# 铌钙矿转化为烧绿石的晶粒生长动力学①

卢翔，韩文生，冉孟杰，陈雯
（长沙矿冶研究院有限责任公司，湖南 长沙 410012）

**摘　要**：研究了高温烧结过程中铌钙矿向烧绿石转化的晶粒生长动力学。结果表明，铌钙矿转化率随着烧结温度升高而增大，760 ℃时烧绿石含量达到 96.07%。在 760~880 ℃范围内，相同烧结温度下，烧绿石平均晶粒尺寸随着保温时间延长而增大，相同保温时间下，其平均晶粒尺寸随着烧结温度升高而增大，该温度区间晶粒生长指数均大于 3，呈三维生长特征。晶粒生长表观活化能随着温度升高而降低，晶粒更易生长；相同烧结温度下，晶粒表观活化能随着保温时间延长而增大，表明保温时间越长晶粒越难继续生长。仅通过延长保温时间难以促进晶粒生长，适当提高烧结温度或添加调整剂，是促进晶粒生长的可靠手段。

**关键词**：白云鄂博矿；铌钙矿；固相转化；烧绿石；晶粒生长；动力学；晶粒生长表观活化能；铌
**中图分类号**：TF845　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.020
**文章编号**：0253-6099(2026)02-0129-04

# Grain Growth Kinetics of Pyrochlore Derived from Fersmite

LU Xiang, HAN Wensheng, RAN Mengjie, CHEN Wen
(*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan*, *China*)

**Abstract**: The grain growth kinetics of the conversion from fersmite to pyrochlore during high-temperature sintering process was investigated. The results show that the conversion rate of fersmite increases with rising sintering temperature, and the pyrochlore content reaches 96.07% at 760 ℃. At the temperature within the range of 760−880 ℃, the average grain size of pyrochlore increases with the extension of holding time at the same sintering temperature and also increases with the rising of sintering temperature at the same holding time. The grain growth exponents within this temperature range are all greater than 3, presenting a three-dimensional grain growth characteristic. The apparent activation energy of grain growth decreases with rising temperature, making it easier for grain to grow. At the same sintering temperature, the apparent activation energy of grains increases with the extension of holding time, indicating that it is more difficult for grains to grow after the holding time is prolonged. It is concluded that grain growth can be reliably promoted by appropriately increasing the sintering temperature or adding modifiers rather than by merely extending holding time.

**Key words**: Bayan Obo deposit; fersmite; solid-phase conversion; pyrochlore; grain growth; kinetics; apparent activation energy of grain growth; niobium

铌作为典型的战略性稀有金属，凭借优异的超导性、高熔点、耐腐蚀性以及耐磨性，在钢铁工业以及超导材料、航空航天、原子能等尖端军工领域具有不可代替的作用。据美国地质调查局 2025 年最新报告[1]，全球铌精矿产量为 11 万 t，其中 91%产于巴西，6%产于加拿大。全球主要经济体铌供应都高度依赖进口，目前中国铌资源对外依存度高达 99%[2-3]。中国已探明 $Nb_2O_5$ 资源量 927 万 t，71%集中于内蒙古白云鄂博，但是白云鄂博铌资源尚未实现经济利用，难点在于该铌矿品位低、晶粒细以及矿物种类多[4-6]，目前亟须探索改变铌资源特性的方法。因此，解决我国铌供给“卡脖子”问题核心在于如何高效利用白云鄂博铌资源[7]。

在熔融条件下将多种铌矿相调控为单一矿相，随后调节冷却温度诱导晶粒长大[8-10]，可为后续选矿分

① **收稿日期**：2025-11-02
**基金项目**：国家重点研发计划(2021YFC2901200，2020YFC1909103)
**作者简介**：卢翔(1987—)，男，湖南岳阳人，博士，高级工程师，主要研究方向为铌资源选冶联合技术、冶金物理化学以及固废资源综合利用。E-mail：lakers198787@126.com
**通信作者**：陈雯(1965—)，女，四川安岳人，博士，正高级工程师，主要研究方向为难选矿石选矿及资源综合利用。E-mail：173249058@qq.com

离富集提供有利条件。然而,高温熔融-析晶调控工艺能耗高。为降低能耗,过往研究借鉴陶瓷固相烧结方法,提出并实现了将多种铌矿相经固相转化为单一烧绿石相($NaCaNb_2O_6F$)[11]。不同于熔融改质-析晶调控工艺,固相转化后烧绿石的晶粒生长受反应环境中传质速度的影响,晶粒通常难以长大,因此须开展晶粒生长动力学研究。铌钙矿是白云鄂博典型铌矿物之一,本文以铌钙矿为研究对象,探究铌钙矿转化为烧绿石的晶粒生长动力学,为多种典型铌矿物的相同类型研究提供参考。

# 1 实验

## 1.1 实验原料

采用高温固相反应法制备得到铌钙矿样品。合成原料为氧化铌和碳酸钙,均为分析纯。根据化学反应式(1)计量配比配入 $Nb_2O_5$ 和 $CaCO_3$,加入 5%(质量分数,下同)聚乙烯醇溶液后进行研磨,充分混合。将混合物冷压成直径为 25 mm 的圆柱形压块,将压块置于 95 ℃烘箱干燥 12 h,再将其置于 1 300 ℃马弗炉烧结 6 h,随炉冷却至室温。采用 M21X 型 X 射线衍射分析仪测定铌钙矿物相组成。铌钙矿 XRD 图谱见图 1。由图 1 可知,铌钙矿的衍射峰与 $CaNb_2O_6$ 标准卡片相吻合,表明高温固相反应法所制备的铌钙矿纯度高。

$$CaCO_3 + Nb_2O_5 \xlongequal{} CaNb_2O_6 + CO_2\uparrow \quad (1)$$

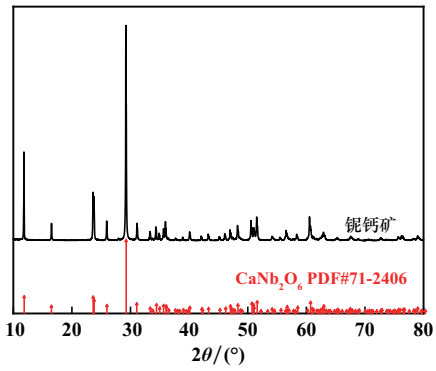



图 1 铌钙矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of fersmite

## 1.2 实验方法

利用固相反应将铌钙矿转化为烧绿石,固相反应在管式炉中进行。根据化学反应式(2)计量配比配入 $CaNb_2O_6$ 和 NaF,加入 5% 聚乙烯醇溶液后进行研磨,充分混合。将混合物冷压成直径为 10 mm 的圆柱形压块,将压块置于 95 ℃烘箱干燥 12 h,随后将样品置于管式炉中,在空气气氛、不同温度条件下烧结 1.5 h,随炉冷却至室温。采用 XRD Rietveld 分析不同温度下焙烧压块的烧绿石含量(质量分数,下同)。当烧绿石含量大于 95%时,在此温度区间开展烧绿石晶粒生长研究。利用扫描电子显微镜(SEM)表征烧绿石微观形貌;利用 Nano Measurer 软件统计烧绿石晶粒尺寸,并计算得到不同温度下烧绿石平均晶粒尺寸。

$$CaNb_2O_6 + NaF \xlongequal{} NaCaNb_2O_6F \quad (2)$$

## 1.3 晶粒生长动力学

阿伦尼乌斯方程为:

$$K = K_0\exp[-E/(RT)] \quad (3)$$

式中:$K$ 为速率常数;$K_0$ 为指前因子;$E$ 为晶粒生长活化能,kJ/mol;$R$ 为气体常数,$R$ = 8.314 J/(mol · K);$T$ 为晶粒生长温度,K。

固相烧结过程中晶粒生长动力学方程为:

$$D^n - D_0^n = K(t - t_0) \quad (4)$$

式中:$D$ 为经过 $t$ 时间焙烧后的晶粒平均尺寸,μm;$D_0$ 为初始晶粒平均尺寸,μm;$n$ 为晶粒生长指数;$t$ 为生长时间。

将式(3)代入式(4)后,两边取对数:

$$n\ln D = \ln K_0 + \ln t - E/(RT) \quad (5)$$

晶粒生长动力学的计算过程如下:① 计算 $n$ 值;等温不同保温时间下,以 $\ln D$ 对 $\ln t$ 作线性拟合,斜率为 $1/n$;② 计算 $E$ 和 $K_0$ 值,保温时间相同、不同温度条件下,以 $\ln D$ 对 $1/T$ 作线性拟合,直线斜率为 $-E/(nRT)$,直线截距为 $(\ln K_0 + \ln t)/n$,可获得不同保温时间下的 $K_0$;③ 得到晶粒尺寸控制方程。

# 2 结果与讨论

## 2.1 铌钙矿转化为烧绿石的演变规律

不同烧结温度下烧结压块的 XRD 图谱见图 2。由图 2 可知,随着烧结温度提升,铌钙矿特征峰强度下降,而烧绿石特征峰强度升高;760 ℃时铌钙矿特征衍射峰基本消失,表明铌钙矿已基本转化为烧绿石。

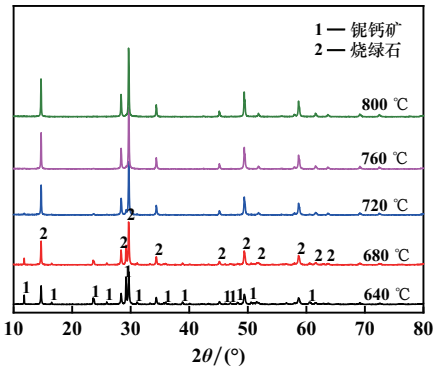



图 2 不同烧结温度下烧结压块的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of sintered pellets at different sintering temperatures

不同烧结温度下烧结压块的矿物含量见图 3。由图 3 可知,760 ℃时烧绿石含量达到 96.07%,而 800 ℃下烧绿石含量为 97.77%,说明在一定范围内升高烧结温度有利于铌钙矿的转化。

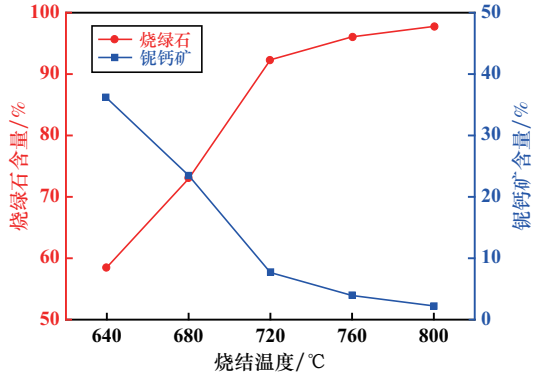



图 3　不同烧结温度下烧结压块的矿物含量

Fig. 3　Mineral contents of sintered pellets at different temperatures

## 2.2　烧绿石的晶粒尺寸

760 ℃下铌钙矿已基本转化为烧绿石,进一步探究 760~880 ℃下不同保温时间下烧绿石的晶粒生长过程。不同烧结温度和不同保温时间下烧绿石 SEM 图像见图 4,不同烧结温度下烧绿石的平均晶粒尺寸见图 5。由图 4 和图 5 可知,相同烧结温度下,随着保温时间增加,烧绿石平均晶粒尺寸增大;相同保温时间下,随着烧结温度升高,烧绿石平均晶粒尺寸增大。因此,烧绿石的平均晶粒尺寸会随着烧结温度和保温时间增加而长大,晶粒生长结果与晶粒生长动力学方程中晶粒尺寸与烧结温度和保温时间的变化趋势一致。

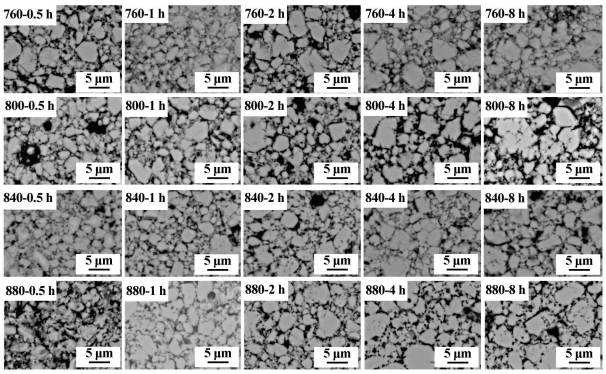



图 4　不同烧结温度、不同保温时间下烧绿石 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of pyrochlore at different sintering temperatures with different holding time

## 2.3　烧绿石的晶粒生长指数

依据式(5)和图 5 数据,以 ln$t$ 为横坐标、ln$D$ 为纵坐标,得到的 ln$D$-ln$t$ 线性拟合曲线见图 6。以直线斜率计算晶粒生长指数($n$),不同烧结温度下烧绿石的晶粒生长指数见表 1。由表 1 可知,随着温度升高,晶粒生长指数逐渐降低,表明晶粒生长速率随温度升高而增大。760~880 ℃下烧绿石晶粒生长指数均大于 3,说明烧绿石向三维生长,晶粒生长过程较慢。若要进一步提升晶粒生长速率,升高烧结温度或添加调整剂以增加反应体系中的液相会是一种有效手段。

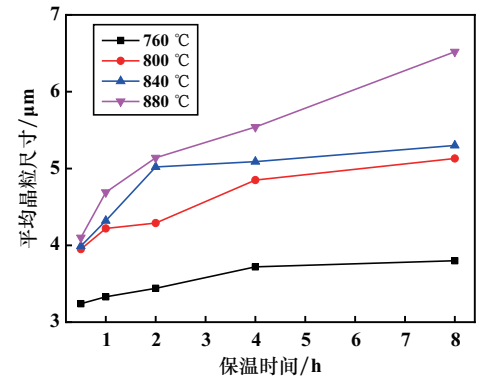



图 5　不同烧结温度下烧绿石的平均晶粒尺寸

Fig. 5　Average grain size of pyrochlore after sintering at different temperatures

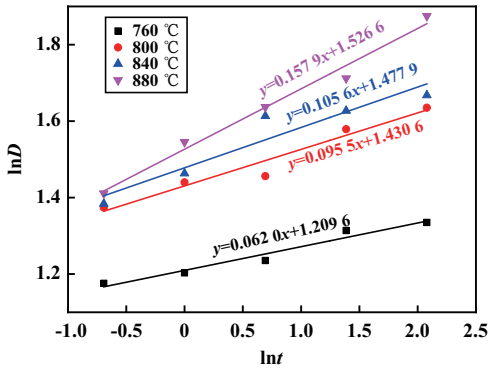



图 6　ln$D$-ln$t$ 线性拟合曲线

Fig. 6　Linear fitting result of ln$D$ versus ln$t$

表 1　不同烧结温度下烧绿石的晶粒生长指数

Table 1　Grain growth exponents of pyrochlore after sintering at different temperatures

| 温度/℃ | 1/$n$ | $n$ |
|---|---|---|
| 760 | 0.062 0 | 16.13 |
| 800 | 0.095 5 | 10.47 |
| 840 | 0.105 6 | 9.47 |
| 880 | 0.157 9 | 6.33 |

## 2.4　烧绿石的晶粒生长活化能

依据式(5)和图 5 数据,以 1/$T$ 为横坐标、ln$D$ 为纵坐标,得到的 ln$D$-1/$T$ 拟合曲线如图 7 所示。以图 7 拟合得到的直线斜率和不同温度的 $n$ 值计算晶粒生长表观活化能($E$),不同烧结温度下的晶粒生长表

观活化能见图 8。由图 8 可知,保温时间相同时,随着烧结温度升高,晶粒生长表观活化能降低,说明烧绿石晶粒随着温度升高更容易生长;当烧结温度相同时,随着保温时间增加,晶粒生长表观活化能增加,说明烧绿石晶粒随着保温时间延长越来越难生长。烧绿石晶粒生长表观活化能受烧结温度和保温时间的共同调控,两者呈现反向影响规律。

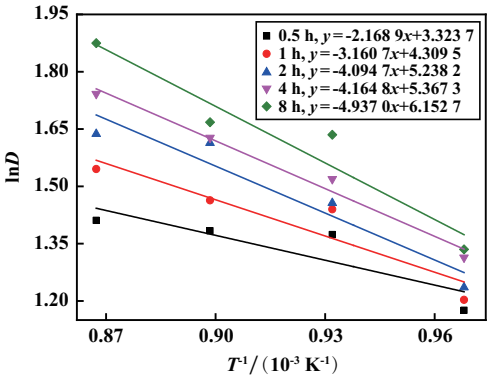



图 7 $\ln D$-$1/T$ 线性拟合曲线

Fig. 7 Linear fitting result of $\ln D$-$1/T$

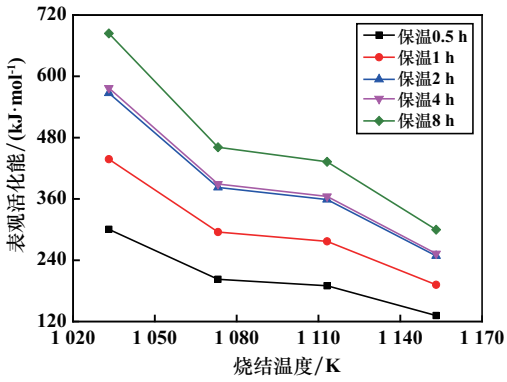



图 8 不同烧结温度下的晶粒生长表观活化能

Fig. 8 Apparent activation energy of grain growth at different sintering temperatures

### 2.5 烧绿石晶粒生长的理论控制方程

从理论角度出发,保温时间越长,晶粒生长表观活化能越大,说明晶粒越难继续生长;从工业应用角度考虑,保温时间不可能无限延长,因此,选取保温时间为 2 h 时的指前因子($K_0$)。由于不同温度的 $n$ 值不同,通过计算获得不同温度的 $K_0$,不同烧结温度下烧绿石生长的指前因子见表 2。

以不同烧结温度下的晶粒生长指数(表 1)和指前因子(表 2)为常数,由图 8 可知,相同烧结温度下晶粒生长表观活化能($E$)随着保温时间延长而增大,$E$ 作为变量,按照晶粒生长动力学方程,初始状态下烧绿石平均晶粒尺寸($D_0$)和 $t_0$ 均为 0,即 $D^n = K_0 t\exp[-E/(RT)]$,保温时间 2 h 内不同烧结温度下晶粒尺寸随保温时间变化的理论控制方程如表 3 所示。烧绿石的平均晶粒尺寸随着烧结温度和保温时间的增加而增大。

表 2 不同烧结温度下烧绿石生长的指前因子

Table 2 Pre-exponential factor for growth of pyrochlore at different sintering temperatures

| 烧结温度/℃ | $K_0$/(m$^2$ · s$^{-1}$) |
|---|---|
| 760 | $2.46\times10^{36}$ |
| 800 | $3.31\times10^{23}$ |
| 840 | $1.74\times10^{21}$ |
| 880 | $1.28\times10^{14}$ |

表 3 晶粒尺寸随烧结温度和保温时间变化的控制方程

Table 3 Governing equations for grain size variation with sintering temperature and holding time

| 温度/℃ | 晶粒尺寸随保温时间变化的理论方程 |
|---|---|
| 760 | $D^{16.13} = 2.46\times10^{36} t\cdot\exp(-E/8\,590)$ |
| 800 | $D^{10.47} = 3.31\times10^{23} t\cdot\exp(-E/8\,922)$ |
| 840 | $D^{9.47} = 1.74\times10^{21} t\cdot\exp(-E/9\,255)$ |
| 880 | $D^{6.33} = 1.28\times10^{14} t\cdot\exp(-E/9\,587)$ |

基于上述动力学关系可知,在既定反应条件下,可根据目标晶粒尺寸确定所需的理论烧结温度和保温时间。

## 3 结论

1) 烧绿石转化率随着烧结温度增加而增大,760 ℃时转化率可达 96.07%。

2) 760~880 ℃时,烧绿石的晶粒生长指数均大于 3,说明烧绿石呈三维生长特征,晶粒生长过程较慢。

3) 保温时间相同时,随着烧结温度升高,晶粒生长表观活化能降低,烧绿石晶粒更易生长;烧结温度相同时,随着保温时间增加,晶粒生长表观活化能增加,烧绿石晶粒越难继续生长。

**参考文献**(References):

[1] CALLAGHAN R M. Mineral commodity summaries[R]. Reston, Virginia: United States Geological Survey, 2025.

[2] 左更. 中国钽铌市场发展现状及未来展望[J]. 冶金经济与管理, 2023(5):4-7.
ZUO Geng. The analysis on the development of the tantalum and niobium market in China[J]. Metallurgical Economy and Management, 2023(5):4-7.

[3] 尹兆波,高利坤,饶兵. 我国铌矿资源概况及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2024,44(1):115-125.
YIN Zhaobo, GAO Likun, RAO Bing. Overview of niobium resources and progress in mineral processing technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024,44(1):115-125.

(下转第 139 页)

per-gravity[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022,182:106316.

[7] JIANG C H, ZHANG H X, XIONG Z X, et al. Molecular dynamics investigations on the effect of $Na_2O$ on the structure and properties of blast furnace slag under different basicity conditions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020,299:112195.

[8] BI Z S, LI K J, JIANG C H, et al. Effects of $B_2O_3$ on the structure and properties of blast furnace slag by molecular dynamics simulation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021,551:120412.

[9] YU Y, WANG H, HU J H. Co-treatment of electroplating sludge, copper slag, and spent cathode carbon for recovering and solidifying heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,417:126020.

[10] 林荔,何峰. 富氧侧吹熔炼-多枪顶吹吹炼工艺全流程数值模拟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(6):103-112.
LIN Li, HE Feng. Numerical simulation of whole process of oxygen-enriched side-blown smelting and multi-lance top-blown converting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(6):103-112.

[11] 杨必文,李强,章小兵,等. 基于共存理论的废线路板火法熔炼渣-铜平衡研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):153-160.
YANG Biwen, LI Qiang, ZHANG Xiaobing, et al. Research on slag-copper equilibrium in smelting of waste circuit board based on coexistence theory[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(6):153-160.

[12] 吴铖川,成国光,马琦琦. $CaF_2$-CaO-$Al_2O_3$-MgO-$SiO_2$ 渣系表面张力计算模型[J]. 上海金属, 2014,36(3):33-36.
WU Chengchuan, CHENG Guoguang, MA Qiqi. Calculating model on the surface tension of $CaF_2$-CaO-$Al_2O_3$-MgO-$SiO_2$ slag system[J]. Shanghai Metals, 2014,36(3):33-36.

[13] MILLS K C, KEENE B J. Physical properties of BOS slags[J]. International Materials Reviews, 1987,32(1):1-120.

[14] 许继芳,李建朝,翁文凭,等. MgO-$B_2O_3$-$SiO_2$-CaO-$Al_2O_3$ 体系富硼渣表面张力的计算[J]. 中国有色金属学报, 2017,27(1):206-214.
XU Jifang, LI Jianchao, WENG Wenping, et al. Calculation of surface tension for MgO-$B_2O_3$-$SiO_2$-CaO-$Al_2O_3$ molten boron-rich slag system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017,27(1):206-214.

[15] 吴铖川,成国光. CaO-$Al_2O_3$-$TiO_2$熔渣表面张力计算模型[J]. 上海金属, 2014,36(2):35-39.
WU Yuechuan, CHENG Guoguang. Calculating models on the surface tension of CaO-$Al_2O_3$-$TiO_2$ molten slag[J]. Shanghai Metals, 2014,36(2):35-39.

[16] TANG H M, PENG Z W, TIAN R, et al. Recycling of platinum-group metals from spent automotive catalysts by smelting[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(6):108709.

**引用本文**:郑环东,丁银贵,陈士朝,等. 多源含铜固体废物协同熔炼的渣相调控机制研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):133-139.
ZHENG Huandong, DING Yingui, CHEN Shichao, et al. Slag phase regulation mechanism in cooperative smelting of multi-source copper-bearing solid waste[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):133-139.

(上接第 132 页)

[4] ZHU Z Y, WANG D H, LI Y K, et al. Detail mineralogical study and geochronological framework of Bayan Obo (China) Nb mineralization recorded by in situ U-Pb dating of columbite[J]. Ore Geology Reviews, 2024,165:105874.

[5] 赵燕鲁,张波,刘承军,等. 白云鄂博铌精矿氢还原研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):112-116.
ZHAO Yanlu, ZHANG Bo, LIU Chengjun, et al. Hydrogen reduction process for Bayan Obo niobium concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(6):112-116.

[6] REN Y S, YANG X Y, YANG X M, et al. Mineralogical study on the distribution regularity of niobium in various types of ores in the giant Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit[J]. Ore Geology Reviews, 2023,161:105602.

[7] 王汝成,车旭东,邬斌,等. 中国铌钽锆铪资源[J]. 科学通报, 2020,65(33):3763-3777.
WANG Rucheng, CHE Xudong, WU Bin, et al. Critical mineral resources of Nb, Ta, Zr, and Hf in China[J]. Chinese Science Bulletin, 2020,65(33):3763-3777.

[8] 任国兴,肖松文,李家林,等. 复杂铌矿高温还原熔炼-炉渣冷却结晶富集铌试验[J]. 矿冶工程, 2021,41(4):79-83.
REN Guoxing, XIAO Songwen, LI Jialin, et al. Selective enrichment of niobium in complex ore by reduction smelting and cooling crystallization of slag[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(4):79-83.

[9] 陈昌,韩文生,冉孟杰,等. 白云鄂博矿铌物相转化与成核生长研究[J]. 有色金属工程, 2024,14(8):111-120.
CHEN Chang, HAN Wensheng, RAN Mengjie, et al. Study on phase transformation and nucleation growth of Bayan Obo niobium ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024,14(8):111-120.

[10] HAN W S, RAN M J, LU X, et al. The effects of multielement basicity on niobium-bearing phase reconstruction in low grade niobium rougher concentrate[J]. Minerals Engineering, 2024,217:108951.

[11] 陈雯,卢翔,许海峰,等. 多种典型铌矿相纯矿物固相转化为单一烧绿石的方法:CN118791303B[P]. 2024-11-15.
CHEN Wen, LU Xiang, XU Haifeng, et al. Method for solid-phase transformation of pure minerals with various niobium phases into single pyrochlore: CN118791303B[P]. 2024-11-15.

**引用本文**:卢翔,韩文生,冉孟杰,等. 铌钙矿转化为烧绿石的晶粒生长动力学[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):129-132.
LU Xiang, HAN Wensheng, RAN Mengjie, et al. Grain growth kinetics of pyrochlore derived from fersmite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):129-132.