

ПРОХОРОВА Татьяна Юрьевна

**ТЕХНОЛОГИЯ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ
ПОРОШКОВ С ЗАРЯДОМ 8000 - 14000 мкКл/г**

Специальность 05.16.02 –
«Металлургия черных, цветных и редких металлов».

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2006

Работа выполнена в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель,
доктор технических наук

В.М. Орлов

Официальные оппоненты:
доктор химических наук

С.А. Кузнецов

кандидат технических наук, доцент

А.М. Беленький

Ведущая организация:

ОАО «НИИ «Гириконд»

Защита состоится "16"июня 2006 года в 9-00 часов на заседании диссертационного совета в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН по адресу: 184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул.Ферсмана, 26а, Академгородок.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН

Автореферат разослан "12 " мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.

Громов П.Б.

Принятые условные обозначения и сокращения

ФТК – гептафторотанталат калия

PM – реакционная масса

КМЦ – натриевая соль карбометилцеллюлозы

ЛЭ – легирующий элемент

T_B – температура восстановления, °С

T_{TO} – температура термообработки, °С

T_{Mg} – температура обработки с магнием, °С

$T_{сп}$ – температура спекания анодов, °С

S_{II} – удельная поверхность порошка, измеренная адсорбционным статическим методом БЭТ, м²/г

S_y – удельная поверхность порошка, измеренная методом газопроницаемости при пониженном давлении на приборе УГП, м²/г

Q – удельный заряд анода, мкКл/г

$I_{ут}$ – ток утечки, А/Кл

C_P – концентрация фосфора, % масс.

C_{Ta} – концентрация тантала, % масс.

C_O – концентрация кислорода, % масс.

$\langle d \rangle$ – средний размер частиц, мкм

$\Delta d/d$ – радиальная усадка анода, %

ρ_T – плотность таблеток, г/см³

$\rho_{сп}$ – плотность анода после спекания, г/см³

γ – насыпная плотность порошка, г/см³

σ – поверхностное натяжение расплава, мДж/м²

τ – время термообработки, мин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Примерно с шестидесятых годов 20 века основным потребителем тантала во всем мире является электронная промышленность. В настоящее время более 40 % общего производства металла приходится на порошок, используемый для изготовления анодов электролитических конденсаторов. Танталовые конденсаторы, помимо их широкого применения в автомобильной электронике, сотовых телефонах, компьютерах, видеокамерах и другой бытовой технике, по-прежнему незаменимы в электронной аппаратуре специального назначения, где требуется особая надежность.

Для этих целей отечественной промышленностью выпускались конденсаторные порошки с осколочной формой частиц, позволявшие получать удельный заряд анодов не более 5000-6000 мкКл/г. Дальнейший рост удельного заряда и, следовательно, миниатюризация аппаратуры могут быть обеспечены использованием танталовых порошков с развитой формой частиц, получаемых натриетермическим восстановлением гептафторотанталата калия. Отечественной промышленностью в 80-х годах были выпущены опытные партии натриетермических конденсаторных порошков типа НВ-1 и НВ-2 с удельным зарядом 8500-10000 мкКл/г и 10000-13000 мкКл/г (ТУ 95-1399-85 ЛУ). Однако они характеризовались малой насыпной плотностью (1.0-1.6 г/см³ для НВ-1 и 0.8-1.3 г/см³ для НВ-2), отсутствием текучести, недостаточно низким содержанием примесей и не нашли применения в промышленности.

Для удовлетворения нужд отечественного конденсаторостроения было необходимо разработать технологию порошков с аналогичной величиной удельного заряда, лишенных вышеуказанных недостатков. Наиболее подходящим вариантом получения танталовых порошков с развитой поверхностью для этих целей, как показали предварительные эксперименты, являлось восстановление гептафторотанталата калия в расплаве солей жидким натрием. Исследования выполнялись по плановой тематике ИХТРЭМС им И.В. Тананаева КНЦ РАН и Государственному заказу на 1992-1995 г.г. “Комплект технической документации на разработку технологии получения высокоёмких порошков для анодов танталовых электролитических конденсаторов”; ГНТП “Новые материалы” проект “Материалы для высокоёмких конденсаторов” 1996-1998 г.г.

Цель работы. Разработка технологии натриетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом 8000-14000 мкКл/г и насыпной плотностью на уровне 2 г/см³.

Для решения этой задачи необходимо:

- исследовать влияние состава расплава и условий восстановления на гранулометрические характеристики и морфологию порошков;
- оценить возможность и выбрать оптимальные условия очистки от примеси кислорода при раскислении с использованием магния;
- разработать режимы агломерации первичных порошков, позволяющие обеспечить необходимую текучесть;
- выбрать условия легирования, позволяющие максимально сохранить поверхность порошка в процессе спекания анодов.

Методы исследования. В работе были использованы стандартные методы контроля характеристик порошков (гранулометрический состав, удельная поверхность, насыпная плотность, удельный заряд, ток утечки, усадка при спекании), растровая электронная микроскопия, атомно-эмиссионная масс-спектрометрия, химический, рентгенофазовый, кристаллооптический анализы, ИК спектроскопия.

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

- установлена зависимость гранулометрических характеристик порошков и их морфологии от условий восстановления – температуры процесса, вида восстановителя, физико-химических свойств и состава расплава;
- выполнена термодинамическая оценка реакций раскисления с использованием магния, показана возможность очистки от примеси кислорода, фтора и щелочных металлов и получено практическое подтверждение результатов;
- разработаны методы агломерации высокодисперсных порошков, позволяющие обеспечить необходимые насыпную плотность и текучесть порошка;
- определены условия легирования, позволяющие максимально сохранить поверхность порошка в процессе спекания анодов.

Практическая значимость работы

Разработана технология танталовых конденсаторных натриетермических порошков с удельным зарядом от 8000 до 14000 мкКл/г, которая освое-

на в опытно-промышленном масштабе. Совместно с НИИ “Гириконд” выпущены технические условия ТЦАФ.670093.001 на натриетермические танталовые конденсаторных порошки типа: К-10 – заряд 8000-10000 мкКл/г, К-12 – заряд 10000-12000 мкКл/г, К-14 – заряд 12000-14000 мкКл/г. Насыпная плотность – 2-2.5 г/см³. Порошки успешно применяются в производстве конденсаторов на предприятиях РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Условия восстановления: состав шихты, температурный интервал ведения процесса;
- Методы модификации первичного порошка, позволяющие повысить текучесть, насыпную плотность и удельный заряд анодов.

Личный вклад автора. Материалы, представленные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Апробация результатов. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на следующих совещаниях и конференциях: III, V, VII и VIII Российско-Китайском симпозиумах “Новые материалы и технологии” (Калуга, 1995, Байкальск, 1999, Агой, 2003, Guangou, China, 2005), Международной конференции “Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе” (Красноярск, 1995); симпозиуме “Синергетика. Структура и свойства материалов. Самоорганизующиеся технологии” (Москва, 1996), IV международной конференции “Наукоемкие химические технологии” (Волгоград, 1996), XI конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 1998); X симпозиуме по химии неорганических фторидов (Москва, 1998); Конференции “Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова” (Апатиты, 1998); XI, XII конференции по химии высокочистых веществ (Н. Новгород, 2000, 2004); Всероссийской научно-практической конференции “Редкие металлы и порошковая металлургия” (Москва, 2001); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); Научной конференции “Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы” (Апатиты, 2003); The 20th EuChem Conference on Molten Salts (Poland, Wroclaw, 2004); международной конференции “Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ)-2004” (Волгоград, 2004); IV, V ме-

ждународных конференциях “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (Кисловодск, 2004, 2005); 7th International Symposium on Molten Salts. Chemistry & Technology (Toulouse, France, 2005)

Публикации. Материалы диссертации отражены в 12 научных статьях, а также в тезисах докладов и сборниках трудов вышеперечисленных конференций, получено 2 патента РФ на изобретение.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов, библиографического списка использованной литературы и приложения. Текст изложен на 116 страницах, содержит 30 рисунков, 33 таблицы и приложение. Список литературы включает 141 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость исследования и перечень положений, выносимых на защиту. Приведены использованные в работе методы анализа физических характеристик порошков и их химического состава.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Критически проанализированы литературные данные по методам восстановления гептафторотанталата калия (ФТК). Показано, что выбор варианта восстановления определяется требованиями, предъявляемыми к конечному порошку, поскольку именно на этапе восстановления закладываются основные свойства порошка. Рассмотрены методы дальнейшей обработки первичного порошка с целью придания ему требуемых в конденсаторостроении технологических свойств.

Сделан вывод, что наиболее перспективным для решения поставленной задачи является восстановление из K_2TaF_7 , находящегося в расплаве солей, жидким натрием – «жидкофазное» восстановление. Для придания первичному натриетермическому порошку требуемых характеристик необходима отработка конкретных режимов его модификации: агломерации, легирования, раскисления.

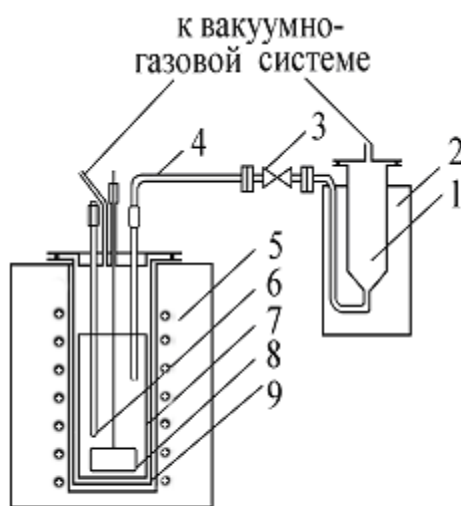
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТА КАЛИЯ В РАСПЛАВЕ

Во второй главе описаны методы определения основных физических и химических характеристик порошков, методика проведения восстановления ФТК в расплаве и приведены результаты исследований зависимости свойств первичного танталового порошка от параметров процесса.

Исследования проводили на лабораторной установке, рассчитанной на разовую загрузку гептафторотанталата калия 400 г. В работе использовали ФТК, полученный в опытном производстве ИХТРЭМС с содержанием металлических примесей: Fe, Ni, Mo, Al, Sn – $<1 \cdot 10^{-3}$, Cu, V, Mg, Mn – $<5 \cdot 10^{-4}$, Nb – $<3 \cdot 10^{-3}$. В качестве флюса применяли хлориды натрия, калия и цезия, а также фториды натрия и калия квалификации «хч».

Исследование влияния условий восстановления на характеристики порошка тантала проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Схема лабораторной установки для получения танталовых порошков



1 – контейнер с натрием, 2 – электрод печи контейнера, 3 – вентиль, 4 – трубопровод, 5 – электрод печи реактора, 6 – чехол термопары, 7 – реакционный стакан, 8 – мешалка, 9 – реторта-реактор.

Шихту, состоящую из ФТК и флюса, загружали в никелевый стакан и помещали в реторту-реактор. Разовая загрузка ФТК составляла 400 г. После сборки реторту помещали в печь и нагревали в вакууме, постепенно повышая температуру шихты до 450 °С. После снижения при этой температуре давления до $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. реторту заполняли аргоном, продолжали нагрев до расплавления солей, опускали мешалку и перемешивали расплав для усреднения состава. Устанавливали необходимый перепад давления между контейнером с натрием и реактором и начинали подачу жидкого металла-восстановителя в реактор при непрерывном перемешивании расплава. Скорость подачи регулировали изменением величины перепада давления и вентилем 3. После завершения восстановления реактор охлаждали до комнатной температуры.

Исследовано влияние температуры и физико-химических свойств расплава на гранулометрический состав и электрические характеристики порошков. Концентрацию гептафторотанталата в расплаве изменяли в пределах мольного соотношения флюс:ФТК от 2 до 6, температуру процесса – в интервале 730 – 900 °С.

Найдено, что температура процесса в большей степени влияет на величину удельной поверхности порошка, чем на распределение частиц по фракциям (табл. 1). Отчасти рост поверхности со снижением температуры объясняется увеличением содержания частиц менее 5 мкм (рис. 2).

Таблица 1

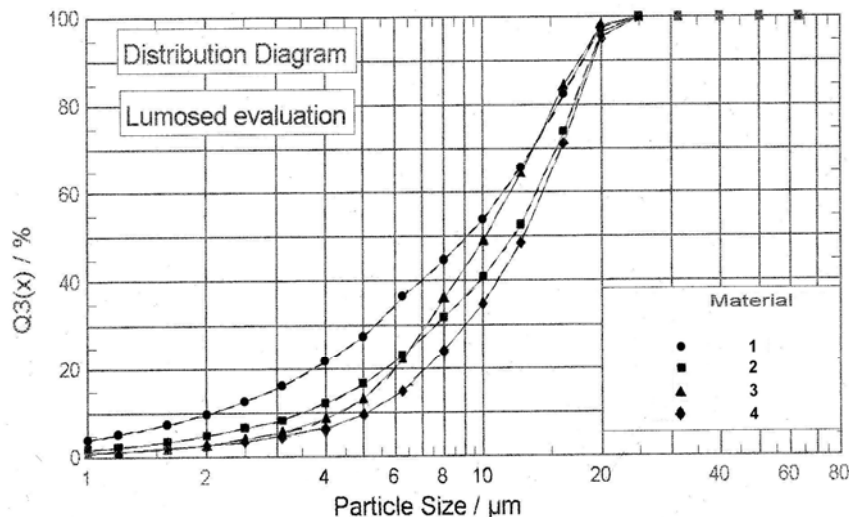
Фракционный состав порошка в зависимости от температуры восстановления (NaCl:ФТК=6)

№ п/п	Т _в , °С	Содержание фракций (мкм), %					S _п , м ² /г
		<400...≥200	<200...≥100	<100...≥71	<71...≥44	<44	
1	730	0.2	2.6	10.2	14.2	72.8	0.71
2	750	0.9	5.1	12.7	10.6	71.7	0.52
3	770	1.7	5.6	20.0	9.2	63.5	0.40
4	800	1.1	2.4	21.3	9.0	66.2	0.36

Зависимость гранулометрических характеристик порошков от состава расплава приведена на рис. 3. Данные свидетельствуют, что с уменьшением начального содержания гептафторотанталата калия в расплаве образуется порошок с большей величиной поверхности. Причина этого в том, что при

более высокой концентрации ФТК количество прореагировавшего в единицу времени вещества повышается. Это приводит к локальному росту температуры в зоне контакта натрия с расплавом и, следовательно, способствует образованию порошка с менее развитой поверхностью.

Распределения частиц для порошков тантала во фракции <44 мкм, полученных восстановлением при различных температурах



Температура восстановления: 1 – 730 °С; 2 – 750 °С; 3 – 770 °С; 4 – 800 °С.

Рис. 2

Изменение насыпной плотности (1) и удельной поверхности (2) порошков в зависимости от соотношения NaCl:ФТК

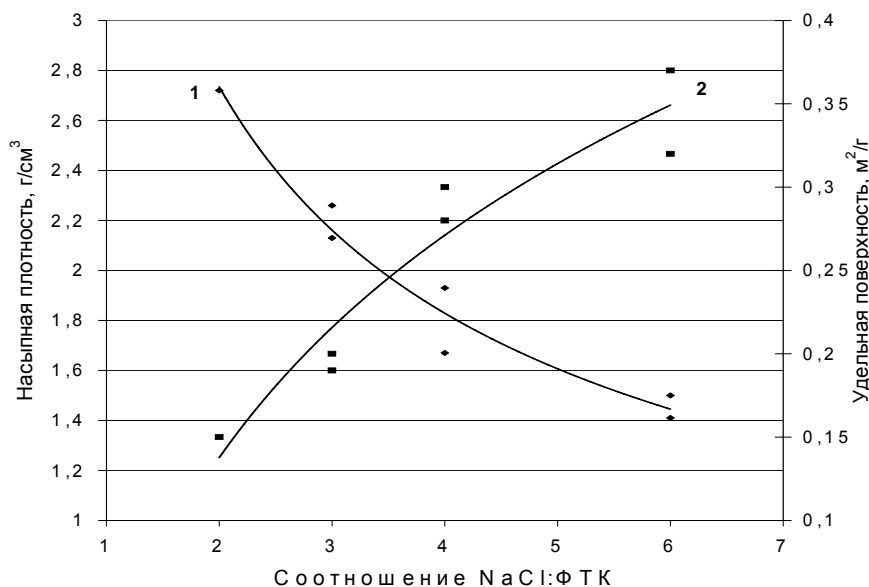


Рис. 3

При подаче жидкого натрия на поверхность расплава, содержащего гексафторотанталат калия, образование порошка идет, в основном, на по-

верхности расплава. Когда гравитационные силы, действующие на растущие частицы, превышают силу поверхностного натяжения, частицы порошка удаляются из реакционной зоны. Следовательно, чем больше поверхностное натяжение расплава, тем крупнее должен быть порошок. Это подтверждается характеристиками порошков, полученных в расплавах с одинаковой концентрацией K_2TaF_7 , но с флюсами, обеспечивающими различную величину поверхностного натяжения (табл. 2).

Таблица 2

Влияние величины поверхностного натяжения расплава на характеристики порошков (мольное соотношение флюс:ФТК=6)

№ п/п	Флюс	σ , мДж/м ²	γ , г/см ³	S_p , м ² /г
1	NaCl	100	1.4	0.34
2	KCl	89	1.4	0.33
3	NaCl–KCl–CsCl (эвт.)	81	1.3	0.53
4	CsCl	75	1.1	0.58

Исследование содержания кислорода в расплаве показали, что повышение концентрации с $5 \cdot 10^{-2}$ до $6 \cdot 10^{-1}$ мас. % способствовало получению порошка с большей величиной поверхности, которая возросла в 1.5-2 раза.

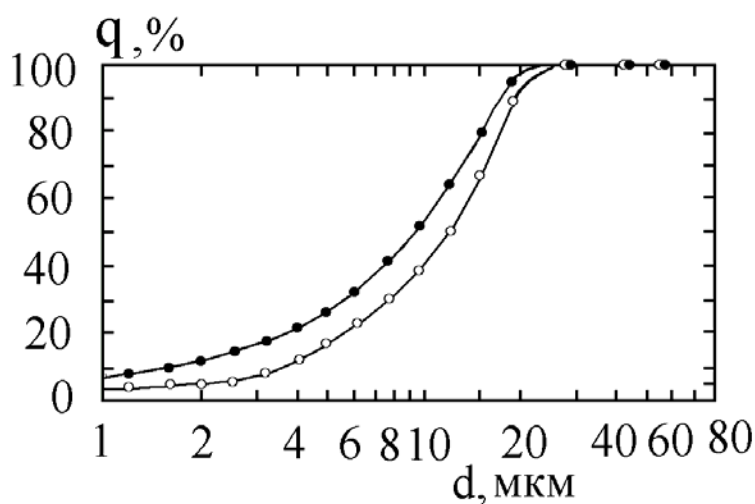
Поскольку легирование порошков фосфором способствует увеличению удельного заряда и снижению величины усадки анодов, нами была исследована возможность легирования порошков в процессе восстановления.

Исследования показали, что наличие фосфора в расплаве в количестве $0.5 \div 1.0 \cdot 10^{-2}$ мас. % от массы ФТК приводит к значительному уменьшению размеров частиц порошка тантала. Содержание фракции менее 44 мкм составляло 90-99 % (для сравнения около 60 % без добавки фосфора). При этом, как свидетельствуют данные рис. 4, на которых представлены кривые распределения частиц во фракции менее 44 мкм для порошков, полученных без добавки и с добавкой соли фосфора в расплав (NaCl:ФТК=4), значительно увеличивается содержание фракции менее 10 мкм. Количество фракции менее 10 мкм составляло 40-50 % от общей массы порошка (при восстановлении без добавок фосфора в расплав, как правило, не более 25 %). Удельная поверхность порошков увеличивалась в 2-3 раза. Содержание фосфора в порошках достигало 0.01 % и коррелировало с его концентрацией в расплаве.

Однако легирование фосфором на стадии восстановления давало лишь незначительный эффект при спекании анодов.

Изменение гранулометрического состава при наличии в расплаве микроколичеств кислорода или фосфора обусловлено, видимо, тем, что примесные атомы блокируют точки роста частиц порошка, образующегося в процессе восстановления гептафторотанталата калия, и, тем самым способствуют получению более мелкодисперсного порошка. Таким образом, введение микродобавок определённых веществ в расплав открывает перспективу дальнейшего увеличения удельного заряда танталовых порошков, полученных методом жидкофазного натриетермического восстановления.

Распределение частиц во фракции порошка <44 мкм
в зависимости от содержания фосфора в шихте ($\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7=4$)



Порошок получен: ○ - без добавления соли фосфора в расплав,
● - с добавлением соли фосфора в расплав.

Рис. 4

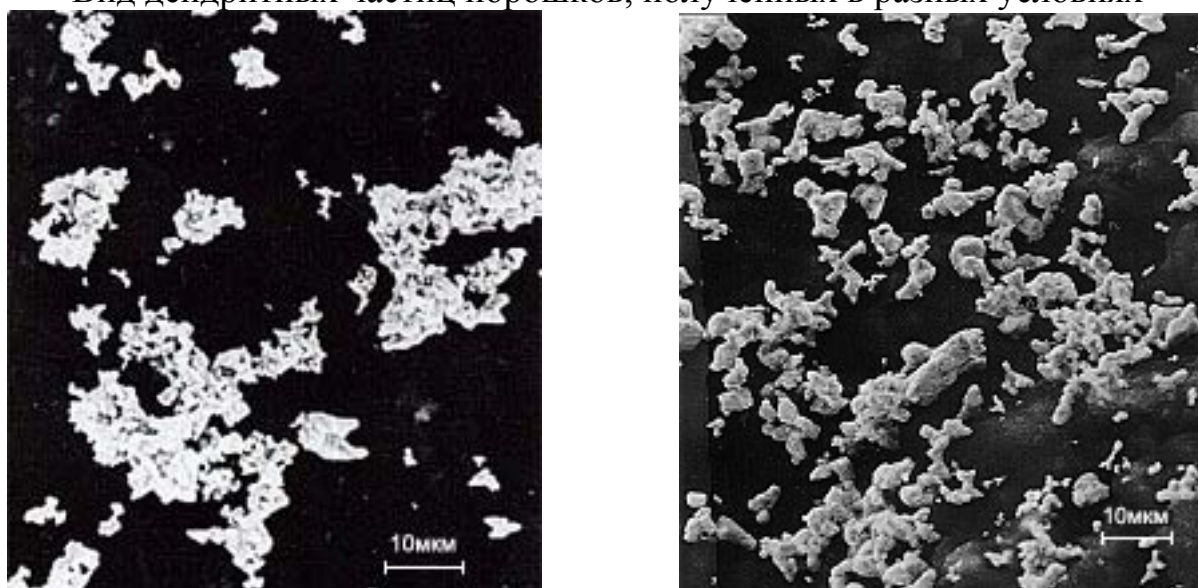
Применение в качестве восстановителя калия исследовали при мольном отношении $\text{KCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7$ в шихте равном 1, 2 и 3 в интервале температуры 750-850 °С. В этом случае до 30 % общего количества полученного тантала составляли губчатые частицы с размерами более 200 мкм. При восстановлении натрием частицы такого типа, вне зависимости от условий процесса, практически отсутствовали.

Возможно фактором, влиявшим на морфологию образующегося продукта, являлось агрегатное состояние восстановителя. Поскольку калиетермическое восстановление вели при температуре, превышающей температуру кипения калия (760 °С), можно полагать, что в реакции в значительной сте-

пени участвовали пары калия. Тепловой эффект реакции с участием паров калия выше и составляет около 1850 кДж на килограмм шихты. Это может быть причиной значительного локального перегрева в зоне образования порошка, что могло способствовать росту более крупных и лучше огранных частиц, а также их спеканию. Эксперименты с шихтой, содержащей в мольном отношении $KCl:NaF:K_2TaF_7 = 4:2:1$ и $KCl:K_2TaF_7 = 6$ при температуре на уровне 750 °С, т.е. ниже температуры кипения калия привели к существенному изменению морфологии образующегося порошка тантала. Частицы губчатой формы практически отсутствовали. Фракция порошка крупнее 100 мкм представляла собой частицы пластинчатой формы типа чешуек.

Морфологический анализ порошков, полученных в разных условиях, показал, что при восстановлении в расплаве, основную массу составляют частицы дендритной формы, состоящие из отдельных фрагментов, соединенных перешейками. С повышением температуры восстановления или увеличением начальной концентрации ФТК происходит сглаживание микронеровностей, совершенствование формы и увеличение размеров, как отдельных фрагментов, так и дендритов в целом, что сказывается на величине поверхности порошка (рис. 5). Помимо частиц с дендритной формой в порошке присутствовало некоторое количество пластинчатых частиц и правильно огранных кристаллов.

Вид дендритных частиц порошков, полученных в разных условиях



а – флюс:ФТК=6, $T_{в}=810$ °С; б – флюс:ФТК=2, $T_{в}=900$ °С

Рис. 5

Глава 3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРВИЧНЫХ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

В главе 3 приведены результаты исследований по выбору:

- ингибиторов спекания, способствующих сохранению поверхности и снижению величины усадки при спекании анодов;
- условий агломерации первичных порошков для придания необходимых технологических свойств – текучести и насыпной плотности;
- условий рафинирования от кислорода с помощью магния, а также очистки при этом от примесей калия, натрия и фтора.

В качестве ингибиторов спекания исследовали элементы, имеющие ограниченную растворимость в тантале, способные блокировать дислокации и дефекты структуры в металле, и, тем самым, снижающие скорость самодиффузии тантала при высокой температуре.

В качестве легирующих добавок исследовали бор, серу, фосфор, лантан, церий, празеодим, вводимые в виде их соединений. Эксперименты показали, что наибольшее влияние на изменение величины удельного заряда и усадки анодов оказывает легирование фосфором уже на уровне 0.005-0.01 %. При этом величина тока утечки не возрастала, что имело место при введении других легирующих элементов.

Влияние легирования фосфором на величину удельного заряда повышается с увеличением удельной поверхности порошка (рис.6). Величина радиальной усадки анодов уменьшалась на 40÷60% практически вне зависимости от величины поверхности порошка.

Поскольку степень извлечения фосфат-ионов из растворов зависит от отношения жидкость:твердое, эксперименты вели при соотношении ж:т = 5.

Исследование сорбции фосфат-ионов из разбавленных растворов показало, что количество сорбированного фосфора от величины удельной поверхности порошка описывается уравнением:

$$C_p = 0.002 \ln(S_p) + 0.004, \quad (3)$$

где C_p – содержание фосфора в порошке, % (масс.);

S_p – удельная поверхность порошка, м²/г.

Результаты исследований позволяют сделать следующие предположения о механизме влияния легирующих компонентов на спекание. Усадка и изменение поверхности прессовок на начальной стадии спекания, к которой можно отнести процесс термической обработки анодов, определяются коэффициентом поверхностной самодиффузии. Добавленный непосредственно в порошок легирующий компонент сорбируется поверхностью, в процессе термообработки внедряется в металл и блокирует дефекты решетки на поверхности частиц. Малая подвижность дефектов существенно снижает величину коэффициента поверхностной самодиффузии тантала. Таким образом, уменьшается скорость спекания порошка и тормозится сглаживание поверхности.

Влияние удельной поверхности танталового порошка, легированного фосфором ($C_P=0.01\%$), на прирост удельного заряда ΔQ ($T_{сп}=1550\text{ }^\circ\text{C}$)

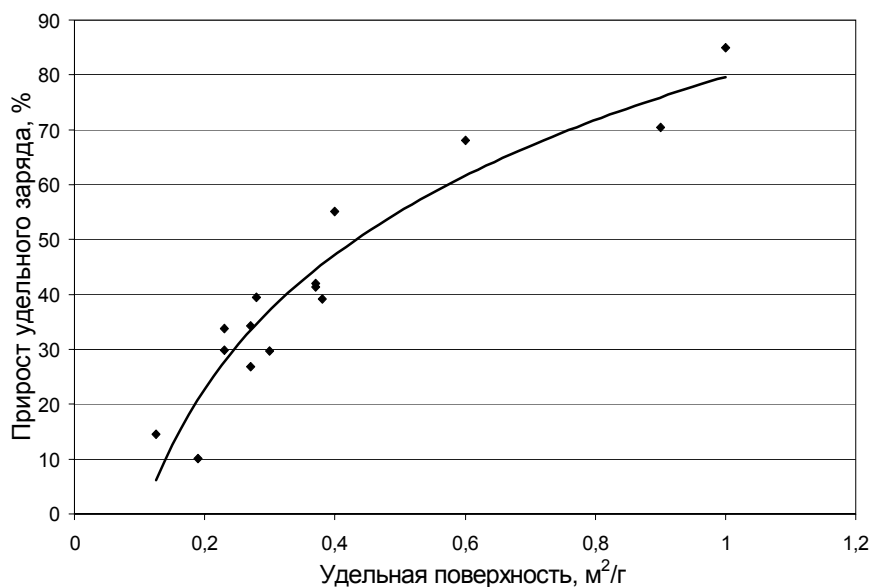


Рис. 6

С целью повышения насыпной плотности, улучшения текучести и снижения усадки порошки в свободно насыпанном состоянии или спрессованные в таблетки с плотностью $3-5\text{ г/см}^3$ термообработывали в вакуумной печи сопротивления ТВВ-4 в интервале температуры $1350-1500\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке при максимальной температуре в течение $20-60$ мин. с последующим размолом до частиц с размером менее 315 мкм .

Термообработка порошков в свободно насыпанном состоянии в интервале температуры 1200-1500 °С показала, что в этих условиях текучесть порошка не улучшается до необходимого уровня, а насыпная плотность агломерированного порошка не превышает исходную. Предварительное прессование порошка в таблетки плотностью 4 г/см³ позволило существенно улучшить эти характеристики. Насыпная плотность порошка увеличивалась на 40 % и более. Текучесть соответствовала предъявленным требованиям.

Одновременно снижалось содержание щелочных металлов в порошке. Уже после 20 минутной выдержки при температуре 1200 °С содержание натрия снижалось более чем в 30, а калия – более чем в 20 раз. С увеличением времени выдержки степень очистки возрастала.

Как показали исследования, весьма перспективно для улучшения текучести предварительное гранулирование порошков методом окатывания. Это позволяет получать агломераты с более гладкой поверхностью. Гранулирование осуществляли на тарельчатом грануляторе с применением в качестве связующего 0.5 % раствора натриевой соли карбометилцеллюлозы (КМЦ). Основное влияние на размер гранул оказывало содержание влаги в порошке. При переувлажнении происходил спонтанный рост гранул, а недостаточное количество влаги приводило к неполной грануляции шихты. Оптимальное увлажнение зависело от фракционного состава порошка. Для порошка с поверхностью 1.0 м²/г оптимальной была 15 % влажность, а для порошка с величиной поверхности 0.2 м²/г – 25 %.

Температура термообработки предварительно гранулированного порошка снижается на 200-250 °С по сравнению с агломерацией в свободно насыпанном состоянии без потери прочности гранул. Текучесть порошков была значительно выше, чем при других способах агломерации, так как образование округлых гранул способствует снижению трения и сцепления частиц между собой.

Поскольку каждая термообработка первичного порошка приводит к увеличению содержания кислорода, было исследовано влияние условий рафинирования с помощью металла-геттера в интервале температуры 700-900 °С в течение 0.5-3 ч на остаточное содержание кислорода в порошках с различной величиной поверхности. В качестве металла-геттера использовали

магний в виде порошка или стружки в количестве 1-10 % от массы танталового порошка.

Общее содержание кислорода в порошках определяется тремя составляющими. Это кислород, растворенный в металле, кислород в естественном оксиде тантала, всегда присутствующем на поверхности металла, и кислород, сорбированный поверхностью.

В таблице 3 приведено содержание кислорода по данным анализа и расчетное распределение по составляющим в порошках с различной величиной поверхности до и после раскисления магнием при температуре 800 °С в течение 60 мин. Сопоставляя уменьшение поверхности порошка в процессе термообработки с изменением содержания кислорода, мы видим, что происходит реальное снижение содержания кислорода в металле. После раскисления содержание растворенного в тантале кислорода было не более 0.05 % и не зависело от величины удельной поверхности порошков.

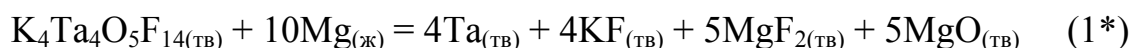
Таблица 3

Влияние термообработки на содержание кислорода в порошках

№ п/п	S _п , м ² /г	Содержание кислорода, %				Q, мкКл/г	I _{ут} , А/Кл
		Данные анализа	Расчётное				
			Ta ₂ O ₅	Сорбирован- ный	В металле		
1 исходный	0.47	0.45	0.12	0.04	0.29	11400	0.0013
1 обработанный	0.34	0.18	0.10	0.03	0.05	10300	0.0003
2 исходный	0.56	0.35	0.16	0.05	0.14	12000	0.0018
2 обработанный	0.48	0.22	0.14	0.04	0.04	11700	0.0004

П р и м е ч а н и е. Температура спекания анодов – 1650 °С.

Поскольку повышенное содержание кислорода в порошке может быть связано с присутствием мало растворимых оксофторидов и оксофторотанталатов типа K₄Ta₄O₅F₁₄, TaO₂F, был выполнен термодинамический анализ реакций их взаимодействия с магнием:



Величина энергии Гиббса ΔG^0_{973} для реакций (1*) и (2*) равны соответственно -2412.6 кДж и -1060.2 кДж, что свидетельствует о возможности восстановления оксидных соединений тантала магнием с образованием растворимых веществ.

Действительно, после отмывки термообработанного порошка 10 % HCl содержание кислорода, натрия, калия и фтора значительно снизилось (табл. 4). На рентгенограммах зафиксированы пики чистого тантала (рис. 7).

Таблица 4

Содержание примесей в танталовых порошках, обработанных магнием

№ п/п	Исходный порошок				T _{Mg} , °C	Обработанный порошок			
	O, %	Na, %	K, %	F, %		O, %	Na, %	K, %	F, %
1	0.41	0.034	0.111	0.05	750	0.26	<0.003	0.009	0.04
					800	0.21	<0.003	0.003	0.04
					900	0.15	<0.003	<0.003	0.03
2	0.19	0.022	<0.003	0.07	800	0.09	<0.003	<0.003	0.02
3	0.24	0.032	0.041	0.08	800	0.11	<0.003	<0.003	0.04
4	0.62	0.108	0.141	0.50	800	0.15	<0.003	<0.003	0.05

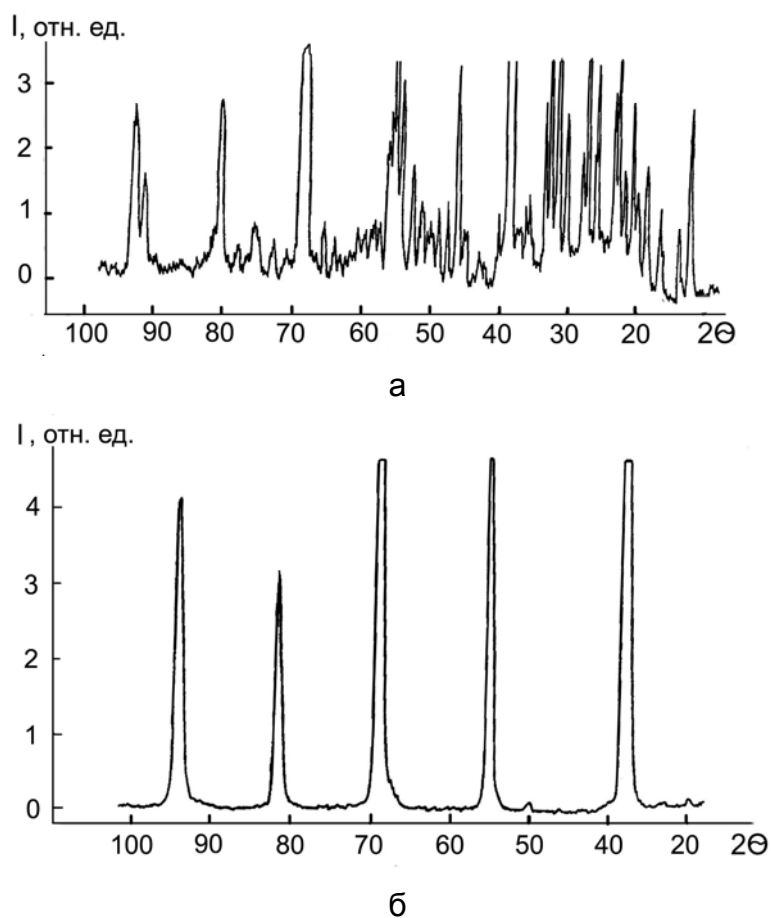
Глава 4. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

В главе 4 приведены результаты опытно-промышленной проверки технологии танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом 8000-14000 мкКл/г и насыпной плотностью 2.0-2.5 г/см³.

Основными частями опытно-промышленной установки являлись реторта-реактор диаметром 300 мм и высотой 900 мм с никелевым реакционным стаканом, печь сопротивления для ее разогрева мощностью 10.5 кВт, контейнер с натрием вместимостью 5 кг и вакуумная система. Разовая загрузка ФТК составляла от 8.0 до 10.5 кг, время заливки натрия колебалось от 2 до 3 ч.

Методика подготовки и проведения эксперимента была аналогична описанной ранее (см. гл. 2).

Рентгенограммы порошка с примесями оксофторидов



а – до обработки магнием; б – после обработки магнием и кислотной отмывки.

Рис. 7

С целью снижения загрязнения порошка никелем в ходе испытаний был разработан способ, ускоряющий образование защитного слоя на поверхности реакционного стакана. С этой целью в исходную шихту вводился порошок тантала в количестве 0.3 % от массы ФТК в расплаве, что способствовало ускоренному формированию сплошного покрытия из интерметаллидов Ni_3Ta и Ni_2Ta на внутренней поверхности стакана-реактора, находящейся в контакте с расплавом. Загрязнение танталового порошка никелем снижалось в 3-5 раз.

Гидрометаллургическую обработку реакционной массы проводили во фторопластовом реакторе емкостью 70 литров с полиэтиленовой мешалкой в 3 приёма. Пульпу отстаивали 0.5 ч, сливали раствор солей и заливали новую порцию воды. После третьей отмывки пульпу пропускали через сито 0.6 мм. Фракцию менее 0.6 мм промывали дистиллированной водой, а затем порошок для дополнительной очистки подвергали кислотной обработке в 10 %

растворе соляной кислоты в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой до pH=7, вводили фосфор (0.005-0.01 %) в виде разбавленного раствора H_3PO_4 и сушили на воздухе при температуре 100 °С.

В ходе испытаний было уточнено влияние состава расплава на характеристики порошков. Результаты представлены в табл. 5 (удельная поверхность $S_{п}$ и насыпная плотность γ относятся к фракции <400 мкм).

Таблица 5

Характеристики порошков и анодов (температура спекания 1650 °С)

№ п/п	Флюс	Флюс:ФТК	$S_{п}$, м ² /г	γ , г/см ³	Q, мкКл/г	$I_{ут}$, А/Кл
1	KF	4	0.12	2.1	8200	0.0003
2	KCl	2	0.17	2.7	8200	0.0006
3	KCl	4	0.19	2.6	8300	0.0004
4	KCl	6	0.23	2.0	12300	0.0015
5	NaCl	4	0.23	2.2	11350	0.0003
6	NaCl	5	0.28	2.0	11450	0.0004
7	NaCl	6	0.30	1.5	13550	0.0005

Первичные порошки с насыпной плотностью больше 2.0 г/см³ не нуждались в дополнительных обработках. Остальные прессовали в таблетки плотностью 4 г/см³ и термообработывали в вакууме при температуре 1350-1400 °С в течение 30 мин. После термообработки спек размалывали на конусной инерционной дробилке КИД 60 до частиц менее 315 мкм. Всего в ходе испытаний было получено около 30 кг конденсаторных порошков с зарядом от 8000 до 14000 мкКл/г и насыпной плотностью 2-2.5 г/см³. Порошки прошли успешное опробование у отечественных производителей конденсаторов.

Совместно с НИИ «Гириконд» были разработаны технические условия ТЦАФ.670093.001 ТУ (конденсаторные порошки типа К-10, К-12, К-14). Технология освоена в опытно-промышленном масштабе опытным производством ИХТРЭМС. На базе порошков К-12, К-14 разработан и выпускается НИИ «Гириконд» цельнотанталовый электролитический конденсатор К52-15. ОАО «Элеконд» с использованием этих порошков выпускает электролитический конденсатор К52-17. Порошки типа К-10 использованы ОАО «Завод «Мезон» для производства оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана технология натриетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом 8000-14000 мкКл/г и насыпной плотностью 2-2.5 г/см³.

2. Впервые выполнено комплексное исследование влияния физико-химических свойств расплавов и условий натриетермического восстановления на гранулометрические характеристики танталового порошка.

Повышение концентрации гептафторотанталата в расплаве и температуры восстановления приводит к образованию частиц порошка большего размера с менее развитой поверхностью и, следовательно, меньшим удельным зарядом. Переход от чисто фторидных к фторидно-хлоридным расплавам при прочих равных условиях позволяет уменьшить размер частиц порошка за счет снижения поверхностного натяжения расплава. Аналогичный результат даёт изменение катионного состава от натрия к цезию.

Увеличение содержания кислорода в расплаве с $5 \cdot 10^{-2}$ до $6 \cdot 10^{-1}$ мас. % или введение в шихту микродобавки солей фосфора в количестве $0.5 \div 1.0 \cdot 10^{-2}$ мас. % позволило повысить величину удельной поверхности порошка тантала в 2-3 раза. Таким образом, введение микродобавок определённых веществ в расплав открывает перспективу дальнейшего увеличения удельного заряда танталовых порошков, полученных методом жидкофазного натриетермического восстановления. Предложен механизм влияния микропримесей этих элементов.

3. Морфологическим анализом установлено, что основную массу порошка, полученного восстановлением в расплаве, составляют частицы дендритной формы, состоящие из отдельных фрагментов, соединённых перешейками. С повышением температуры восстановления или увеличением начальной концентрации ФТК происходит сглаживание микронеровностей, совершенствование формы и увеличение размеров, как отдельных фрагментов, так и дендритов в целом, что сказывается на величине поверхности порошка.

4. Показано, что натриетермическое восстановление тантала из гептафторотанталата калия (ФТК), находящегося в расплаве с флюсом (NaCl, KCl),

при соотношении флюс:ФТК=2÷6 и температуре процесса в интервале 750÷850 °С позволяет получить порошки тантала с величиной удельной поверхности 0.20-0.6 м²/г и насыпной плотностью до 2.5 г/см³. Такие порошки являются основой для танталового конденсаторного порошка с зарядом 8000-14000 мкКл/г.

5. Показано, что наиболее эффективным ингибитором спекания танталовых порошков является фосфор в количестве 0.005–0.01 %. Введение фосфора можно проводить как смачиванием порошка раствором ортофосфорной кислоты, так и сорбцией из растворов. Степень извлечения фосфат-ионов из раствора имеет логарифмическую зависимость от величины поверхности порошка. Предложен механизм влияния легирующей добавки.

6. Определены условия агломерации первичного натриетермического порошка с удельной поверхностью 0.2-0.6 м²/г. Оптимальным решением является термообработка предварительно гранулированного окатыванием на тарельчатом грануляторе или прессованного в таблетки порошка при температуре 1350-1400 °С. Такая термообработка способствует увеличению насыпной плотности порошков, уменьшению усадки и повышению степени реализации поверхности в анодах.

7. Установлена возможность эффективной очистки от кислорода, щелочных металлов и фтора в процессе термообработки порошка при температуре 800-900 °С в присутствии магния с последующей кислотной обработкой.

8. Для повышения качества получаемого порошка разработан метод защиты аппаратуры от коррозии, позволяющий снизить содержание никеля в порошках в 3-5 раз.

9. Совместно с НИИ “Гириконд” выпущены технические условия ТЦАФ.670093.001 на 3 класса натриетермических танталовых конденсаторных порошков с зарядом 8000 – 14000 мкКл/г. Производство таких порошков освоено опытным производством ИХТРЭМС и ООО НПЦКМ «Тантал». Опытные партии порошков используются отечественными предприятиями для разработки новых типов конденсаторов и выпуска серийной продукции.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Ткачев В.И., Прохорова Т.Ю. Металлотермическое получение танталовых конденсаторных порошков // Физико-химические исследования систем и

- материалов на основе редких элементов. – Апатиты: Кольский научный центр АН СССР, 1990. – С. 14-17.
2. Гидрометаллургическая обработка продуктов натриетермического восстановления гептафторотанталата калия / К.Ю. Беляев, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Савоткина // Технология минерального сырья и свойства соединений редких элементов. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1997. – С. 24-33.
 3. The melts application in the tehnology of tantalum powders / K.Yu. Belyaev, V.M. Orlov, T.Yu. Prokhorova // NATO Advanced Reseach Workshop “Refractory Metals in Molten Salts. Their Chemistry, Electrochemistry and Technology. – Apatity, Russia, 1997. – P. 98.
 4. Влияние состава расплава на характеристики натриетермических танталовых порошков / К.Ю. Беляев, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко // Расплавы – 1998. – № 5 – С. 69-72.
 5. Orlov V.M., Prokhorova T.Yu., Fedorova L.A.. Granulation of Tantalum powders / Advanced “Materials and Processes”. V Russian–Chinese International Symposium. July 27 – August 1 1999, Baikalsk, Russian. – Moscow, 1999. – P. 151.
 6. Способ получения порошка вентильного металла: патент РФ № 2164194, В22F9/18, С22В34/24. – 20.03.01 / В.Н. Колосов, Э.С. Матыченко, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко.
 7. Влияние условий натриетермического восстановления на морфологию и гранулометрические характеристики танталовых порошков / В.М. Орлов, К.Ю. Беляев, Т.Ю. Прохорова и др. // Перспективные материалы – 2002. – № 3 – С. 74-78.
 8. Способ получения порошка вентильного металла: патент РФ № 2189294, В22F9/18, С22В34/24. – 20.09.02 / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова.
 9. Влияние поверхностного натяжения расплава на характеристики натриетермических танталовых порошков / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, А.Т. Беляевский // Расплавы. – 2003. – № 2. – С. 57-60.
 10. Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Сухоруков В.В. Твердофазное рафинирование натриетермических танталовых порошков // Металлы. – 2003. – № 4. – С. 19-23.

11. Влияние фосфора на характеристики танталовых конденсаторных порошков / В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко // *Металлы* – № 6. – 2004. – С.54-57
12. Прохорова Т.Ю., Беляевский А.Т., Орлов В.М. Морфологические особенности частиц танталовых порошков // XX Российская конф. по электронной микроскопии (РКЭМ-2004) 31 мая – 4 июня 2004 г., Черноголовка: Тез. докл. – М.: 2004. – С.187.
13. Калиетермическое получение танталовых порошков / В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова // *ЖПХ*. – 2005. – Т. 78. – Вып. 4. – С. 545-547.
14. Влияние неметаллических примесей в расплаве на характеристики натриетермических танталовых порошков / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова и др. // *Расплавы*. - № 2. – 2005. – С. 35-42.