

活化热处理对钽氟酸钾晶体组织结构与晶粒尺寸的影响^①

陈绍衣 常乐文 赵秦生 李晋尧* 钱崇梁*

(中南工业大学冶金系, *粉冶所, 长沙 410083)

郭 佐 高灿华

(株洲硬质合金厂, 株洲 412000)

摘 要

研究了热处理对钽氟酸钾晶体结构与晶粒尺寸的影响。结果表明: 钽氟酸钾晶体在变温热处理过程中发生了可逆性相变, 致使晶粒碎化, 比表面积增大, 活性明显提高。这对制取高比电容钽粉是有利的。

关键词: 钽氟酸钾 活化热处理 可逆相转变

金属钽大量用于制造钽电解电容器。目前, 我国钽电容器用钽约占钽年总消耗量的60%; 全世界钽电容器用钽约占年消耗钽的42%^[1]。近年来, 钽电容器正向提高电容和片型化方向迅速发展^[2]。现在国内外都是采用钽氟酸钾钠还原法生产高比电容钽粉。通常是采用钽氟酸钾活化热处理、盐稀释、掺杂、改进钠还原工艺设备、钽粉热凝聚和分级等措施来提高钽粉的比电容和改善综合性能。

就钽氟酸钾活化热处理而言, 一般在真空或氩气氛中加热到150—360℃, 并保温一段时间来提高其活性。为了合理确定热处理温度及热处理次数, 为制取高比容钽粉做好原料准备, 研究了活化热处理对钽氟酸钾晶体结构与晶粒尺寸的影响。

1 实验方法

实验用钽氟酸钾晶体是国内某厂提供的。钽氟酸钾的热处理研究包括下列几个方面:

1.1 活化热处理

钽氟酸钾热处理的程序如下: 将装有钽氟酸钾的容器放入透明石英管中, 向管内通入氩

气, 流量为0.2 L/min。然后, 以10℃/min的升温速度逐步升温至250或300℃, 在此温度下保温2h, 随后断电, 自然冷却到室温, 第一次活化处理到此结束。经第一次热处理的试样进行检测后, 再按上述程序进行第二次热处理与检测。

1.2 热处理前后晶体表面形貌观察

采用JCXA—733型扫描电镜跟踪观察钽氟酸钾晶体活化热处理前及经第一次、第二次热处理后的表面形貌及晶粒尺寸的变化。

1.3 活化热处理过程中晶体的物相鉴定

采用日本3014型X射线衍射仪, 配上高温附件, 对钽氟酸钾晶体加热与冷却过程中进行了物相分析, 温度误差为±4℃, 采用台阶式升温方式从室温逐步加热试样到预定温度, 以4°/min的扫描速度完成2θ从15°~32°的测量。250℃试样全部完成相转变后, 开始降温并在不同的温度下进行降温过程中的物相分析, 再根据X射线衍射图谱与d-I数据组确定钽氟酸钾的相变温度。

1.4 活化热处理前后晶体粒度与比表面积的测定

钽氟酸钾晶体先用筛分法分成几个粒级晶

① 收稿日期: 1994年6月24日

体,再分别用PSI-4型气体透过滤度测定仪测出各粒级晶体的平均粒径,计算出比表面积,再按各粒级的重量百分数算出晶体的总平均粒径和晶体的平均比表面积。

1.5 钽氟酸钾的差热分析

根据钽氟酸钾的差热曲线来判断钽氟酸钾晶型转变的温度。

2 实验结果与讨论

2.1 活化热处理前后钽氟酸钾晶体形貌观察

图1(a)是钽氟酸钾晶体活化前的扫描电镜照片,其晶粒粗大,表面光滑,轮廓清晰,粒径约3.2mm。图1(b)是图1(a)中钽氟酸钾试样经第一次热处理后的晶粒形貌。图1(c)是图1(b)中试样经过热处理后的晶体形貌,即图1(a)中试样经过两次热处理后的晶粒形貌。从图1(a)和图1(b)看出:一个大颗粒晶体经过第一次活化热处理后碎化成许多无规则的细晶粒,在碎化的晶粒上还有一些裂纹。晶粒的平均尺寸比活化前小了许多倍。从图1(b)和图1(c)看出,经第二次热处理后晶粒进一步碎化,但细化效果不太显著。

2.2 活化热处理前后晶体的平均粒晶与比表面积的测定

按前述方法测出小批量钽氟酸钾试样的平

均粒径($\overline{D}$)与平均比表面积($\overline{S}$),结果归纳于表1。表中 D_w 表示以质量为基准的平均粒径; $\overline{D}_s$ 表示以表面积为基准的平均粒径。

表 1 钽氟酸钾热处理前后的平均粒径与表面积			
	$\overline{D}_w/\mu\text{m}$	$\overline{D}_s/\mu\text{m}$	$\overline{S}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
热 处 理 前	3851.6	771.8	2.6×10^{-3}
第一次热处理后	99.1	37.8	4.34×10^{-2}
第二次热处理后	70.8	20.1	7.14×10^{-2}

从表1看出:第一次热处理前后,钽氟酸钾晶体的平均粒径与比表面积都变化了一个数量级。 $\overline{D}_s$ 的数值与扫描电镜观察结果基本一致。这表明第一次活化热处理对晶粒细化有明显效果。第二次热处理,晶粒细化不到一倍。这说明第二次热处理细化晶粒的效果不太显著。因此,生产钽粉的钽氟酸钾原料仅进行一次活化热处理是合理的。

2.3 钽氟酸钾在加热和冷却过程中的X射线物相分析

图2是钽氟酸钾加热过程中各个温度下的X射线衍射图谱;图3是冷却过程中各个温度下的X射线衍射图谱。两图结果表明:钽氟酸钾晶体在加热过程和冷却过程都发生了相变,且为可逆相变过程:

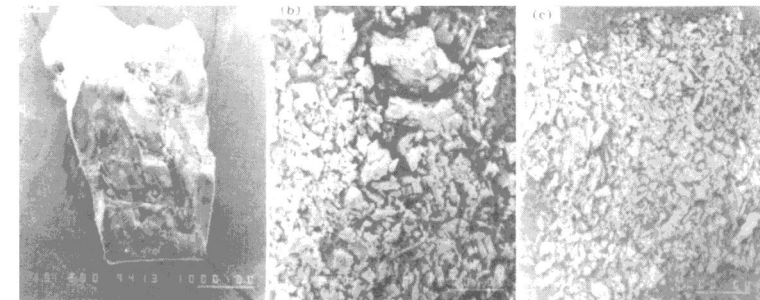
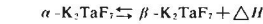
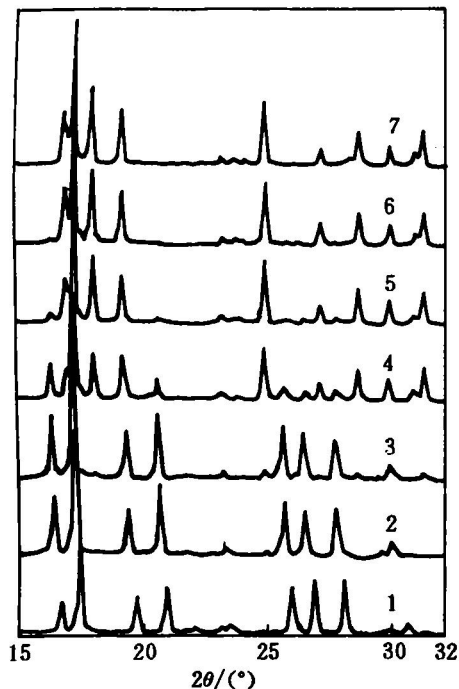
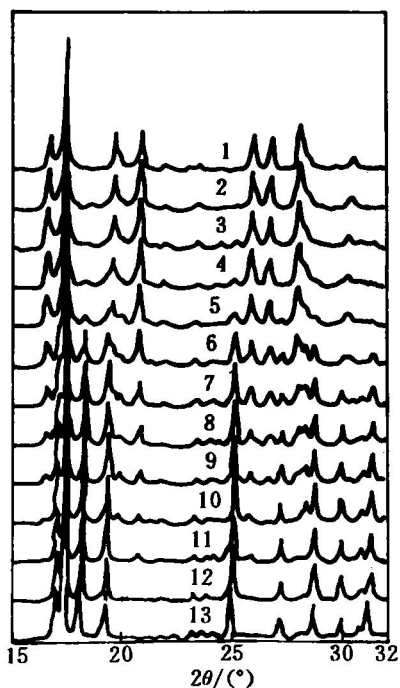


图 1 K₂TaF₇ 形貌

(a)一热处理前; (b)一第一次热处理后; (c)一第二次热处理后

图2 氢气气氛中加热 K_2TaF_7 时的相转变

1—0℃; 2—180℃; 3—200℃; 4—210℃
5—220℃; 6—230℃; 7—250℃

图3 氢气气氛中冷却 K_2TaF_7 时的相转变

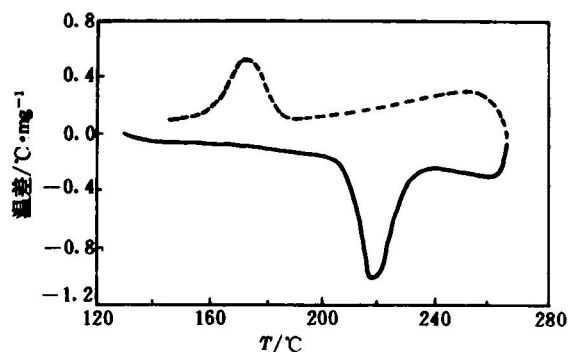
1—0℃; 2—50℃; 3—70℃; 4—90℃; 5—110℃
6—130℃; 7—140℃; 8—145℃; 9—150℃;
10—155℃; 11—160℃; 12—180℃; 13—250℃

图2及图3表明:加热过程中钽氟酸钾相变的起始温度为200℃,在230℃完成了 $\alpha-K_2TaF_7$ 向 $\beta-K_2TaF_7$ 的转变。在冷却过程中,直到160℃才明显出现逆转变,直到70℃相变才基本完成。冷却过程中的相变起始温度比加热时低一些,存在过冷现象。

2.4 钽氟酸钾的差热分析

图4是钽氟酸钾晶体加热过程与冷却过程的差热分析曲线。从图4看出,钽氟酸钾加热时约在200℃开始相变,在200~230℃有一吸热峰,这与X射线衍射物相分析结果完全符合。在冷却过程中,在183.5℃开始相变,在183.5~160℃有一放热峰。与物相分析确定的起始相变温度稍有出入。这与试样的冷却速度不同有关。

差热分析曲线亦反映出 $\beta-K_2TaF_7$ 向 $\alpha-K_2TaF_7$ 转变有过冷现象,这与X射线衍射物相分析结果是一致的。

图4 K_2TaF_7 加热过程与冷却过程差热分析曲线

2.5 热处理对钽氟酸钾化学活性及钽粉粒度的影响

以上实验结果表明,钽氟酸钾在热处理过程中晶体发生相变,大颗粒晶体被碎裂成大量细晶粒,其比表面积大幅度增加。因此,钽氟酸钾的化学活性大大增加。钽粉的工业生产实践表明:钽氟酸钾热处理后,其钠热还原反应的点火温度,从未热处理前的250℃左右降低到150℃左右^[3],活化效果明显。通过热处理,钽氟酸钾活性增大,与钠反应的速度加快,

(下转40页)

下浮选黄铜矿,抑制方铅矿、闪锌矿实现分离。方铅矿和闪锌矿不能在电位控制下无捕收剂分离。

(2) 在一定表面电荷(电位)下具有不同可浮性的矿物可相互分离。例如,在表面负电荷(低电位)下黄铁矿可浮,黄铜矿不可浮,而在表面正电荷(高电位)下,黄铜矿可浮,黄铁矿不可浮。这两种情况下都可实现黄铁矿和黄铜矿的分离。

3 结 论

(1) 方铅矿和闪锌矿中,铅和锌带正电荷,硫带负电荷;黄铁矿和黄铜矿中,铁带负电荷,铜基本不带电荷,硫带正电荷。

(2) 这几种矿物表面接受负电荷的能力依次是:黄铜矿,黄铁矿,方铅矿,闪锌矿。闪锌矿表面不能接受负电荷。这也反映这几种矿物表面氧化还原的难易程度。

(3) 在表面原生的条件下,方铅矿和闪锌矿不能在表面电位控制下无捕收剂浮选;黄铁矿在表面负电荷(低电位)和黄铜矿在表面不带电和正电荷(高电位)下可无捕收剂浮选,黄铜矿中的铜与氮有很强的吸附。

(4) 在表面负电荷(低电位)下,可浮选黄铁矿抑制黄铜矿、方铅矿、闪锌矿;在表面正电荷(高电位)下,可浮选黄铜矿抑制黄铁矿、方铅矿和闪锌矿,进行无捕收剂浮选选择性分离。

参考文献

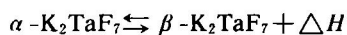
- 1 Hayes R A, Raston J. *Int J Miner Process*, 1988, 23: 55—84.
- 2 Fuerstenau M C, Sabacky B J. *Int J Miner Process*, 1982, 8: 79—84.
- 4 孙水裕,王淀佐,李柏淡. *有色金属*, 1992, 6: 4—8.
- 5 Garder J R, Woods R. *Int J Miner Process*, 1979, 6: 11—16.

(上接 31 页)

生成的晶核多、晶粒细,有利于产出细粒度、高比容钽粉。

3 结论

(1) 钽氟酸钾晶体在加热与冷却的热处理过程中发生可逆相变:



$\alpha\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 向 $\beta\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 转变的起始温度约在 200℃; $\beta\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 向 $\alpha\text{-K}_2\text{TaF}_7$ 转变有过冷现象。

(2) 钽氟酸钾通过热处理大颗粒晶体被

碎裂成许多细粒晶体,其比表面积增加,化学活性增大,与钠反应的速度加快,有利于产出细粒度高比容钽粉。

(3) 钽氟酸钾活化热处理温度应稍高于起始相变温度,在 250℃左右为宜。工业上用金属钠还原钽氟酸钾生产钽粉,反应前仅进行一次活化热处理是合理的、经济的。

参考文献

- 1 聂明亮. *钽铌工业进展*, 1993, (2): 1—5.
- 2 T. I. C. *Bulletin*, 1991, (68): 3—6.
- 3 辛良佑,丁盛忠. *钽铌工业进展*, 1993, (1): 2—5.