定时，使用方常大量贮存原料可以保持稳定生产。

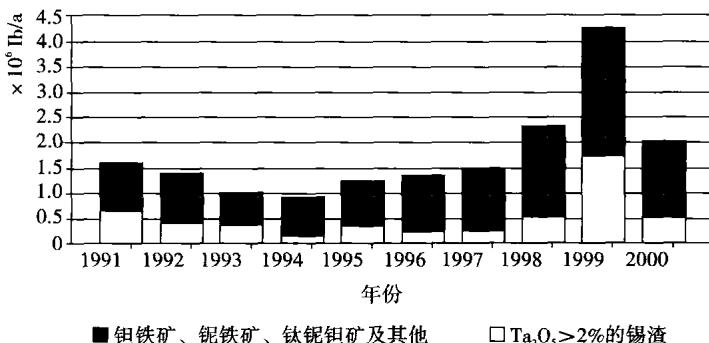


图 1 钽原料的供应

原料的消耗量 (consumption) 不能完全反映全球的生产量 (production)，因为非洲许多厂家和别处的矿家不是我们的会员。除非与我们的会员公司有成功的交易，否则就没有他们的数据，所以任何年份，我们的统计数据总是低于实际数据。

美国政府的防御后勤司令部 (Defense Logistics Agency) 也有约 30 万磅/年 (136 t/a) 钽的贮备抛出，其中约一半是钽精矿，另一半是氧化钽、碳化钽、钽粉和锭坯。

现在供应的锡渣主要是 1970 年至 1980 年的库存，因为品位较低，当时大家对它不感兴趣。尽管人们都在找钽 - 铌矿石，但锡渣

* 本文及图表中 2000 年的产量及销售量都是 2000 年 1~6 月的数据。

还是有人用，只是用量不大，大量使用始于 1999 年。

1999 年供应了钽原料(矿石和锡渣)410 万磅(1860 t, 以氧化钽计量)。据报导, 2000 年上半年已供应了 180 万磅(816.5 t, 以氧化钽计)。

冶金厂家得到的钽原料

冶金厂家得到的矿石(钽铁矿、铌铁矿、钛钽铌矿等)和锡渣的数量(以氧化钽计量)示于图 2, 它们来自我们 TIC 的会员公司和非会员公司(巴西和非洲, 以及一些别的国家大部分采矿单位不是我们 TIC 的会员, 但他们提供的矿石数量不少), 还有第二种原料, 就是废料、回收的氧化物等, 数量也不少。

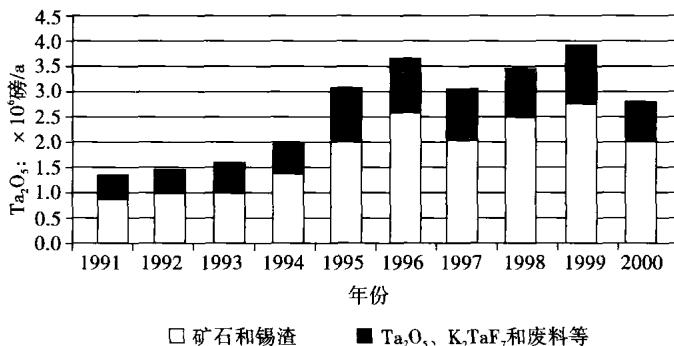


图 2 冶金工厂购得的钽原料

由图 2 可见, 1999 年得到的钽原料总量为 440 万磅(1996 t), 其中矿石和锡渣等初级料 320 万磅(1450 t), 化合物等次级原料 120 万磅(545 t), 而 2000 年前 6 个月分别为 240 万磅(1090 t)和 80 万磅(360 t)。

图 3 是原料供、需对比, 由图可见, 冶金厂家得到的原料, 从 1991 年到 1996 年都是稳步增加的。这是因为电脑和手机等电子装备的快速发展, 对钽电容器的需求差不多以每年 15% 的速度增

长，而此时高比容钽粉的技术也已成熟，可以大量供应之故。于是冶金厂家下游的器件厂扩大产能，大量生产，使手机和钽电容器的库存过大，使冶金厂家 1997 年减少生产，减少原料的购买，到 1999 年原料供、求才恢复平衡，到 2000 年上半年冶金厂家购入 300 万磅(1360 t)，增加库存，如果下半年与上半年购入原料量差不多，那么 2000 年冶金厂家购入原料 600 万磅(2720 t，以氧化钽计)，将创历史记录。

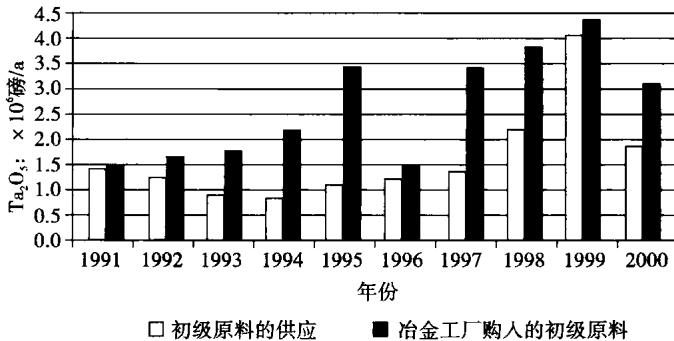


图 3 初级原料的供应和购买

钽产品销售(shipment)

冶金厂家生产销售六种产品：锭坯、塑性加工品(又称轧材)、钽粉/钽阳极块、碳化钽、钽的合金添加剂、氧化钽/氟钽酸钾。它们的销售量如图 4 所示，可见钽粉所占比例最大，2000 年上半年为 160 万磅(726 t)，占六类产品总和的 61%。此外由于我们的一些电容器厂家会员尚未把数据报来，还有一些电容器厂家不是我们的会员，所以数据不很准。

从总销售量看，1993 年到 1999 年的增长速度为 8.9%，若从 1995 年至 2000 年算(按上半年的情况估计全年销售量)，则年增长率为 12%。

手机、电脑和互联网等电子设备推动了钽电容器的需求，除此之外肯定还有别的方面的需求，这“别的”方面可能指的是钽的中间合金。其增长速度比钽电容器还要快，但因其用钽量较少，所以短期内还看不清趋势。

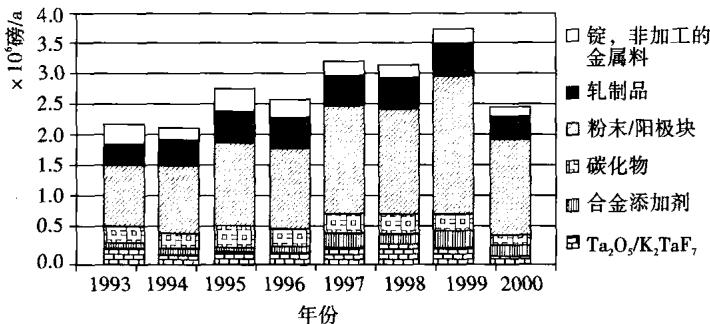


图 4 冶金产品示意图

钽粉/钽阳极块

手机推动了钽粉技术、电脑和互联网技术的开发，而更高速的微处理器、更小的音响设备、长寿命电池、低压电路，以及汽车、医药和其他消费品等推动了高比容钽粉的需求，这种钽粉比容超过 6000 CV/g，已能做 4~6V 1000 μF 的电容器。

1995 年前最大的片式(chip)钽电容器是阳极块重 90mgD 壳号的，而现在是块重 200mg 的 X 壳号了；另外阳极块的尺寸和用粉量也不断减少。例如，广泛用于手机的 P 壳号电容器，其阳极块重仅 1mg。

新型的阳极块，加上半导体有机电解质，两者配合使得大阳极块 Chip 式电容器的开发成为可能，为说明这项开发的意义，且看看 1 磅 (453.6g) 钽粉能做多少个电容器吧！假定收得率 (yield) 为 100%：

P 壳号：阳极块 1mg/个，电容器：454000 个/磅钽粉

X 壳号：阳极块 200mg/个，电容器：2270 个/磅钽粉

如若 2000 年全球需钽电容器 24×10^9 个(240 亿)，其中 1% 为 X 壳号的，那么需钽粉 10.6 万磅(48 t)，若 5% 为 X 壳号的则需 53 万磅(240 t)，则全球将消耗钽粉 300 万磅(1360 t)。

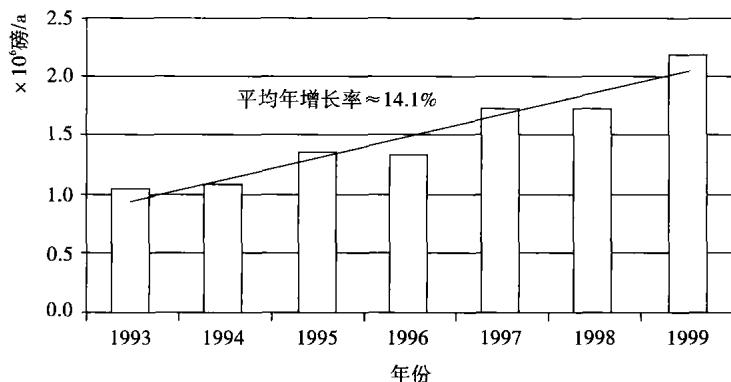


图 5 1993—1999 年钽粉销售量和年增长率

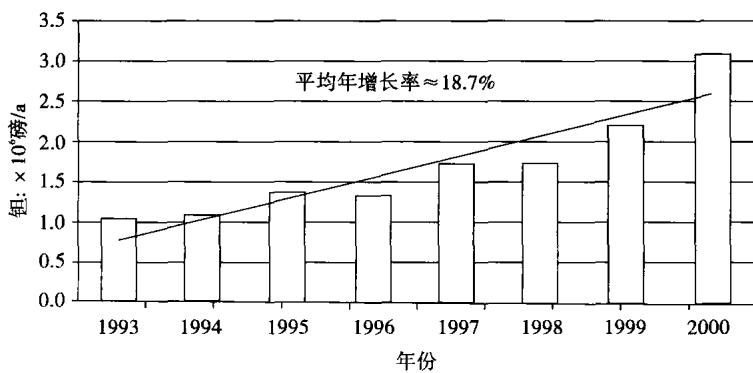


图 6 1993—2000 年的钽粉年增长率

图 5 和图 6 是钽粉销售量和年增长率示意图，1999 年年增长率
为 14.1%，2000 年按保守的估计，年销售量为 310 万磅(1406 t)年
6

增长率为 18.7%。

合金添加剂

超合金含钽 2% ~ 12%，常用的是 5% ~ 9%，现在这类合金钽的年用量约 30 万磅(136 t)。超合金主要用在燃气轮机(电站和飞机发动机等)上，要求能抵抗 1000℃ 高温和燃气的腐蚀和氧化，抗高温蠕变，常做成单晶使用，其用钽量的增长如图 7 所示，年增长率约为 30%。

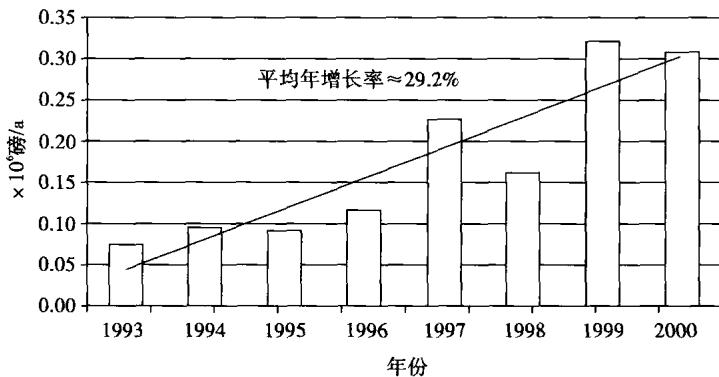


图 7 超合金用钽量的年增长率

钽的化合物

在这一类物质中，主要是氧化钽，它在电子、医药、光学和集成电路等行业中消耗量很大，添加了氧化钽的玻璃具有高的折射率，钽酸锂用于 SAW 过滤器，钽酸钇用于 X 射线胶片，可减少曝光时间并起到增强影像的作用，图 8 是钽化合物的年消耗统计数据，年平均增长率为 7.7%。