

钽与铌

TAN YU NI

内部資料



长江冶炼厂技术情报室編
1966.1.

目 录

碳还原 Nb_2O_5 的若干特性	(1)
高純Ta的制取	(6)
Ta— Ta_2O_5 系	(11)
自身反应制备液体和固体电解电容器的多孔钽阳极	(15)
钽电解电容器及其特性	(19)
碳还原五氧化钽制取金属钽	(22)
論氧化钽的碳还原过程	(28)
金属钽的电解制法	(38)
从氧氟化物熔体中电解析出钽过程的机理	(39)

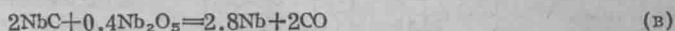
碳热还原五氧化铌的若干特性

П.В.ГЕЛЬД, Г.П.ШВЕЙКИН

直接还原 Nb_2O_5 过程的研究是由于与获得难熔金属的碳化物及金属铌有关而引起了人们的重视。特别是在进行还原过程时，已查明了(1-2)按照下列反应：



直接得到金属的工艺是不合理的。为了简化设备和提高生产率，随着中间碳化物的获得使还原分两阶段进行是有利的。



但是，由于(б)(в)反应的特性研究不够，因而这个方法的合理性没有得到足够的根据。所以，进行动力学研究是合理的，它对于拟定过程的工艺流程是有益的。

原料及研究方法

研究中采用了不同纯度和来源的 Nb_2O_5 试样(表1)。二氧化铌和一氧化铌是用真空烧结 Nb_2O_5 和 NbC 的混合物来制备的。

还原剂采用乙炔炭黑、石墨、煤焦油沥青和它的焦化产品。按一定比例配合的反应剂仔细地混合、磨细并在单位压力为2500—4500公斤/厘米²下压制成团块(Φ—12毫米)。

在温度至1200°C以前动力学研究是在带有垂直的石英加热导管的真空炉中进行的。检查系统的重量借助于弹簧秤来实现。高温研究在带有石墨加热器的МИВ-1型感应炉内进行。

原始氧化物及其还原产品的X光结构分析，是利用直径为57.3和225mm的粉末相机，在铜Kα辐射线下实施的，精密测定是按背反射法进行的。

表1 五氧化二铌试样的组成

编号 №	试样来源	相的组成			化学成份 重量%				
		T	M	H	Nb_2O_5	Ti	Ta	K	Ca
1	800°C下煅烧的碳化铌	—	—	+++	99.5	0.18	未发现	—	—
2	800°C下煅烧的氢氧化铌	++	+	—	97.4	0.18	~0.1	~0.1	~0.1
3	900°C下煅烧的氢氧化铌	++	+	—	98.0	0.17	~0.1	~0.1	~0.1
4	550°C下煅烧的氢氧化铌	+++	—	—	99.8	0.05	痕	—	0.01

氧化铌的低温还原

Nb_2O_5 结构的影响：反应(б)的动力学特性研究结果说明，他们对氧化物的原始结构是很灵敏的。例如，已经查明，在1050°C下的粗真空中，№1 Nb_2O_5 实际上不能被还原。相反，№2 Nb_2O_5 在类似的条件下与碳发生剧烈的相互作用(图1)。而№3 Nb_2O_5 则还原得较慢。

因为在制备№1试样时，出现了局部过烧，因而产生这样一个推理，即氧化物的原始热结构对动力学特性影响很大。为了验证这个想法，曾应用在1200°C下预先煅烧4小时的№2、№3氧化物进行了试验。从图1可以看出，这样处理后，剧烈地降低相互反应的速度。进一步查明，只有当预先热处理温度高于750°C—900°C时，增加煅烧的时间才会造成过程动力学指标的进一步恶化。

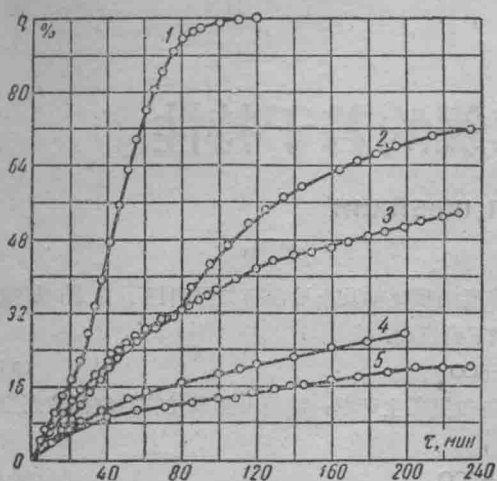


图1

图1 在1050°C下, Nb_2O_5 直接还原率与时间的关系。 $q\%$ —还原率, τ —时间, 分钟。1. Nb_2O_5 氧化物; 2. Nb_3O_5 氧化物; 3. Nb_2O_5 氧化物 (在1200°C下煅烧); 4. Nb_3O_5 氧化物 (在1200°C下煅烧); 5. Nb_2O_5 氧化物 (在1200°C下煅烧)。

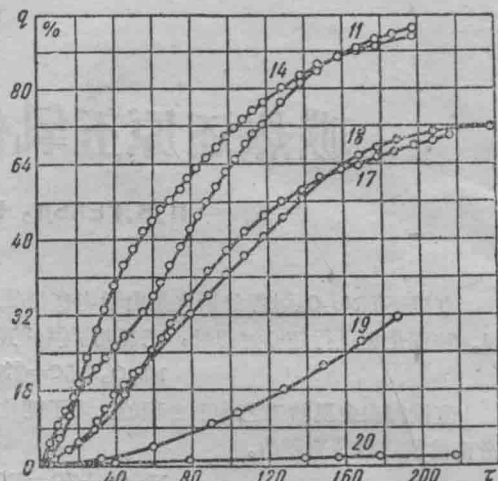


图2

图2 五氧化二铌直接还原率 (不同灼烧温度) 与时间的关系。曲线上号码相应为表2中试样的编号。

必须指出, X光结构研究表明, 随着煅烧时间和温度的增加, Nb_2O_5 的相组成发生有规律的变化——即在试样中含有多晶差异的中温相M和高温相H增加而低温相T减少。

为了确定 Nb_2O_5 结构状态的影响, 曾提供了在不同条件下煅烧的已纯化的氢氧化铌的一组试验。它们的相组成列于表2, 并且指出, 在低于800—900°C时, Nb_2O_5 的T相是稳定的。这个问题的正确性已为电导度的测定所证实*。在电导率多温图上, 于900°C左右发现了偏转。

直接还原所得样品的研究发现 (图2), 过程动力学特征大大地取决于氧化物的相组成。在含

表2

五氧化二铌试样的相组成

试样编号	煅 烧 情 况			相 组 成		
	温度 (°C)	时间 (小时)	气 氛	T	M	H
11	550	1	真 空	+++	—	—
12	530	1	空 气	+++	—	—
13	800	1	真 空	+++	—	—
14	800	1	空 气	+++	—	—
15	900	1	空 气	++	+	—
16	900	4	空 气	++	+	—
17	1000	1	真 空	—	++	+
18	1000	1	空 气	—	++	+
19	1000	9	空 气	—	++	+
20	1200	2	空 气	—	+	++

* 结果符合于C. Bräuner^[3]的观察, 但是与A. В. Лапицкий^[4]等的的数据不符, 按照他们的意见, Nb_2O_5 的 T 相稳定性的界限是700°C。

有T—相五氧化二铌的炉料中相互作用发生得最激烈；当有五氧化铌的高温变体进入炉料时，相互的作用就不太快了。但是，类似的說法*不能够无条件的认为是正确的。

事实上〔6〕，当碳的气化阶段是限制直接还原阶段的条件时，过程的总速度和氧化物的离解压 p_{O_2} 之間存在着相对应的关系。因为在相变时， p_{O_2} 不变（ dp_{O_2}/dT 发生微小的改变），所以T.M.H相的五氧化二铌的还原速度的差别应该是不大的。因此，試驗中所观察到的差别，很明显是以氧化物的晶型轉变为前提的，即在还原T相 Nb_2O_5 时（例如在1050°C时）。发生氧化物晶格緩慢的轉变（T.M.H），使得顆粒的表面层有特別强的反应能力。此外，还必须考虑到，在高温下煅烧将导致 Nb_2O_5 再結晶，以及减少其反应表面。

最后，必須指出，在 Nb_2O_5 轉变成 NbO_2 （还原20%）之后，在所描述的等溫綫上沒有发现阻止反应的情况。相反，还出現了一定的加速，大概是由于反应自动催化作用之故。而人造 NbO_2 的还原动力学研究表明，这个过程是相当緩慢的。（仅在 $t \geq 1100^\circ C$ 时才开始发现）。显然，这个过程与 Nb_2O_5 还原时发生晶粒的破裂，以及生成易于进一步发生相互反应的活性 NbO_2 是不一致的。这一点特別为下面两点事实所証实：将人造的 NbO_2 在瑪瑙鉢中磨2小时，还原速度高一倍半，而添加1%的 K_2CO_3 将使还原速度增加两倍多。

压力的影响

众所周知〔7〕，直接还原过程中，結晶化学轉变比較快时，过程总的速度就依赖于压力。其中可以期望〔8〕，由于气相对間接还原和碳的气化阶段动力学特性的不同影响，总的反应速度应当随压力按照极值曲綫的規律变化。为了証明这个論点，曾采用 Nb_2O_5 进行了研究（在1050°C）。从图3可看出，在高真空中还原是最有效的。誠然，过程速度明显增加不仅仅在过渡到粗真空中明显增加，即使当系统的压力增加到3—4 mm Hg时也明显增加。但是，当CO的压力进一步增加时，其相互作用就会被明显的阻滯。

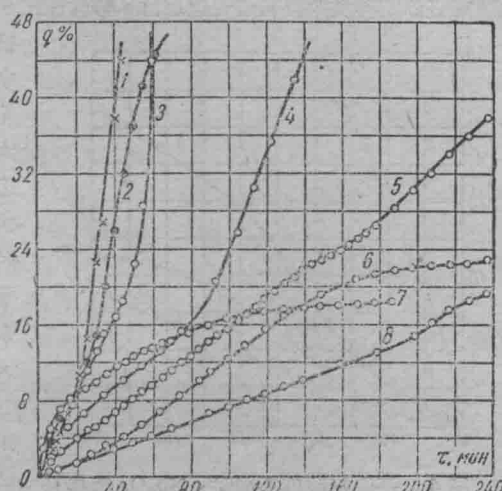


图3 在不同气相压力 p 下，五氧化二铌直接还原的动力学。（ $q\%$ —还原率， τ —时间，分钟， P —压力，毫米汞柱。）
1— $P \approx 1 \cdot 10^{-1}$ ；2— $P=4$ ；3— $P=1 \cdot 10^{-3}$ ；4— $P=10$ ；5— $P=20$ ；6— $P=30$ ；7—反应气相产物的富集（达60毫米汞柱）；8— $P=100$ 。

表3

炉料組成	Nb_2O_5+7C			$(Nb_2O_5+7C)+2\%K_2CO_3$
石墨粒度，毫米	0.5	0.25	0.1	0.1
还原率 $q\%$	19.8	24.0	17.3	18.5
CO_2 的濃度，%	6.8	5.4	4.85	4.0

得到的結果有力說明，CO积极地参加了 Nb_2O_5 的直接还原，並且沒有必要在系統中建立高真空。过程可以在粗真空中有效地进行。在高价氧化铌还原和在气相中急剧降低 CO_2 的含量之后出現曲綫2和3的交点〔7〕。

强化CO再生的因素

众所周知，氧化物的直接还原既可以向炉料加入硷金属盐，也可以利用更分散的活潑的还原剂

* 在文献〔3〕中，研究 Nb_2O_5 热处理对于五氧化二铌用氢还原的速度之影响时所采用的一种說法。

来达到增加速度之目的[7]。

为了查明钾盐的影响，首先采用 № 1 氧化物（添加2%重量的 K_2CO_3 ）和炭黑所制备的炉料。查明了在这些条件下， Nb_2O_5 的还原显著地加速。例如，在1150°C下，上述炉料的还原程度表明了比在炉料中不加 K_2CO_3 甚至在1200°C下的还原程度要大一倍。由 № 2 Nb_2O_5 和石墨所制备的物料也得到了类似的结果。

对于过程动力学最有效的作用是还原剂的分散度。从图4可以看出，随着石墨破碎程度的增大，以及用炭黑代替石墨时，过程速度显著增加。特别指出，与此同时还原气相产品中 CO_2 的含量明显地降低，这说明CO的再生过程被强化。例如，气相中 CO_2 的平均含量发生如下变化（见表3）：

对还原剂种类的影响情况也进行了较详细的研究。其炉料是由 № 4 氧化物与碳质材料在球磨机中进行混合。在采用瀝青工作时，则在混合过程中加苯。动力学研究是在1000—1300°C下进行的（采用在800°C下煅烧过的团块）。过程的速度很大程度上取决于还原剂的种类，并随着温度的升高而迅速的增加。最好的结果是采用瀝青丝，这大概是由于制备炉料的条件所致。很显然，物料在煅烧时，碳化合物（含在瀝青中）发生裂变和热分解所形成的炭黑均匀的沉积在 Nb_2O_5 晶体的表面上。众所周知[9]，象这样的碳是以具有大的比表面和大的还原能力为特征的。

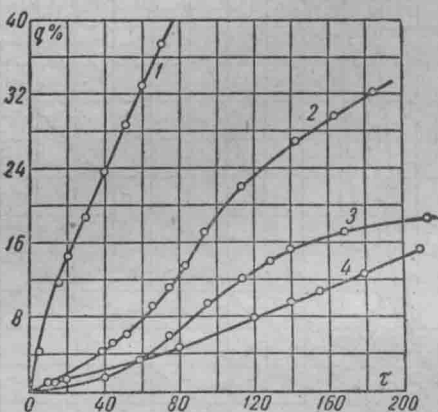


图4 还原剂粒度不同时， Nb_2O_5 直接还原率与时间的关系。

1. 炭黑；
2. 石墨~0.10 mm；
3. 石墨~0.25 mm；
4. 石墨~0.5 mm。

加热的炉管中，其最大差达到200°C。因而在一次试验过程中获得了不同还原程度的一组试样。得到的产品（在1050—1250°C下）进行X光结构研究，在产品当中仅仅发现存在 Nb_2O_5 ， NbO_2 和 $NbCx$ （ $x=0.86-0.89$ ）**，而没有发现 NbO 、 Nb 或 Nb_2C 相。很明显，在试验条件下（有游离碳存在时）， $NbO_2 \rightarrow NbO$ 和 $NbO \rightarrow NbCx$ 的转变速度常数是相近的。即是 NbO ， Nb 和 Nb_2C 向高价碳化物所进行的晶格转变是比较容易发生的。这个结论符合于在动力学研究之后所得到的试样的研究结果。查明了在物料还原少于20%时，其中存在 Nb_2O_5 ， NbO_2 和C。在进一步的相互作用时，与热力学过程相反，在系统中不仅没有发现 NbO ，也没有发现 Nb ，除了含有 NbO_2 和C之外，仅仅只有 $NbCx$ 。曾在真空中1200°C下以及在1300°C时的氢气氛中（ $PH_2=1$ 大气压）研究不同组成的炉料（ Nb_2O_5 ；C=0.5，1，2，3，4，5，6，7，8）时所得到的产品进行了研究，得到了相类似的结果。

所观察到的情况可以推荐下列过程来代替不够完善的6—B系统（得到中间产物 NbC ），过程的第一阶段是由 Nb_2O_5 低温变体制备碳—氧混合物（ $NbO_2+NbCo_{0.87}$ ）***。

对于制取金属来说这个半成品的优点（与 Nb_2O_5+NbC 混合物比较）在于一方面使金属铌在炉料中的含量提高，另一方面将显著的减少气体的析出。

此外，上述制取 $NbO_2+NbCo_{0.8}$ 的混合物的条件比制备 NbC （在真空中1600°C[10]下或在氢气氛中1900°C[11]下）的条件要求更低一些。

* 由于这个原因，在生产 Nb_2O_5 时，不应该仔细的洗去钾盐，以简化原料的准备。

** 符合于碳化物晶格常数为 $a=1.45Kx$ 。

*** 在1100°C时的真空中以及在1300—1350°C时的氢气氛中进行。

氧化铌的高温还原

如上所述, Nb_2O_5 同碳相互作用时易于生成碳化铌。因此, 在制取金属时就是氧化物与碳化物的相互作用过程的完成。这个过程的研究是在真空感应炉中进行的, 所用的炉料是由 Nb_2O_5 和人造的含有 11.4% C 的碳化物来制备的。

查明了在 1250°C 以前相互作用进行很慢。在 1350°C 下发生部分的还原(见图 5), 这个还原过程将因或多或少的明显停止(还原到将近 17%)而告终。在反应产品中出現 NbO_2 和 $\text{NbC}_{0.85}$ 相。

第二个阶段(在 1500°C)是以还原到 43% 为标志。在得到的燒結块中发现 NbO_2 、 NbO 和 NbC_x , 此处, x 符合高价碳化物稳定性的下限。最后, 在 1600°C 下(图 5)相互作用的产品含有 NbO 、 Nb_2C 和少量的金属铌。为了制取金属铌还需要更高的温度。因此, 为了确立制取金属铌的条件, 曾在 МПВ-1 型高温炉内进行試驗。此时比較了碳热过程的三个方案: (1) 用煤焦油瀝青直接还原 Nb_2O_5 (一阶段还原); (2) 由碳氧混合物中制取金属铌; (3) 用高价碳化铌还原 Nb_2O_5 。

查明了在 1750—1800°C, 压力为 5×10^{-3} mm Hg 下, 三种方法均可得到含有 98.8—99.8% Nb, 其中含有 0.03—0.3% C, 0.3—0.1% O_2 和 0.009—0.28% N_2 。随着温度的提高和压力的降低, 产品质量将有提高。在許多情况下, 氧的含量不超过 0.1%, 可得到具有良好塑性的金属。

以含量达 3 公斤铌的炉料的规模进行扩大試驗, 扩大試驗的对比指出, 从技术观点来看, 利用碳氧混合物制取金属铌是有利的。

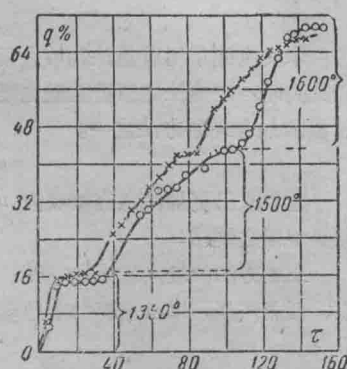


图 5 用碳化铌还原 Nb_2O_5 五氧化二铌之动力学

参 考 文 献

1. Колчин О. П., Сумарокова Л. В., Чувелев Н. П. Получение пластичного ниобия. Атомная энергия, № 12, 515—525, 1957
2. Balke C. W., Pure niobium. Trans Elec. Soc., 85, 89—95, 1944
3. Brater C. Die Oxide der Niob. Ziet, of arong. allgem. Chem., 248, 1—31, 1941
4. Лапицкий А. В., Симонов Ю. П., Ярембаш Е. И. О некоторых свойствах пентаоксида ниобия, ЖФХ, XXVI, вып. 1, 56—59, 1952
5. Лапицкий А. В., Симонов Ю. П., Артамонова Е. П. К вопросу о восстановлении пентаоксида ниобия и тантала водородом, ЖНХ, т. 1, вып. 4, 1956
6. Гельд П. В., Власов В. Г., Серебряникова Н. Н. О взаимодействии окислов и их соединений с твердым углеродом, ЖПХ, т. XXVI, вып. 2, 1952
7. Гельд П. В. Механизм восстановления окислов твердым углеродом, успехи химии, т. XXVI, вып. 9, 1957
8. Иванцев Э. Определение оптимальных условий восстановления металлов углеродом, Пробл. современной металлургии, № 1, 1957
9. Чуфаров Г. И. Получение чугуна, железа и стали восстановлением науглероженных руд, Изв. АН СССР, ОТН, 6, 1946
10. Меерсон Г. А. и Зеликман А. Н. Металлург. редк. мет. Металлургиздат, 245, 1955
11. Самсонов Г. В. Промежуточные стадии реакций образования карбидов титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала. Укр. Хим. журнал, т. XXIII, вып. 3, 1957

譯自: «ИЗВЕСТИЯ АН СССР, ОТН. Металлургия и Топливо 1959 № 1 44—49» (俄文)

張定國譯 高灿华 郭佐校

高純鉭的制取

О.П.Колпин, И.К.Берлин

本文闡述了用碳熱法制取金屬鉭時精煉條件的研究結果。研究了還原過程中多數雜質的行為。研究表明，碳熱法還原鉭並隨之燒結既是適于制取經受壓力加工的致密金屬，也是制取粉狀高純金屬鉭的最合理的方法之一。

*

*

*

近年來已更加注意到按反應 $n \text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{TaCn} = (5+2n)\text{Ta} + 5n \text{CO}$ 從五氧化二鉭中用碳熱法還原鉭並隨之燒結。

上述方法的最大優點之一是：由於同時進行真空精煉，而有獲得高純鉭的可能性。鉭的高熔點、低蒸汽壓，以及重要的碳熱金屬的大開口孔隙度和原料中氧的存在均有助於提高鉭的精煉效果。

在高溫高真空中加熱時很好地除去雜質的重要條件是鉭與雜質的蒸汽壓具有大的差別。表1指出，除了鈮之外，所有金屬與鉭相比都具有大得多的蒸汽壓，他們的揮發速度應當是顯著地超過鉭的揮發速度。鈣、鉛、鎢應當是迅速的揮發，銅和錳較慢，鈦和鐵更慢。

若雜質與鉭形成固溶體，則雜質元素的蒸汽分壓降低，並使鉭的淨化條件複雜化。顯然在固溶體中發現存在有小量的大多數雜質以及某些大含量的雜質（例如，鈮和β-鈦，他們同鉭形成連續的固溶體）。因此，儘管鈮的蒸汽壓比鉭高兩個數量級，但鈮在固溶體中的含量少於1%時，它的蒸汽壓和鉭的蒸汽壓大約相等，於是精煉就不再起作用。

某些雜質元素同金屬鉭形成金屬互化物。例如，錫在1200—1550°C形成 Ta_3Sn （關於它的高溫下的穩定性，文獻沒有報導），硅形成 TaSi_2 、 Ta_5Si_3 、 Ta_4Si 。用碳熱法制取金屬的第一階段系統中有氧存在時，一系列雜質的淨化得到改善。既然許多氧化物的蒸汽壓高於金屬的蒸汽壓，則部分雜質以氧化物的形式排除。例如，還原污染五氧化二鉭的二氧化硅時，則通過一氧化硅的形成階段，其一氧化硅在鉭的還原和燒結溫度下具有高的蒸汽壓。錫與硅一樣，因為一氧化錫的蒸汽壓在100°C時也已達到一個大氣壓。此外，存在於爐料中的鐵和鈦也以低價氧化物的形式排除一部分。

當原始爐料中氧少許過量時，不參加反應的氧則由於一氧化鉭的揮發（或許也可能是離解）而被排除。鉭與鈦鎢易于區別的是，後兩金屬的氧化物不但在制取這些金屬的溫度下不揮發，而且在電弧熔煉時也不揮發，即在真空中不能進行淨化除去微量氧。

TaN 比較容易離解：在1600°C和1921°C時其離解壓分別達到 1×10^{-2} 毫米汞柱和1毫米汞柱。因此，困難可能僅僅是出現在淨化時除去溶解在金屬中的氮。

由於 TaC 、 Ta_2C 比金屬鉭更加難熔，揮發性更小和更难離解，可以預料在淨化鉭除碳時是存在困難的。獲得含碳量低的金屬的最有效方法是配製成按化學計量含五氧化二鉭少許過量的爐料和採用一定粒度的碳化鉭粉^[3]。

在上述基礎上，曾進行了研究以証實強化金屬精煉和獲得高純鉭的可能性。制取鉭的方法是按照過去所闡述的流程^[3-4]。根據這個流程，最終作業是鉭條于 $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$ 毫米汞柱的真空中，溫度為2700—2750°C（我們採用的爐中光亮溫度是2450°C）的制度下進行燒結，這個燒結溫度比坯條的熔點低200—240°C。在燒結時發生鉭的最大淨化；淨化程度首先取決於在最高的燒結溫度下所延續的時間。

表2列出了金屬的精煉與在2700—2750°C下燒結時間的關係。考慮到鉭在1800—2000°C前的溫度下吸附氮和氧，並注意到燒結鈮的試驗^[5]，通常不採用緩慢升溫制度和中間保溫，坯條在10分

表 1 純物質的蒸汽压〔2〕 毫米 汞柱

°K	Cd	Pb	Sb	Mn	Cu	Sn	Si	Fe	Ti	Nb	Ta
800	22.0	$4.07 \cdot 10^{-5}$	$4.31 \cdot 10^{-8}$	$3.59 \cdot 10^{-9}$	—	$5.10 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—
1000	466	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$8.02 \cdot 10^{-5}$	$1.53 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-8}$	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$4.22 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
1200	—	$4.47 \cdot 10^{-1}$	$9.30 \cdot 10^{-3}$	$3.61 \cdot 10^{-3}$	$8.15 \cdot 10^{-6}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$8.59 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
1400	—	6.18	$2.68 \cdot 10^{-1}$	$1.69 \cdot 10^{-1}$	$9.11 \cdot 10^{-4}$	$3.11 \cdot 10^{-2}$	$1.95 \cdot 10^{-4}$	$2.95 \cdot 10^{-5}$	$5.90 \cdot 10^{-8}$	—	—
1600	—	43.5	3.38	2.45	$2.73 \cdot 10^{-2}$	$3.65 \cdot 10^{-1}$	$9.16 \cdot 10^{-3}$	$1.87 \cdot 10^{-3}$	$8.23 \cdot 10^{-6}$	—	—
1800	—	196	22.6	18.4	$3.77 \cdot 10^{-1}$	2.59	$2.08 \cdot 10^{-2}$	$4.60 \cdot 10^{-2}$	$3.74 \cdot 10^{-4}$	—	—
2000	—	648	—	88.6	3.10	13.0	$1.87 \cdot 10^{-1}$	$5.23 \cdot 10^{-1}$	$7.68 \cdot 10^{-3}$	$8.34 \cdot 10^{-8}$	$7.02 \cdot 10^{-11}$
2200	—	—	—	307	16.9	49.5	11.1	3.39	$8.41 \cdot 10^{-2}$	$4.25 \cdot 10^{-7}$	$5.00 \cdot 10^{-9}$
2400	—	—	—	771	68.6	19.	48.8	19.0	$5.63 \cdot 10^{-1}$	$1.10 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-7}$
2600	—	—	—	—	224	153	171	73.7	3.06	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$3.60 \cdot 10^{-6}$
2800	—	—	—	—	614	402	496	241	12.9	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$
3000	—	—	—	—	—	—	—	523	47.3	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$4.53 \cdot 10^{-4}$

表 2 碳还原钽在真空中2700—2750°C下燒結精煉的結果

燒結時間		燒結后总孔率		含 量 %										在2400°C煨打和退火后的含量(重量%)	
小 时		%		C	O	H	Ti	Fe	Si	S	C	O			
1	1	22.9	0.010	0.005	—	—	0.008	未發現	未發現	0.002	—	—			
1	1	33.1	0.007	0.005	—	—	—	”	”	—	—	—			
2	2	15.7	0.008	0.001	—	$4.6 \cdot 10^{-5}$	0.006	”	”	未發現	0.006	0.006			
3	3	10.2	0.007	—	—	—	未發現	”	”	”	—	—			
4	4	6.3	0.005	0.001	—	—	”	”	”	”	—	—			
5	5	—	0.005	0.002	—	—	”	”	”	”	—	—			
8	8	4.8	0.007	—	—	$1.7 \cdot 10^{-4}$	”	”	”	”	0.005	0.0015			
8	8	4.8	—	—	—	—	”	”	”	—	—	—			
12	12	6.6	0.008	—	—	—	”	”	”	”	0.004	0.007			
16	16	9.1	0.005	—	—	—	”	”	”	”	0.007	0.013			

注：用于还原的五氧化二钽含有0.4% Si, 0.05% Fe, 0.39% Ti, 0.005% S。原压制条的截面为 10×10 毫米。燒結在 $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ 毫米汞柱下进行。分析方法的灵敏度为0.005% Ti, 0.002% Fe, 0.003% Si, 0.002% S。

钟內升到1800°C。此后，升温速度为每15分钟升高100°C，並在 2400°C和2700—2750°C下保温 2 小时。从表 2 可以看出，尽管在原始五氧化二钽中含有 0.4% Si 和 0.05% Fe，使它們分別降到 <0.003% Si和0.002% Fe 时在2700—2750°C保温 1 小时就足够了。鈦的含量由 Ta₂O₅ 中的 0.39% 降低到金属中的0.008%。

經两小时燒結后，金属中沒有发现硫，而經三小时燒結后沒有发现鈦。杂质碳和氧的含量为十万分之几，並且它們的数量实际上与燒結時間无关。显然，在更高的真空下燒結能更完全地排除这些杂质。

在燒結時間从 1 小时延长到4—8小时时，金属的孔隙度从23—33%减少到5—6%，在很大程度上，孔隙是开口的：总孔隙度为23.5%和25.8%的情况下，两个坯条的开口孔隙相应地为22.6%和24.8%，温度为2700—2750°C延續燒結2—3小时时，試驗結果可限制截面为10×10毫米的钽条。在这些条件下燒結的可塑的純金属經鍛打之后，厚度压缩率为50—60%，並且在2450°C下經短時間退火（二次燒結）后能很好的經受冷压加工而获得絲和箔等产品。

由于在钽的原料中通常含有錳、鉄、錫、鈦、硅，而有时还有鋁，因此曾进行了一次除出这些杂质的可能性的試驗。为此目的，五氧化二钽溶解于氢氟酸中，並且将上述杂质以MnSO₄、FeCl₃、Al(NO₃)₃、SnCl₂、H₂TiF₆和H₂SiF₆的溶液的方式加到所获得的氢氟酸溶液中去。此后用氨水从准备好的該溶液中沉淀出氢氧化钽。氢氧化钽經干燥和在空气中于 900°C 下煅燒 6 小时 而轉变成 Ta₂O₅。由人工脏化的 Ta₂O₅ 制备成碳化钽和随后制成金属（在2700—2750°C下經 2 小时燒結），碳化物和金属净化程度的数据列于表 3。

在燒結金属中曾仅仅发现鈦（0.07%），为了除鈦，金属钽可以在 2700—2750°C 下以增长燒結時間来补充净化。

为了研究所得金属钽应用于不同工业部門时，可能产生不良影响的其他杂质的行为，将磷以 H₃PO₄ 的溶液、銅以Cu(NO₃)₂的形式，以及以放射性同位素鋅 ZnCl₂ 的形式加入到五氯化钽的盐酸溶液中去。以稀釋溶液並添加硫酸沸騰的方法进行水解。所得氢氧化钽象上述情况一样煅燒成五氧化二钽。五氧化二钽和由它所制得的金属中的杂质含量列于表 4。碳化钽中殘留有 0.02% S、0.083% P、10⁻⁴% Zn 和 <10⁻³% Cu。

在用錫和鉛脏化的钽的氢氟酸溶液中，同样添加錳、鈹、鈣的盐酸溶液，然后用氨水沉淀氢氧化钽並制取五氧化二钽和金属。無論是在碳化物中，还是在燒結金属中，这些杂质都沒有发现（見表 4）。

在本研究中，关于钽的质量的数据綜括于表 4。为了进行比较，在表中还列入了用不同方法制备的两个电子轰击钽錠和金属钽粉的质量指标。这种粉末在美国以工业規模生产，他們是在真空感应炉中温度接近于 2000°C 时由五氧化二钽和碳化钽的混合物用碳热还原法制得的。随后进

表 3 钽的净化除杂质

元 素	含 量 (重量%)		
	五 氧 化 二 钽	碳 化 钽	金 属
Ti	1.07	0.67	0.07
Mn	0.10	0.003	未发现*
Fe	0.25	0.05	" "
Sn	>1	—	" "
Si	0.16	0.05	" "
Al	0.40	0.10	" "

*分析方法的灵敏度見表 4。

表4 用碳热法随后在真空中燒結所获得金属鉬的质量(截面为 10×10 毫米)。

元 素	分析方法的灵敏度 %	在 Ta_2O_5 中的含量 %	在燒結的致密金属中的含量 %	在电子轰击熔炼中的含量 ⁽¹⁾		碳还原金属粉末中的含量 % ⁽¹⁾
				第 一 組	第 二 組	
Ta+Nb*	—	—	99.98—99.99	—	—	—
Ti	$5 \cdot 10^{-3}$	0.39	未 发 現	$<1 \cdot 10^{-3}$	—	0.015
Fe	$2 \cdot 10^{-3}$	0.25	,, ,,	$<1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0.01
Si	$3 \cdot 10^{-3}$	0.62	,, ,,	$2.8 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-3}$
Mn	10^{-3}	0.10	,, ,,	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Al	10^{-2}	0.40	,, ,,	$<5 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Sn	10^{-4}	>1	,, ,,	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Cu	10^{-3}	0.09	,, ,,	—	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Zn	$3 \cdot 10^{-6}$	0.07	,, ,,	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
As	10^{-3}	—	,, ,,	—	—	—
Cr	10^{-3}	—	,, ,,	—	—	$3 \cdot 10^{-3}$
Mg	10^{-3}	—	,, ,,	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Ca	10^{-3}	—	,, ,,	—	—	—
Pb	10^{-4}	0.05	,, ,,	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Sb	10^{-4}	>0.1	,, ,,	—	—	—
Bi	10^{-4}	>0.1	,, ,,	—	—	—
Cd	10^{-4}	0.03	,, ,,	—	—	—
S	$2 \cdot 10^{-3}$	0.8	,, ,,	$<1 \cdot 10^{-4}$	—	—
P	$2 \cdot 10^{-3}$	3	,, ,,	$<6 \cdot 10^{-4}$	—	—
H	—	—	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	} 0.01
O	—	—	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	
C	—	—	$(3-8) \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$	
N	—	—	$(6-11) \cdot 10^{-3}$	$<2.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
B	—	—	—	$<1 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Mo	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
V	—	—	—	—	—	0.01
W	—	—	—	—	—	0.01
Zr	—	—	—	—	—	—

* 按照100%与所测杂质总和的差来计算。在燒結情况下,鉬实际上不能净化除鉬。在金属中鉬的含量由原料 Ta_2O_5 中鉬的含量来决定。

行氢化生成脆性金属，破碎成所需要粒度的粉末在真空中脱氢^[1]。自然，在2700—2750°C 燒結可以获得比在2000°C 下还原时更純的金属。因此，在第一种情况下不含有金属杂质和只有微量的氧和碳。結果鉍（含有微量鉍）的含量为99.98—99.99%，即得到高純金属。为了获得这样純的金属鉍，不必要用高純度的五氧化二鉍作原料，因为表4指出，在碳化还原和燒結过程中金属发生强烈的淨化。誠然，这並不意味着，甚至由强烈淨化的五氧化二鉍（如同时含有表4所列出的所有杂质的量）用同样的工艺条件时也能获得象由更高純度的五氧化二鉍所制得的純度一样的高純金属。利用超高純的五氧化二鉍是合理的。因为可以避免被大量揮发的杂质脏污真空炉和由于形成易熔相而破坏碳化、还原和燒結过程的正常进展，以及有縮短精炼時間的可能性。

按照所进行的研究結果和已发表的数据可以作出結論，碳热法还原鉍随后直接燒結还原金属或者中間氢化、破碎、脱氢和压制成条是制取致密高純金属鉍的最合理的方法之一。这种致密金属对于制造絲、箔和其他压力加工的制品是适宜的。同样可制得粉末状的制品（“去氢”的金属）。

参 考 文 献

1. Cl. Hampel, «Rare Metals Handbook», London, Chapman Hall Ltd, 1931
2. А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961
3. О. П. Колчин, Н. В. Сумарокова, И. К. Берлин. Сборник научных трудов Гиредмета Т. 1, 1959, стр. 712
4. О. П. Колчин, Н. П. Чувелева, «Цветные металлы», № 2, 60 (1959)
5. О. П. Колчин, Н. П. Чувелева, «Цветные металлы», № 12, 65 (1957)

譯自：《АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ 1964, ТОМ 17, № 5, 400—405》（俄文）

高灿华 譯

張定国 校

Ta—Ta₂O₅ 系

Л.Б.ДУБРОВСКАЯ, Г.П.ШВЕЙКИН, Л.В.ГЕЛЬД

文献[1-11]阐明了 Ta—O 系的研究成果,在文献[3,4]中详细地研究了氧在钽中的溶解度以及溶解的氧对钽的物理、化学和机械特性的影响。他们的著作中还详细地研究了高温时钽的氧化机理和动力学。至于涉及到钽的氧化物相,则不同的作者对氧化物的数量、化学组成以及生成条件方面的意见是很不一致的。现在已经确切肯定仅存在 Ta₂O₅。它有两个变态组织:低温相—T-Ta₂O₅, 高温相—H-Ta₂O₅[5-6]。根据上述文献, T-Ta₂O₅→H-Ta₂O₅ 的转变是在 1320°C ± 20°C 发生。根据钽与铌的相似性,可以设想像低价氧化铌一样在 Ta—O 系中,存在一系列的低价氧化钽,但是用氢、碳和金属钽还原 Ta₂O₅ 制取低价氧化钽的试验,从许多作者[5,6,8]的资料来看是没有成功的。可是文献[7]报导了 Ta—O 系中存在三个相:①氧在钽中的固溶体(确定氧的最大溶解度在 1050°C 时为 9.3%(原子)——这个值大大的超过了其他作者[1-4]所指出的溶解度极限);②低价氧化物 Ta₂O 和 Ta₂O₅。

无论是在含有微量水汽、氧的电解氢中,于 1050°C 下对金属 Ta 进行氧化,还是在 1770°C 下以金属钽(或碳)对 Ta₂O₅ 进行还原,均制得了低价氧化物 Ta₂O[7]。

文献[8]在 Ta₂O₅—Ta 系中列出了六个相:氧在钽中的固溶体, Ta₄O, TaO, TaO₂, TaOx(其中 2.0 < x < 2.5 和 Ta₂O₅)。

文献[9]报导了关于有氢存在时,按反应 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Ta} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{TaO}$ 制取立方晶格氧化物 TaO(NaCl 型结构)的情况。

在研究金属钽燃烧时同样发现,外层氧化壳除了 Ta₂O₅ 和 Ta—O 固溶体外,还有第三相生成。他是在过饱和固溶体热离解时发现的,这种氧化物的组成和结构尚不清楚。文献[11]的作者钽氧化时发现生成两个氧化物:斜方晶系 TaO_y 和四方晶系 TaO_z,这两种氧化物在热力学上是不稳定的,并且在金属电弧熔炼时发生离解。

試驗及研究方法

粉末氧化钽(Nb < 0.1%, C < 0.02%, Si < 0.1%, Ti < 0.08%, Fe—0.02%) 和 Ta₂O₅(0.01%Nb, 0.006%Fe, 0.0008%Cu, 0.002%Cl, 0.3 硷金属)及乙炔炭黑(灰分 < 0.07)作制备试样的原料。曾经采用三种方法制取低价氧化钽的试验:氢化钽与 Ta₂O₅ 烧结(比例 3:2、3:1、8:1、18:1);碳还原 Ta₂O₅;和烧结 Ta₂O₅+Ta 的团块。

第一种方法是仔细混合的氢化钽和 Ta₂O₅ 试样在 1.5t/cm² 压力下成型,並首先在 TBB—4 型高真空(~5·10⁻⁶ mm Hg)的电阻炉中于 1560°C 下煅烧 50 小时,然后在 1800°C 下再烧 5 小时。这种工艺制度的选择是基于 H—Ta₂O₅ 团块的熔点约在 1800°C。

第二种方法是按制取 TaO₂、TaO、Ta₂O 和 Ta₄O 等氧化物计算所需的炭黑和 Ta₂O₅ 试样充分混合,压制並在石墨加热炉中还原(煅烧):首先在 1500°C,在真空中保温 2.5 小时,然后再在 1700°C 保温 5 小时,在真空系统中还原。当真空度不变后 2 小时停止加热,以保证还原过程彻底完成。

第三种方法,由 Ta₂O₅+Ta 组成的团块首先在真空中于 1560°C 保持 10 小时,然后进行熔炼。为了进行研究,准备了 10 块合金,合金的组成列于表 8(试样 №9—18)。熔炼是在带有非自耗电极

試樣号	制備法	試樣組成(重量%)			分 析 式	按 实 驗 数 据 的 相 成 份	
		Ta	O	C		X光分析***	金相分析**
1	I	84.97	15.03	—	TaO _{2.00}	Ta+Ta ₂ O ₅	—
2	I	91.87	8.13	—	TaO _{1.00}	Ta+Ta ₂ O ₅	—
3	I	95.76	4.24	—	TaO _{0.50}	Ta+Ta ₂ O ₅	—
4	I	97.84	2.16	—	TaO _{0.25}	Ta+Ta ₂ O ₅	—
5	II	84.41	15.46	0.13	TaO _{0.07} C _{0.02}	Ta ₂ O ₅ +Ta	—
6	II	89.73	9.27	1.00	TaO _{1.17} C _{0.17}	Ta ₂ O ₅ +Ta ₂ C _x O _y	—
7	II	93.73	5.32	0.95	TaO _{0.64} C _{0.15}	Ta ₂ O ₅ +Ta ₂ C _x O _y	—
8	II	95.70	3.23	1.07	TaO _{0.38} C _{0.17}	Ta ₂ O ₅ +Ta ₂ C _x O _y	—
9*	III	84.91	15.09	—	TaO _{2.00}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta+Ta ₂ O ₅
10	III	93.07	6.93	—	TaO _{0.84}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ +共晶体(Ta+Ta ₂ O ₅)
11	III	96.12	3.88	—	TaO _{0.45}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta+Ta ₂ O ₅
12	III	98.41	1.59	—	TaO _{0.18}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta+Ta ₂ O ₅
13	III	91.44	8.56	—	TaO _{1.06}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ +共晶体
14	III	93.77	6.23	—	TaO _{0.75}	Ta+Ta ₂ O ₅	共晶体(Ta+Ta ₂ O ₅)
15	III	92.21	7.79	—	TaO _{0.96}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ +共晶体(Ta+Ta ₂ O ₅)
16	III	84.37	15.63	—	TaO _{2.10}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta+Ta ₂ O ₅
17	III	85.96	14.04	—	TaO _{1.85}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta+Ta ₂ O ₅
18	III	87.19	12.81	—	TaO _{1.66}	Ta+Ta ₂ O ₅	Ta+Ta ₂ O ₅

* 退火試樣。

** 試樣 № 9、16、17、18冷凝，首先从共晶体中析出Ta₂O₅；試樣 № 11、12冷凝，首先从共晶体中析出Ta。

*** 以绝对优势存在的相用粗体字表示。

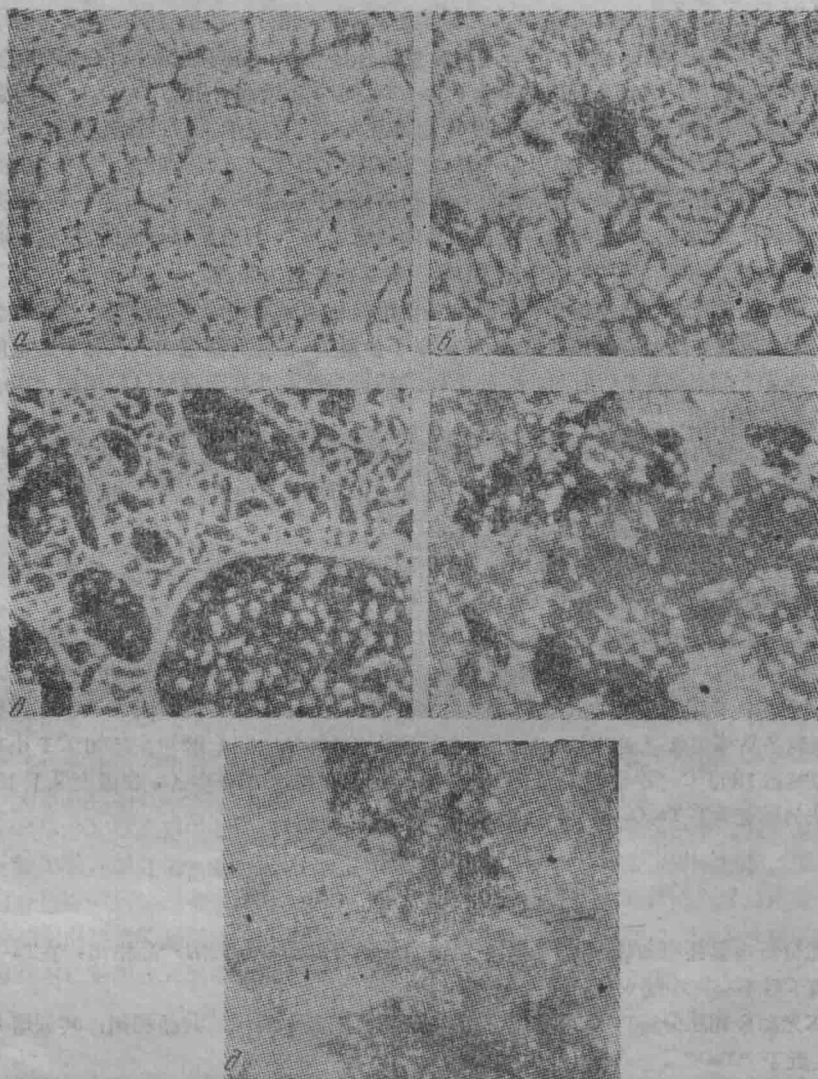
极和水冷銅坩堝的电弧炉中在氦气氛保护下(系統内氦气压力为(400—500 mm Hg))进行的，为了确保錠子的均匀性，錠子反复熔鑄四次。

为了避免試樣被鎢污染，电极是在鉬錠上首先点燃，該鉬錠也是放置在水冰銅坩堝中的(文献[13]用这种方法制备了Nb—O合金)。合金的化学分析指出，在熔炼时，成分未发生本质的变化。制得的試樣在1560°C进行第一步的均质真空(~5·10⁻⁶ mm Hg)退火50小时(合金№9—13)，随后随炉冷却，另一些試樣(合金 № 14—18)在1700°C下再进行均质真空退火2.5小时，随后在氦气中淬火。在制备这三个試樣的方法中，不同的焙燒阶段都用化学分析和X光分析进行检查。在第一种和第三种方法中用化学法分析鉬含量(制品在1000°C空气中氧化增重)，氧的含量是按(100%—Ta%)之差确定，在第二种方法中，在每一个阶段焙燒之后还补充用化学法测定碳的含量(用普通的容量法)，氧的含量按(100%—(Ta%+C%))之差确定。

在所有的情况下，X光分析在不对称的薄膜填充的情况下，在BPC—暗箱(直径133 mm)中未經过炉的CMK射线中进行。对于熔炼的試樣还进行了金相分析，而且既可以在偏光也可以在普通光中看清楚未腐蝕片的結構。

結 果 及 討 論

在1500°C煅燒Ta₂O₅与氧化鉬的混合物后，試樣的X光分析指出，在混合物中只存在两个相，



Ta-O合金显微照片, $\times 200$: 合金中凝聚析出Ta(普通色)的基底上共晶析出 Ta_2O_5 (黑色): a—“ $TaO_{0.18}$ ”; б—“ $TaO_{0.45}$ ”; в—“ $TaO_{0.75}$ ”合金(普通色)共晶体($Ta+Ta_2O_5$); 合金中光学活性析出 Ta_2O_5 (极化色)底片上共晶析出Ta(白色): г—“ $TaO_{1.66}$ ”; д—“ $TaO_{2.00}$ ”。

氧在钽中的固溶体(晶格参数增加, 证明炉料的原始组分发生了相应作用)和 Ta_2O_5 的高温变体。在X光照片中未发现干扰线条。在 $1800^\circ C$ 补充煅烧之后, 衍射图仍然保持不变。

在 $1500^\circ C$ 碳还原产物的X光分析发现除了 Ta_2O_5 的线条外, 发现很强的碳化物线条。比较确切的是生成 $Ta_2C_xO_y$ 因为被发现相的晶格参数较碳化物 Ta_2C [4] 晶格参数最低值还要低一些[14]。在 $1700^\circ C$ 进一步煅烧时, 还原过程继续进行, 并且试样C的含量在降低, 然而所有的试样在结束气体排出后(除了符合得到“ TaO_2 ”的试样外)化学分析发现每一个试样均存在 $\sim 1\%$ 重量的碳, 制品 TaO_2 的化学成份与化学计量的 TaO_2 的成份相等。X光分析“ TaO_2 ”制品时, 照片仅有Ta和 Ta_2O_5 的线条。“TaO”、“ TaO_2 ”、“ Ta_4O ”制品在 $1700^\circ C$ 补充煅烧后的X光分析, 像以前一样包含两个线条: Ta_2O_5 和 Ta_2C 。由此可见在 $1700^\circ C$ 时, 碳热还原 Ta_2O_5 经过生成氧碳化钽 $Ta_2C_xO_y$ 。很明显在 $1700^\circ C$ 以前氧碳化钽是很稳定的。

用熔炼 Ta 和 Ta_2O_5 所得到的未經退火的制品之 X 光和金相分析結果証实, 在混合物中仅存两个相——金属钽与五氧化二钽。此时, Ta_2O_5 的数量从合金 № 9—12 連續减少。金相分析发现, 在所有合金中存在两种結構: 要不是低熔共晶体 ($Ta + Ta_2O_5$) 和过剩析出的 Ta_2O_5 , 要不就是低熔共晶体和析出的过剩的钽 (图 a—d)。在 $1560^\circ C$ 均质退火, 試样随炉冷却, 並且在 $1700^\circ C$ 于氩气中淬火, 均未导致合金組織的改变。和以前一样, 在显微磨片中仅出現两种組織。合金 № 13 (93.77% Ta) 几乎具有低熔共晶結構 (图 6)。因此, 根据金相分析結果, 可以設想, Ta- Ta_2O_5 系統的部分熔度图是简单的低熔共晶体。很明显, 根据共晶体的組成与 Ta 的重量百分值 93.77% 区别很小, 这样就很接近 “TaO” 总式, 在研究的溫度範圍內, 不存在任何中間相。

應該注意到: 文献 [7-8] 所述类似方法制备低价氧化钽时所得的不同結果。这些作者获得的数据在我們看来是值得怀疑的。例如, 文献 [7] 例举了金属 Ta 在含有微量水蒸汽和氧的电解氢气氧化时获得的 “ Ta_2O ” 制品的 X 光衍射图。而关于 Ta_2O 特性的結論是基于文献 [15] 所得 “ Nb_2O ” X 光衍射图进行比較而作出的。

但是, 众所周知 [16], 关于 Nb_2O 相存在的結論是錯誤的。这就是說, 关于 Ta_2O 特性, 文献 [7] 的推断也是沒有根据的。此外, “ Ta_2O ” 照片与相应的 Ta_2N 、 Ta_2C , 照片相比也可以看出他們是相似的, 很可能作者 [7] 沒有遇到 Ta_2O 相, 而是 TaON。

文献 [8] 中, 低价氧化钽是用水蒸汽氧化 TaN 或 TaC 的方法制备的。显然, 碳或氮的少量添加稳定了相。这种相在純淨状态时是不稳定的, 並且不能存在。

最后是关系 Ta_2O_5 的多晶转变問題, № 9—12 合金是由 T- Ta_2O_5 与 Ta 配制成的。在熔化过程中沒有发现 T- $Ta_2O_5 \rightarrow$ H- Ta_2O_5 的转变过程, 正与未退火的合金的 X 光分析所指出的一样。在 $1560^\circ C$ 均质退火, 导致低温变体完全向高温变体转变。随后查明, 低温变体 Ta_2O_5 是很稳定的。当快速加溫到多晶转变点溫度以上, 並在該溫度下保持足够的时间 (例如在 $1560^\circ C$ 1 小时) 仍然不变。甚至加热到 $1800^\circ C$, 並且熔化也不转变成 H- Ta_2O_5 , 相反, H- Ta_2O_5 在溫度低于 $1320^\circ C$ 退火时, 能很快的转变为 T- Ta_2O_5 相 (例如在 $1100^\circ C$ 退火 3 小时)。

結 論

1. X 光分析金属还原和碳还原 Ta_2O_5 (用燒結法和熔炼法) 所得的产品指出, 在 Ta- Ta_2O_5 系中在高于 $1050^\circ C$ 时不存在中間 (低价) 氧化物。

2. 用 X 光和金相法分析 Ta-O 合金指出, Ta-O 系具有简单的低熔共晶相图, 其低熔共晶点, 按其成份是接近于 “TaO”。

为了验证所得的概念, 並把他們推广到更寬的溫度範圍, 曾經进行了补充試驗。試驗是在焊接石英器皿中, 在 $1050^\circ C$ 煅燒 № 9—18 合金 500 小时, 随后投入水中淬火。

金相和 X 光研究沒有发现这些制品的成份有任何变化。

参 考 文 献

1. E. Gebhardt, H. D. Seghezzi, Z. Metallkunde, 50, 248 (1959)
2. E. Gebhardt, H. D. Seghezzi, Z. Metallkunde, 50, 521 (1959)
3. E. Gebhardt, H. Preisendanz, Z. Metallkunde, 46, 560 (1955)
4. R. Bakish, J. Electrochem. Soc., 105, 71 (1958)
5. S. Lagergran, A. Magnell, Acta chem. scand., 6, 444 (1952)
6. M. Hoch, M. R. Mathur, J. Amer. Ceram. Soc., 45, 373 (1962)
7. R. J. Wassilevsky, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1001 (1953)
8. N. Schönberg, Acta chem. scand., 8, 240 (1954)

(下轉 21 頁)

自身反应制备液体和固体电解电容器的多孔钽阳极

J. A. Pierret, A. Shfodel, H. T. Knight, A. B. Michael

提 要

敘述了直接用 Ta_2O_5 和C的自身反应制备的液体和固体电解电容器的一种新型多孔钽电容器阳极。估价了其总間隙杂质合金(C、O和N)少于0.02%，金属杂质含量少于化学分析检定极限，密度约为4—12 g/cc以及比电容为1000—3200 μ 库仑/克的自身反应多孔阳极。1000小时的寿命試驗表明，对于在125V和85°C下試驗的液体电解电容器和在34V和125°C下試驗的固体电解电容器来说，其电特性变化均很小。

多孔钽阳极电容器的电特性在很大程度上取决于钽阳极的純度和表面积，因此在制备具有最高純度和最佳表面积的钽阳极方面作了大量工作。目前制备阳极的一般方法是将具有特定的粒度、粒度分布和形状的粉末顆粒压制成所需的形状，然后在控制条件下于真空和升温下进行燒結。选用不同組合的顆粒、压制压力和燒結条件可使阳极的表面积得到控制。为便于压制，常常要添加粘結剂和潤滑剂，而且在燒結时必须除去这两种杂质和其他残余杂质。

本文所报导的工作之目的是，用比目前所用方法较为簡單而直接的方法制备具有控制的表面积的高純多孔钽阳极，並且进一步在同样重量和体积的基础上制备具有大电容的阳极。采用一种基于钽化合物自身还原的新途径达到了这些目的。本文敘述了制备多孔钽阳极的自身反应法，討論了这些阳极的特性和由这类阳极制备的液体和固体电解电容器的特性。自身反应制备的钽电容器阳极的研究正在进行中，並将在以后的文章中予以报导。

自身反应法和阳极制备

初步研究表明， Ta_2O_5 与碳的还原是一种比所試驗的其他系統(如 Ta_2O_5 与TaC和 K_2TaF_7 与Na)较为行之有效的自身反应制备多孔阳极的反应，因此集中了主要力量来研究此系統。

自身反应法包括：仔細混合高純 Ta_2O_5 和石墨，並將混合物压制成阳极的形状(如图1所示)。由于此混合料的压制与潤滑性质，故无需另外的潤滑剂或粘結剂。在真空中可控制的溫度—時間周期下将未反应的阳极加热至2200°C，以便按 $Ta_2O_5 + 5C \rightarrow 2Ta + 5CO$ 反应除去氧和碳。反应后的阳极示于图1。反应时发生大量收縮，但仍保持原压块的圓柱形。

自身反应阳极的特性

反应后的化学純度、孔隙大小和孔隙大小分布与反应物的粒度、压制压力和反应的

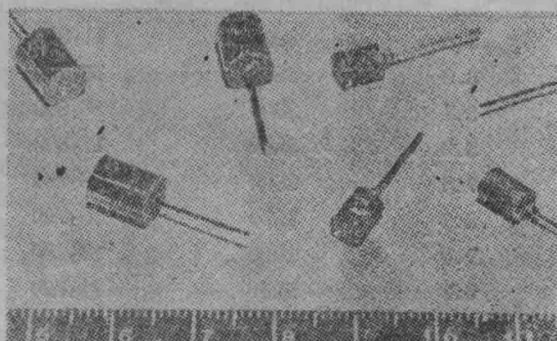


图1 自身反应的多孔钽阳极
反应前压制好的 Ta_2O_5 和C混合料(左)
反应后的阳极(右)；刻度，mm