

На правах рукописи

МИРОШНИЧЕНКО Марина Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТАНТАЛА
ИЗ ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТА КАЛИЯ**

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

2012

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное развитие техники невозможно без применения редких тугоплавких металлов, в частности тантала. Он обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым нашел широкое применение в промышленности. Основным потребителем тантала является электронная техника, где он используется, главным образом в производстве электролитических конденсаторов. В настоящее время доля тантала, пошедшего на производство конденсаторного порошка, превысила 45 %.

С шестидесятых годов прошлого века в мировой практике происходит постоянное увеличение удельного заряда и улучшение других характеристик конденсаторных порошков. Если вначале производили танталовый порошок с удельной поверхностью $0.05 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельным зарядом 2000 мкКл/г , в 80-х – $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ и 10000 мкКл/г , то в настоящее время танталовые порошки конденсаторного класса удельный заряд до 100000 мкКл/г и выше. Наиболее высокочемкие порошки применяют при изготовлении конденсаторов с наименьшими типоразмерами ($2.0 \times 1.2 \times 1.2 \text{ мм}$; $1.6 \times 0.8 \times 0.8 \text{ мм}$) для портативных электронных устройств бытового назначения (ноутбуки, мобильные телефоны и т.п.), использующих низковольтные источники питания. Отечественная электронная промышленность ориентирована на обеспечение элементной базы радиоэлектронной аппаратуры специального назначения, использующей более высоковольтные источники питания. Ранее в ИХТРЭМС КНЦ РАН для этих целей была разработана технология натриетермических порошков с удельным зарядом до 14000 мкКл/г и насыпной плотностью до $2.5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Перед нами стояла задача разработки технологии натриетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом $20000\text{-}70000 \text{ мкКл/г}$, удовлетворяющих требованиям отечественных производителей конденсаторов.

Исследования выполнялись по плановой тематике ИХТРЭМС КНЦ РАН и Программам РАН ОХНМ-8 (2006-2008) и ОХНМ-7 (2010-2011).

Цель работы. Разработка технологии натриетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом $20000\text{-}70000 \text{ мкКл/г}$, насыпной плотностью $1.4\text{-}2.0 \text{ г/см}^3$ и текучестью, удовлетворяющих требованиям отечественных производителей конденсаторов.

Для решения этой задачи необходимо:

- исследовать влияние способа восстановления на гранулометрические характеристики и морфологию порошков;
- оценить возможность увеличения удельной поверхности порошка изменением условий восстановления;

- разработать режимы агломерации первичных порошков, позволяющие получить необходимую насыпную плотность и текучесть.

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

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

- впервые для получения порошка с более развитой поверхностью предложено вести восстановление в расплаве с повышенным содержанием кислорода; выполнен термодинамический расчет реакций восстановления оксифторидных соединений тантала натрием в расплаве;
- определено влияние крупности кристаллов гептафторотанталата калия на характеристики порошка тантала, получаемого в ходе гетерофазного восстановления, предложен механизм образования частиц порошка;
- определены условия агломерации, позволяющие получить конденсаторный порошок с необходимой насыпной плотностью и текучестью.

Практическая значимость работы

Разработаны основы технологии танталовых конденсаторных натриетермических порошков с удельным зарядом 20000-70000 мкКл/г, которая освоена в опытно-промышленном масштабе. Совместно с ОАО «НИИ «Гириконд» разработаны технические условия ТЦАФ.670093.001 на натриетермические танталовые конденсаторные порошки классов К-20 – заряд 18000-22000 мкКл/г, К-30 – заряд 28000-32000 мкКл/г, К-50 – заряд 45000-55000 мкКл/г, К-70 – заряд 65000-75000 мкКл/г. Насыпная плотность – 1.7 ± 0.3 г/см³. Порошки типа К-20, К-30 используются в производстве серийных конденсаторов типа К53-56, К53-56А, опытная партия порошка типа К-70 использована при разработке конденсатора К-53-67.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Условия восстановления: способ восстановления, добавки, позволяющие повысить удельную поверхность и удельный заряд танталового порошка;
- Условия агломерации первичного порошка, позволяющие получить порошок с требуемыми характеристиками;
- Результаты модельных испытаний технологии натриетермических танталовых порошков.

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: XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998), XIX Международная конференция «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы», (Суздаль, 2007), Всероссийская научная конференция с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (Апатиты, 2008), XIV международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (Санкт-Петербург, 2008), The 10th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies (Китай, 2009), V Международная конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2010), I и III Международные конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», (Суздаль, 2008, 2010), X Международная научная конференция «Химия твердого тела: Наноматериалы и нанотехнологии», (Ставрополь, 2010), Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010), XIV Конференция и VI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Н. Новгород, 2011), Научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2011).

Публикации. Материалы диссертации отражены в 10 научных статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, а также в тезисах докладов и сборниках трудов различных конференций, получено 5 патентов РФ на изобретение.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов, библиографического списка использованной литературы и приложения. Текст изложен на 105 страницах, содержит 31 рисунок, 25 таблиц и приложение. Список литературы включает 124 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы. Обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическое значение полученных результатов. Приведены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 рассмотрено современное состояние вопроса – исследования в области получения танталовых конденсаторных порошков. Критически проанализированы литературные данные по методам получения тантала из его соединений.

Показано, что выбор варианта восстановления определяется требованиями, предъявляемыми к конечному порошку, поскольку именно восстановление определяет основные свойства порошка. Рассмотрены методы дальнейшей обработки первичного порошка с целью придания ему требуемых в конденсаторостроении технологических свойств.

Отсутствие данных по систематическому исследованию процесса восстановления не позволяет однозначно оценить влияние различных параметров на характеристики порошка.

Сделан вывод, что для выполнения поставленной задачи необходимо разработать режимы процесса восстановления тантала и исследовать условия его дальнейшей модификации, позволяющие придать порошку необходимые характеристики

В главе 2 описаны методы определения основных характеристик порошков, электрических параметров изготовленных из них анодов, методика проведения восстановления гептафторотанталата калия (ФТК) натрием.

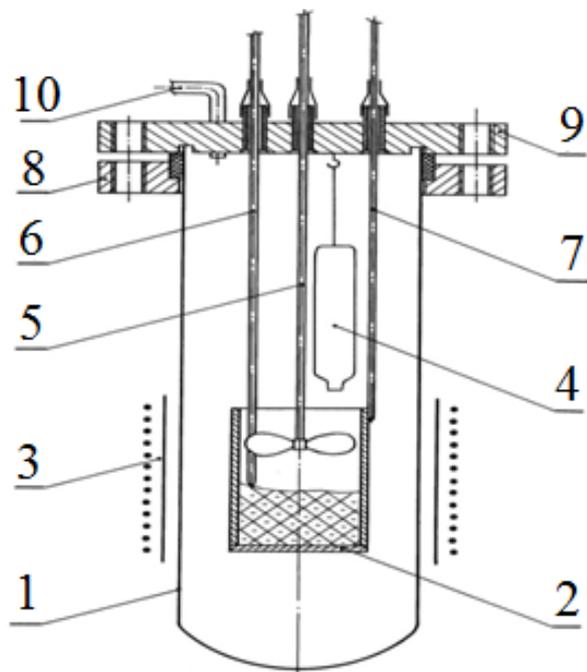
В работе использовали гептафторотанталат калия высокой чистоты (содержание металлических примесей <0.001 мас.% каждой), полученный в опытном производстве ИХТРЭМС КНЦ РАН, различного гранулометрического состава: первичный с размером частиц от 5 до 50 мкм, перекристаллизованный (размер частиц более 250 мкм), а также перекристаллизованный и термообработанный ($\geq 315 - 5\%$; $<315 \dots \geq 160 - 25 \pm 5\%$; $<160 \dots \geq 90 - 35 \pm 5\%$; $<90 - 35 \pm 5\%$). Процесс термообработки K_2TaF_7 заключался в двукратном нагреве в вакууме до температуры $250^\circ C$ с промежуточным охлаждением до $100^\circ C$. По данным кристаллооптического анализа и ИК-спектроскопии ФТК не содержал оксифазы. В качестве флюса, корректирующего состав расплава, применяли KCl, NaCl, KF и NaF марки «хч», которые предварительно прокаливали при температуре $650^\circ C$.

В работе исследовали «гетерофазный» вариант ведения процесса восстановления, когда исходные реагенты находились в разных агрегатных состояниях, и «жидкофазное» восстановление расплава, содержащего K_2TaF_7 , жидким натрием.

Разработана методика, позволяющая в лабораторных условиях при гетерофазном восстановлении получать порошок с гранулометрическими характеристиками, соответствующими произведенному в крупномасштабном эксперименте. Схема реактора представлена на рисунке 1.

Смесь K_2TaF_7 (65 г) и необходимого количества флюса загружали в стальной стакан и помещали в реактор, к крышке которого подвешивали вскрытую ампулу с натрием (20 г). После вакуумирования и дополнительного обезвоживания солей сливали натрий, шихту охлаждали и тщательно перемешивали до однородного со-

стояния. Реактор устанавливали в индуктор высокочастотного генератора. Использование ВЧ-нагрева позволяло вести разогрев реакционного стакана с большой скоростью, компенсируя потери тепла в окружающую среду.

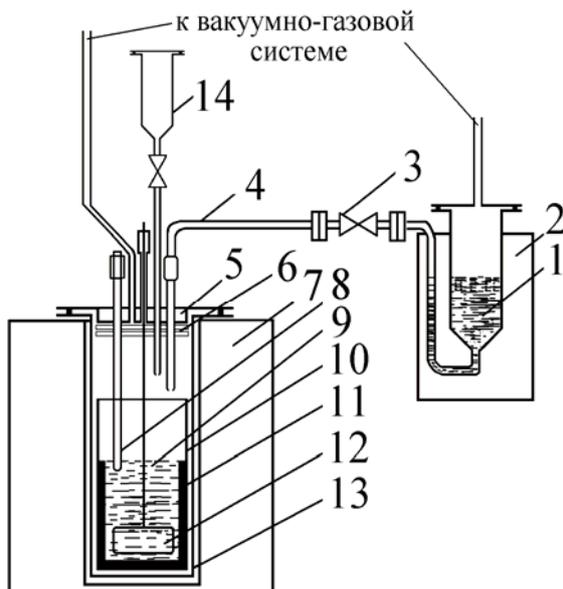


1 – кварцевая ампула; 2 – стальной стакан; 3 – печь сопротивления; 4 – ампула с металлом-восстановителем; 5 – мешалка; 6 – термопара; 7 – держатель стального стакана; 8 – фланец, 9 – крышка; 10 – патрубок для вакуумирования и подачи инертного газа

Рисунок 1 – Схема реактора для твердофазного восстановления

Исследование процесса жидкофазного восстановления и гетерофазного восстановления тантала подачей твердого K_2TaF_7 на поверхность расплавленного натрия проводили на установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.

Для проведения жидкофазного восстановления смесь ФТК и флюса в требуемом соотношении загружали в реакционный стакан, который устанавливали в реторту, закрывали крышкой, герметизировали и вакуумировали до остаточного давления $\sim 1-3$ Па. После этого реторту помещали в печь и нагревали в вакууме до температуры 450 °С для более полного обезгаживания солей. Затем реторту заполняли аргоном, нагревали до расплавления солей, опускали в расплав мешалку 12 и перемешивали его для усреднения состава, повышая температуру. Масса восстанавливаемого в одном эксперименте ФТК составляла до 2 кг. В случае низкой начальной концентрации ФТК (мольное отношение флюс:ФТК = 28-36) из-за ограниченного объема реакционного стакана первоначальное количество ФТК в шихте составляло 0.4-0.6 кг. Остальное количество добавляли с помощью загрузочного устройства 14 в процессе восстановления. Для уменьшения загрязнения порошка никелем процесс вели с использованием на начальной стадии восстановления защитного гарнисажного слоя хлорида натрия.



1 – контейнер с натрием, 2 - электропечь контейнера, 3 – вентиль, 4 – трубопровод, 5 – крышка реторты, 6 – защитный танталовый экран, 7 – электропечь реактора, 8 – чехол термопары, 9 – расплав, 10 – реакционный стакан, 11 – гарнисажный слой, 12 – мешалка, 13 – реторта-реактор, 14 – засыпное устройство

Рисунок 2 – Схема установки для металлотермического получения танталовых порошков в расплаве

Для создания первичного расплава при восстановлении подачей твердого гептафторотанталата калия на поверхность расплава натрия использовали соли KCl , KF , $NaCl$ или их смесь, прокаленные для обезвоживания на воздухе при температуре $600\text{ }^{\circ}C$. Соли загружали в реторту, которую помещали в печь, нагревали сначала в вакууме до температуры порядка $450\text{ }^{\circ}C$, затем реактор заполняли аргоном и нагревали до расплавления солей. Расплав перемешивали и на его поверхность заливали необходимое количество натрия. В контейнер 14 (рисунок 2) загружали предварительно термообработанный при температуре $450\text{ }^{\circ}C$ гептафторотанталат калия или его смесь с флюсом с мольным отношением $1\div 3$. ФТК подавали в реактор порциями в количествах, обеспечивающих поддержание температуры в заданных пределах. Состав смеси солей подбирали таким образом, чтобы температура плавления шихты и плавления образующейся в результате восстановления солевой смеси обеспечивали возможность проведения процесса в заданном интервале температуры ($700\div 850\text{ }^{\circ}C$).

Так же описаны методики придания первичным порошкам тантала требуемых в конденсаторостроении свойств.

В главе 3 приведены результаты исследований по получению высокоёмких порошков тантала.

Гетерофазное восстановление

Типичное изменение температуры во времени при проведении восстановления K_2TaF_7 в смеси с жидким натрием представлено на рисунке 3. Перегиб на кривой 2 (точка **а**) соответствует температуре начала реакции восстановления, изменявшейся в пределах $120\text{-}250\text{ }^{\circ}C$. Относительно медленный рост температуры

до точки перегиба обусловлен внешним нагревом, затем наблюдается резкий подъем в результате начала реакции. Максимальная температура, достигаемая в объеме шихты, снижалась с увеличением количества флюса.

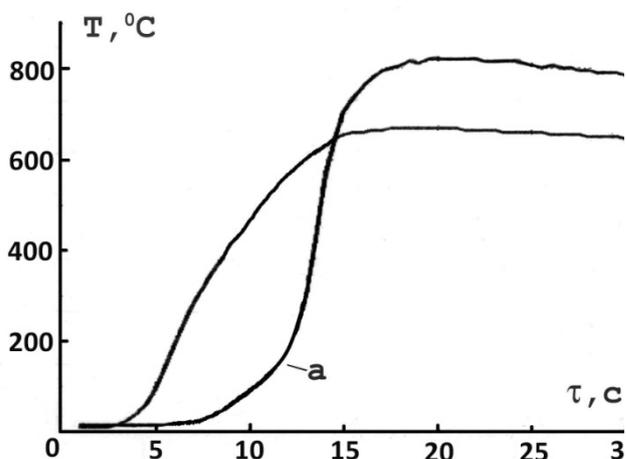


Рисунок 3 – Типичное изменение температуры во времени:
1 – периферия; 2 – центр

Микроскопическое исследование порошков показало, что многие частицы повторяют форму частиц фторотанталата (рисунок 4). При хорошем контакте между частицами K_2TaF_7 и восстановителем в результате реакции образуется металлическая оболочка (кокон) повторяющая форму кристалла ФТК.

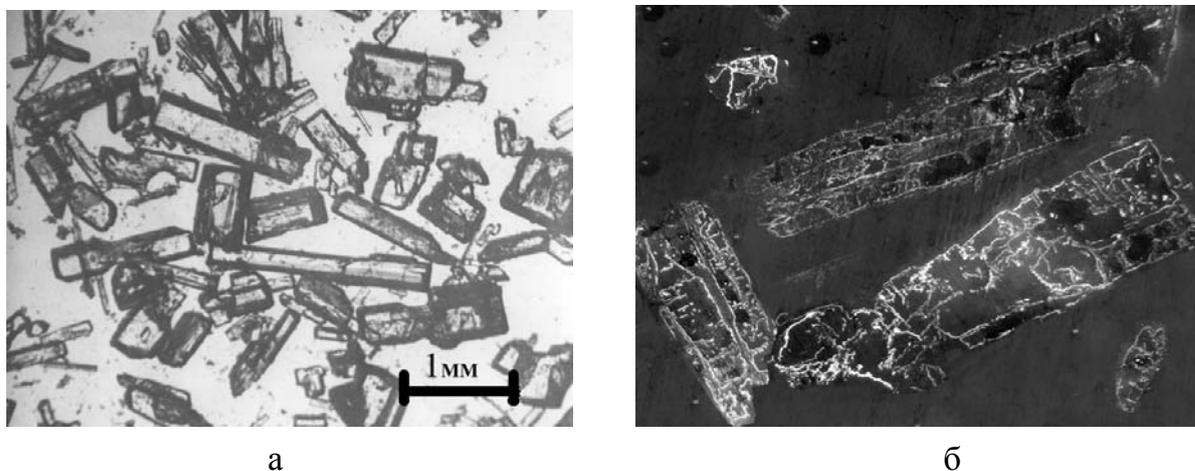


Рисунок 4 – Вид а) кристаллов K_2TaF_7 и б) частиц порошка тантала

При использовании мелкодисперсного ФТК возможно самопроизвольное начало реакции. Этого можно избежать при послойной загрузке реагентов, но в этом случае образуются порошки с формой частиц, отличной от пластинчатой. При использовании K_2TaF_7 одинакового гранулометрического состава порошки, полученные при послойном восстановлении, характеризуются меньшей величиной удельной поверхности и существенно большей насыпной плотностью (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики порошков, полученных при восстановлении однородной и послойно загруженной шихты

№ п.п.	Шихта	K_2TaF_7	Флюс	$T_{нр}, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$\gamma, \text{г/см}^3$	$S_y, \text{м}^2/\text{г}$	$\Delta d/d, \%$	$Q, \text{мкКл/г}$
1	Одно- родная	первичный	NaCl	140	835	0.7	0.6	8.5	21600
2		перекристал- лизованный	NaCl	140	870	0.8	0.7	6.8	21300
3			KCl	125	840	0.8	0.6	4.3	18900
4			NaF	120	920	1.1	0.3	1.7	16400
5	По- слойная	первичный	нет	485	890	1.8	0.3	2.7	15400
6			NaCl	510	770	1.4	0.4	3.7	18300
7		перекристал- лизованный	нет	530	960	1.7	0.3	2.0	15500
8			NaCl	510	770	1.4	0.4	2.4	16600

Примечания: 1. Соотношение K_2TaF_7 :флюс=2 (мольн.)

2. Порошки легированы фосфором.

3. Температура спекания анодов 1500 °C

Процесс восстановления смеси гептафторотанталата калия с натрием, хотя и позволяет получать порошок тантала с формой частиц близкой к оптимальной, но достаточно сложен для реализации в крупномасштабном производстве и ограничивает возможности увеличения удельного заряда порошков выше 25000 мкКл/г.

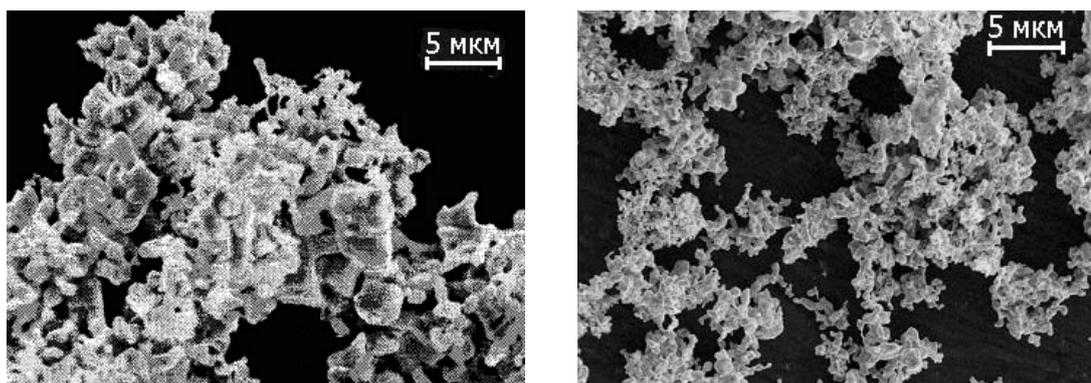
Восстановление в расплаве

Снижение концентрации гептафторотанталата калия в расплаве приводит к росту удельной поверхности и снижению насыпной плотности. Зависимость характеристик порошка от концентрации ФТК в расплаве приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики порошков тантала в зависимости от концентрации гептафторотанталата калия в расплаве

Температура процесса, °C	Концентрация ФТК		Порошки		Аноды		
	$M_{NaCl}:M_{ФТК}$	мол. %	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$\gamma_{исх}, \text{г/см}^3$	$T_{сп}, ^\circ C$	$\Delta d/d, \%$	$Q, \text{мкКл/г}$
750-820	10	9.1	0.4	1.6	1550	5.5	17900
720-810	10	9.1	0.7	1.5	1550	4.1	18400
800-850	28	3.5	0.6	1.3	1500	7.5	21100
770-820	28	3.5	0.6	1.2	1500	8.1	22400
780-830	36	2.7	0.9	1.1	1400	10.8	29900

Основная масса порошка представлена практически равноосными конгломератами, состоящими из фрагментов, соединенных между собой перешейками. Снижение концентрации ФТК в исходном расплаве приводит к уменьшению размеров фрагментов (рисунок 5).



а

б

Исходное содержание ФТК в расплаве: а – 15 мол.%, ($S=0.38 \text{ м}^2/\text{г}$),
 б – 2.7 мол.%, ($S=0.93 \text{ м}^2/\text{г}$)

Рисунок 5 – Вид частиц порошка тантала жидкофазного восстановления

Изучено влияние микродобавок серосодержащих соединений в исходный расплав. Концентрация ФТК в расплаве составила 3.5 и 2.7 мол.%. Концентрацию серы в расплаве по отношению к ФТК изменяли в интервале 0.005÷0.02 мас. % путем добавки в шихту сульфата калия или натрия. Сульфат-ионы, попадая на поверхность растущего в процессе восстановления кристаллита, блокируют точки роста частиц порошка и, тем самым, ограничивает размеры фрагментов. Поверхность полученных порошков более чем в два раза выше по сравнению с порошками, полученными в расплаве той же концентрации без добавления серы (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики порошков тантала, полученных жидкофазным восстановлением с добавкой в расплав серы

Добавка в расплав серы, %	Концентрация ФТК в шихте, мол.%	Порошки		Аноды	
		$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$\gamma, \text{ г}/\text{см}^3$	$T_{\text{сп}}/\tau_{\text{сп}}, \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$	$Q, \text{ мкКл}/\text{г}$
Нет	2.7	1.4	0.7	1500 / 20	22300
0.0033	2.7	2.2	0.6	1350 / 20	60000
0.0038	2.7	1.9	0.7	1350 / 20	64200
0.0102	2.7	3.0	0.5	1350 / 20	69300
0.0039	3.5	2.3	0.7	1350 / 20	59100

Недостатком способа является то, что сера не удаляется из порошка даже при последующей термообработке. При высоком её содержании качество анодного оксида как диэлектрика может ухудшаться.

Представляло интерес использование добавок, которые дают такой же эффект, но не увеличивают свою концентрацию в конденсаторном порошке. Поскольку первичные натриетермические порошки тантала с большой величиной удельной поверхности в ходе придания им необходимых для производства конденсаторов характеристик подвергаются твердофазному раскислению, впервые исследована возможность ингибирования роста частиц порошка при наличии в расплаве кислородсодержащих комплексов тантала (КСТ).

В качестве источника кислорода использовали пентаоксид тантала Ta_2O_5 , полученного путем прокаливании гидроксида тантала, смеси K_2TaF_7 с 10÷40 мас. % соли Мариньяка состава $K_2Ta_2O_3F_6$, полученной разложением ФТК горячей дистиллированной водой, а также оксифториды тантала K_3TaOF_6 и $K_2Ta_2O_3F_6$, полученные разложением пероксипентафторотанталата калия $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$.

При введении пентаоксида тантала в расплав, содержащий гептафторотанталат калия, между ними происходит химическое взаимодействие с образованием оксифторотанталатов калия:



Методом Соколова-Беляева определены энтальпия и энтропия соединений $K_2Ta_2O_3F_6$ и $KTaOF_4$, отсутствующие в литературе.

Соединение	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль·К)
$K_2Ta_2O_3F_6$	-3896.7	295.8
$KTaOF_4$	-2020.3	174.3

Выполнена термодинамическая оценка реакций восстановления:



Величина энергии Гиббса реакций (2*)–(4*) при температуре 800 °С составила -705, -513 и -792 кДж/моль соответственно, что говорит о высокой вероятности их протекания.

Содержание кислорода выражали в виде мольного отношения $R_o = [O]/[Ta]$. Величину R_o варьировали в интервале 0.05-1.25, что соответствовало содержанию

кислорода в расплаве 0.1-3.5 мас %. Полученные результаты представлены на рисунке 6 (концентрация K_2TaF_7 в расплаве 6.7 мол.%). Видно, что с увеличением концентрации кислорода уменьшается насыпная плотность и увеличивается удельная поверхность порошка.

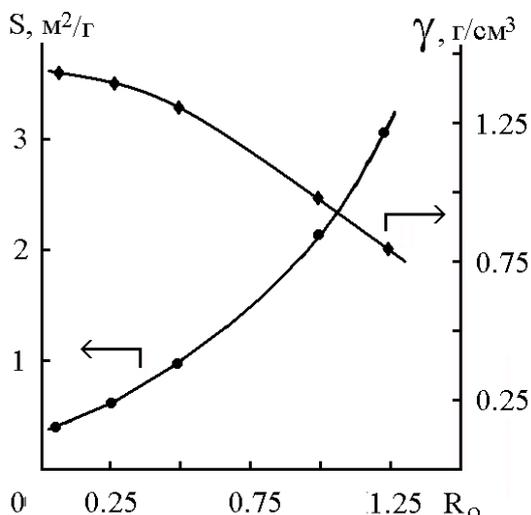


Рисунок 6 – Зависимости насыпной плотности и удельной поверхности танталовых порошков от мольного отношения $R_0=[O]/[Ta]$ в исходном расплаве

Изменение характеристик порошка обусловлено следующими причинами. Во-первых, образующийся в процессе восстановления оксид натрия может играть роль зародышей, на которых начинается рост частиц порошка. Во-вторых, возможна сорбция кислородсодержащих ионов на точках роста кристаллитов металла, останавливающих их развитие. Оба фактора приводят к образованию в процессе восстановления порошка с более мелкими фрагментами дендритных частиц (рисунок 7).

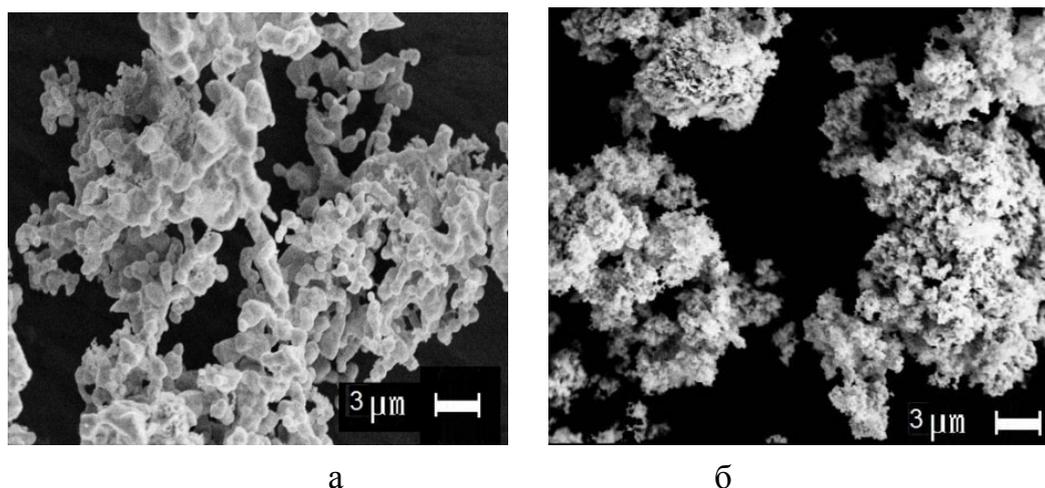


Рисунок 7 – Вид порошков, полученных из расплавов с различным содержанием кислорода: а - $R_0=0.05$; б $R_0=1.25$

Результаты исследования состава продуктов реакции свидетельствуют о полном восстановлении тантала из оксифторидного расплава. Об отсутствии ки-

слородных соединений тантала в конечном расплаве можно судить по данным ИК-спектроскопического анализа исходных солей и продуктов реакции восстановления (рисунок 8), а также рентгенофазового анализа продуктов реакции восстановления (рисунок 9).

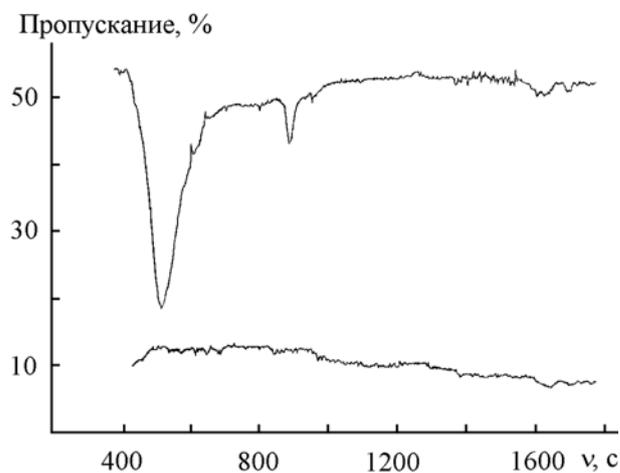


Рисунок 8 – ИК-спектры расплава с начальным содержанием кислорода 2.0 мас. % ($K_2TaF_7:Ta_2O_5=3$): 1 – до восстановления; 2 – после восстановления тантала

Видно, что реакционная масса содержит только соли KCl , $NaCl$ и NaF , а также металлический тантал в нижней части. Отсутствие отражений от оксида натрия Na_2O , являющегося продуктом реакций (2*), (3*) и (4*), можно объяснить тем, что его количество меньше предела обнаружения данного метода. После выдержки солей в течение нескольких дней на дифрактограммах появляются пики кристаллогидратов $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (рисунок 9в), которые образуются при взаимодействии оксида натрия с влагой и углекислым газом воздуха, что говорит о присутствии в реакционной массе Na_2O .

Более значительное влияние на удельную поверхность, насыпную плотность порошков и удельный заряд анодов оказывает совместное присутствие кислорода и серы в расплаве при жидкофазном восстановлении (рисунок 10).

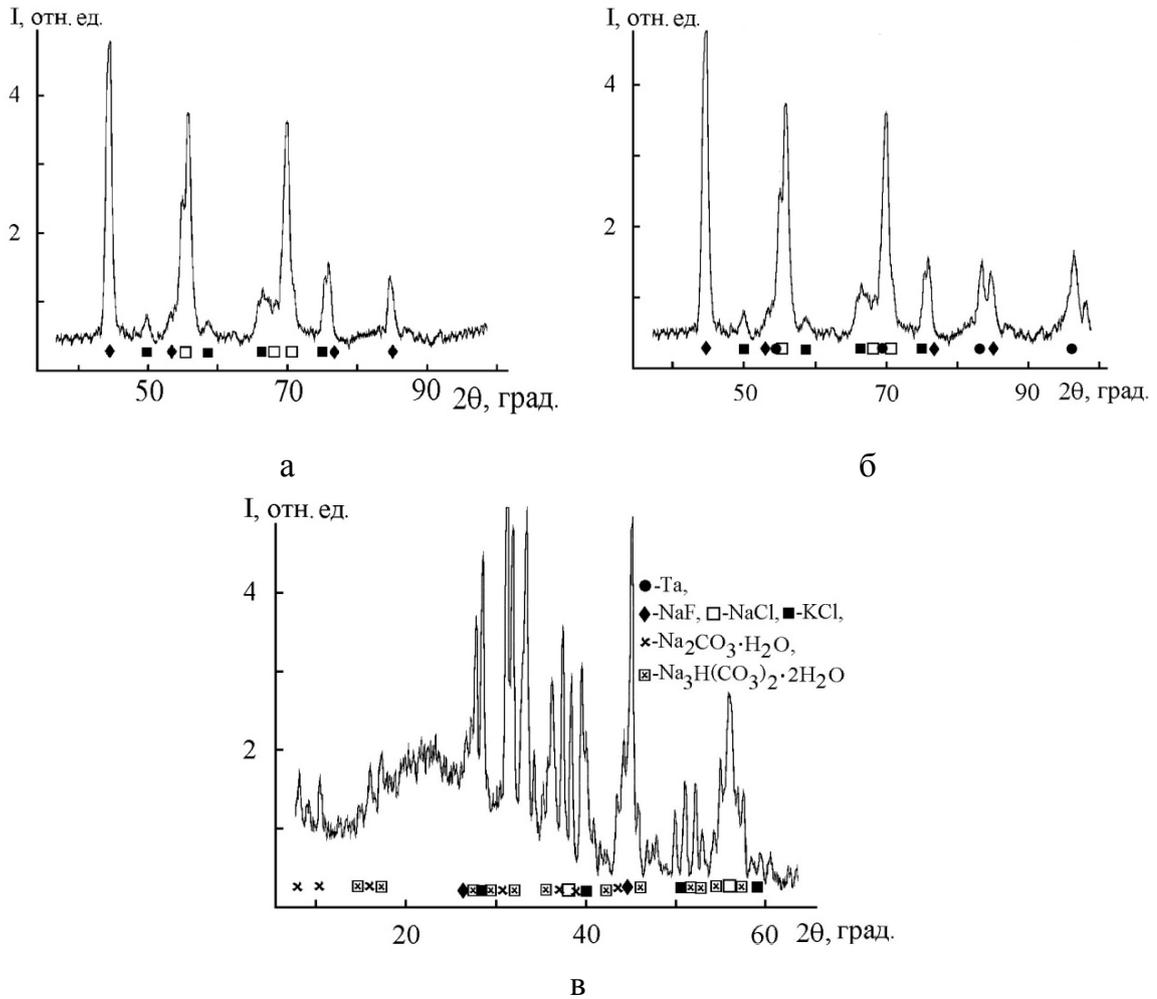
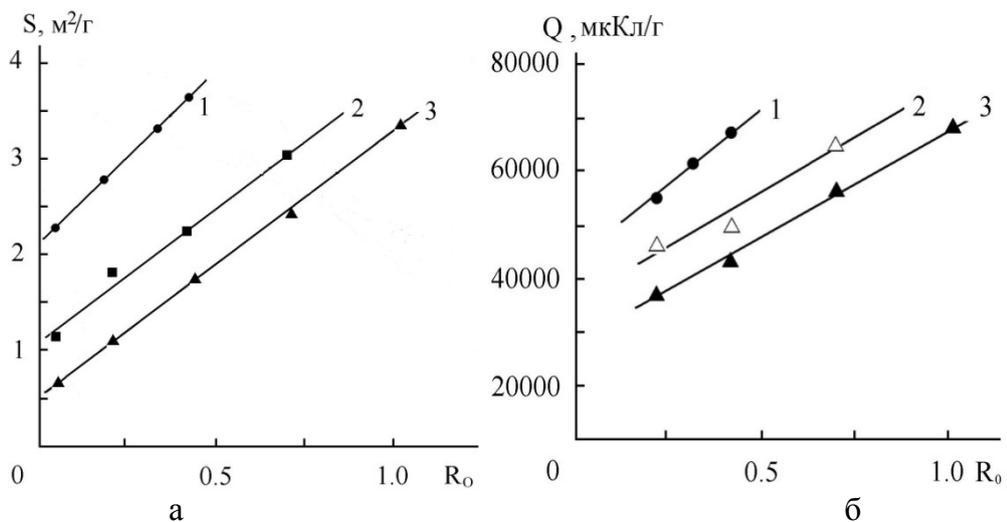


Рисунок 9 – Фрагменты дифрактограмм реакционной массы после восстановления тантала с соотношением $\text{NaCl}:(\text{ФТК}+\text{КСТ})=14$ и содержанием кислорода 2 мас. % ($\text{K}_2\text{TaF}_7:\text{Ta}_2\text{O}_5=3$): а) верхняя часть, б) донная часть, содержащая порошок тантала, в) соль из верхней части после выдержки на воздухе в течение 160 ч



1 – гарнисаж и добавка 0.012 мас.% серы,; 2– гарнисаж; 3 – без гарнисажа

Рисунок 10 – Влияние отношения $R_0 = [\text{O}]/[\text{Ta}]$ на удельную поверхность (а) и удельный заряд (б)

Видно, что совместное введение кислород- и серосодержащих соединений в расплав позволяет в большей степени увеличить удельную поверхность порошков и удельный заряд.

Поскольку при определении содержания кислорода в металле учитывается кислород естественного оксида, всегда присутствующий на поверхности металла (вклад в общее содержание кислорода ≈ 0.26 % на 1 м^2), а также трудноудаляемый слой сорбированного кислорода (до 30 % от его содержания в поверхностном оксиде), была выполнена оценка содержания кислорода в объеме металла. Выполненный с учетом этих данных расчет показывает, что количество растворенного в объеме металла кислорода практически не зависит от его содержания в исходном расплаве. Данные по содержанию серы и кислорода в полученных порошках представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание серы и кислорода в порошке при различных значениях $R_{\text{O}} = [\text{O}]/[\text{Ta}]$

Вариант ведения процесса*	R_{O}	Содержание серы, мас. %		Содержание кислорода, мас. %				
		В расплаве	В порошке	В расплаве	В порошке			
					общее	оксидная пленка	сорбированный	в объеме металла
1	0.24	–	н.о.	0.35	0.46	0.31	0.09	0.06
1	0.45	–	н.о.	0.70	0.63	0.48	0.14	0.01
2	0.24	–	н.о.	0.35	0.63	0.44	0.13	0.06
2	0.45	–	н.о.	0.70	0.67	0.48	0.14	0.04
2	0.24	0.018	0.018	0.38	0.87	0.66	0.20	0.01
2	0.45	0.018	0.019	0.73	1.19	0.91	0.27	0.01
2	0.01	0.018	0.029	0.03	0.71	0.52	0.16	0.03

Примечание – * 1 – без гарнисажа, 2 – с гарнисажем

Наличие серы в расплаве не оказывает влияния на общее содержание и распределение кислорода в танталовом порошке. В то время как при повышенном содержании кислорода в расплаве, в танталовом порошке при прочих равных условиях концентрация серы снижается в 1.5 раза и не превышает ее содержания в исходном солевом расплаве.

Гетерофазное восстановление с периодической загрузкой $K_2\text{TaF}_7$

Рассмотрен способ ведения процесса восстановления, при котором подача кристаллического ФТК осуществляется на поверхность жидкого натрия. Исследовано влияние размера частиц гептафторотанталата калия на величину удельной поверхности и насыпную плотность порошков тантала.

Для создания первичного расплава использовали смесь солей KCl, KF, NaCl, прокаленных для обезвоживания на воздухе при температуре 600 °С. Соли загружали в реакционный стакан, который помещали в печь, нагревали сначала в вакууме до температуры порядка 450 °С, затем реактор заполняли аргоном и нагревали до расплавления солей. Расплав перемешивали и на его поверхность заливали необходимое количество натрия. В контейнер 14 (рисунок 2) загружали гептафторотанталат калия или его смесь с флюсом с мольным отношением 1÷3. ФТК подавали в реактор порциями в количествах, обеспечивающих поддержание температуры в заданных пределах.

Гранулометрические характеристики порошков, полученных при восстановлении термообработанного перекристаллизованного гептафторотанталата калия и его отдельных фракций, представлены в таблице 5.

Основная масса порошка представлена тонкими плоскими частицами с высокоразвитой поверхностью (рисунок 11).

Существенной разницы в характеристиках порошка при крупности частиц K_2TaF_7 менее 315 мкм не наблюдается. Полученные порошки могут служить основой для изготовления конденсаторного порошка с удельным зарядом до 60000 мкКл/г.

Таблица 5 – Влияние размера частиц и скорости подачи K_2TaF_7 на характеристики порошков, полученных восстановлением на поверхности расплавленного натрия

Размер частиц K_2TaF_7 , мкм	Скорость подачи K_2TaF_7 , г/мин	Характеристики порошка			Аноды	
		Содержание фракции <40 мкм, %	γ , г/см ³	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$\Delta d/d$, %	Q, мкКл/г
Исходный	90	92.5	0.9	1.5	4.4	48100
≥ 315	90	94.8	1.2	0.7	3.2	26400
<315	90	100	0.8	3.2	11.9	49200
<315... ≥ 160	75	100	0.8	3.3	8.8	49700
	80		0.7	3.3	8.3	52400
<160... ≥ 90	60	100	0.7	3.0	8.5	55800
	115		0.6	4.1	8.8	54000
<90	85	100	0.6	4.1	11.2	57400
	90		0.6	4.0	11.5	57700

Примечание: Температура спекания анодов 1350 °С

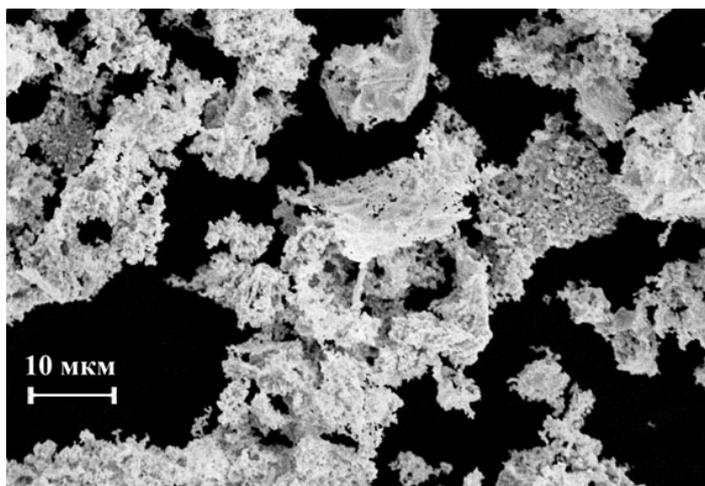


Рисунок 11 – Морфология натриетермических танталовых порошков, полученных подачей твердого ФТК на поверхность расплавленного натрия

В главе 4 представлены результаты исследований по приданию текучести натриетермическим порошкам с величиной удельной поверхности более $1.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследования показали, что агломерация спеканием таблеток в интервале температуры $1150\text{-}1250 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить необходимую насыпную плотность на уровне $1.4\text{-}1.8 \text{ г}/\text{см}^3$, но текучесть оставалась неудовлетворительной. Улучшение текучести при одновременном снижении температуры термообработки может быть достигнуто за счёт предварительного гранулирования порошка. Было рассмотрено несколько вариантов получения гранулированных порошков: гранулирование путем протирания влажного порошка ($25\text{-}28 \%$ влаги) через сито с ячейкой 400 мкм («экструзия» порошка), а так же предварительное уплотнение порошка вибрацией и экструзия. Гранулы, полученные экструзией, имеют неправильную форму, что может ухудшать их текучесть, и не всегда достаточную насыпную плотность, поэтому часть гранул дополнительно окатывали на тарельчатом грануляторе.

Для придания прочности гранулы термообработывали в вакууме в интервале температуры $1100\text{-}1300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, а затем, с целью раскисления, в атмосфере аргона в присутствии магния при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа.

Анализ изменения характеристик порошков в ходе их модификации показывает, что основной прирост насыпной плотности, а, следовательно, и уплотнение гранул приходится на стадию грануляции. Данные свидетельствуют, что предварительно уплотненные порошки при равных условиях термообработки обладают гораздо лучшей текучестью (таблица 6). После раскисления эти порошки сохранили текучесть на том же уровне.

Как и в случае гранулирования методом окатывания, увеличение исходной влажности порошков, гранулированных экструзией с предварительным виброуплотнением приводит к улучшению текучести и увеличению насыпной плотности (таблица 7).

Таблица 6 – Влияние предварительного уплотнения на насыпную плотность гранулированных порошков

№	S , м ² /г	$\gamma_{исх}$, г/см ³	$\gamma_{упл}$, г/см ³	$\gamma_{гр}$, г/см ³	$\gamma_{т/о}$, г/см ³	Текучесть, с
1	2.5	0.7	-	1.3	1.9	20
			1.2	1.5	1.8	12
2	3.6	0.6	-	1.2	1.5	36
			1.0	1.2	1.3	25

Таблица 7 – Характеристики гранулированного порошка с удельной поверхностью 2.0 м²/г на разных стадиях обработки в зависимости от температуры термообработки

Влаж- ность, %	$\gamma_{исх}$, г/см ³	$\gamma_{гран}$, г/см ³	$T_{т/о}$, °С	$\gamma_{т/о}$, г/см ³	Теку- честь, с	γ_{Mg} , г/см ³	Теку- честь*, с	$Q_{т/о}$, мкКл/г	Q_{Mg} , мкКл/г
22	0.7	1.1	1150	1.2	37	1.5	28	66600	71700
			1200	1.2	31	1.5	25	67400	72300
			1250	1.3	20	1.6	15	65200	67700
24	0.7	1.4	1200	1.8	13	1.9	14	66200	68800
			1250	2.0	10	2.0	16	65200	68100

Примечание – *Текучесть после раскисления

Таким образом, для получения требуемой насыпной плотности и текучести достаточно увлажненный порошок жидкофазного восстановления (влажность 22-28 %) гранулировать пропусканием через сито без дальнейшего окатывания. Для первичных порошков с величиной удельной поверхности на уровне 2.0 м²/г и выше грануляция возможна без применения связующего.

Предварительное гранулирование порошков с величиной поверхности 1 м²/г и более позволяет снизить температуру термообработки на 50-100 °С без уменьшения прочности гранул.

Из первичного порошка с величиной поверхности на уровне 2 м²/г получены порошки с удельным зарядом на уровне 70000 мкКл/г с насыпной плотностью 1.5-1.9 г/см³, по показателям текучести не уступающие порошкам ведущих фирм.

В главе 5 приведены результаты модельных испытаний разработанных режимов для получения танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом 20000-70000 мкКл/г.

Для модельных испытаний был выбран вариант жидкофазного восстановления, поскольку, изменяя концентрацию гептафторотанталата калия в расплаве, скорость подачи натрия, количество добавок можно целенаправленно влиять на свойства конечного порошка.

Основными частями модельной установки являлись реторта-реактор диаметром 300 мм и высотой 900 мм с никелевым реакционным стаканом, печь сопротивления мощностью 10.5 кВт, контейнер с натрием вместимостью 5 кг и вакуумная система. Разовая загрузка гептафторотанталата калия составляла до 12 кг. Методика подготовки и проведения эксперимента была аналогична описанной ранее. Следует заметить, что для каждого класса порошков первичный порошок получали в условиях, обеспечивающих необходимую величину поверхности.

Для формирования защитного покрытия на внутренней поверхности реактора и, соответственно, уменьшения загрязнения порошка никелем, в загрузку добавляли порошок тантала в количестве 0.3-3.0 % от массы гептафторотанталата калия или вели процесс с использованием на начальной стадии восстановления защитного гарнисажа. Для этого около 50% NaCl от общего количества размещали у стенок реакционного стакана, а в среднюю часть загружали смесь ФТК и NaCl в мольном отношении 1:3, температура плавления которой около 600 °С.

Испытания подтвердили эффективность гарнисажного слоя для защиты реактора от коррозии. Кроме того, расход тепла на плавление гарнисажа позволил увеличить среднюю скорость подачи натрия с 30-40 г/мин до 100-150 г/мин при сохранении требуемого температурного режима в реакционной зоне. Общее время процесса сократилось в 2-3 раза. Еще одним преимуществом применения гарнисажного слоя является возможность постепенного введения легирующей добавки в расплав.

При восстановлении в расплаве с концентрацией гептафторотанталата калия равной 2.7 мол.%, содержащем микродобавку серы (~0.02 мас.% от массы ФТК) удельная поверхность порошков достигала 3.0 м²/г при насыпной плотности 1.0-1.9 г/см³. Аналогичные результаты были получены при восстановлении с повышенным содержанием кислорода.

Для уменьшения усадки в процессе спекания анодов и увеличения их заряда порошки легировали фосфором в количестве 0.005-0.01 %, смачивая раствором ортофосфорной кислоты. Для придания текучести и увеличения насыпной плотности порошки гранулировали экструзией и подвергали термообработке в вакууме при температуре 1200-1300 °С в течение 30 мин. Гранулированные порошки отличались хорошей текучестью, составлявшей 10-27 с, насыпная плотность была в интервале 1.5-2.4 г/см³.

Для снижения содержания кислорода порошки раскисляли в парах магния в течение 1 часа при температуре 800-850 °С.

Принципиальная технологическая схема получения танталовых конденсаторных порошков приведена на рисунке 12.

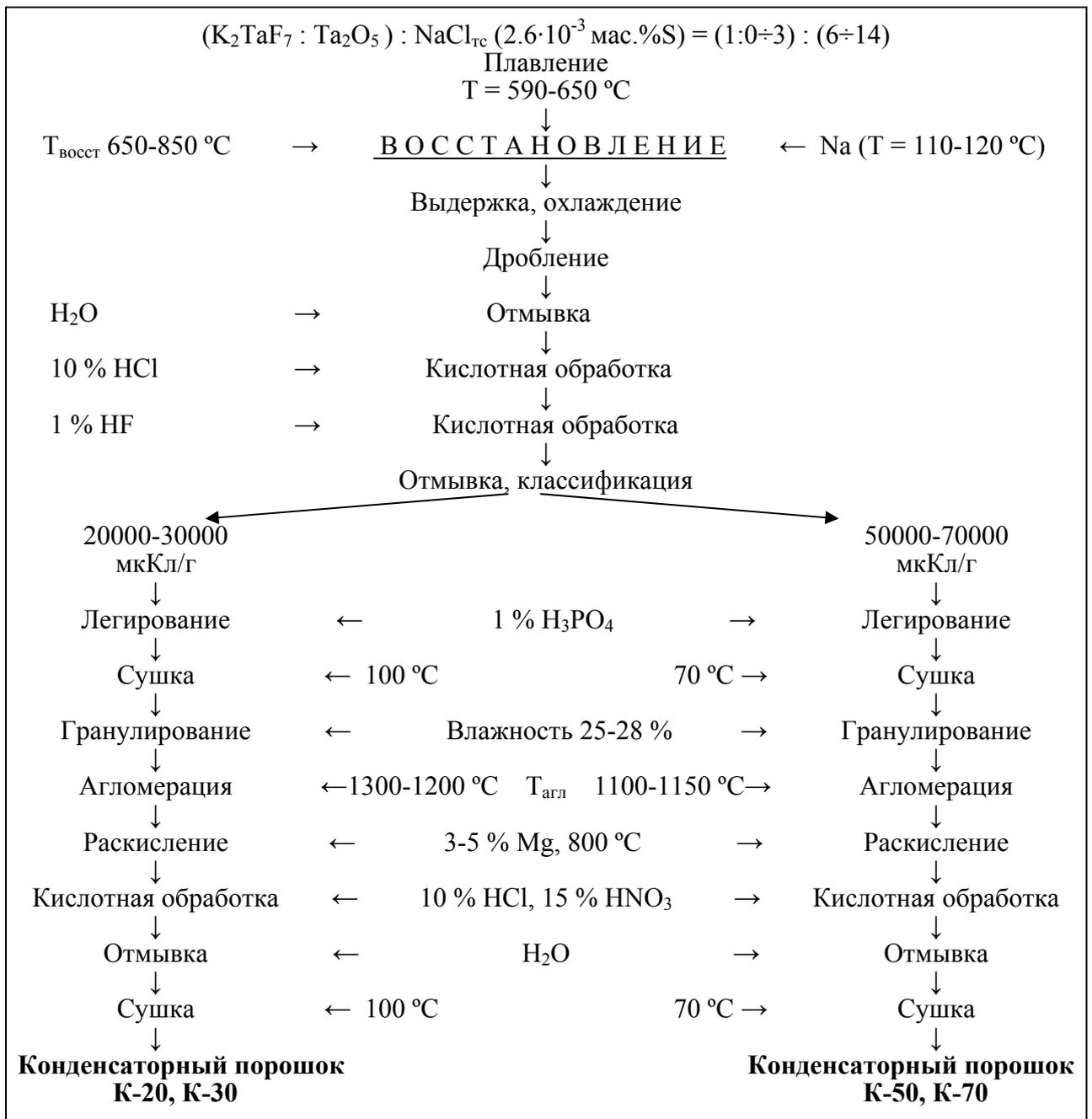


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема процесса получения высокочастотных натриетермических танталовых конденсаторных порошков

Опытные партии конденсаторных порошков с зарядом от 20000 до 65000 мкКл/г (таблица 8) были опробованы в производстве объёмно-пористых конденсаторов ОАО «НИИ «Гириконд».

Таблица 8 – Опытные партии высокоемких конденсаторных порошков

№	Порошки					Аноды			
	γ , г/см ³	Теку- честь, с	Содержание примесей, мас. %			$T_{сп}$, °С	tg δ , %	Q, мкКл/г	$I_{ут} \times 10^4$, А/Кл
			O	Fe	Ni				
1	1.8	18	0.20	0.0015	0.0006	1450	3.1	20600	3
3	2.0	27	0.23	0.0019	0.0008	1400	3.4	31100	4
4	1.9	13	0.23	0.0041	0.0030	1350	4.0	31200	5
5	1.9	25	0.16	0.0020	0.0006	1300	7.1	47700	2
6	2.0	28	0.24	0.0020	0.0008	1300	7.1	46100	3
7	1.5	20	0.36	0.0025	0.0005	1350	8.2	56200	5
8	1.7	17	0.40	0.0040	0.0003	1300	15.0	66700	8

По результатам испытаний ТУ ТЦАФ.670093.001 были дополнены новыми классами порошков К-20, К-30, К-50 и К-70 с зарядом 18000-22000, 28000-32000, 45000-55000, 65000-75000 мкКл/г соответственно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны основы технологии натриетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом 20000-70000 мкКл/г.

2. Исследована зависимость удельной поверхности порошков от условий «гетерофазного» и «жидкофазного» восстановления. Объяснено различие в морфологии получаемых этими способами порошков.

3. Впервые показана возможность получения танталовых порошков с высокоразвитой поверхностью из расплавов, содержащих оксифторотанталаты калия. Расчетным путем определены энтальпия и энтропия образования оксифторотанталатов $KTaOF_4$ и $K_2Ta_2O_3F_6$. Выполнен термодинамический расчет реакций их восстановления натрием в расплаве. Из расплавов, содержащих 2 мас.% кислорода получены порошки с удельной поверхностью 3.5 м²/г и удельным зарядом на уровне 70000 мкКл/г.

4. Установлена зависимость удельной поверхности порошка тантала от крупности частиц гептафторотанталата калия при гетерофазном восстановлении. Подачей твердого ФТК на поверхность расплава натрия, получены порошки с удельной поверхностью до 4.0 м²/г и удельным зарядом на уровне 50000 мкКл/г.

5. Показано, что использование защитного гарнисажного слоя на начальной стадии восстановления позволяет снизить содержание никеля в порошках до уровня $(4-5) \cdot 10^{-4}$ мас.%.

6. Исследована зависимость насыпной плотности и текучести натриетермических порошков от условий агломерации. Показано, что грануляция увлажненного порошка с поверхностью более 2.0 м²/г может быть осуществлена без применения связующего. Использование предварительной грануляции позволяет

снизить температуру агломерирующего спекания до 1100-1150 °С. Предложенным способом получены порошки с насыпной плотностью 1.6-1.8 г/см³ и текучестью на уровне 10-25 с.

7. Проведены модельные испытания разработанной технологии жидкофазного восстановления и последующей модификации порошков. Получены опытные партии конденсаторных порошков с насыпной плотностью 1.5-2.0 г/см³, текучестью на уровне 13-28 с и удельным зарядом. Совместно с ОАО НИИ «Гириконд» технические условия ТЦАФ.670093.001 дополнены порошками типа К-20, К-30, К-50 и К-70.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Сухоруков В.В. Гетерофазное восстановление гептафторотанталата калия // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, №8. – С.1233-1237.

2. Получение танталовых конденсаторных порошков с высокоразвитой поверхностью / В.М. Орлов, В. Н. Колосов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко, В.В. Сухоруков, В.П. Маслов // Химическая технология. – 2007. – Т. 8 – №2 – С. 62-65.

3. Влияние условий получения на характеристики натриетермических танталовых порошков / В. Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Отдельный выпуск 1. – М., Из-во МГГУ. – 2007. – С. 47-54.

4. Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. Гранулирование танталовых конденсаторных порошков // Там же, с.60-65.

5. Возможности получения высокочистых порошковых материалов металлотермическим восстановлением / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко // Перспективные материалы. – Специальный выпуск – Март 2008. – С. 29-32.

6. Получение танталовых порошков натриетермическим восстановлением из расплавов с добавкой пентаоксида тантала / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. – Перспективные материалы. – Специальный выпуск (6) часть 2. – Декабрь 2008. – С.435-437.

7. Влияние содержания кислорода в солевом расплаве на характеристики натриетермических танталовых порошков / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова, С.М. Маслобоева, А.Т. Беляевский // Металлы. – 2009. – №1. – С. 99-104.

8. Влияние гранулометрического состава гептафторотанталата калия на характеристики натрийтермических танталовых порошков / В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов, Т.Ю. Прохорова // ЖПХ. – 2009. – Т. 82. – Вып. 8. – С. 1244-1247.

9. Натриетермическое получение танталовых порошков из расплавов с добавками пентаоксида тантала / В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова // *Металлы*. – 2009. – №6. – С. 22-27.
10. Исследования по технологии высокочастотных танталовых конденсаторных порошков // В.М. Орлов, В.Н. Колосов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко // «Цветные металлы». – 2011. – №11. – С. 25-29.
11. Гидрометаллургическая обработка продуктов натриетермического восстановления гептафторотанталата калия / К.Ю. Беляев, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Савоткина (Мирошниченко) // *Технология минерального сырья и свойства соединений редких элементов, Апатиты, ИХТРЭМС КНЦ РАН* – 1997 – С. 24-33.
12. Effect of oxygen and sulfur content in on performance of sodium reduced tantalum powders / V.N. Kolosov, M.N. Miroshnichenko, V.M. Orlov, T.Yu. Prokhorova // *Rare Metals*. – October 2009. – Vol. 28. – Spec. Issue. – P. 353-356.
13. Effect of Production Methods on the Features of Sodium-Reduced Powders / V.N. Kolosov, V.M. Orlov, T.Yu. Prokhorova, M.N. Miroshnichenko // *ECS Transactions*. – Vol. 3. – Issue 35. – 2007. – P.395-398.
14. Пат. 2164194 РФ, МПК *B22F 9/18, C22B 34/24* (2006.01). Способ получения порошка вентильного металла / В. Н. Колосов, Э.С. Матыченко, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС). – № 99110283/02; Заявл. 11.05.1999; Оpubл. 20.03.01, Бюл. №8.
15. Пат. 2236930 РФ, МПК *B22F 9/18, C22B 34/24* (2006.01). Способ получения легированного порошка вентильного металла / В. Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС). – № 2003119065; Заявл. 04.06.2003; Оpubл. 24.06.03, Бюл. №27.
16. Пат. 2284248 РФ, МПК *B22F 9/18, C22B 34/24* (2006.01). Способ получения порошка вентильного металла / В. Н. Колосов, Орлов В.М., Мирошниченко М.Н. Прохорова Т.Ю.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС). – №2005109744/02; Заявл. 04.04.2005; Оpubл. 27.09.06, Бюл. №27.
17. Пат. 2384390 РФ, МПК *B22F 9/18, C22B 34/24* (2006.01). Способ получения порошка тантала или ниобия / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, С.М. Маслбоева, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС). – №2008125386/02; Заявл. 20.06.2008; Оpubл. 20.03.2010, Бюл. №8.
18. Пат. 2409450 РФ, МПК *B22F 9/18* (2006.01). Способ получения порошка вентильного металла / В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС). – №2009125110/02; Заявл. 30.06.2009; Оpubл. 20.01.2011, Бюл. №2.