

На правах рукописи



Небера Алексей Леонидович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ НИХ
ПОРОШКОВ КОНДЕНСАТОРНОГО КЛАССА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидат технических наук**

Москва – 2016

Работа выполнена в акционерном обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»)

Научный руководитель
кандидат технических наук,

Маркушкин Юрий Евгеньевич

Научный консультант
кандидат химических наук,

Семёнов Александр Александрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор,
МТУ, (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)
Заведующий кафедрой ХиТТРЭ,
Наноразмерных и композитных материй.

Дробот Дмитрий Васильевич

доктор технических наук, профессор.
Научный консультант
ООО «Лаборатория Инвестиционных
технологий (ЛИТ).

Игумнов Михаил Степанович

Ведущая организация:

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования Национальный
исследовательский университет
«Московский институт электронной
техники» (ФГАОУВО НИУ «МИЭТ»)**

Защита состоится «__» _____ 2017 года в ____ часов 00 мин. на заседании объединенного диссертационного совета ДМ 418.002.01 на базе акционерного общества «Высоко-технологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Федерального государственного унитарного предприятия «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «РАДОН») и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) по адресу 123098, г. Москва, ул. Живописная, д.44, зд.12, АО «ВНИИНМ», конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «ВНИИНМ» и на сайте www.bochvar.ru

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Шмидт Ольга Витальевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Развитие современной техники невозможно без использования редких тугоплавких металлов, таких как тантал. Наиболее масштабным потребителем является электронная техника, где металлический тантал используется главным образом в виде порошков для изготовления анодов объемно-пористых конденсаторов. Общее потребление тантала в мире – свыше 1500 т/год.

Танталовые порошки, имеющие высокую чистоту, применяются для изготовления высоконадежных конденсаторов, обладающих высоким удельным зарядом, малыми токами утечки и длительной живучестью. Вследствие высокой стоимости тантала их используют, главным образом, в наиболее ответственных узлах электронной и радиоаппаратуры. Потребление в мире танталового порошка для изготовления конденсаторов составляет свыше 700 т/год.

Существующие в мире тенденции к миниатюризации требуют использования порошков тантала с большой удельной емкостью и, соответственно, с большой удельной поверхностью.

Промышленное производство высокочастотных конденсаторных порошков тантала в России отсутствует. В мире основным производителем подобной продукции является фирма «H.C. Stark» (Германия). В последнее время в связи с ростом российского конденсаторостроения остро встала задача обеспечения отечественной электронной промышленности высокочастотным порошком тантала, отвечающим всем требованиям разработчиков конденсаторов и соответствующим мировому уровню характеристик. Для удовлетворения нужд российского конденсаторостроения было необходимо разработать технологию производства порошков тантала с нанокристаллической структурой и способ его переработки в высокочастотные порошки конденсаторного класса. Наиболее перспективным представляется способ, нашедший широкое применение в промышленности – восстановление фтортанталата калия металлическим натрием. Меняя температурный режим, а также соотношение фтортанталата калия с инертной шлакообразующей солью, можно менять величину удельной поверхности, а значит и размер зерна в широких пределах.

Автором разработана технология производства порошков тантала с нанокристаллической структурой путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием и способ переработки порошков тантала с нанокристаллической структурой в высокочастотные порошки конденсаторного класса.

Сказанное выше подтверждает актуальность данной работы.

Цель работы: разработка технологии получения порошков тантала с нанокристаллической структурой и технологии получения из них порошков конденсаторного класса с удельным зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Исследовать условия восстановления фтортанталата калия металлическим натрием и выбрать оптимальные условия восстановления.
- Разработать режимы агломерации первичных нанокристаллических порошков тантала.
- Разработать режимы деоксидирования агломерированных порошков тантала.
- Разработать технологию получения порошков конденсаторного класса с удельным зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г.
- Разработать способ получения текучего высокочемкого порошка тантала.
- Исследовать условия оксидирования высокочемких танталовых анодов.
- Создать опытно-промышленное производство высокочемких порошков тантала конденсаторного класса.

Научная новизна работы. Впервые физико-химически обоснована и разработана технология получения порошков тантала с регулируемой удельной поверхностью от 2 до 12 м²/г и нанокристаллической структурой путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием и способ получения на их основе высокочемких порошков тантала конденсаторного класса с удельным зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г в зависимости от условий обработки первичного нанокристаллического порошка.

Наиболее существенные результаты исследований:

- Выбран и физико-химически обоснован способ получения порошков тантала высокой чистоты с нанокристаллической структурой путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием.
- Выполнена термодинамическая оценка реакции восстановления фтортанталата калия металлическим натрием.
- В процессе отработки технологии восстановления установлена зависимость гранулометрических характеристик порошка от условий проведения восстановления: температуры процесса и состава солевых добавок.
- Определены оптимальные условия деоксидирования агломерированных порошков тантала с целью улучшения токов утечки.
- Определены условия оксидирования высокочемких танталовых анодов.

Практическая значимость работы. Разработана технология получения порошков тантала с нанокристаллической структурой путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием;

Разработан способ получения высокочастотных порошков тантала конденсаторного класса с удельным зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г в зависимости от условий обработки первичного нанокристаллического порошка тантала;

Разработан способ получения высокотекучего порошка тантала конденсаторного класса ;

На основе разработанных технологических процессов создано опытно-промышленное производство высокочастотных порошков тантала конденсаторного класса в АО «ВНИИНМ».

Из порошков тантала, полученных на опытно-промышленном производстве в АО «ВНИИНМ», на АО «Электонд» разработаны и выпущены новые типы электролитических объемно-пористых конденсаторов, а также оксидно-полупроводниковые чип-конденсаторы.

Значительное улучшение электрических и технологических характеристик конденсаторных порошков, являющееся результатом выполненных исследований, способствовало прогрессу в отечественном конденсаторостроении.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Условия восстановления фтортанталата калия металлическим натрием с получением порошков тантала с нанокристаллической структурой: состав шихты, температурный интервал ведения процесса.

2. Условия обработки первичного нанокристаллического порошка тантала с получением высокочастотного конденсаторного порошка.

3. Методы модификации порошка тантала, позволяющие повысить его текучесть.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, в определении путей их решения, выполнении экспериментальных исследований на лабораторных и опытно-промышленной установках, обобщении и обработке полученных экспериментальных результатов, в непосредственном участии при выпуске опытных партий продукции и научно-технической документации.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на следующих совещаниях и конференциях: Научная сессия МИФИ «Ультрадисперсные (нано-) материалы» (Москва, МИФИ – 2004), VIII Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии» (Guangzhou, China, 2005), VII Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Московская обл., г. Ершово, МИФИ – 2005), Инновационный форум Росатома «Высокие технологии XXI века» (Москва, МИФИ – 2006), Дни Москвы в Томске, Круглый стол «Нanomатериалы и нанотехнологии» (Томск, 2006), Российская научная конференция МАЯТ-ОФИЭ «От фундаментальных исследований к инновационным решениям» (Краснодарский край, г. Туапсе, 2006), Материалы IV научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые градиентные и слоистые композиты» (Московская обл., г. Ершово, МИФИ – 2006), Инновационный форум

Росатома «Высокие технологии XXI века» (Москва, 2007), Инновационный форум Росатома «Атом-Мед – 2007» (Москва, 2007), Круглый стол «Промышленная электроника – перспективы сотрудничества» (Москва, 2007), VII Московский Международный салон инноваций и инвестиций (Москва, ВВЦ – 2007), Российская научно-техническая конференция Чепетский механический завод, (г. Глазов, ЧМЗ – 2008) Инновационный форум Нано-Тех – 2008 «Наноматериалы и нанотехнологии» (Москва, 2008), Российская научная конференция МАЯТ – 2014, (Московская область, г. Звенигород, 2014), Международная научно-техническая конференция Соликамский магниевый завод; (г. Соликамск, СМЗ – 2016).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 15 тезисов докладов, 1 патент РФ, 2 Ноу-Хау АО «ВНИИНМ», 4 статьи в научных журналах, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 150 наименований и 11 приложений. Диссертация изложена на 175 машинописных страницах, содержит 17 таблиц, 58 рисунков и 10 формул.

Содержание работы

Введение. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и перечень положений, выносимых на защиту. Приведены использованные в работе методы анализа физико-химических характеристик порошка тантала.

Глава 1. Аналитический обзор литературы. Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературных источников по теме диссертации, который включает пять разделов. В первом рассмотрены физико-химические свойства тантала. Во втором рассмотрены основные области практического применения и использования тантала. В третьем рассмотрены способы получения порошков тантала. Промышленные способы получения порошков тантала можно подразделить на несколько групп: восстановление из комплексных фторидов, восстановление из оксидов, восстановление из хлоридов, электролиз в расплавленных средах, измельчение компактных металлов. В четвертом рассматривают возможность и условия получения конденсаторного порошка тантала. Общим требованием ко всем типам порошков является высокая степень чистоты по металлическим и неметаллическим примесям. Полученные первичные порошки тантала не отвечают ряду требований, предъявляемых к конденсаторным порошкам. Поэтому для получения порошков конденсаторного класса первичные порошки тантала после восстановления подвергают агломерации, легированию и деоксидированию. В пятом рассмотрены условия изготовления объемно-пористых танталовых анодов конденсаторов. Объемно-пористые аноды в основном получают традиционными

методами порошковой металлургии: путем прессования заготовок требуемой формы и размеров с последующим спеканием в вакууме при температуре и последующей формовкой анода. Формовку тантала ведут в 0,01 – 1 % растворе ортофосфорной кислоты.

Глава 2. Исследования процесса получения порошка тантала высокой чистоты с нанокристаллической структурой. Во второй главе описаны методы определения основных физико-химических характеристик порошка тантала, методика восстановления фтортанталата калия натрием и приведены результаты исследований зависимости свойств получаемого порошка тантала от параметров проведения процесса восстановления фтортанталата калия натрием.

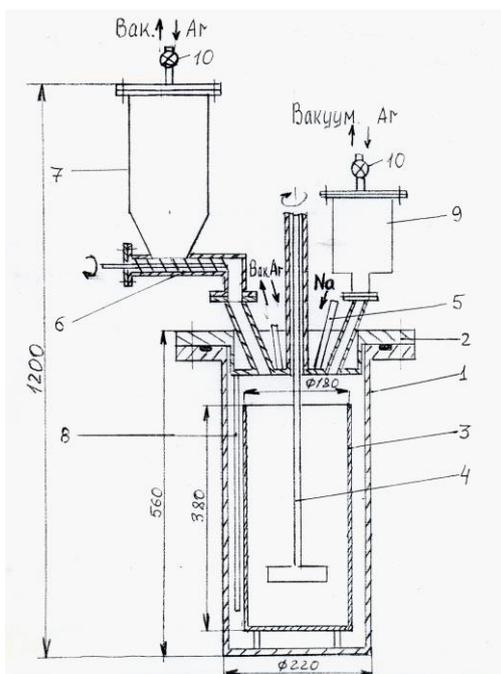
Принято считать, что порошок с нанокристаллической структурой должен состоять из кристаллитов размером, не превышающим 0,1 мкм (100 нм). В связи с этим, на первом этапе необходимо было из имеющихся способов выбрать тот, который позволяет получать высокочистый порошок, обладающий большей удельной поверхностью. Расчетная величина удельной поверхности при этом $\sim 2,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

Выбран и физико-химически обоснован способ получения порошков тантала высокой чистоты с нанокристаллической структурой путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием. Выполнена термодинамическая оценка реакции восстановления фтортанталата калия металлическим натрием. Расчет теоретической температуры реакции показал, что при отсутствии теплотеря за счет тепла, выделяющегося в процессе реакции, продукты плавки, кроме тантала, должны находиться в жидком состоянии, что определяет полноту прохождения реакции. Температуру плавления шлака можно снизить за счет добавления инертных солей разбавителей. В качестве солей разбавителей могут использоваться хлористый калий, хлористый натрий, фтористый калий и фтористый натрий.

Были проанализированы диаграммы плавкости двойных и тройных солевых систем, а также изотермы поверхности ликвидуса для оценки возможности снижения температуры процесса восстановления. Показано что, меняя соотношение фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли можно изменять и температурный режим, и величину удельной поверхности, а, значит, размер зерна в самых широких пределах.

Разработан способ газо-жидкостного восстановления порошка тантала. При этом фтортанталат калия частично восстанавливается в парах натрия, образуя каркас тантала мелкокристаллической структуры. Восстановление основной массы фтортанталата калия протекает в жидкой фазе.

Восстановление проводилось на опытной укрупненной лабораторной установке, разработанной и изготовленной в АО «ВНИИНМ», схема которой представлена на рисунке 1.



- 1 – аппарат для восстановления; 2 – крышка аппарата; 3 – реакционный тигель;
 4 – мешалка; 5 – линия подачи натрия; 6 – шнековый питатель-дозатор солей;
 7 – бункер загрузки солей; 8 – термопара; 9 – конденсатор паров натрия;
 10 – вентили аргонно-вакуумной линии

Рисунок 1 – Схема установки натриетермического восстановления порошка тантала

Для разработки технологии проведено исследование влияния отношения фтортанталата калия (ФТК) и инертной шлакообразующей соли – хлорида калия (KCl), а также температуры процесса восстановления фтортанталата калия натрием на удельную поверхность и величину кристаллитов получаемого порошка.

Предварительно подготовленную смесь фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли хлорида калия, в соотношении ФТК:KCl = 1:1-2 по массе, загружали частично в тигель, находящийся в аппарате, в котором производили восстановление, частично – в бункер для подгрузки в процессе восстановления. Тигель устанавливали в реакционный аппарат с мешалкой, уплотняли крышкой, и аппарат вакуумировали до давления 1,33 Па (10^{-2} мм рт. ст.), заполняли аргоном и нагревали электропечью до 800 °С для расплавления шихты. Далее включали мешалку для гомогенизации расплава солей, а нагрев печи отключали. После охлаждения расплава до температуры 720 °С на поверхность расплава подали жидкий натрий.

Разработанный процесс восстановления состоит из двух этапов. На первом этапе, при постоянном перемешивании, на поверхность расплава подают необходимое количество расплавленного натрия, нагретого до температуры 130 °С, со скоростью от 0,03 до 0,09 кг/мин.

В результате протекания реакции восстановления наблюдался рост температуры, средние значения которой поддерживали в интервале от 720 до 830 °С.

На втором этапе, не прекращая подачи натрия, в аппарат на поверхность расплава загружают смесь фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли из бункера при помощи шнекового питателя-дозатора. Скорость загрузки фтортанталата калия составляет от 0,1 до 0,3 кг/мин, а скорость подачи натрия составляет от 0,03 до 0,1 кг/мин. Восстановление проводят при постоянном перемешивании. Мешалку периодически поднимают, при этом температура в тигле постепенно снижается и находится в диапазоне от 750 до 500 °С в зависимости от условий проведения процесса. По окончании процесса восстановления мешалку отключают и поднимают из реакционной массы. Температуру в случае необходимости поднимают до 700 – 750 °С и с помощью форвакуумного насоса из аппарата удаляют непрореагировавший избыточный натрий отгонкой в конденсатор при остаточном давлении менее 1333 Па (10 мм рт. ст.). Избыток натрия составляет 5 %. Затем аппарат заполняют аргоном и охлаждают до комнатной температуры.

После охлаждения аппарат разбирают и извлекают из него тигель с реакционной массой. Продукты реакции удаляют из тигля, измельчают на щековой дробилке, направляют на гидрометаллургическую переработку и отмывают полученный порошок тантала от солей. Отмывки проводят дистиллированной водой. Перемешивание пульпы производят путем подачи очищенного сжатого воздуха в реактор для отмывки.

Отмытый порошок тантала обрабатывают 0,5 % раствором плавиковой кислоты, либо 5 % раствором соляной кислоты, фильтруют и отмывают от кислоты на вакуумном нутч-фильтре и сушат при температуре 100 °С на воздухе в сушильном шкафу.

Полученные в процессе восстановления порошки тантала называют первичными или исходными.

Снижение температуры процесса восстановления фтортанталата калия натрием препятствует росту кристаллов тантала. С целью получения нанокристаллического порошка тантала были проведены исследования процесса восстановления при пониженных температурах, с различными соотношениями фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли, загруженных в тигель и в бункер, а также соотношения загрузок в тигель и в бункер. Также были проведены исследования влияния скорости загрузки шихты и натрия в реакционный аппарат.

Результаты исследований зависимости удельной поверхности порошка тантала от содержания фтортанталата калия в шихте и скорости подачи в реакционный аппарат фтортанталата калия и натрия представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость удельной поверхности порошка тантала от содержания фтортанталата калия в шихте и скорости подачи фтортанталата калия и натрия

Отношение ФТК:КСl		Отношение ФТК тигель:бункер	Скорость подачи на 100 см ² сечения реактора, кг/мин		Температура, °С	Удельная поверхность, м ² /г
в тигле	в бункере		ФТК	Na		
0,6 - 1	0,6 – 0,8	0,6 - 1	0,1 – 0,2	0,05 – 0,07	650 – 750	0,9 – 3,0
0,4 – 0,6	0,4 – 0,6	0,4 – 0,6	0,2 – 0,4	0,06 – 0,08	500 – 600	4,0 – 7,0
0,4 – 0,6	0,3 -0,5	0,2 – 0,5	0,3 – 0,5	0,07 – 0,1	500 – 550	8,0 – 10,0

Найдено, что изменяя соотношения фтортанталата калия и инертной соли, соотношения масс фтортанталата калия загруженных в тигель и в бункер, а также изменяя скорости подачи в реакционный аппарат фтортанталата калия и натрия, регулируется температура процесса, что позволяет регулировать удельную поверхность получаемого порошка тантала в широком диапазоне от 1 до 10 м²/г и выше с нанокристаллической структурой. На рисунке 2 представлена зависимость удельной поверхности порошка тантала от температуры восстановления.

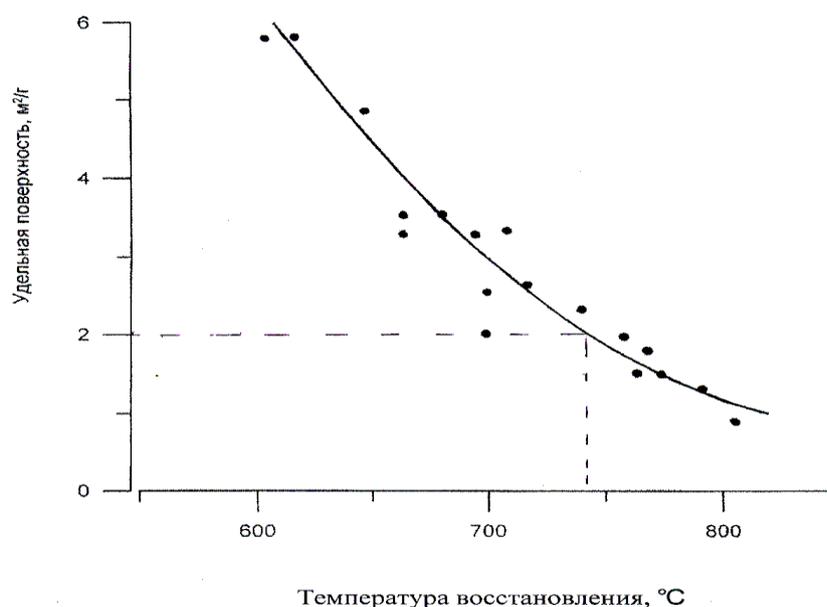


Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности порошка тантала от температуры восстановления

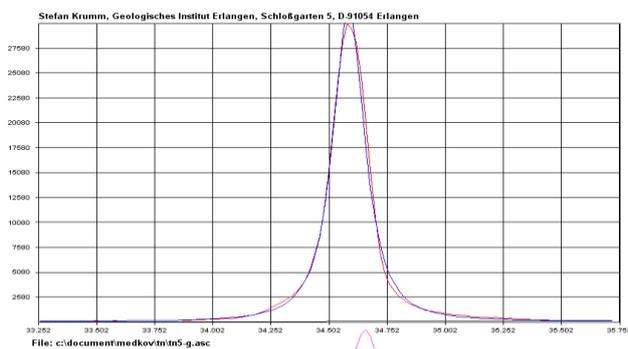
Для получения и выделения наиболее мелких фракций порошки подвергают разделению в ходе гидрометаллургической переработки. Таким образом можно получать порошки с удельной поверхностью более $7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты проведенных исследований были оформлены Патентом РФ № 2242329 от 20.12.2004 г. «Способ получения порошка тантала».

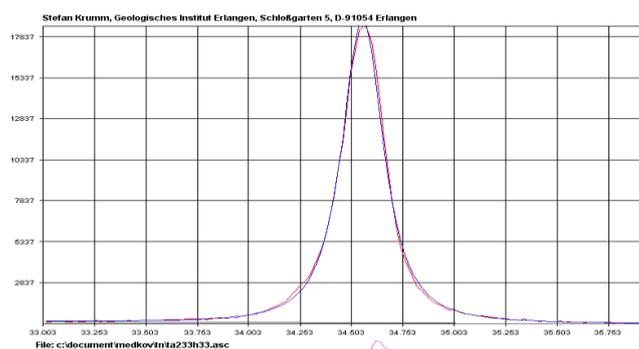
Глава 3. Исследование свойств нанокристаллического порошка тантала. Был проведен рентгеноструктурный анализ полученных порошков тантала, для определения размеров кристаллитов порошка. (Кристаллиты – мелкие кристаллы, не имеющие отчетливо выраженные границы. Кристаллит, имеющий отчетливые границы, называется зерном. При кристаллографических исследованиях вместо термина зерно используется близкий по значению термин «область когерентного рассеивания» (ОКР).

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН 3М с применением монохроматизированного $\text{Cu } K\beta$ – излучения.

На рисунке 3 представлены профили дифракционных максимумов порошков тантала.



Удельная поверхность – $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$



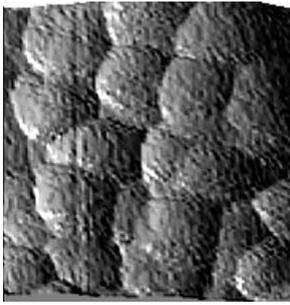
Удельная поверхность – $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$

Рисунок 3 – Профили дифракционных максимумов порошка тантала

Количественные значения размеров зерен (ОКР) были получены путем проведения Фурье – анализа профилей дифракционных максимумов кратных порядков (110) и (220).

Было установлено, что порошки тантала с удельной поверхностью $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ имеют величину кристаллитов в диапазоне от 5 до 100 нм, с удельной поверхностью $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ – от 5 до 50 нм, что свидетельствует об их нанокристаллической структуре.

Подтверждением нанокристаллической структуры полученного порошка тантала с удельной поверхностью $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ служат исследования, проведенные на атомно-силовом микроскопе. На рисунке 4 представлено изображение первичного порошка тантала с атомно-силового микроскопа.



2,9 x 3,0 мкм
Шаг сканирования
31 нм.
Средний размер
объекта 118 нм.



2,4 x 2,4 мкм
Шаг сканирования
21 нм.
Средний размер
объекта 106 нм.



640 x 600 нм
Шаг сканирования
17 нм.
Средний размер
объекта 67 нм.

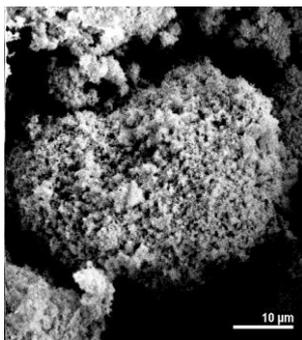


317 x 305 нм
Шаг сканирования
3 нм.
Средний размер
объекта 17 нм.

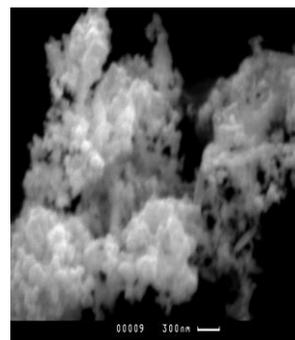
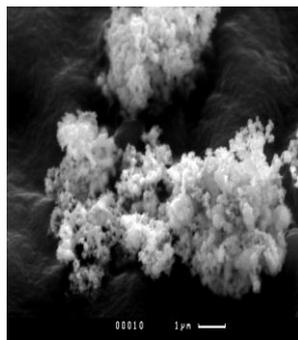
Рисунок 4 – Изображение первичных порошков тантала с атомно-силового микроскопа

На рисунке 4 хорошо проявляется ультрадисперсная (нанокристаллическая) структура образца. При различном шаге сканирования средний размер кристаллитов порошка тантала составляет от 118 нм до 17 нм.

Также для определения формы и размера частиц проводили исследования порошков тантала на сканирующем электронном микроскопе. Было получено большое количество изображений во вторичных электронах, как конгломератов, так и отдельных частиц. На рисунке 5 представлены изображения первичных порошков тантала.



Удельная поверхность – 5,6 м²/г



Удельная поверхность – 8,2 м²/г

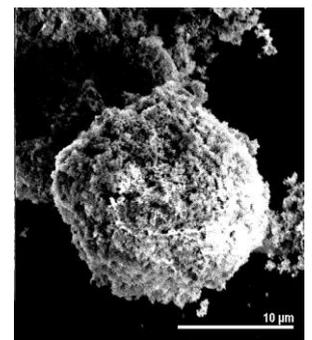
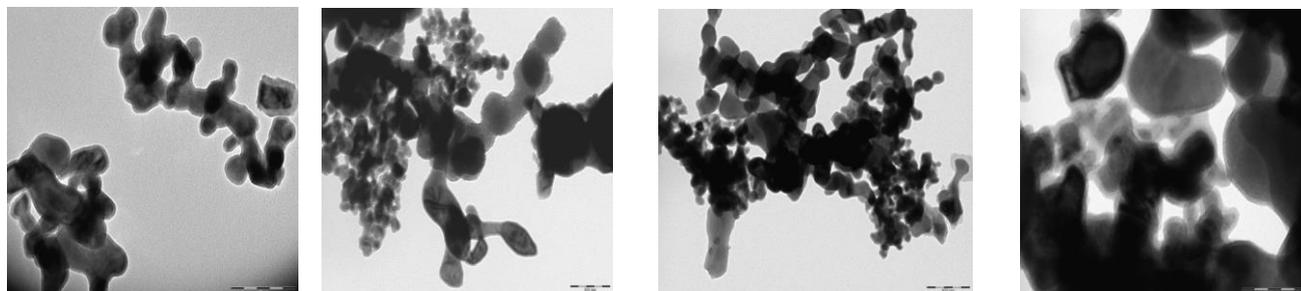


Рисунок 5 – Изображения первичных порошков тантала с электронного микроскопа

Как следует из рисунка 5, порошок состоит из частиц размером от 10 до 100 мкм. Частицы имеют округлую форму и пористую структуру. При большем увеличении видно, что частицы порошка состоят из кристаллитов размером от 10 до 100 нм. С увеличением удельной поверхности порошка уменьшается размер, как частиц, так и кристаллитов.

Первичный нанокристаллический порошок тантала также был исследован методом электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Изображение кристаллитов было получено в виде черно-белой фотографии с нанесенным масштабом измерений 100 нм и 50 нм. Полученные изображения представлены на рисунке 6.



Удельная поверхность – 5,6 м²/г

Удельная поверхность – 8,2 м²/г

Рисунок 6 – Изображения первичных нанокристаллических порошков тантала с электронного просвечивающего микроскопа

Как видно на рисунке 6, величина частиц не превышает 100 нм, это также подтверждает нанокристаллическую структуру порошка.

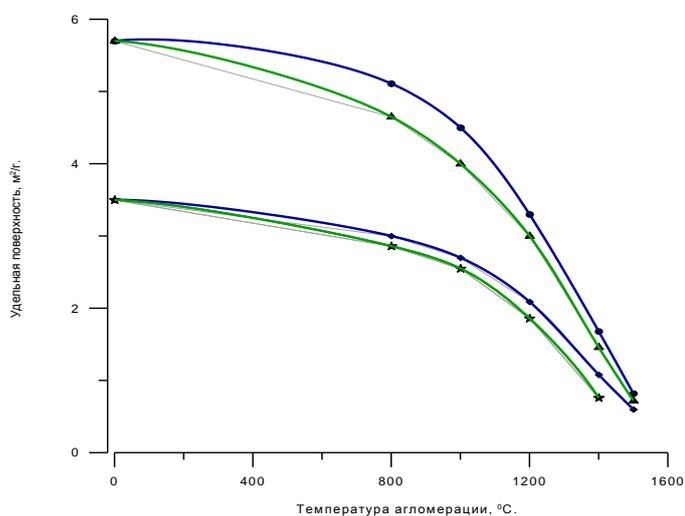
Были проведены исследования гранулометрического состава полученных порошков тантала. Полученные результаты показывают, что порошок тантала представляет собой агломераты частиц. Практически все частицы меньше 5 мкм.

Первичный порошок тантала также исследовали на ртутном порозиметре Pascal 140 – 440. Так установили, что частицы порошка состоят из слабо спеченных между собой кристаллитов величиной менее 100 нм. В свою очередь порошок тантала обладает значительной пористостью, а размеры пор близки к размерам зерен.

Показано, что полученные первичные порошки тантала обладают требуемой чистотой по химическому составу, предъявляемой к порошкам конденсаторного класса и пригодны для производства из него порошка конденсаторного класса. Это подтверждает проведенный химический анализ и определенные электрические характеристики порошка.

Глава 4. Исследования получения порошка тантала конденсаторного класса. Для превращения первичного порошка тантала в конденсаторный порошок его необходимо агломерировать, легировать и деоксидировать. Это необходимо для получения порошков с различной удельной емкостью и требуемыми токами утечки.

Первичные танталовые порошки подвергают термообработке в вакууме при температуре от 800 до 1500 °С с целью агломерации и рекристаллизации. Влияние времени и температуры термообработки на величину удельной поверхности представлено на рисунке 7.



●, ■ - время агломерации 30 мин. ▲, ★ - время агломерации 60 мин.

Рисунок 7 – Влияние температуры и времени агломерации в вакууме на удельную поверхность порошков тантала

Изменение режимов агломерации позволяет получать порошки тантала с различной удельной поверхностью, а соответственно и с различной удельной емкостью.

С увеличением температуры агломерации удельная поверхность и удельный заряд изготовленных из порошка анодов снижаются.

Первичные порошки тантала содержат значительное количество кислорода, сосредоточенного главным образом в поверхностном слое. Вакуумная термообработка первичного нанокристаллического порошка тантала приводит к увеличению содержания кислорода за счет растворения поверхностного кислорода в объеме металла и дополнительного окисления при пассивации на воздухе, что увеличивает токи утечки. В связи с этим порошки подвергают деоксидированию для снижения содержания кислорода.

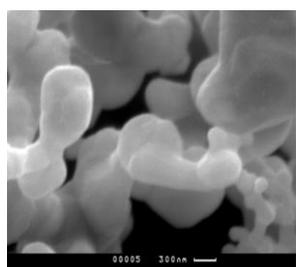
Для проведения деоксидирования танталовый порошок смешивали с порошком металлического магния и нагревали в инертной атмосфере. Порошок магния добавляли в количестве, превышающем от 3 до 5 раз стехиометрически необходимое количество от содержания кислорода в порошке тантала. Данные по содержанию кислорода в порошке тантала до и после деоксидирования при температурах от 700 до 800 °С представлены в таблице 2. Для определения содержания кислорода в порошке тантала применялся инфрокрасно-абсорбционный метод. Как видно из данных, представленных в таблице 2, содержание кислорода в порошке тантала при деоксидировании уменьшается в 2 – 3 раза.

Из агломерированных и деоксидированных порошков тантала изготавливали аноды и определяли их электрические характеристики, которые во всех случаях соответствуют нормируемому току утечки и зарядам от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г.

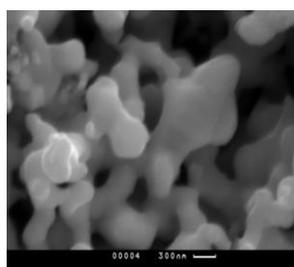
Таблица 2 – Результаты определения содержания кислорода в танталовых порошках до и после деоксидирования

Содержание кислорода до деоксидирования, %, масс	Температура деоксидирования, °С	Время деоксидирования, час	Содержание кислорода после деоксидирования, %, масс
1,2	800	2	0,4
1,6	700	2	0,9
1,6	750	2	0,7
1,6	800	1	0,7
1,6	800	2	0,5
1,6	850	1	0,6
1,6	850	2	0,5
1,8	800	2	0,5
2,1	800	2	0,7

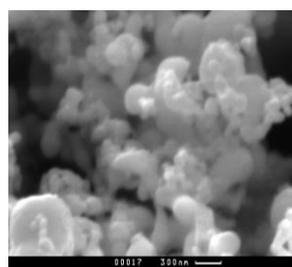
Разработанный способ агломерации и деоксидирования нанокристаллических порошков показал возможность получения порошков конденсаторного класса с зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г. На рисунке 8 показана структура конденсаторных порошков тантала.



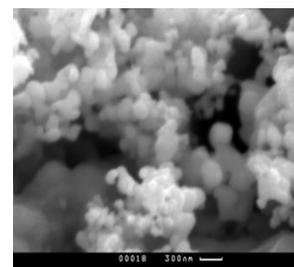
Удельная емкость
18 000 мкКл/г.
Температура
агломерации
1500 °С
Удельная
поверхность 1,4 м²/г



Удельная емкость
28 000 мкКл/г.
Температура
агломерации
1400 °С
Удельная
поверхность 2,4 м²/г



Удельная емкость
75 000 мкКл/г.
Температура
агломерации
900 °С
Удельная
поверхность 5,6 м²/г



Удельная емкость
96 000 мкКл/г.
Температура
агломерации
800 °С
Удельная
поверхность 8,2 м²/г

Рисунок 8 – Изображения конденсаторных порошков тантала со сканирующего электронного микроскопа

После проведения процессов термообработки измеряли текучесть порошка тантала.

Измерения проводили на установке, разработанной в АО «ВНИИНМ». Измерительная ячейка представляет воронку с калиброванным отверстием диаметром 3,8 мм, углом 27⁰7', способную колебаться с различной частотой. По рекомендациям АО «Элеконд» (г. Сарепул) для измерения текучести была принята частота 38,5 Гц.

В первичном порошке тантала содержится большое количество мелких фракций от 0,1 до 10 мкм, что отрицательно сказывается на его текучести. При термообработке происходит укрупнение частиц порошка, исчезает мелкая фракция, 80 % частиц имеет величину от 40 до 200 мкм и тем самым улучшается текучесть порошка.

Для порошков с удельным зарядом 50 тыс. мкКл/г и выше одной агломерации для получения текучего порошка недостаточно. Были рассмотрены способы улучшения текучести таких порошков различными сочетаниями введения модифицирующих добавок, грануляции, отсева мелкой фракции и агломерации. В качестве модифицирующих добавок применяли соединения: NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, метилцеллюлозу и этиловый спирт.

Одним из способов улучшения текучести являться при варьирование изменений фракционного состава порошка, было установлено, что требованием по текучести отвечают порошки крупностью более 32 мкм.

Другим способом улучшения текучести являться грануляция порошка – введение добавок, обладающих клеящими свойствами, с последующим протираем образованной шихты через сито с соответствующими ячейками. Основное требование, предъявляемое к добавкам – они не должны загрязнять порошок, т.е. должны удаляться в процессе рекристаллизации или спекании анодов. Нами разработан способ, заключающийся в замешивании порошка тантала в водноспиртовом растворе, грануляции порошка на вибраторе, сушке гранул и рекристаллизационном отжиге.

Было показано, что из первичного нанокристаллического танталового порошка путем сочетания нескольких способов обработки можно получить порошок, пригодный для применения при изготовлении чип – конденсаторов. Было изготовлено несколько партий танталового порошка конденсаторного класса. Результаты их испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние модифицирующих добавок на текучесть порошка тантала

Образец порошка тантала	Текучесть, с	Усадка, %	Заряд, мкКл/г	Ток утечки, нА/мкКл
Первичный, фракция – 200	Не течет	5,2	43 000	1,86
Фракция – 200 + 20	42	5,4	44 000	1,79
Фракция – 200 + 25	27	5,8	47 200	1,21
Фракция – 200 + 32	18	6,1	49 100	1,10
С добавкой фосфора	42	4,6	48 000	1,6
С добавкой азота	45	4,5	48 800	1,5
С добавкой 2 % метилцеллюлозы	37	3,2	44 000	1,6
С добавкой 6 % этилового спирта	19	4,8	49 600	1,10
С добавкой 25 % этилового спирта	9	2,4	48 900	1,16

Как видно из таблицы 3 добавки фосфора, азота и метилцеллюлозы увеличивают токи утечки и только добавка этилового спирта удовлетворяет требованиям. В результате проведенных исследований был разработан способ получения текучего порошка тантала, Ноу-Хау АО «ВНИИНМ» КТ № 79 от 03.10.2008 г. Предметом изобретения является создание способа получения текучего высокоемкого порошка тантала конденсаторного класса с размером пористых частиц – $300 + 20$ мкм и удельным зарядом от 10 000 до 100 000 мкКл/г.

Глава 5. Исследование процессов изготовления оксидированных анодов. Для изготовления конденсаторов порошки тантала прессуют в аноды, спекают в вакууме и электролитически на поверхность и в поры анода наносят псевдоаморфный слой оксида тантала.

Как сказано ранее, нами разработана технология получения натриетермических порошков с удельной поверхностью до $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Такие порошки могут показывать удельный заряд от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г и выше. Однако при изготовлении из них спеченных оксидированных анодов и определении их электрических характеристик потребовалось проведение дополнительных исследований.

Были исследованы процессы изготовления оксидированных анодов высокоемких танталовых порошков, прошедших различную термообработку, обладающих соответствующими удельными поверхностями от 0,6 до $10 \text{ м}^2/\text{г}$ и спеченных при разных температурах. Исследовано влияние массы анода, напряжения, времени, плотности тока, температуры оксидирования спеченных анодов на электрические характеристики анодов.

Были проведены исследования влияния плотности тока на ток утечки и заряд оксидированных анодов. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 9.

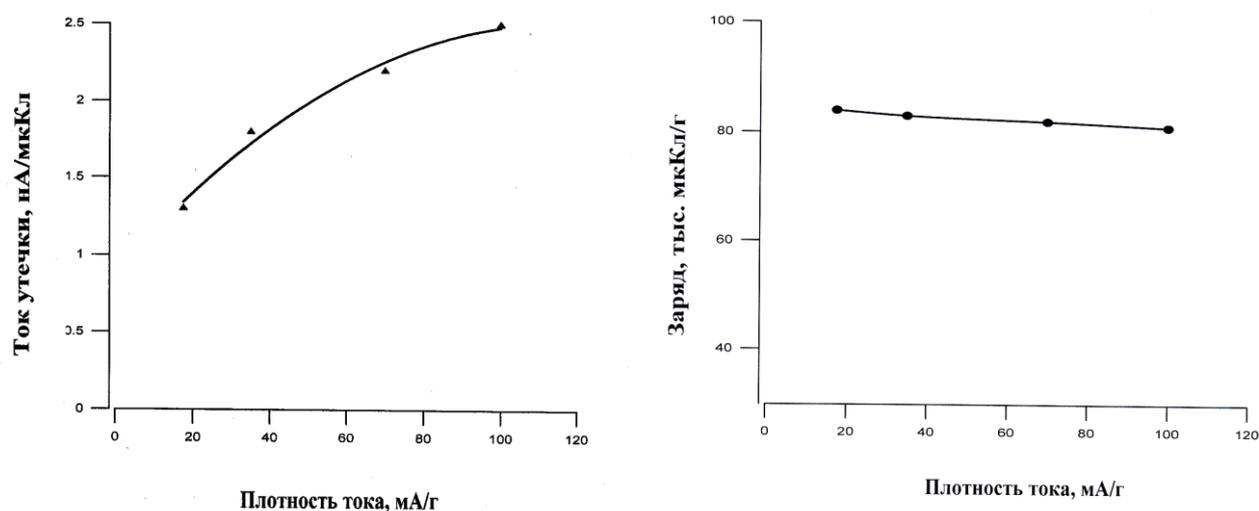


Рисунок 9 – Влияние плотности тока на ток утечки и заряд оксидированных анодов из порошка тантала

Установлено, что увеличение плотности тока повышает ток утечки анодов и практически не влияет на их удельный заряд.

Существенно влияет на электрические характеристики анодов температура оксидирования анодов. Были проведены исследования влияния температуры оксидирования анодов на ток утечки и заряд анодов. Результаты представлены на рисунке 10.

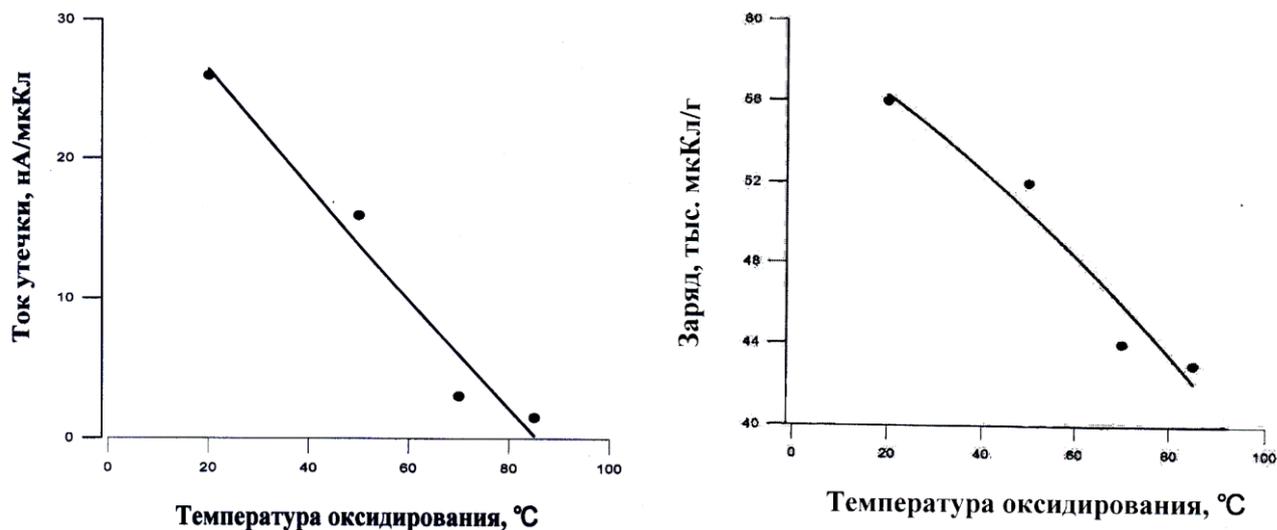


Рисунок 10 – Влияние температуры оксидирования на ток утечки и заряд оксидированных анодов из порошка тантала

Было исследовано влияние массы анода на электрические характеристики анодов. Впервые установлено, что характерной особенностью высокоёмкого порошка тантала от 50 тыс. мкКл/г и выше является зависимость удельного заряда от массы анода. Результаты зависимости заряда оксидированных анодов от их массы представлены на рисунке 11.

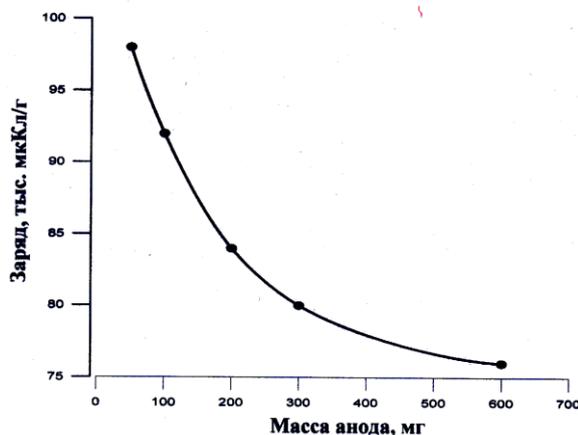


Рисунок 11 – Зависимость удельного заряда изделий из высокоёмких порошков тантала от массы анода

Для увеличения удельного заряда требуется снижение массы анода конденсатора. В результате проведенных, нами исследований была разработана методика оксидирования высокоёмких танталовых анодов.

Таким образом, была разработана технология получения порошков тантала конденсаторного класса с зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г, отвечающих всем требованиям разработчиков конденсаторов. В АО «ВНИИНМ» было создано опытно-промышленное производство высокоёмких порошков тантала конденсаторного класса, что подтверждено актами.

Несколько партий изготовленного танталового конденсаторного порошка были отправлены на АО «Элеконд», г. Сарепул, где было произведено его тестирование. Порошки были признаны пригодными для изготовления конденсаторов.

АО «Элеконд» на базе танталовых порошков, произведенных в АО «ВНИИНМ», разработал и выпустил опытные партии новых типов электролитических объемно-пористых конденсаторов, а также оксидно-полупроводниковые чип-конденсаторы.

Некоторые конденсаторы, произведенные АО «Элеконд» из порошков тантала производства АО «ВНИИНМ», представлены на рисунке 12.

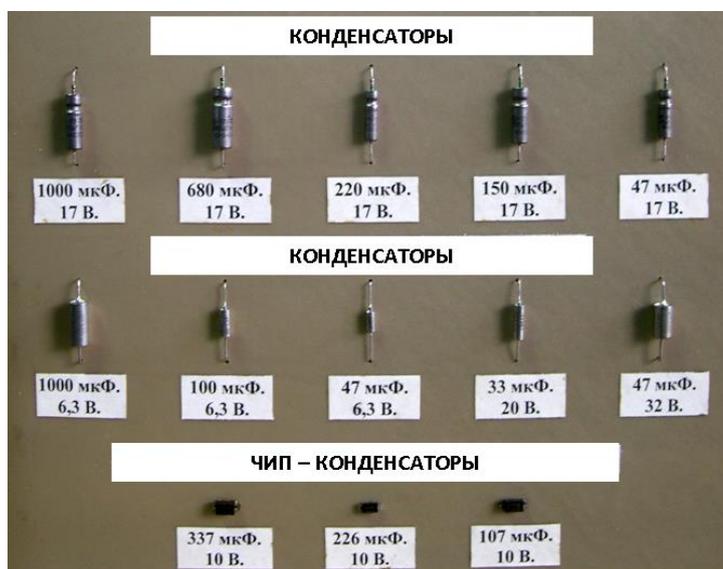


Рисунок 12 – Изображение танталовых конденсаторов и чип-конденсаторов

Получены опытные партии конденсаторных порошков тантала с удельным зарядом до 150 тыс. мкКл/г.

Таким образом, нанокристаллические первичные порошки тантала являются универсальными для получения конденсаторных порошков всех классов с удельным зарядом от 10 000 мкКл/г до 150 000 мкКл/г и выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана технология получения порошков тантала с нанокристаллической структурой и с регулируемой удельной поверхностью от 2,0 до 12,0 м²/г, путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием.

2. Показано, что для получения нанокристаллического порошка тантала определяющее значение имеет температура процесса восстановления, которая зависит от соотношения фтортанталата калия с инертной шлакообразующей солью в шихте и скоростью подачи шихты и натрия в аппарат восстановления.

3. Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и ртутной порометрии показано, что порошки тантала с удельной поверхностью от 2,0 м²/г и выше состоят из пористых частиц величиной от 1 до 100 мкм и открытой пористостью до 89 %. Частицы представляют собой слабосвязанные друг с другом кристаллиты величиной от 5 до 100 нм.

4. Определены оптимальные условия проведения процессов агломерации нанокристаллического порошка тантала и деоксидирования агломерированного порошка металлическим магнием для получения порошков тантала конденсаторного класса.

5. Разработана технология получения высокоемкого порошка тантала конденсаторного класса с удельным зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г и током утечки не более 2 нА/мкКл, что ниже нормируемого значения – 2,3 нА/мкКл из порошка с нанокристаллической структурой.

6. Разработан способ получения текучего высокоемкого порошка тантала конденсаторного класса с удельным зарядом от 50 тыс. мкКл/г и выше.

7. Впервые установлена зависимость удельного заряда от массы анода и разработана методика оксидирования высокоемких танталовых анодов.

8. В АО «ВНИИНМ» создано опытно-промышленное производство высокоемкого порошка тантала конденсаторного класса, на основе которых АО «Элеконд» разработало и изготовило опытные партии новых электролитических объемно-пористых конденсаторов, а также оксидно-полупроводниковых чип-конденсаторов.

Список работ по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Танталовые порошки для электролитических конденсаторов [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера и др. // Цветные металлы. – 2005. – № 7. – С.89 – 90.

2. Ultra fine tantalum powder for advanced capacitors [Текст] / A.L. Nebera, Yu. E. Markushkin, V.D. Azarov, N.M. Ermolaev // Journal of Guangdong non-ferrous metals. – 2005. – V.15. – № 2, 3. – P.339.

3. Небера, А.Л. Танталовые порошки с нанокристаллической структурой; получение, свойства, перспективы использования [Текст] / А.Л. Небера, А.В. Лизунов, А.А. Семенов // Композиты и наноструктуры. – 2015. – Т.7. – № 3.– С.121 – 126.

Список патентов и Ноу-Хау:

1. Пат. 2242329 Российская Федерация, МПК В22F 9/18. Способ получения порошка тантала [Текст] / Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Небера А.Л., Ермолаев Н.М.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара. – № 2002118782/02, заявл. 16.07.2002; опубл. 20.12.2004, Бюл. № 35 – 7 с.: ил.

2. Ноу-Хау Российская Федерация, КТ № 7. Способ получения нанокристаллического порошка тантала и переработка его в конденсаторный порошок [Текст] / Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Небера А.Л., Ермолаев Н.М.; заявитель АО «ВНИИНМ», 02.03.2006., приказ № 267/у от 01.08.2006, 19 с.: ил.

3. Ноу-Хау Российская Федерация, КТ № 79. Способ получения высоко текучего порошка тантала [Текст] / Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Небера А.Л., Ермолаев Н.М.; заявитель АО «ВНИИНМ», 03.10.2008., приказ № 658/у от 31.10.2008, 7 с.: ил.

Список публикаций других изданий:

1. Порошки тантала с нанокристаллической структурой для электролитических конденсаторов [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // Научная сессия МИФИ; Сборник научных трудов, Т.9, МИФИ, Москва, 2004, С.219 – 220.

2. Ultra fine tantalum powder for advanced capacitors [Text] / A.L. Nebera, Yu. E. Markushkin, V.D. Azarov, N.M. Ermolaev // 8-th China – Russia Symposium on New Materials and Technologies, Guangzhou, China, 2-5 November 2005, P.12.

3. Мелкодисперсные танталовые порошки для высокоемких конденсаторов [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // VII Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»; Сборник тезисов, МИФИ, Московская обл., г. Ершово, 22-24 ноября 2005, С.89.

4. Нанокристаллические высокоемкие конденсаторные порошки тантала [Текст] / А.П. Костылев, Ю.Е. Маркушкин, А.Л. Небера и др. // Инновационный форум Росатома, Москва, 27-28 июня 2006, С.138 – 139.

5. Нанокристаллические высокоемкие конденсаторные порошки тантала [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // Дни Москвы в Томске; Круглый стол «Наноматериалы и нанотехнологии», Томск, 5-7 июля 2006, С.5.

6. Порошки тантала с нанокристаллической структурой для высокочастотных конденсаторов [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // Российская научная конференция МАЯТ-ОФИЭ. – 2006, Сборник тезисов, Краснодарский край, г. Туапсе, 3-7 октября 2006, С.91.
7. Применение порошков тантала с нанокристаллической структурой для высокочастотных конденсаторов [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // Материалы IV научно-практической конференции материаловедческих обществ России, «Новые градиентные и слоистые композиты», Сборник тезисов, МИФИ, Московская обл., г. Ершово, 21-24 ноября 2006, 2006, С.73 – 74.
8. Маркушкин, Ю.Е. Биоинертные нанокристаллические порошки тантала для изучения терапевтических воздействий в онкологии [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // Инновационный форум Росатома «АтомМед-2007», Москва, 2007, С.138 – 139.
9. Нанокристаллические высокочастотные конденсаторные порошки тантала [Текст] / А.Л. Небера, Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, Н.М. Ермолаев // VIII Международный форум «Высокие технологии XXI века», Москва, 23-26 апреля 2007, С.89 – 90.
10. Нанокристаллические высокочастотные конденсаторные порошки тантала [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // Круглый стол «Промышленная электроника – перспективы сотрудничества», Москва, 16 июля 2007, С.16.
11. Разработка промышленной технологии получения порошков тантала конденсаторного класса [Текст] / А.Л. Небера, Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, Н.М. Ермолаев // Российская научно-техническая конференция, Чепетский механический завод, Сборник тезисов, г. Глазов, 2008, С.23 – 25.
12. Порошки тантала с нанокристаллической структурой [Текст] / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера, Н.М. Ермолаев // Инновационный форум Росатома «Нано-Тех 2008», Москва, 2008, С.142 – 144.
13. Небера, А.Л. Исследование порошков тантала с нанокристаллической структурой [Текст] / А.Л. Небера, А.В. Лизунов, Ю.Е. Маркушкин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2012. – № 2(73). – С.114 – 122.
14. Небера, А.Л. Танталовые нанокристаллические порошки в применении к задачам медицины [Текст] / А.Л. Небера, А.В. Лизунов, А.А. Семенов // Российская научная конференция МАЯТ-2014, Сборник тезисов, Московская обл., г. Звенигород, 7-9 октября 2014, С.91.
15. Небера, А.Л. Получение порошков тантала с нанокристаллической структурой для электролитических конденсаторов [Текст] / А.Л. Небера, А.В. Лизунов, А.А. Семенов // Международная научно-техническая конференция, Соликамский магниевый завод, Сборник тезисов, г. Соликамск, 15-18 марта 2016, С.58.