

УДК 553.042/.045 + 546.(882 + 883)

НИОБИЙ И ТАНТАЛ: СОСТОЯНИЕ МИРОВОГО РЫНКА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ

Часть 1

© 2013 г. Е.Е. Никишина, Д.В. Дробот, Е.Н. Лебедева

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Ниобий и тантал – редкие тугоплавкие металлы, имеющие важное промышленное значение. Их запасы относят к «критическому» сырью, что приводит к необходимости оценки рисков, связанных с наличием первичных и техногенных сырьевых источников ниобия и тантала и влиянием этих факторов на предложения и спрос на эти металлы и их соединения, с учетом традиционных и новых областей применения. В статье выполнен анализ мировых запасов ниобия и тантала, рассмотрена динамика изменения структуры сырьевой базы и технологических решений, реализованных и предлагаемых для их переработки. Описан современный рынок материалов на основе ниобия и тантала, указаны основные игроки на этом рынке, рассмотрены тенденции в изменении структуры потребления функциональных материалов на основе этих металлов.

Ключевые слова: ниобий, тантал, сырьевые источники, состояние рынка, области применения, основные минералы, ниобиевые и танталовые руды, мировое производство.

Niobium and tantalum are rare refractory metals of industrial significant importance. Their stores are reckoned to the «critical» raw materials that results in the necessity of estimating the risks connected to the availability of fundamental and technogenic raw sources of niobium and tantalum and the effect of these factors on the offers and demand for these metals and their compounds taking into account the traditional and new areas of their application. The article gives an analysis of the world's reserves of niobium and tantalum; the dynamics of structural change of the raw-material base and the technological solutions realized and offered for their processing is considered. The modern market of materials based on niobium and tantalum is described; basic players in this market are determined; the tendencies in structural change in the consumption of functional materials on the basis of these metals are considered.

Key words: niobium, tantalum, raw sources, condition of the market, areas of application, basic minerals, niobium and tantalum ores, world production.

Близость физико-химических свойств ниобия и тантала, существенные различия в мировых запасах, объемах производства материалов на основе этих металлов, областях применения и структурах рынков порождает необходимость дифференцирования последних на основе экономических и технологических соображений.

РЫНОК НИОБИЕВОЙ И ТАНТАЛОВОЙ ПРОДУКЦИИ. СТРАНЫ-ПРОИЗВОДИТЕЛИ

В отличие от многих других металлов, ниобием и танталом на любой бирже металлов не торгуют открыто — договорные цены обговариваются

между покупателем и продавцом и, как правило, остаются конфиденциальными. Торговые журналы иногда сообщают ориентировочные цены на основе интервью с покупателями и продавцами. В 2009 г. цена на феррониобий (60—65 % Nb) составила 39—41 долл. США/кг [1]. Стоимость танталового концентрата в июне 2010 г. была 133 долл. США/кг (311 долл. США/кг — в случае пентаоксида тантала), в июле 2011 г. — 333 долл. США/кг (555 долл. США/кг — для пентаоксида тантала) [2].

В мире ниобий и тантал производят и продают в различных формах, наиболее важными из которых являются [3—6]:

— пентаоксиды (Nb_2O_5 и Ta_2O_5);

Никишина Е.Е. – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: helena_nick@mail.ru.

Дробот Д.В. – докт. хим. наук, зав. этой кафедрой. Тел.: (495) 434-84-44. E-mail: dvdrobot@mail.ru.

Лебедева Е.Н. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. этой кафедры. Тел.: (495) 434-84-44. E-mail: rare214@mail.ru.

- карбиды (NbC и TaC);
- металлические ниобий и тантал;
- феррониобий (FeNb);
- фторотанталат калия (K₂TaF₇);
- ниобат и танталат лития (LiNbO₃ и LiTaO₃).

В отличие от всего мира, Россия поставляет на рынок пентахлориды ниобия и тантала (MCl₅, M = Nb, Ta), которые, в свою очередь, являются прекурсорами для синтеза оксидов.

На рис. 1 и 2 показана структура потребления ниобия и тантала [7]. Около 89 % мирового производства ниобийсодержащих материалов приходится на долю феррониобия, используемого для получения высокопрочных низколегированных сталей. Оставшиеся 11 % применяют для производства соединений ниобия, Nb-сплавов, высокочистого феррониобия и других изделий на основе Nb. В то время как производство соединений ниобия и его сплавов воз-

росло к 2010 г., производство высокочистого феррониобия и других изделий на основе металлического ниобия уменьшилось (см. рис. 1). По сравнению с 2004 г. производство танталового порошка высокой чистоты в 2010 г. сократилось практически в 2 раза (24 %). Суммарное производство изделий на основе металлического тантала, танталовых слитков и карбидов в 2010 г. возросло, и их доля составила 41 % (в 2004 г. — 32 %) (см. рис. 2).

В таблице представлены основные мировые производители Nb- и Ta-продукции.

ПРИМЕНЕНИЕ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Главная область использования ниобия — производство сталей. Она потребляет до 90 % добываемого в мире ниобия. Высокопрочные низколеги-

Основные мировые производители ниобиевой и танталовой продукции [8]

Страна	Компания	Продукция
Австрия	Treibacher Industrie AG	Nb ₂ O ₅ , NbC, Ta ₂ O ₅ , TaC, FeNb, NiNb
Бразилия	Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineracao (CBMM)	Nb ₂ O ₅ , Nb, FeNb, NiNb
	Cia. Industrial Fluminense	Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅
	Mineracao Catalao de Goias S.A. (Catalao)	FeNb
Германия	Gesellschaft fur Elektrometallurgie mbH (GFE)	FeNb, NiNb
	H.C. Starck GmbH & Co. KG	Nb ₂ O ₅ , NbC, Nb, Ta ₂ O ₅ , TaC, Ta, FeNb, NiNb, K ₂ TaF ₇ , Ta конденсаторной чистоты
Казахстан	Ульбинский металлургический завод	Ta ₂ O ₅ , Ta
	ТОО «Иртышская редкоземельная компания»	Nb ₂ O ₅ , Nb
Канада	Cambior Inc. and Mazarin Inc. (Niobec)	FeNb
Россия	Соликамский магниевый завод (СМЗ)	Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , NbCl ₅ , TaCl ₅
США	H.C. Starck Inc.	Nb, Ta, Ta конденсаторной чистоты
	Kennametal Inc.	NbC, TaC
	Reading Alloys Inc.	FeNb, NiNb
	Cabot Supermetals	Nb ₂ O ₅ , Nb, Ta ₂ O ₅ , Ta, K ₂ TaF ₇ , Ta конденсаторной чистоты
	Wah Chang	Nb, FeNb
Таиланд	H.C. Starck (Thailand) Co. Ltd.	Ta, K ₂ TaF ₇
Эстония	Silmet	Nb ₂ O ₅ , Nb
Япония	Mitsui Mining & Smelting Co.	Nb ₂ O ₅ , NbC, Nb, Ta ₂ O ₅ , TaC, Ta
	Cabot Supermetals	Ta конденсаторной чистоты
	H.C. Starck-V Tech Ltd.	Ta конденсаторной чистоты

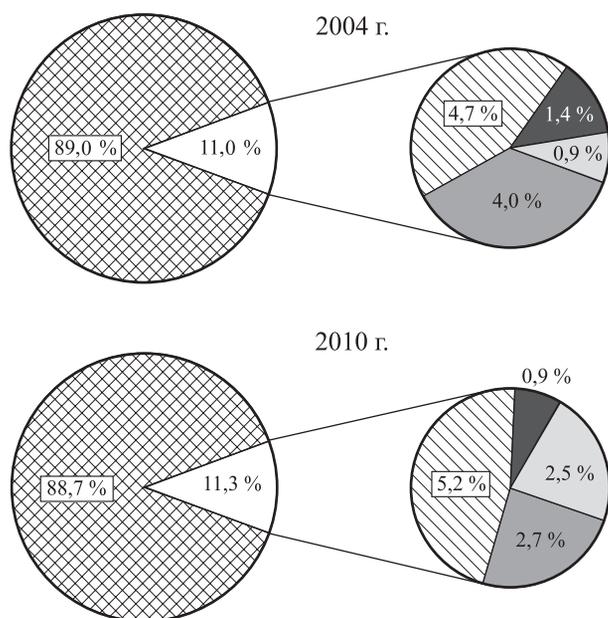


Рис. 1. Структура потребления ниобия в 2004 и 2010 гг. [7]

- ⊗ феррониобий для производства высокопрочных низколегированных сталей
- высокочистый феррониобий
- ▨ соединения ниобия, включая карбиды
- изделия на основе металлического ниобия
- ниобиевые сплавы (включая NbTi, NbZr и NbCu)

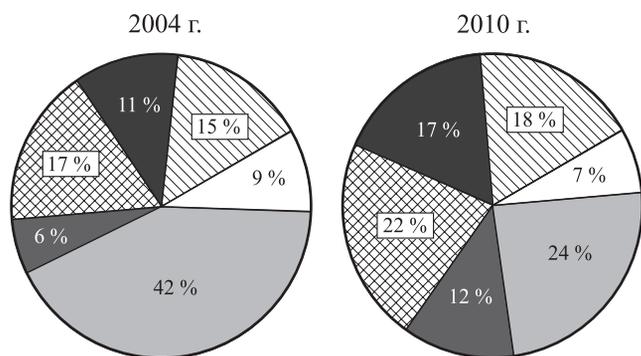


Рис. 2. Структура потребления тантала в 2004 и 2010 гг. [7]

- карбиды тантала
- танталовый порошок высокой (конденсаторной) чистоты
- танталовые слитки
- ⊗ изделия на основе металлического тантала
- танталовый порошок, необработанный металл, металлолом и др.
- ▨ соединения тантала (Ta₂O₅, TaCl₅, K₂TaF₇, ...)

рованные стали (HSLA), содержащие (в %) 0,02—0,05 Nb, 0,04—0,08 V, до 0,0015 N и до 0,1 C, применяют для изготовления магистральных нефтепроводов северного исполнения, в транспортном машиностроении. Добавка ниобия в стали увеличивает прочность, жесткость и уменьшает деформации. Повышению прочности сталей способствует образование

карбонитридных фаз. Ниобий вводят в сплав в виде феррониобия (60—65 % Nb) [9].

Высокопрочные низколегированные стали используют для изготовления корпусов легковых и грузовых автомобилей, мостов, железнодорожных путей, корпусов судов, а также нефте- и газопроводов. Они также обеспечивают катодную защиту крупных стальных конструкций — таких, как нефтяные платформы [9].

Другими металлами, применяемыми в сплавах вместе с ниобием, являются цирконий, титан и олово. Такие сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью и поэтому нашли применение в производстве оборудования химической промышленности и трубопроводов. Кроме того, сплавы ниобия с титаном (сплав НТ-50, $T_C \sim 13$ К) или ниобия с оловом (Nb₃Sn, $T_C \sim 18$ К), являющиеся основой технических сверхпроводников (в них отсутствует электрическое сопротивление при очень низких температурах), используют для получения высоких магнитных полей, необходимых для различных промышленных и научных приложений. Наиболее известны магнитно-резонансная томография (МРТ) в медицине и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в биологии, химии и исследовании материалов. В то время как чистый ниобий применяют для ускорения пучков частиц, сверхпроводящие магниты на основе NbTi используют для фокусировки лучей, так же как в детекторах для анализа столкновений частиц. Поэтому, например, в большой адронный коллайдер требуется несколько сотен тонн сплава NbTi и несколько десятков тонн чистого ниобия для сверхпроводящих приложений [10].

Для изготовления деталей авиационных двигателей, лопаток газовых турбин, работающих в интервале температур 800—1000 °С, применяют жаропрочные и жаростойкие сплавы, известные под названием «super alloys», где основными компонентами являются Ni, Co и Cr (до 50 %), а легирующими добавками — Nb, Ti, Mo, W. Высокая температура плавления (2469 °С), хорошая прочность при повышенных температурах и устойчивость к коррозии делают ниобий важным составляющим жаропрочных сплавов. Выбору ниобия в качестве легирующей добавки часто отдают предпочтение вследствие его относительно небольшой плотности в сочетании с хорошей пластичностью при комнатной температуре. Эти сплавы предназначены для работы при температурах до 1100—1250 °С [9]. Примером может служить сплав ниобия Inconel 718[®], используемый в устройс-

тве ракетного сопла, двигателей воздушных судов, наземных турбин, в химической промышленности. Жаропрочные сплавы (Rene №6[®] и CSMX-10[®]) применяют в лопатках газовых турбин [9—11]. Дефицитность тантала ограничивает его использование в качестве легирующей добавки в подобных сплавах.

Чрезвычайно твердые карбиды ниобия (и тантала) применяют для производства режущих инструментов, зубьев ковшей экскаваторов, бурильных сверел для горнодобывающей промышленности, износостойких деталей, сельскохозяйственных орудий и прочего инструмента. Кроме того, карбиды используют в качестве огнеупорного покрытия ядерных реакторов и печей [12, 13].

Частичная замена карбидов титана на карбиды ниобия (и тантала) улучшает механические свойства сплавов: при комнатной температуре возрастает их статическая и усталостная прочность, при повышенных температурах — термостойкость и износостойкость [14].

Взаимодействие ниобия с углеродом приводит к образованию очень стабильного карбида, представляющего большой практический интерес при обработке стали (применение ниобия для стабилизации нержавеющей стали против межзеренной коррозии путем снижения содержания углерода в стали). Кроме того, тот факт, что ниобий является сильным карбидообразующим элементом, используется при малых содержаниях ниобия в стали (от 0,01 до 0,20 мас.%) для предотвращения или замедления роста зерна аустенита, а при более высоком содержании ниобия — для формирования износостойких карбидов. Замедление рекристаллизации аустенита приводит к уменьшению размера зерна в стали и, следовательно, к более высокой прочности и твердости [10].

Коррозионная стойкость ниобия и, особенно, тантала в кислотах (минеральных — азотной, фосфорной, серной при определенных условиях, и большинстве органических кислот — уксусной, лимонной, муравьиной, молочной, винной) и других средах (в растворах большинства солей, например хлоридов, морской воде и жидких металлах, например натрия, калия) в сочетании с высокой теплопроводностью и пластичностью делает их ценными конструктивными материалами для аппаратуры в химическом и металлургическом производстве. Однако применение ниобия и тантала в этой области ограничивается их дефицитностью и высокой стоимостью [9, 10].

Ниобий обладает сочетанием свойств, удовлетворяющих требованиям атомной энергетики к кон-

струкционным материалам: высокой температурой плавления, хорошей обрабатываемостью, коррозионной стойкостью и сравнительно малым сечением захвата тепловых нейтронов (примерно $1,15 \cdot 10^{-24}$ см²). При температуре до 900 °С ниобий слабо взаимодействует с ураном и пригоден для изготовления защитных оболочек для урановых тепло выделяющих элементов (ТВЭЛ) энергетических реакторов, трубопроводов, перегревателей, деталей насосов [15].

Пентаоксиды ниобия и тантала являются исходными соединениями для получения высокочистых феррониобия, никель-ниобия, металлических ниобия и тантала, а также их карбидов.

В настоящее время пентаоксид ниобия и смешанные оксиды, включая Nb₂O₅—SiO₂, Nb₂O₅—Al₂O₃, цеолиты со встроенным в структуру ниобием, мезопористый Nb—МСМ-41, ниобиевые соединения и т.д. используют в качестве катализаторов [16, 17].

Пентаоксид ниобия находит применение в оптике благодаря высокому показателю преломления и низкому оптическому поглощению в видимой области и в ИК-диапазоне в сочетании с высокой химической и термической устойчивостью, хорошей механической и коррозионной стойкостью. Высокочистый Nb₂O₅ вводят в состав оптического стекла (очковые линзы и др.). Пентаоксид ниобия также играет важную роль в качестве одного из компонентов, заменяющего оксид свинца PbO, для производства экологически чистого оптического стекла [9, 10, 18].

Диселенид ниобия (NbSe₂) вводят в качестве твердой смазки в некоторые композиты, используемые в узлах трения. В органическом синтезе фтористые комплексные соли и оксиды применяют в качестве катализаторов [9, 10].

Высокочистый пентаоксид ниобия (99,99 % Nb₂O₅) используют для производства ниобата лития. Обладая уникальными фотоупругими, пьезоэлектрическими, нелинейными, электрооптическими характеристиками в комбинации с хорошими механическими свойствами, широким диапазоном пропускания и химической стабильностью, ниобат лития служит основой для производства богатого ассортимента приборов [18—21].

Около 60 % производимого во всем мире тантала применяют в производстве конденсаторов, обеспечивая их высокую надежность и емкость, небольшим объемом, стабильность в широком диапазоне температур [12]. Примеры использования Ta-конденсаторов видны повсеместно — сотовые телефоны с видеокамерой (содержат 22—23 конденсатора),

цифровые фотоаппараты и видеокамеры. Мировое производство мобильных телефонов в 2010 г. составило 417 млн [11, 12].

Применение Ta-конденсаторов в портативных компьютерах позволяет не только увеличить количество функций оборудования, но и сделать его меньше и тоньше, а также сохранить заряд батарей (конденсаторы работают на низких напряжениях) [22].

Автомобильная промышленность является быстро развивающейся отраслью, обусловленной требованиями комфорта, безопасности и расширения функциональности. В современных автомобилях размещены многочисленные электронные системы, и многие из них непосредственно влияют на надежность автомобиля и безопасность пассажиров. Это, в свою очередь, означает, что электронные компоненты, входящие в состав компьютерных систем, должны быть очень надежными. Чем роскошнее автомобиль, тем большим количеством функций, регулируемых с помощью компьютерных систем, содержащих Ta-конденсаторы, он обладает. Эти системы имеются и не в таких дорогих автомобилях. Когда температура в моторном отсеке за несколько секунд повышается от точки замерзания до высоких величин, танталовые конденсаторы остаются надежными несмотря на скачки температур [22, 23].

Оксиды тантала (и ниобия) также нашли применение в конденсаторах [23—26].

Добавка карбида тантала в материал для изготовления режущих инструментов увеличивает сопротивление тепловому удару и снижает высокотемпературное окисление. Это приложение потребляет ~ 12 % Ta-продукции [11].

Тантал не является токсичным, он инертен для жидкостей живого организма и, следовательно, высоко совместим с его тканями. Это один из немногих металлов (если не единственный), который сживается с живой тканью, не вызывая ее отторжения. Биосовместимость танталовых сплавов с человеческой тканью используют в протезировании суставов, изготовлении имплантатов, например тазобедренного сустава, пластин, сеток для восстановления тканей и в производстве кардиостимуляторов [22].

Надежность и продление жизни имеют первостепенное значение в работе и применении кардиостимуляторов, поэтому выбраны Ta-конденсаторы, которые могут быть имплантированы на долгий промежуток времени [22].

При лечении травм или хирургическом удалении тканей организма используют танталовые сетки или

пластины, так как они не отторгаются организмом, что дает возможность росту тканей вокруг них [22].

Танталовые нити применяют при восстановлении поврежденной мускульной ткани. Кровеносные сосуды соединяют скрепками из тантала. Сети из этого уникального материала используют при изготовлении глазных протезов. Танталовыми нитями заменяют сухожилия и сшивают нервные волокна [22].

Тантал служит и для стимуляции мышц двумя способами: 1) крошечный Ta-шарик прикрепляется к оторванной в результате несчастного случая мышце; 2) мышцы стимулируются при помощи электронных схем, в состав которых входят Ta-конденсаторы, что позволяет пациенту перемещать ногу или руку. Такие методы пока еще находятся на экспериментальной стадии, однако имеют надежду на успех в будущем [22].

Тантал в форме проволоки и листов применяют в костной и пластической хирургии (скрепление костей, «заплаты» при повреждениях черепа, наложение швов и др.).

В настоящее время положительные результаты использования электретных пленок на основе пентаоксида тантала получены в следующих областях медицины: челюстно-лицевая хирургия (покрытие из Ta_2O_5 в имплантатах исключает возникновение воспалительных процессов и сокращает сроки их приживления); ортопедическая стоматология (покрытие протезов из акриловых пластмасс пленкой из Ta_2O_5 устраняет все возможные патологические проявления, обусловленные непереносимостью акрилатов); хирургия (применение электретного аппликатора при лечении дефектов кожных покровов и соединительной ткани при длительно незаживающих раневых процессах, пролежнях, нейротрофических язвах, термических поражениях); травматология и ортопедия (ускорение развития костной ткани при лечении переломов и болезней опорно-двигательной системы человека под действием статического поля, создаваемого пленкой электретного покрытия) [27—29].

Известно применение танталатов иттрия и лантана в качестве перспективных рентгеноконтрастных веществ, значение которых в диагностике различных заболеваний очень велико [30].

Высокая коррозионная стойкость, прочность и высокая теплопроводность тантала позволяют использовать его в аппаратуре для химической промышленности — теплообменниках, нагревательных элементах, испарителях, конденсаторах, насосах, реакторах, а также в готовых компонентах (таких,

как тепловые экраны печей и тигли). Высокая способность тантала поглощать газы используется для поддержания глубокого вакуума (электровакуумные приборы) [11, 13].

Тантал применяют в качестве теплообменника для ядерно-энергетических систем (так как из всех металлов он наиболее устойчив в перегретых расплавах и парах цезия-133). Пентаоксид тантала используют в атомной технике для варки стекла, поглощающего гамма-излучение.

Пентаоксид тантала служит в качестве оптического материала в электролюминесцентных дисплеях [10].

Фтортанталат калия применяют как катализатор в производстве синтетического каучука [22].

Развитие новейшей техники и обусловленная этим потребность в новых материалах вызвали исключительный интерес к танталатам редкоземельных элементов (РЗЭ) [31, 32]. Удачное сочетание физических свойств с химической инертностью, высокой термо- и влагостойкостью, механической прочностью ставит эти соединения в ряд особенно важных материалов современной техники. Танталаты РЗЭ используют в виде индивидуальных соединений либо как компоненты твердых растворов, обладающих сегнето-, пьезо- и пирозлектрическими, электрооптическими и другими свойствами [33—36]. Политанталаты перспективны с точки зрения их люминесцентных характеристик [37—42].

Одним из решений проблемы потенциального дефицита ниобия и тантала является замена этих металлов другими. Тантал и ниобий обладают уникальной комбинацией свойств, однако в некоторых случаях их все же можно заменить другими металлами и друг другом. В частности, в производстве керамики вместо тантала можно использовать алюминий, в антикоррозионном оборудовании — ниобий, платину и титан, в высокотемпературных приложениях — вольфрам, рений, молибден, цирконий, гафний, иридий. При производстве низколегированных сталей ниобий можно заменить молибденом и ванадием, в нержавеющей сталях — титаном, в высокотемпературных приложениях — вольфрамом и молибденом [6, 43, 44].

Однако все же для многих использований эффективных заменителей данных металлов нет, — в связи с этим, а также из-за опасений за будущий доступ к ниобиевым и танталовым рудам Европейская комиссия отнесла ниобий и тантал к «критическому» сырью [45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на близость физико-химических свойств ниобия и тантала, различия в мировых запасах и объемах производства Nb- и Ta-содержащих материалов оказывают значительное влияние на области применения данных металлов. При этом в большинстве приложений аналогов ниобию и танталу нет. В настоящее время во всем мире уделяется большое внимание переработке вторичного Nb- и Ta-содержащего сырья, а также проектам, направленным на увеличение производства или открытие новых ниобиевых и/или танталовых месторождений, что позволит не только повысить долю добываемого сырья, но и снизить его стоимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Burns S.* Niobium softens as demand slides. URL: <http://agmetalmminer.com/2009/03/13/niobium-softens-as-demand-slides/> (дата обращения 01.10.2012).
2. *Reisman L.* Conflict minerals law changes the tantalum supply landscape. URL: <http://agmetalmminer.com/2011/09/29/conflict-minerals-law-changes-the-tantalum-supply-landscape/> (дата обращения 01.10.2012).
3. *Tither G.* Progress in niobium markets and technology 1981—2001 // CBMM. URL: <http://www.cbmm.com> (дата обращения 01.10.2012).
4. Niobium 101. URL: <http://www.iamgold.com/English/Operations/Operating-Mines/Niobec-Niobium-Mine/Niobium-101/default.aspx> (дата обращения 01.10.2012).
5. *Vulcan T.* Niobium or columbium? URL: http://www.mdn-mines.com/pdf/revue_de_presse/media_juin2010.pdf (дата обращения 01.10.2012).
6. *Vulcan T.* Tantalum: a modern metal, actually. URL: <http://www.hardassetsinvestor.com/interviews/1376-tantalum-a-modern-metal-actually.html?showall=&fullart=1&start=6> (дата обращения 01.10.2012).
7. *Schwela U.* // TIC Bulletin. 2011. № 145. P. 2.
8. *Papp J.F.* Niobium (columbium) and tantalum (Advance release) // U.S. Geolog. Survey Miner. Yearbook. 2006. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/myb1-2006-niobi.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
9. *Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. II: Учеб. для вузов / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1999.
10. *Bach D.* EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors: Dissertation des akademischen grades eines Doktors der Naturwissenschaften. 2009.

11. *Knott B.* A study of the recycling and recovery infrastructure for materials critical to the UK. URL: <http://www.iom3.org/fileproxy/363010> (дата обращения 01.10.2012).
12. *Sivaramakrishnan A.* // IMRE Journal. 2001. Vol. 5, № 1. P. 13.
13. *Cunningham L.D.* Tantalum recycling in the United States in 1998. URL: <http://infohouse.p2ric.org/ref/45/44147.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
14. *Цегельник Э.* // Атом. стратегия. 2006. № 20. С. 30.
15. *Бескоровайный Н.М., Беломытцев Ю.С., Абрамович М.Д.* Конструкционные материалы ядерных реакторов. Ч. 2. Структура, свойства, назначение. М.: Атомиздат, 1977.
16. *Tanabe K.* // Catal. Today. 2003. Vol. 78. P. 65.
17. *Чернышкова Ф.А.* // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 8. С. 788.
18. *Okada T.* Manufacturing of special niobium oxides for optical and ceramic applications. URL: http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_2/images/pdfs/012.pdf (дата обращения 01.10.2012).
19. *Атучин В.В.* // Вестн. СибГУТИ. 2009. № 3. С. 39.
20. *Wooten E.L., Kissa K. M., Yi-yan A.* et al. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2000. Vol. 6, № 1. P. 69.
21. *Holman R.L., Busch J., Parmenter M., Cressman P.J.* // Ferroelectrics. 1983. Vol. 50, № 1. P. 171.
22. *Wickens J.* Developments in the tantalum market, 2004. URL: <http://tanb.org/node/8> (дата обращения 01.10.2012).
23. *Faltus R.* Tantalum and niobium oxide capacitors deliver enhanced reliability, wide temperature range and low leakage for automotive applications. URL: <http://www.avx.com/docs/techinfo/AutoTant.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
24. *Zednicek T.* Trends in tantalum and niobium capacitors. URL: <http://www.avx.com/tantalum/data/tech/trendstanbo.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
25. *Zednicek T.* New tantalum technologies: tantalum polymer and niobium oxide capacitors. URL: <http://www.avx.com/docs/techinfo/newtant.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
26. *Karnik T.* Niobium oxide for capacitor manufacturing. URL: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_08/Lists/Papers/087.pdf (дата обращения 01.10.2012).
27. *Каем А.И.* Клинико-экспериментальное обоснование применения модифицированного электретного покрытия для дентальных имплантатов: Дис. ... канд. мед. наук. М.: Моск. гос. медико-стоматол. ун-т, 2007.
28. *Быстров Ю.А., Комлев А.Е.* Получение пленок оксида тантала с электретными свойствами. URL: <http://fep-tti-sfedu.ru/books/conferenc/pem2004/part2/041.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
29. *Starikov V.V., Starikova S.L., Mamalis A.G.* et al. // J. Biol. Phys. Chem. 2007. Vol. 7, № 4. P. 141.
30. *Зуев М.Г., Ларионов Л.П.* // Электрон. науч. журн. «Исследовано в России». 2008. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/087.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
31. *Савченко Е.П., Година Н.А., Келер Э.К.* // Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 99.
32. *Сыч А.М., Голуб А.М.* // Успехи химии. 1977. Т. 46, № 3. С. 417.
33. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985.
34. *Mather S.A., Davies P.K.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. Vol. 78, № 10. P. 2737.
35. *Li J., Wayman C.M.* // Ibid. 1996. Vol. 79, № 6. P. 1642.
36. *Korotkov A.S., Atuchin V.V.* // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179, № 4. P. 1177.
37. *Устимович А.Б., Пинаева М.М., Кузнецова В.В., Васильев В.С.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 1. С. 142.
38. *Исупова Е.Н., Рамон Э. Помес, Савченко Е.П., Келер Э.К.* // Там же. 1975. Т. 11, № 2. С. 384.
39. *Vasilyev V., Drehman A., Dauplaise H.* et al. Optical and dielectric properties of Eu- and Y-polytantalate thin films. URL: http://www.eng.usf.edu/~volinsky/VasilyevMRS2003E3_31.pdf (дата обращения 01.10.2012).
40. *Zhu G., Bahoura M., Noginov M.A.* et al. // Laser Phys. 2007. Vol. 17, № 6. P. 818.
41. *Vasil'ev V.S., Pinaeva M.M., Pinaev G.F.* // Dokl. Phys. 2003. Vol. 48, № 1. P. 21.
42. *Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1078.
43. *Papp J.F.* Niobium (columbium) and tantalum (Advance release) // U.S. Geolog. Survey Miner. Yearbook. 2007. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/myb1-2007-niobi.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
44. *Papp J.F.* Niobium (columbium) and tantalum (Advance release) // Ibid. 2009. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/myb1-2009-niobi.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
45. Critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. European Commission. URL: http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/pc-contributions/org-050-tantalum-niobium-international-study-center-tic_en.pdf (дата обращения 01.10.2012).