

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

кандидат технических наук

Маркушкин Юрий Евгеньевич

Научный консультант

кандидат химических наук

Семёнов Александр Александрович

Москва – 2016

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1 Аналитический обзор литературы..... | 11 |
| 1.1 Физические и химические свойства тантала | 11 |
| 1.2 Производство и области применения тантала | 13 |
| 1.3 Способы получения порошков тантала | 16 |
| 1.3.1 Восстановление тантала из фтортанталата калия металлическим натрием | 16 |
| 1.3.2 Восстановление тантала из оксидов..... | 22 |
| 1.3.3 Восстановление тантала из хлоридов..... | 25 |
| 1.3.4 Электролитические способы получения порошка тантала..... | 28 |
| 1.3.5 Получение порошков из компактных металлов..... | 31 |
| 1.4 Получение конденсаторного порошка..... | 32 |
| 1.5 Изготовление объемно-пористых танталовых анодов конденсаторов..... | 38 |
| Выводы по главе 1 | 43 |
| Глава 2 Исследования процесса получения порошка тантала высокой чистоты с нанокристаллической структурой..... | 45 |
| 2.1 Выбор способа получения порошка тантала..... | 45 |
| 2.2 Термодинамический расчет реакции восстановления фтортанталата калия натрием, выбор солевых добавок..... | 46 |
| 2.3 Характеристика исходных материалов..... | 52 |
| 2.4 Разработка технологии получения порошка тантала высокой чистоты с нанокристаллической структурой | 53 |
| 2.5 Разработка и изготовление укрупненной лабораторной установки натриетермического восстановления фтортанталата калия | 55 |
| 2.6 Методика восстановления фтортанталата калия натрием | 57 |
| 2.7 Исследование процесса восстановления фтортанталата калия металлическим натрием | 58 |

| | |
|--|-----|
| 2.8 Разработка и изготовление опытно-промышленной установки натриетермического восстановления фтортанталата калия | 66 |
| 2.9 Методы определения физико–химических характеристик порошка тантала | 69 |
| 2.9.1 Методика выполнения измерений удельной поверхности порошка тантала | 70 |
| 2.9.2 Методика выполнения измерения фракционного состава порошка тантала | 71 |
| 2.9.3 Методика выполнения измерения размера кристаллитов порошка тантала | 73 |
| 2.9.4 Методика выполнения измерения массовых долей примесей в порошке тантала | 75 |
| 2.9.5 Методика выполнения измерения массовой доли кислорода в порошке тантала | 78 |
| 2.9.6 Методика выполнения измерений удельного заряда и удельного тока утечки порошка тантала | 79 |
| Глава 3 Исследование свойств нанокристаллического порошка тантала | 85 |
| 3.1 Рентгеноструктурный анализ порошка тантала..... | 85 |
| 3.2 Исследование на атомно-силовом микроскопе порошка тантала..... | 86 |
| 3.3 Исследование на сканирующем электронном микроскопе порошка тантала | 90 |
| 3.4 Исследование на электронном просвечивающем микроскопе порошка тантала | 97 |
| 3.5 Исследование гранулометрического состава порошка тантала..... | 101 |
| 3.6 Исследование на ртутном порозиметре порошка тантала..... | 103 |
| 3.7 Исследование химического состава порошка тантала..... | 105 |
| 3.8 Исследование электрических характеристик первичного порошка тантала..... | 106 |
| Глава 4 Исследования получения порошка тантала конденсаторного класса..... | 109 |
| 4.1 Агломерация первичного порошка тантала..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| 4.2 Деоксидирование порошка тантала..... | 113 |
| 4.3 Текучесть танталового порошка конденсаторного класса..... | 121 |
| 4.4 Исследование влияния способов модификации и грануляции первичного нанокристаллического порошка тантала на физико-электрические свойства | 129 |
| Глава 5 Исследование процессов изготовления оксидированных анодов..... | 134 |
| 5.1 Методика оксидирования анодов..... | 141 |
| 5.2 Методика измерения электрических характеристик анодов..... | 143 |
| 5.3 Танталовые конденсаторы..... | 144 |
| Заключение..... | 147 |
| Список литературы..... | 149 |
| Приложения..... | 165 |

Введение

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.

Для решения поставленной задачи потребовалось физико-химически обосновать возможность применения процесса восстановления фтортанталата калия металлическим натрием для получения порошков тантала с необходимыми характеристиками, разработать технологию получения порошков тантала с нанокристаллической структурой и разработать технологию получения из них порошков конденсаторного класса с удельным зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г.

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 разработка 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.

Методы исследования

В работе были использованы стандартные методы контроля характеристик порошков (гранулометрический состав, удельная поверхность, удельный заряд, ток утечки), сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, пористость, химический анализ.

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 высокоемких 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 высокоемких порошков тантала конденсаторного класса в АО «ВНИИНМ».

Из порошков тантала, полученных на опытно-промышленном производстве в АО «ВНИИНМ», на АО «Элеконд» 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 высокоемкого конденсаторного порошка.

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

Личный вклад автора:

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 результатов

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., Ершово, 2005), Инновационный форум Росатома «Высокие технологии XXI века» (Москва, 2006), Дни Москвы в Томске Круглый стол «Наноматериалы 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., Ершово, 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 Чепецкий 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.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Физические и химические свойства тантала

Тантал относится к V побочной группе периодической системы.

Тантал – металл серо-стального цвета. Тантал имеет слегка синеватый оттенок. Чистый металл пластичный и может быть прокатан в тонкий лист в холодном состоянии без промежуточных отжигов.

Атомный номер тантала 73, атомная масса – 180,88, плотность – 16,65 г/см³ [1]. По данным наиболее поздних работ тантал имеет температуру плавления – 2996 °С, и температуру кипения – 5300 °С [2, 3].

Удельное электрическое сопротивление тантала при комнатной температуре равно $12,5 \cdot 10^6$ Ом·см [4].

Переход тантала в сверхпроводящее состояние изучали многие исследователи. Температура перехода тантала в сверхпроводящее состояние составляет 4,38 К [5,6].

Удельная магнитная восприимчивость тантала меняется в зависимости от температуры в пределах $0,65 \cdot 10^{-6} - 0,85 \cdot 10^{-6}$ [7,8].

В чистом виде тантал отличается большой прочностью, высокой пластичностью и хорошей теплопроводностью [9].

Характерным свойством тантала является малая работа выхода электрона и высокая электронная эмиссия, из-за чего этот металл представляет большой интерес для радиотехники.

При обычной температуре тантал устойчив на воздухе. Начало окисления наблюдается при нагревании до 200 – 300 °С, выше 500 °С происходит быстрое окисление с образованием оксида Ta₂O₅.

Характерное свойство тантала – способность поглощать газы – водород, азот, кислород. Небольшие примеси этих элементов сильно влияют на механические и электрические свойства металлов.

Водород активно поглощается танталом при температуре 500 °С, с образованием твердых растворов и гидридов. При нагревании в вакууме выше 600 °С водород удаляется, и прежние механические свойства восстанавливаются.

Азот поглощается танталом при температуре 400 °С, при более высокой температуре образуются нитрид TaN, который плавится при температуре 3087 °С, а также нитрид другого состава.

Углерод и углеродсодержащие газы взаимодействуют с металлом при температуре 1200 – 1400 °С с образованием твердого и тугоплавкого карбида TaC, температура плавления которого 3880 °С. С бором и кремнием тантал образует тугоплавкие и твердые бориды и силициды [3].

Тантал устойчив к действию соляной, серной, азотной, ортофосфорной и органических кислот любой концентрации на холоду и при температуре 100 – 150 °С. По стойкости в горячих соляной и серной кислотах тантал превосходит ниобий. По коррозионной устойчивости тантал приближается к платине. В отличие от последней, на тантал не действует царская водка. Металл заметно растворяется в плавиковой кислоте и интенсивно – в смеси плавиковой и азотной кислотах. Горячие растворы гидроксидов калия и натрия заметно действуют на тантал [10, 11].

Наиболее устойчивы и практически важны соединения тантала высшей степени окисления. Кроме того, известны соединения, отвечающие степеням окисления 2, 3 и 4. Высший оксид тантала – порошок белого цвета, плавится при температуре 1870 °С. Низшие оксиды тантала мало изучены. Наиболее вероятно существование диоксида TaO₂ и возможно Ta₂O.

Высшие хлорид и фторид тантала – легкоплавкие, легколетучие соединения, температура их кипения 230 – 295 °С. Они получают при действии галогенов на металл или его оксид в присутствии восстановителя. Галогениды гигроскопичны, в воде гидролизуются с образованием оксигалогенидов и гидратированных оксидов.

При растворении высшего оксида тантала в избытке плавиковой кислоты образуются комплексные кислоты H_2TaF_7 , H_2TaF_6 . Калиевая соль этих комплексных кислот K_2TaF_7 служит исходным соединением в производстве тантала.

1.2 Производство и области применения тантала

Благодаря уникальным электрофизическим, механическим и технологическим свойствам тантал находит применение в радиоэлектронике и электротехнике, производстве жаропрочных, сверхпроводящих и твердых сплавов, в химической промышленности.

Содержание тантала в земной коре - $2 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Тантал входит в состав большого числа минералов, представляющих собой большей частью сложные комплексные соли танталовой кислоты или титано-ниобий-танталовой кислоты. В их состав входят катионы железа, марганца, щелочных и щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов, тория, урана и других.

Доступные ресурсы тантала невелики и оцениваются всего в 68,6 тыс. т по оксиду тантала [12], что значительно ограничивает сферы и масштабы его потребления [13].

Основными источниками сырья для получения тантала являются оловянные шлаки, важные промышленные минералы: танталит – колумбит, пирохлор, лопарит [14].

Крупнейшие месторождения руд находятся в Таиланде, Канаде, Бразилии, Австралии, Заире, Нигерии, Малайзии и Мозамбике.

В Брюсселе создан Международный Центр производителей тантала – Tantalum Producers International Study Center (TIC) [15].

По данным этого центра мировое производство тантала в 2003 г. составило 1512 т, причем 706 т всего производимого тантала использовалось для производства электролитических конденсаторов, количество которых составило 19428 млн. штук [16].

Основными потребителями тантала в настоящее время являются электронная и твердосплавная промышленности.

В радиоэлектронике и электротехнике используется 50 – 60 % производимого тантала. Тантал обладает сочетанием ценных свойств: высокой температурой плавления, хорошими эмиссионными характеристиками и способностью поглощать газы.

Из тантала, сплавов тантала с ниобием изготавливают аноды, сетки, катоды косвенного накала и другие детали электронных ламп.

Важное значение приобрело применение тантала для изготовления миниатюрных электролитических конденсаторов, обладающих высокой емкостью и допускающих эксплуатацию в интервале температур от – 80 до + 200 °С, исключительной надежностью и эффективностью, что обусловило их широкое использование в первую очередь в наиболее ответственных изделиях и в военной технике – самолетах, ракетах, космических аппаратах, радарных установках, а также ЭВМ, телевизорах, радиоприемниках, видеоаппаратуре, сотовых телефонах и т.д. [17].

В конденсаторах использована способность тантала к образованию устойчивой оксидной пленки при анодном оксидировании, диэлектрическая постоянная которой 27,6. Для изготовления конденсаторов используются также сплав тантала с 5 – 15 % ниобия и чистый ниобий, но они уступают по характеристикам конденсаторам из чистого тантала.

Из-за дефицитности и высокой стоимости тантала возникает необходимость разрабатывать изделия из него с минимальным весом. Расход порошка в производстве конденсаторов значительно сокращается в результате проведения исследовательских работ в области увеличения удельной электрической емкости исходного порошка и быстрого внедрения порошка в производство [18]. Так по данным Международного Центра производителей тантала – Tantalum Producers International Study Center (TIC) в 2013 г. на производство электролитических конденсаторов израсходовано 47 % всего производимого тантала [16].

Следующим крупным потребителем тантала является твердосплавная промышленность. Тантал входит в состав различных жаропрочных сплавов для газовых турбин реактивных двигателей.

Разработаны десятки жаропрочных и тугоплавких сплавов на основе тантала или с его участием, применяющихся в космической технике, сверхзвуковой авиации, турбостроении [19].

Карбиды тантала входят в состав некоторых марок твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Приблизительно 45 % мирового потребления тантала расходуется на производство карбида тантала для изготовления металлорежущего инструмента [16, 20].

Высокие антикоррозионные свойства и теплопроводность определили широкое применение тантала в химической промышленности для изготовления нагревательных элементов, конденсаторов, теплообменников и охладителей [21]. Все возрастающее значение тантал начинает приобретать в роли плакирующего материала для различных узлов химического оборудования, работающего в особо агрессивных средах [22].

Изделия из тантала уже длительное время применяются в медицине, что обусловлено биоинертностью данного материала [23].

Известно, что наноразмерные частицы некоторых веществ (элементов) могут приобретать способность передачи терапевтического эффекта в биологическую область, подвергаемую лечебному воздействию, например, эффект гипертермии, вторичной радиоиндукции и пр.

Новый класс лекарственных препаратов на основе нанокластеров тантала позволит локально воздействовать только на перевивные опухоли, не нанося вред всему организму [24].

На основе частиц тантала с размером частиц от 5 до 100 нм были получены опытные образцы нанокластеров тантала, которые могут использоваться для создания новых биосовместимых лекарственных препаратов [25].

Специалисты предсказывают, что мировое потребление тантала будет неуклонно возрастать.

1.3 Способы получения порошков тантала

Металлический тантал впервые получил в 1844 году немецкий химик Розе, восстановлением металлическим натрием двойных фторидов тантала. [26].

Тантал является тугоплавким и при высоких температурах достаточно активным металлом вступающим в реакцию с кислородом, азотом, углеродом и другими веществами.

Тантал получают восстановлением из соединений высокой чистоты: оксидов, комплексных фтористых солей, хлоридов. Промышленные способы получения металлов можно подразделить на несколько групп:

1. восстановление из комплексных фторидов,
2. восстановление из оксидов,
3. восстановление из хлоридов,
4. электролиз расплавленных сред,
5. измельчение компактных металлов.

В связи с высокой температурой плавления тантал получают в результате восстановления всеми способами в форме порошков, кроме восстановления из оксида алюминием.

1.3.1 Восстановление тантала из фтортанталата калия металлическим натрием

Натриетермическое восстановление комплексных фторидов K_2TaF_7 – первый промышленный способ получения тантала. Для восстановления фтористых соединений тантала пригодны натрий, кальций и магний, имеющие высокое сродство к фтору.

Для восстановления используют натрий, так как фторид натрия растворим в воде и может быть отделен отмывкой от порошков тантала, тогда как фториды магния и кальция малорастворимы в воде и кислотах.

Восстановление фтортанталата калия натрием протекает с большим выделением тепла, достаточным для самопроизвольного течения процесса. После подогрева шихты в одном месте до температуры 450 – 500 °С реакция быстро распространяется по всей массе шихты, причем температура достигает 800 – 900 °С. Поскольку натрий плавится при температуре 97 °С, а кипит при температуре 883 °С, очевидно, что в восстановлении участвуют жидкий и парообразный натрий. Восстановление протекает по реакции (1):



В простейшем варианте восстановление ведут в стальном тигле, куда послойно загружают фтортанталат калия и кусочки натрия [27]. Избыток натрия составляет 20 % от стехиометрически необходимого количества. Сверху шихту засыпают слоем хлорида натрия, образующего с фторидом калия и натрия легкоплавкую смесь. Солевой расплав защищает от окисления порошка тантала. В наиболее простом варианте проведения процесса для возбуждения реакции стенку тигля у дна нагревают до появления красного пятна. Реакция быстро протекает по всей массе и заканчивается за 1 – 2 мин. Шихта разогревается до температуры 800 – 900 °С, что приводит к расплавлению смеси образующихся солей и хлористого натрия. При таком осуществлении процесса вследствие кратковременной выдержки продуктов реакции при максимальной температуре 800 – 900 °С получают тонкодисперсные порошки тантала, которые после отмывки солей содержат до 2 % кислорода [28]. Порошки в основном состоят из частиц менее 5 мкм при чистоте 99,6 – 99,8 %. Выход тантала составляет 80 – 90 %. Однако для повышения коэффициента восстановления и получения более чистого порошка с меньшим содержанием кислорода с более разветвленной формой частиц восстановление проводят в герметичном аппарате под вакуумом или в инертной атмосфере с внешним подогревом. Например, известен промышленный способ [29, 30], по которому в реакционный сосуд послойно загружают фтортанталат калия, кусочки натрия и соли типа хлористого или

фтористого калия и натрия. Поверх шихты насыпают слой хлористого натрия. Прослойки солей нужны для снижения температуры плавления, уменьшения термического эффекта. Тигель с шихтой помещают в печь и постепенно нагревают в вакууме до температуры 200 – 250 °С. После достижения этой температуры печь заполняют инертным газом и продолжают нагрев до температуры 450 – 500 °С. Подогрев шихты позволяет увеличить время пребывания продуктов реакции при высокой температуре и обеспечивает большую полноту восстановления.

Существует способ, в котором порошок фтортанталата калия смешивают с солью – разбавителем. В качестве соли разбавителя используется хлористый натрий или калий. Смесь солей загружается в герметичный реактор, с мешалкой и нагревается в инертной атмосфере до температуры 100 – 200 °С. Содержимое при нагреве перемешивается. Затем, поддерживая температуру, добавляют расплавленный натрий при постоянном перемешивании. Расплавленный натрий образует покрытие на частицах солей. Избыток натрия составляет от 0 до 10 %. Смесь соли с восстановителем нагревают до температуры начала реакции (200 – 400 °С) печью косвенного нагрева или поджигают при помощи танталовой проволоки. Реакция протекает очень быстро, температура повышается до 600 – 1000 °С, в зависимости от количества соли – разбавителя.

После протекания реакции проводят выдержку при температуре 860 – 1000 °С, в течение 1 – 4 часов с целью более полного прохождения реакции. Перемешивание продолжается в течение всего времени проведения процесса. Перемешивание предотвращает образование спеченного губчатого блока в верхней части реактора и обеспечивает гомогенизацию навески по всему объему [31-37].

Получающийся в результате восстановления порошок тантала вкраплен в виде мелких частиц во фторидно-хлоридном шлаке, содержащем избыточный натрий. После остывания содержимое тигля выбивают, дробят на щековой дробилке и загружают небольшими порциями в реактор с водой, где происходит гашение натрия и растворение основной массы солей. Затем порошок тантала

последовательно промывают разбавленной соляной кислотой для более полной отмывки солей, растворения примеси железа. Для понижения содержания оксидов тантала порошок иногда дополнительно отмывают холодной разбавленной плавиковой кислотой. Затем порошок тантала промывают дистиллированной водой, фильтруют и сушат при температуре 100 – 120 °С.

Полученный порошок имеет размер частиц от 1 до 5 мкм и удельную поверхность от 0,2 до 0,6 м²/г.

Выход составляет 80 % от содержания тантала в двойной соли. Чистота танталового порошка составляет 99,6 – 99,8 %.

Существует способ восстановления фтортанталата калия парами натрия.

Весьма интересен метод Ланге фирмы Н.С. Starck. Фтортанталат калия и натрий засыпаются в отдельные лодочки в эвакуированной трубе. Труба помещается в зонную печь с различной температурой в зонах. Испарившийся натрий реагирует со фтортанталатом калия при температуре 800 °С, причем конечный продукт практически не содержит свободного натрия и в металлическом порошке очень мало тонких фракций. Выход тантала составляет 90 %. Суммарное содержание примесей в порошке тантала не превышает 0,5 % [27, 38].

Известен способ [39] в котором аппарат имеет бак для испарения натрия, пары которого вводят в реактор и барботируют через расплав, содержащий фтортанталат калия и хлористый калий. Избыток паров натрия конденсируют. Скорость подачи натрия составляет 0,2 г/час на 1 см² реакционной поверхности.

Для получения порошка с большей удельной поверхностью и меньшим размером частиц процесс восстановления ведут в жидкой фазе.

Из-за сильной экзотермичности реакции восстановления фтортанталата калия металлическим натрием, а также для регулирования хода реакции и свойств порошка добавляется инертная соль – хлориды или фториды щелочных металлов [40].

Процесс восстановления проводят в герметичном аппарате с мешалкой. Смесь фтортанталата калия с солью – разбавителем, загружают в аппарат и нагревают в инертной атмосфере до температуры 720 – 760 °С, чтобы расплавить содержимое тигля, и включают мешалку, чтобы сделать смесь однородной. В качестве соли – разбавителя используют хлориды и фториды натрия и калия, а также их смеси.

После гомогенизации смеси в аппарат с определенной скоростью подают расплавленный натрий при температуре 130 – 150 °С. Температура процесса поднимается со скоростью не менее 10 °С /мин. и поддерживается в диапазоне 800 – 1100 °С [41]. Температуру процесса поддерживают при определенной температуре при помощи воздушного вентилятора [42], обеспечивающего принудительное охлаждение реактора, или при помощи дозированной, порционной подачи натрия [43]. Жидкую ванну непрерывно перемешивают с помощью механической мешалки в течение всего времени проведения процесса. После добавления необходимого количества натрия смесь выдерживают в течение 4 ч при непрерывном перемешивании при температуре 860 °С.

Количество натрия как правило не превышает стехиометрически необходимого количества [42], но иногда натрий берут в избытке не превышающем 1 – 2 %, для удаления влаги из реакционного аппарата с целью снижения загрязнения порошка тантала материалами реактора [44].

Для снижения загрязнения порошка тантала металлическими примесями материала реактора вводят активную добавку в расплав солей. В качестве активной добавки используют порошок тантала в количестве 0,3 – 3,0 % от массы фтортанталата калия. Добавленный порошок формирует интерметаллическое защитное покрытие на внутренней поверхности реактора [45, 46].

По окончании процесса продукт охлаждают и извлекают танталовый порошок водным выщелачиванием.

Полученный размер частиц порошка не превышает 2,0 – 2,5 мкм.

Известен способ получения танталового порошка с удельной поверхностью до $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ [47], который включает введение в реактор с мешалкой инертного разбавителя в качестве ванны, в виде хлорида натрия или калия. Соль расплавляют, затем включают мешалку и вводят фтортанталат калия со скоростью $1,4 - 1,6 \text{ кг/мин}$ и металлический натрий со скоростью от $0,09$ до $6,8 \text{ кг/мин}$, либо предварительно вводят в расплав инертной соли некоторое количество натрия с последующей аналогичной загрузкой реагентов. Температура процесса восстановления составляет от 600 до $950 \text{ }^\circ\text{C}$, причем нижняя шкала температуры означает температуру начала реакции восстановления, далее температура повышается.

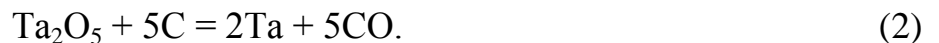
В результате восстановления и последующей гидрометаллургической переработки реакционной массы получают мелкодисперсный порошок тантала с удельной поверхностью от $0,3$ до $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Известен способ получения танталового порошка с удельной поверхностью от $1,4$ до $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$, размером частиц $0,3 - 0,4 \text{ мкм}$ и величиной кристаллитов $100 - 400 \text{ нм}$ [46]. Способ включает загрузку в реактор с мешалкой фтортанталата калия с хлоридом натрия в количестве от $0,4$ до $1,5$ массы фтортанталата калия. Загрузку расплавляют и перемешивают. Процесс восстановления проводят при температуре $900 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ при определенной скорости подачи в реактор расплавленного натрия. После восстановления фтортанталата калия металлическим натрием можно получать порошок тантала высокой чистоты с высокой удельной поверхностью, который может быть использован для производства порошка конденсаторного класса.

Для повышения удельной поверхности получаемого порошка тантала предложено [48] фтортанталат калия предварительно термообрабатывать на воздухе при температуре $600 - 670 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.2 Восстановление тантала из оксидов

Известен способ восстановления пентаоксида тантала и ниобия углеродом [49]. Карботермический способ, первоначально разработанный для восстановления ниобия из оксида ниобия, в настоящее время используется и для получения тантала. Тантал может быть восстановлен из пентаоксида углеродом при температуре 1600 – 1900 °С в вакуумной печи, по реакции (2):



Процесс проводят в графитовой трубчатой печи в вакууме. Пентаоксид можно восстанавливать непосредственным взаимодействием с углеродом (сажей). Порошок оксида тантала смешивается с порошком графита, который берется с некоторым избытком от стехиометрического. Смесь прокаливают при температуре 2000 – 2500 °С [3]. Однако шихта имеет низкую плотность и производительность вакуумной печи при этом низкая. Поэтому процесс проводят в две стадии: 1 стадия – получение карбида, 2 стадия – взаимодействие карбида с оксидом.

Шихту брикетируют и брикеты нагревают в вакуумной печи с графитовым нагревателем до температуры 1600 – 1900 °С. Выдержка заканчивается при достижении остаточного давления 1,3 Па [50]. Полученные спеченные пористые брикеты для получения порошка подвергают гидрированию при температуре 450 °С, измельчению гидроксида и последующему дегидрированию в вакууме при температуре 900 °С [3].

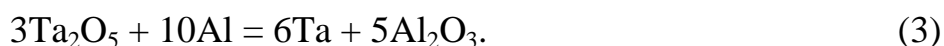
Предложен способ двухстадийного восстановления оксида тантала углеродом [25, 51]. Восстановление проводят при температуре менее 2000 °С. На промежуточной стадии обработки частично восстановленный продукт смешивают с тонко измельченным углеродом. Полученную смесь вновь нагревают до температуры 1700 °С для окончательного восстановления.

Известен способ получения чистых порошков тантала путем прессования смеси порошков, состоящей из оксида восстанавливаемого металла и галогенида щелочного или щелочноземельного металла или галогенида аммония с углеродсодержащим восстановителем (графит, сажа с размером частиц менее 60 мкм). Прессовки нагревают до температуры более 1100 °С и полученный продукт измельчают. Реакция начинается при температуре более 1100 °С и заканчивается при температуре 1600 – 2000 °С [9].

Описанные методы карботермического получения проходят в твердой фазе и характеризуются низкой производительностью.

Недостатком способа карботермического восстановления является сложность конструкций высокотемпературных вакуумных печей и многостадийность процесса.

Можно восстанавливать оксид тантала и ниобия порошком алюминия [52]. Способ основан на экзотермической реакции (3):



Удельный тепловой эффект реакции восстановления оксида ниобия алюминием 2480 кДж/кг шихты, что обеспечивает возможность проведения процесса без внешнего обогрева [53].

Удельный тепловой эффект реакции восстановления оксида тантала алюминием 895 кДж/кг шихты, что требует дополнительного подогрева реакционной смеси [25].

Вследствие высокой температуры плавления тантала и его сплавов с алюминием для выплавки слитка в шихту вводят оксид железа или оксид кальция и оксид марганца для понижения температуры плавления шлака, а также подогревающую добавку – хлорат калия (бертолетова соль).

Процесс проводят в стальном тигле, футерованном чистым оксидом магния. Для инициирования реакции применяется запал из смеси магния и бертолетовой соли, помещенный на поверхности шихты [54], или внешний нагрев до

температуры 925 °С до самопроизвольного протекания реакции [52]. Реакция протекает очень быстро, полученный тантал хорошо отделяется от шлака.

Содержание алюминия в тантале составляет 4 – 5 %. Полученный тантал переплавляют в электронно-лучевой печи.

Для получения порошка полученный слиток подвергают гидрированию, измельчению гидрида и последующему дегидрированию в вакууме [3].

Термодинамический анализ процесса восстановления оксида тантала натрием и водородом показал, что энергия Гиббса при температуре от 200 до 1200 °С имеет положительное значение. Это означает, что возможность осуществления таких процессов маловероятна.

Восстановление оксидов тантала и ниобия магнием, кальцием, алюминием, литием, барием и стронцием термодинамически возможно в широкой области температур от 200 до 1200 °С. Для получения порошков с большой удельной поверхностью предпочтение было отдано магнию. Согласно разработанной технологии оксид тантала восстанавливают газообразным магнием при температуре 850 – 1000 °С [55].

Известен способ получения танталового порошка с удельной поверхностью от 3,5 до 13,3 м²/г. Процесс осуществляют путем восстановления пентаоксида тантала парообразным магнием [56]. Пентаоксид тантала смешивается с порошком или стружкой магния и помещается в танталовый тигель. Избыток магния составляет 9 % от стехиометрически необходимого количества. Смесь нагревается до температуры 850 – 1000 °С в атмосфере аргона и выдерживается при этой температуре в течение 2 часов. После охлаждения продукты реакции подвергаются медленной пассивации. После чего продукты реакции восстановления выщелачивают разбавленными минеральными кислотами с целью удаления непрореагировавшего магния и оксида магния из порошка тантала. Размер частиц получаемого танталового порошка составляет 100 – 200 нм.

Предложен способ производства порошка тантала и ниобия путем восстановления пентаоксида тантала и ниобия магнием [57]. Пентаоксид тантала и порошок магния размешивают в расплаве хлорида кальция. Смесь нагревается

до температуры 900 °С в атмосфере аргона. После охлаждения порошок тантала отделяют выщелачиванием разбавленными минеральными кислотами.

Порошок содержит большое количество кислорода и магния, для получения из него порошка конденсаторного класса требуется многостадийная обработка.

1.3.3 Восстановление тантала из хлорида

Разработаны различные способы восстановления тантала и ниобия из их хлоридов: восстановление натрием, магнием, гидридом магния и водородом.

При восстановлении пентахлорида тантала магнием процесс ведут при температуре ~ 750 °С. Избыток магния составляет 10 % от теоретически необходимого. Хлорид тантала смешивается с магнием и инертной солью хлористым натрием или калием, которые добавляют для понижения температуры и скорости реакции. Образующийся хлористый магний вместе с добавленным в шихту хлоридом натрия или калия образуют жидкий солевой расплав, покрывающий кристаллы танталового порошка и защищает их от окисления. После выгрузки из тигля реакционную массу дробят и подвергают выщелачиванию водой. Полученный порошок тантала промывают слабой соляной кислотой, дистиллированной водой и сушат. Выход металла составляет 98 % от теоретического. Порошок состоит из мелких кристаллов размером 10 мкм. В порошке содержится до 0,5 % магния [30].

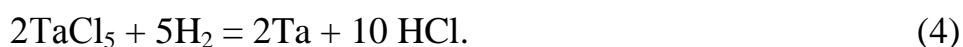
Существует способ восстановления хлорида тантала магнием в герметичном стальном аппарате [58]. Хлорид тантала из верхней части аппарата по вертикальной стальной трубе подают в нижний реакционный стакан, заполненный магнием. Образовавшиеся в результате реакции хлорид магния и избыточный магний возгоняют вакуумной дистилляцией в специальный приемник. Реакцию восстановления проводят при температуре 700 – 800 °С.

Известны способы восстановления хлоридов тантала и ниобия парами магния при температуре 1300 °С и разрежении 1,01 кПа [59] и при температуре 800 – 950 °С с последующим удалением галогенида магния выщелачиванием [60].

Предложен способ восстановления хлорида тантала циркулирующим жидким натрием или магнием [61]. Металл-восстановитель в виде струи подают в реакционную зону навстречу парам хлорида. В начале образуются зародыши восстановленного тантала. Дальнейший процесс восстановления проводится на поверхности образовавшегося тугоплавкого металла, находящегося во взвешенном состоянии до тех пор, пока укрупненные частицы под действием гравитационных сил не оседают в отстойнике под слоем натрия или магния.

Предлагается также проводить восстановление хлоридов тантала и ниобия парами цинка при температуре 750 – 1100 °С. В результате реакции образуется смесь восстановленного металла и хлорида цинка. Для отгонки хлорида цинка над нагретой до температуры 350 – 550 °С смесью пропускают инертный газ. Хлорид цинка уносится потоком газа и собирается в конденсаторе [62].

Известен способ получения порошка тантала путем восстановления хлорида тантала водородом по реакции (4):



Процесс основан на химической реакции, которая протекает в парах, в высокотемпературном реакторе [54]. Размер частиц получаемого порошка распределяется в диапазоне от нескольких нанометров до 200 нм и может регулироваться изменением числа образующихся кристаллов и времени их жизни в реакторе.

Газообразный хлорид тантала и водород при определенных и однородных условиях подаются в реактор, где происходит восстановление при температуре 1200 – 1400 °С. Продукты реакции выносятся потоком газа из зоны реакции на фильтр для отделения порошка от сопровождающих газов. Изменяя скорость подачи продуктов реакции можно регулировать размер частиц порошка тантала. Фильтр работает при температуре ~ 600 °С, чтобы поддерживать как можно ниже концентрацию адсорбированных газов. После охлаждения порошок тантала

помечается в бокс с инертной атмосферой, так как получаемые порошки пирофорны, что является недостатком этого процесса.

Предлагается высушенный хлорид тантала испарять и вместе с чистым водородом подавать в реактор с температурой 1600 – 2000 °С в количестве 50 – 500 г/л, получая гидриды металлов. Гидриды размалывают и дегидрируют до получения порошка [63].

Можно получать порошки тантала и ниобия восстановлением паров пентахлоридов этих металлов водородом в кипящем слое. Кипящий слой из частиц мелкозернистого порошка тантала или ниобия создается потоком водорода. Пары пентахлорида подают в кипящий слой, и образующийся металл оседает на взвешенных частицах, увеличивая их размеры. Температура процесса 800 – 850 °С. Полученный порошок периодически выводят из реактора и заменяют мелкозернистым [64].

Предложен способ восстановления паров хлоридов на нагретых подложках с получением компактного металла [52]. Пары пентахлорида тантала в смеси с водородом поступают из испарителя в реактор, в центре которого находится танталовая лента, нагреваемая прямым пропусканием электрического тока до температуры 1200 – 1400 °С. На нагретой поверхности происходит реакция восстановления. Непрореагировавший хлорид конденсируется и снова используется.

Для получения порошка полученный компактный металл подвергают гидрированию, измельчению и дегидрированию.

В последние годы ведутся работы по восстановлению хлорида тантала водородом. Установлена возможность получения тантала восстановлением пентахлорида при температуре более 800 °С [65, 66]. Фактически приемлемые степени восстановления хлорида тантала достигается при температурах более 1350 °С и значительном избытке водорода в системе [67].

Известен способ получения танталового порошка, путем восстановления пентахлорида тантала гидридом магния в инертной атмосфере [68].

Смесь хлорида тантала и гидрида магния загружается в реактор, и инициируют реакцию электрическим поджогом в атмосфере аргона. Реакция проходит в течение нескольких минут. Температура процесса составляет 850 – 900 °С. Хлорид водорода удаляли вакуумированием в течение реакции. После охлаждения продукт промывают раствором серной кислоты с перекисью водорода. Порошок отфильтровывают, промывают водой от кислоты и сушат при температуре 45 °С.

Полученный порошок имеет удельную поверхность от 2 до 6 м²/г, размер кристаллитов от 50 до 300 нм и величину частиц до 10 мкм [69].

Недостатком способа восстановления пентахлорида тантала является использование гигроскопичного хлорида тантала в качестве исходной соли.

1.3.4 Электролитические способы получения порошка тантала

Тантал и ниобий могут быть выделены электролизом расплавленных сред. Принципиально можно различать два типа ванн:

- содержащие окислы фторидные расплавы щелочных металлов,
- бескислородные галогенидные расплавы, содержащие или не содержащие фтора [70 - 72].

При электролизе оксида тантала в ванне фторидов щелочных металлов основной электролита служит расплав солей фтортанталата калия, фторида калия и хлорида калия в котором растворен оксид тантала. Результатом электролиза является электрическое разложение оксида тантала с выделением на катоде тантала, а на аноде кислорода, реагирующего с графитовым анодом с образованием CO₂ и CO.

Катодом служит тигель из никеля, в центре которого расположен полый графитовый анод с отверстиями в стенках. Оксид тантала подают периодически в полый анод. Введение в солевой расплав оксида тантала улучшает смачивание расплавом графитового анода и повышает величину критической плотности тока.

При введении оксида тантала в расплав он взаимодействует с фтортанталатом калия с образованием оксофтортанталата по реакции (5)



Образование оксофторидных комплексов тантала обуславливает растворимость оксида тантала в электролите. Оптимальный состав электролита содержит 12,5 % масс. фтортанталата калия, остальное хлористый калий и фтористый калий в отношении 2:1 по массе. Концентрация вводимого оксида тантала 2,5 – 3,5 % масс. В данном процессе при температуре 700 – 800 °С при использовании графитового анода в составе газов содержится 95 % CO_2 , 5 % CO , плотность тока катодная – 0,3 А/см², анодная – 1,0 – 1,5 А/см². Прямое извлечение тантала составляет 87 – 93 %, выход по току 80 %.

По окончании электролиза анод поднимают и электролит вместе с катодным осадком охлаждают. Применяют два способа обработки катодного продукта с целью отделения электролита от частиц танталового порошка: измельчение с воздушной сепарацией и вакуум-термическую очистку [73]. Отделенный электролит идет на повторное использование.

Порошок тантала отмывают от остатков электролита и частиц графита. Для удаления остатков электролита и металлических примесей порошок обрабатывают последовательно водой, соляной кислотой или царской водкой, серной кислотой, разбавленным раствором едкого калия и плавиковой кислотой. Для уменьшения содержания углерода до сотых долей процента порошок тантала обрабатывают кипящим раствором смеси азотной и серной кислот. Содержание тантала в порошке 99,8 %, такой же выход достигается и для ниобия. Концентрация основных примесей, % (по массе): углерода 0,05 – 0,1, фтора 0,1, кислорода 0,1 – 0,2, железа 0,015, никеля 0,002 [74]. В результате электролиза получают порошок тантала в форме дендритов, размер частиц составляет от 30 до 120 мкм.

Основным недостатком получения тантала и ниобия электролизом кислородсодержащих расплавов является загрязнение металла углеродом анода [75]. Поэтому предлагается использовать электролиты на основе хлоридов этих металлов.

При электролизе пентахлорида тантала в ванне фторидов щелочных металлов парообразный хлорид тантала растворяют в расплавленном хлоридно-фторидном расплаве с образованием комплексных солей фторидов и хлоридов тантала. При электролитическом разложении этих комплексов на катоде выделяется тантал, а на графитовом аноде – хлор или фтор [27]. Температура электролиза 850 – 950 °С, плотность тока катодная – 2,7 А/см², анодная – 0,2 А/см². Содержание тантала в полученном порошке 90 – 93 % по массе, ниобия 85 – 90 % по массе.

Для ниобия в хлоридно-фторидных расплавах характерно двухстадийное восстановление до металла [76-78].

Одной из примесей, оказывающих серьезное влияние на выход по току, является кислород [78]. В хлоридно-фторидном расплаве оксифторидные соединения разряжаются при более положительных потенциалах, чем фторидные, поэтому кислород, присутствующий в расплаве, неизбежно оказывается на катоде, что приводит к уменьшению съема металла на катоде. При питании ванны пентахлоридом, являющимся чрезвычайно гигроскопичным соединением, в нем в той или иной степени присутствуют оксихлоридные соединения.

По окончании электролиза катод с осадком извлекается из расплава и охлаждается в токе аргона. Катодный осадок подвергают гидрометаллургической переработке в 3 % - ном растворе соляной кислоты, промывают последовательно дистиллированной водой, затем этиловым спиртом и сушат при температуре 60 – 70 °С [79]. В результате электролиза получают порошок тантала в форме дендритов, размер частиц составляет от 30 до 400 мкм.

Предложен способ электрохимического восстановления фтортанталата калия в расплаве фторидов натрия и калия [80].

Процесс электрокристаллизации тантала проводят в ванне, в герметичном электролизере с индукционным нагревом. Повышение содержания фтортанталата калия в электролите приводит к снижению выхода по току с 50 до 15 %. При содержании в электролите 25 % фтортанталата калия достигается максимальный выход по току при катодной плотности тока $2,4 \text{ А/см}^2$ и температуре $900 \text{ }^\circ\text{С}$. Невысокое значение выхода по току объясняется повторным растворением частиц тантала, упавших с катода в результате перемешивания ванны.

Полученные электролитические порошки обладают очень плохой текучестью.

1.3.5 Получение порошков тантала из компактных металлов

Существуют способы получения порошков тантала путем измельчения компактных металлов, прошедших электронно-лучевое рафинирование [81].

Согласно этому способу, поверхности заготовок тантала предварительно очищают травлением в 40 % - ной плавиковой кислоте в течение 24 – 48 часов. Промытый дистиллированной водой металл подвергают гидрированию. Металл нагревают в индукционной вакуумной печи до температуры $800 - 1400 \text{ }^\circ\text{С}$. Гидрирование металла проводят в двух интервалах температур $200 - 500 \text{ }^\circ\text{С}$ и $600 - 1000 \text{ }^\circ\text{С}$, после чего прерывают нагрев, поддерживая давление водорода постоянным. Затем температуру снижают до $60 - 120 \text{ }^\circ\text{С}$.

Благодаря экзотермичности реакции эту температуру поддерживают в течение нескольких часов до полного насыщения металла водородом. В результате гидрирования получают частицы размером $0,5 - 5 \text{ мм}$, которые легко размалываются в порошок требуемого гранулометрического состава. Полученный порошок гидрида подвергают дегидрированию для удаления из порошка водорода. Дегидрирование проводят в вакууме при температуре $800 \text{ }^\circ\text{С}$. Выход годного в измельченный продукт достигает $95 - 99 \text{ } \%$ [82].

В работе [83] предлагают гидрирование проводить при температуре $600 - 800 \text{ }^\circ\text{С}$ и давлении водорода 102 кПа . Атомарное содержание водорода в

полученном порошке составляет соответственно 3,8; 7,2 и 14,5 %. Установлено, что с увеличением содержания водорода в образцах увеличивается доля мелких фракций. При малом содержании водорода форма частиц округлая, при большом – игольчатая. Увеличение в процессе гидрирования числа термических циклов способствует лучшему измельчению образцов. Диффузионный отжиг проводят в атмосфере чистого водорода при давлении 98 кПа. Размер зерна не оказывает влияния на диффузию водорода в металл.

Полученные таким образом порошки тантала называются осколочными и пригодны для изготовления высококачественных конденсаторов.

1.4 Получение конденсаторного порошка тантала

В современной технике широко используются электролитические и оксидно-полупроводниковые конденсаторы с объемно-пористыми анодами из тантала.

В настоящее время электронная промышленность выпускает в основном три типа конденсаторов: на низкие до 15 В, средние до 70 В и высокие до 150 В рабочие напряжения.

Общим требованием ко всем типам порошков является высокая степень чистоты по металлическим и неметаллическим примесям [84]. Особенно жестко ограничено содержание углерода и элементов группы железа.

Известно, что углерод снижает качество порошка тантала конденсаторного класса. Содержание углерода в порошках снизилось с 40 – 60 ppm до 10 – 15 ppm. Это снижение в концентрации углерода было достигнуто строгим контролем на всех этапах производства порошка [85]. Переходные металлы, такие как железо, никель и хром сильно влияют на электрическое качество порошков. Примеси этих металлов являются причиной катастрофического напряжения пробоя в конденсаторах.

В зависимости от цели использования порошка к нему предъявляются различные требования к размеру и форме частиц порошка, их насыпному весу, текучести и т.д. [86].

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.

Для изготовления анодов низко вольтовых конденсаторов используют первичные порошки тантала и ниобия, полученные натриетермическим восстановлением комплексных фторидных солей или электролизом. Эти порошки обладают развитой поверхностью, что позволяет получать аноды с высокой удельной емкостью.

Для изготовления анодов на средние и высокие напряжения требуются более чистые порошки, так как примеси ухудшают качество диэлектрического оксидного слоя, что приводит к высоким значениям токов утечки. Поэтому для изготовления таких анодов используют порошки, прошедшие агломерацию или электронно-лучевую плавку.

В последние годы широкое применение для изготовления анодов конденсаторов нашли агломерированные порошки. Первичный порошок подвергают агломерации для улучшения его текучести. Термическая обработка приводит к тому, что кислород, находящийся на поверхности, растворяется в объеме металла, т.е. его содержание возрастает. Поэтому при получении танталовых конденсаторных порошков с большой величиной удельной поверхности необходимо их дополнительное раскисление [87].

При агломерации порошки тантала подвергают термообработке в вакууме или инертной атмосфере при температуре 800 – 1800 °С, что приводит к образованию высокопористых агломератов из слабоспеченных частиц. Полученный агломерат обладает губчатой структурой с большой удельной поверхностью. После такой обработки частицы порошка приобретают

сглаженную поверхность [88]. Агломерация улучшает текучесть порошка [89, 90], что позволяет получать прочные брикеты при прессовании анодов.

Текучесть порошка важна для автоматического прессования анодов. Типичные современные танталовые конденсаторы имеют массу спеченного анода 20 – 200 мг. Порошки тантала с маленькой удельной поверхностью обладают хорошей текучестью, но их емкость не превышает 20 тыс. мкКл/г. Порошки тантала с большой площадью удельной поверхности обладают плохой текучестью. Поэтому необходимо найти лучшее сочетание распределения размера частиц и агломерации для оптимизации емкости и текучести [86].

Процесс агломерации при высоких температурах также используется для очистки поверхности порошка от таких примесей как углерод и щелочные металлы [86]. Удельная емкость конденсаторов с анодами из агломерированных порошков на 20 – 30 % больше, чем конденсаторов с анодами из исходных порошков при меньших значениях токов утечки [90].

Для изготовления агломерированного порошка используют как порошки с дендритной формой частиц, полученные натриетермическим восстановлением, так и порошки осколочной формы, полученные из слитков гидрированием. Так, например, частицы осколочной формы размером 3 – 6 мкм нагревают в вакууме или в атмосфере аргона при температуре 1100 – 1500 °С в течение 1 часа. Полученную губку размалывают и разделяют на необходимые фракции. Полученный порошок обладает хорошей текучестью и хорошо прессуется без добавления пластификатора [91].

Известен способ агломерации порошка при температуре 1250 – 1550 °С, (преимущественно 1450 – 1550 °С) в течение от 5 до 120 мин., (чаще всего 25 – 35 мин.). [92, 93].

Изготовление танталовых порошков с большой емкостью до 100 тыс. мкКл/г и выше достигается путем введения легирующих добавок. Эти легирующие добавки действуют как регулятор спекания при агломерации и спекания анодов.

Особенно благоприятны добавки азот-, кремний-, фосфорсодержащих соединений в количествах 50 – 500 ppm и молибдена. Увеличение емкости достигается путем добавления к порошку фосфорсодержащих компонентов [94].

Добавки азот-, кремний-, фосфорсодержащих соединений существенно не влияют на электрические свойства конденсатора, но улучшают текучесть порошков. Их можно вводить непосредственно в порошок перед или после агломерации и деоксидирования или во фтортанталат калия перед восстановлением [95].

Предложено порошки тантала конденсаторного класса легировать кремнием и фосфором, для снижения тока утечки. Увеличение добавок фосфора к порошку тантала приводит к увеличению токов утечки, особенно у анодов, окисированных при низких температурах до 60 °С. Добавка кремния подавляет этот эффект увеличения токов утечки и, кроме того, повышает емкость анодов.

Добавки кремния предпочтительно вводить в расплав фтортанталата калия перед восстановлением в виде Si_3N_4 или K_2SiF_6 . Фосфор может быть введен либо при восстановлении, либо после. Наиболее предпочтительное количество добавок кремния 100 – 500 ppm, фосфора 20 – 80 ppm [96].

Описан метод получения порошка тантала с улучшенными электрическими характеристиками за счет введения в него добавок фосфора и бора. Эти добавки вводят обычно в процессе восстановления фтортанталата калия в расплав солей, но допускается введение и при последующей термообработке порошка.

Бор может быть введен в виде: H_3BO_3 , KBF_4 , NH_3BO_3 , Na_3BO_3 , B_2O_3 , NH_4BF_4 , NaBF_4 . Фосфор вводится в виде: P_2O_5 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и H_3PO_4 . Количество добавок фосфора от 10 до 500 ppm, бора от 10 до 400 ppm [97].

Известен способ добавления фосфорсодержащих соединений в количестве от 5 до 400 ppm по фосфору. Фосфор вводится в порошок до или после агломерации в виде ортофосфата кальция, аммонийных солей ортофосфорной кислоты или ортофосфорной кислоты. Легирование увеличивает емкость анодов на 20 – 30 % [98].

Внесением легирующих добавок достигают также изменения диэлектрической константы аморфного слоя оксида тантала. Такой легирующей добавкой является молибден в количестве от 0,01 до 2 % по массе. Наибольший эффект получен при введении 1 % по массе молибдена [99]. Присутствие оксида молибдена в диэлектрическом слое значительно увеличивает его стойкость обратному напряжению, электрическую прочность в импульсном режиме эксплуатации, не ухудшая других характеристик.

Для создания анодов с улучшенными электрическими и температурно-частотными характеристиками большое значение уделяется содержанию кислорода в порошках тантала и ниобия.

Высокая концентрация кислорода в порошке ухудшает диэлектрические свойства анода конденсатора, возрастают токи утечки [100]. Этот отрицательный эффект становится особенно заметен при содержании кислорода выше 3500 – 4000 ppm.

Общее содержание кислорода в порошках определяется тремя составляющими: кислород, растворенный в металле; кислород в естественном оксиде тантала, всегда присутствующем на поверхности металла; кислород, сорбированный поверхностью. При оценке толщины слоя естественного оксида получены величины $\sim 17 \text{ \AA}$ [101]. Количество кислорода, сорбированного поверхностью, по данным составляет 30 – 50 % от его содержания в оксиде. Расчеты показывают, что для порошка с удельной поверхностью $1 \text{ м}^2/\text{г}$ общее содержание кислорода на поверхности порошка достигает 0,38 % [102].

В процессе деоксидирования содержание кислорода в металле снижается. После деоксидирования содержание растворенного в тантале кислорода составляет не более 0,05 % и в отличие от общего количества не зависит от величины удельной поверхности порошков [103].

На степень очистки порошка положительное влияние оказывает предварительная агломерация порошков. Это можно объяснить лучшим контактом поверхности с парами магния в результате повышения газопроницаемости слоя порошка.

Одним из путей решения проблемы кислорода является легирование порошка тантала азотом – азотирование поверхности порошка.

Пассивация поверхности азотом предотвращает поглощение кислорода порошком.

В нитридном порошке, содержащем 300 – 800 ppm азота, концентрация кислорода может быть снижена до уровня 1000 – 2000 ppm [104].

Азот увеличивает минимальную энергию воспламенения танталового порошка, что в значительной степени снижает скорость горения танталового порошка на воздухе.

Аноды, изготовленные из порошка тантала, легированного азотом, имеют меньшие токи утечки и большие надежность и стабильность удельного заряда при различных температурах [86]. Танталовый порошок, легированный азотом, рекомендуется использовать для конденсаторов с высокой удельной емкостью.

Легирование азотом проводят разным образом, для этого после выдержки порошка тантала в вакууме при температуре 700 °С его обрабатывают безводным раствором тиоцианата аммония, диметилформамидом или метилпирролидином, а по другому варианту при температуре 300 – 400 °С аппарат заполняют инертной атмосферой, содержащий азот.

Известен также способ легирования порошка тантала азотом при деоксидировании путем введения NH_4Cl в количестве от 1 до 10 % по массе.

Другим путем решения снижения содержания кислорода является процесс деоксидирования порошка.

Число металлов, обладающих большим сродством к кислороду, чем тантал, достаточно велико, но для твердофазного рафинирования порошков необходимо, чтобы такие металлы отвечали ряду требований: обладали высоким давлением насыщенного пара при относительно низкой температуре 700 – 1100 °С, не образовывали с танталом соединений, чтобы продукты реакции легко удалялись методами, не ухудшающими качество порошка.

Наиболее приемлемыми с этой точки зрения являются магний и кальций. В литературе имеются данные о применении этих металлов для снижения содержания кислорода в танталовых конденсаторных порошках [105].

Данные термодинамического расчета свидетельствуют, что реакции восстановления протекают полностью. Следовательно, термическая обработка в присутствии магния может использоваться для снижения содержания кислорода в порошке с образованием соединений, растворимых в процессе дальнейшей кислотной обработки.

При деоксидировании смесь порошка и стружки магния загружают в стакан из тантала, который помещают в герметичный реактор, нагреваемый с помощью печи сопротивления. Температурную обработку проводят в интервале температур от 700 до 1100 °С. Выдержку варьируют от 30 мин. до 3 часов. Количество магния составляет 1 – 10 % от массы танталового порошка.

После охлаждения до комнатной температуры продукты реакции извлекают и выщелачивают 10 %-ным раствором соляной кислоты или 15 %-ным раствором азотной кислоты.

Следует заметить, что термическая обработка при температуре выше 1100 °С приводит к уменьшению поверхности порошка, что приводит к значительному снижению удельного заряда анодов [106].

Другой возможный путь частичного решения проблемы кислорода, предложенный фирмой «H.C. Starck» – вакуумная упаковка танталового порошка, чтобы исключить неконтролируемое поступление кислорода из окружающей среды, которое может достигать до 1 ppm в день [98].

1.5 Изготовление объемно-пористых танталовых анодов конденсаторов

В настоящее время около 60 % всего производимого тантала выпускается в виде порошка, используемого для изготовления анодов объемно-пористых конденсаторов. При этом основную долю составляет порошок с развитой

удельной поверхностью, полученный путем натриетермического восстановления из фтортанталата калия [98].

Анод танталового конденсатора представляет собой объемно-пористое тело, состоящее из спеченных зерен тантала. Такие аноды при соответствующем выборе размеров зерен и режима спекания обеспечивают очень высокие значения поверхности на единицу объема и веса, вследствие чего танталовые объемно-пористые электролитические конденсаторы являются в настоящее время конденсаторами с наибольшей удельной емкостью [107].

Танталовые порошки, применяемые для изготовления анодов объемно-пористых электролитических конденсаторов, должны удовлетворять определенным требованиям по химическому составу и физическим свойствам.

Можно выделить некоторые общие требования, предъявляемые к анодам:

- максимальная открытая пористость;
- минимальные геометрические размеры;
- диаметр и площадь поверхности пор должны обеспечивать необходимое качество оксидирования и заполнения их полупроводником;
- механическая прочность на ударные и вибрационные нагрузки;
- низкое содержание примесей;
- высокая прочность сцепления соединения вывода с телом анода;
- минимальный коэффициент шероховатости поверхности пор для исключения локального сосредоточения зарядов и обеспечения нанесения плотного оксидно-полупроводникового слоя без создания термических напряжений;
- диаметры всех пор анода должны иметь близкие размеры для соблюдения одинаковых условий оксидирования.

Объемно-пористые аноды в основном получают традиционными методами порошковой металлургии: путем прессования заготовок требуемой формы и размеров с последующим спеканием в вакууме при температуре 1150 – 2100 °С.

При изготовлении анодов, таблетка сочленяется с проволочным танталовым выводом. Для прессования анода танталовый вывод устанавливается в пресс-

форму, в которую засыпается навеска порошка. В зависимости от размеров и формы анода и фракционного состава порошка давление при прессовании устанавливается в пределах от 9,8 до 196 МПа. Обычно давление прессования не превышает 98 МПа, что вызвано стремлением получать заготовки низкой плотности. Спрессованные аноды подвергают спеканию в высоковакуумных печах. Подготовленные для спекания аноды помещают в танталовый тигель. Загрузка анодов должна быть произведена таким образом, чтобы они располагались в зоне равномерного нагрева тигля.

Нагревание печи происходит постепенно и начинается не раньше, чем давление снизится до 0,0399 – 0,0655 Па ($3 - 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). В течение всего времени разогрева печи необходимо следить за тем, чтобы давление в печи не поднималось выше 0,266 – 0,399 Па ($2 - 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Когда температура в печи достигает требуемого значения (1150 – 2050 °С), откачка должна производиться до установления минимального давления не выше 0,0399 – 0,0655 Па ($3 - 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). В этих условиях печь должна быть выдержана в течении 10 – 60 минут.

Спеченные аноды охлаждают под вакуумом до комнатной температуры. Только после этого печь может быть открыта, а аноды выгружены и переданы для формовки. Формовку тантала можно осуществлять во многих электролитах разного состава. В последнее время формовку ведут в 0,01 – 1 % растворе ортофосфорной кислоты. Целесообразно также вести формовку при возможно более высоких температурах, так как, помимо повышения электропроводности электролита, при этом возможно получение более толстых оксидных слоев при низких формовочных напряжениях.

Для формовки аноды, укрепленные на танталовых подвесках, помещаются в керамическую или кварцевую ванну, снабженную электрическим обогревом и заполненную электролитом. Катодом в формовочной ванне служит танталовая пластина. В первой стадии формовка ведется при постоянной силе тока через ванну. В этой стадии напряжение поднимается до значения конечного напряжения формовки. При таких условиях конечное напряжение формовки

устанавливается равным номинальному рабочему напряжению конденсатора при температурах до + 70 °С и составляет от 16 до 150 В. Во второй стадии формовка ведется при постоянном напряжении на ванне. Выдержка при постоянном напряжении продолжается 3 – 4 ч. В течение всего времени формовки строго поддерживается постоянным уровень электролита в ванне, его концентрация и температура.

После формовки аноды промываются дистиллированной водой, сушатся и в 38 % -ном растворе серной кислоты определяют токи утечки, емкости и тангенсы угла диэлектрических потерь [108]. Способность диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле характеризуется углом диэлектрических потерь. При испытании конденсатора, у которого измеряется емкость и угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз между током и напряжением в емкостной цепи. Этот угол называется углом диэлектрических потерь.

Для получения достаточно прочных прессовок при минимальном удельном давлении прессования используют различные виды пластификаторов: карбовакс [108], нибровакс [109], полиолефин, камфара, карбамид, поливинилацетат [110], полиэтиленгликоль [111] и т. д. При использовании углеродсодержащих пластификаторов возможно загрязнение анода углеродом, особенно если температура спекания анодов невелика, менее 1600 °С. Поэтому целесообразно использовать такие связки, которые удаляются без разложения или разлагаются с минимальным количеством остаточного углерода. Связка обычно вводится в виде раствора в количестве 1 – 4 % по массе.

При производстве объемно-пористых анодов для получения высоких значений удельной емкости предлагается ввести в исходный порошок соответствующий порообразователь, в процессе испарения которого, несмотря на увеличение диаметра пор, следует ожидать увеличения удельной площади поверхности пор в результате увеличения общей пористости спеченного анода.

В работе [112] предлагается вводить в танталовый порошок фториды металлов первой и второй подгруппы периодической системы в количестве 3 – 30 % по массе.

В качестве порообразователя предложено использовать сульфиды алюминия и меди, сульфаты кадмия и калия [113]. Количество порообразующего материала варьируют в пределах 25 – 75 % по массе.

Использование магния в количествах 0,01 – 0,2 г на 1 г тантала позволяет получать аноды с большей пористостью и удельной емкостью по сравнению с анодами, изготовленными из аналогичного порошка с органическими связками.

Применение твердых наполнителей наиболее значительно сказывается на увеличении удельной емкости анодов, полученных из мелкозернистых порошков с размерами частиц 2 – 7 мкм. Тангенс диэлектрических потерь с увеличением содержания в шихте наполнителей уменьшается в 2 – 5 раз. Общая пористость анодов с увеличением содержания в шихте наполнителя увеличивается.

Общим недостатком использования порообразователей при производстве спеченных анодов является необходимость дополнительного оснащения вакуумных печей специальными конденсаторами. Для устранения этого недостатка предложено удалять фторид магния из предварительно спеченных при температуре 1100 – 1300 °С анодов азотной кислотой [112]. Окончательное спекание проводят в обычных вакуумных печах.

Обобщая данные работ, посвященных использованию твердых наполнителей, можно сделать вывод, что их применение позволяет не только увеличивать удельную емкость и уменьшать тангенс угла потерь, но и осуществлять дополнительное рафинирование анода, так как испарение примесей облегчено в результате больших пористости и размера пор. Кроме того, использование твердых наполнителей позволяет применять для изготовления анодов порошки, содержащие значительное количество мелкой фракции.

Наполнители, такие как пластификаторы и порообразователи улучшают текучесть порошка, состоящего из мелкой фракции, что делает возможным его использование на прессах-автоматах для изготовления анодов объемно-пористых конденсаторов.

Выводы по главе 1

Мелкодисперсные танталовые порошки, имеющие высокую чистоту, применяются для изготовления высоконадежных электролитических конденсаторов, обладающих высоким удельным зарядом, малыми обратными токами (токами утечки) и длительной “живучестью”. Их используют, главным образом, в наиболее ответственных узлах электронной и радиоаппаратуры.

В России и странах СНГ промышленное производство высокочистых конденсаторных порошков тантала отсутствует. В мире основными производителями танталовых порошков являются Германия и США.

Описанные в литературе [114],[115] способы получения танталового порошка можно разделить на две группы: механические и металлургические.

Механический способ – гидрирование металлического тантала с последующим его измельчением и дегидрированием. Недостатком способа, определяющим его непригодность для поставленных целей, является низкая удельная поверхность, а значит большой размер зерна получаемых порошков.

Металлургические способы предусматривают взаимодействие соединения тантала с восстанавливающим агентом, например, восстановление хлорида тантала гидридом магния или водородом [68]. Недостатком является высокая гигроскопичность хлорида тантала.

Другой металлургический способ – восстановление пентаоксида тантала газообразным магнием [55]. В этом способе получаемая губка обладает высокой прочностью и разрушается с трудом.

Порошки, получаемые электролизом фторида или хлорида тантала в присутствии пентаоксида тантала [27], имеют дендритно-игольчатую форму частиц, и обладают плохой текучестью.

Описанные металлургические способы практически не используются в промышленности.

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

Наиболее перспективным для получения таких порошков тантала представляется способ, ранее уже нашедший широкое применение в промышленности – восстановление фтортанталата калия металлическим натрием [27–49]. Первичные танталовые порошки получают, главным образом, путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием с последующим выделением порошка выщелачиванием из реакционной массы.

В связи с ростом в последнее время российского конденсаторостроения стали актуальными задачи разработки технологии производства порошков тантала с нанокристаллической структурой, способа его переработки в высокочастотные порошки конденсаторного класса и создания производства танталовых порошков конденсаторного класса в России.

Для решения этих задачи необходимо физико-химически обосновать возможность применения процесса восстановления фтортанталата калия металлическим натрием для получения порошков тантала с необходимыми характеристиками, разработать технологии получения порошков тантала с нанокристаллической структурой и их передела в порошки конденсаторного класса.

Глава 2 Исследования процесса получения порошка тантала высокой чистоты с нанокристаллической структурой

2.1 Выбор способа получения порошка тантала с нанокристаллической структурой

Принято считать, что порошок с нанокристаллической структурой должен состоять из кристаллитов размером, не превышающим 0,1 мкм (100 нм) [116], [117]. В связи с этим, на первом этапе для получения нанокристаллического порошка тантала необходимо было из имеющихся способов выбрать тот, который позволяет получать высокочистый порошок, обладающий большей удельной поверхностью. Простейший расчет исходя из допущения, что кристаллиты представляют собой однородные шарики дает— что величину удельной поверхности должна при этом быть $\sim 2,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

Существующие в мире тенденции к миниатюризации требуют использование порошков тантала с большой удельной емкостью и а, соответственно, с большой удельной поверхностью и нанокристаллической структурой.

Производители танталовых конденсаторов стремятся снизить их массу и габаритные размеры без уменьшения емкости, для чего необходимо использовать танталовые порошки с высокой удельной емкостью.

Для получения порошка тантала с нанокристаллической структурой известно несколько способов: плазменное распыление, восстановление хлорида тантала водородом, восстановление хлорида тантала магнием или гидридом магния, восстановление пентаоксида тантала парообразным магнием.

Описанные способы получения порошка тантала с нанокристаллической структурой практически не используются в промышленности. Для наших целей они также плохо подходят так как позволяют получать порошки тантала с максимальной удельной поверхностью до $3 \text{ м}^2/\text{г}$, размер кристаллитов при этом не ниже 200 – 300 нм.

Наиболее перспективным представляется способ, нашедший широкое применение в промышленности – восстановление фтортанталата калия металлическим натрием [46, 89, 118].

Таким способом, меняя температурный режим, а также соотношение фтортанталата калия с инертной шлакообразующей солью можно менять величину удельной поверхности, а значит и размер зерна получаемого порошка тантала в самых широких пределах.

Для оценки диапазонов возможного изменения температуры проведения процесса был проведен термодинамический расчет реакции восстановления фтортанталата калия натрием в расширенном интервале температуры.

2.2 Термодинамический расчет реакции восстановления фтортанталата калия натрием, выбор солевых добавок

Термодинамический расчет реакции сводится к определению изменения энергии Гиббса реакции в интервале температур [119]. Исходными данными для термодинамического расчета реакции являются справочные данные энтальпии ΔH_{298} , энтропии ΔS_{298} , теплоемкости C_p 298 для каждого вещества, входящего в реакцию. Был проведен термодинамический расчет реакции (1):



Расчет изменения свободной энергии реакции (1) проводился по уравнению (6):

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT. \quad (6)$$

Термодинамический расчет реакции был проведен в интервале температур 298 – T_p . С учетом фазовых превращений весь интервал был разбит на ряд отрезков.

Теоретическая температура T_p реакции – гипотетическая температура, которой достигла бы система, реагирующая адиабатически, при постоянном давлении без производства внешней работы.

Химическая реакция может происходить в практическом отношении адиабатически, если реактор достаточно хорошо изолирован, так что теплообменом с окружающей средой можно пренебречь. В этом случае все тепло остается внутри системы, и продукты реакции принимают некоторую температуру, которая называется теоретической температурой T_p реакции. Степень полноты реакции зависит от теоретической температуры реакции, которая устанавливается в системе.

Теоретическая температура T_p реакции зависит от первоначальной температуры исходных веществ и от количества тепла, выделенного или поглощенного системой в результате химического превращения, а количество тепла в свою очередь, зависит от глубины превращения. Ввиду наличия такой взаимной зависимости, необходимо при исследовании реакции, происходящей адиабатически, определить степень превращения при реакции как функцию температуры, рассмотрев совместно адиабатический нагрев или охлаждение продуктов реакции от определенной начальной температуры и изотермическое равновесие системы.

Теоретическая температура T_p реакции (6) определялась по уравнению (7):

$$Q_p = \int_{298}^{T_p} C_p dT, \quad (7)$$

где Q_p – количество теплоты, выделяющееся в результате экзотермической ~~или~~ эндотермической реакции.

Теоретическая температура T_p реакции составила 1611 К (1338 °С). Результаты термодинамических расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение свободной энергии реакции (1).

| | | | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Т, К | 298 | 371 | 500 | 800 | 1000 | 1044 | 1100 |
| $-\Delta G_T$, ккал/моль | 185,6 | 184,0 | 179,7 | 168,5 | 160,8 | 159,1 | 156,0 |
| Т, К | 1131 | 1155 | 1200 | 1269 | 1500 | 1700 | 1900 |
| $-\Delta G_T$, ккал/моль | 154,3 | 153,3 | 146,7 | 136,7 | 110,9 | 89,3 | 73,4 |

Как видно из представленных результатов в таблице 1 во всем рассматриваемом интервале температур термодинамическая вероятность протекания реакции (1) значительна.

Расчет теоретической температуры реакции (1) показывает, что при отсутствии теплопотерь, за счет тепла, выделяющегося в процессе реакции, продукты плавки, кроме тантала, должны находиться в жидком состоянии, что существенно для полноты прохождения реакции. Кроме того, наличие жидкой фазы должно благоприятствовать росту образующихся частиц тантала за счет растворения фтортанталата калия, натрия и мелкодисперсных частиц тантала в расплаве солей состава $2KF + 5NaF$, взаимодействия между собой исходных реагентов и выделением образующегося тантала на поверхности уже образовавшихся кристаллов металлического тантала, как на центрах кристаллизации.

В реальных условиях при наличии значительных теплопотерь через стенку реактора тепла выделяемого в ходе реакции может оказаться недостаточно для выдержки продуктов плавки в жидкой фазе в течение времени, требующегося для обеспечения полноты протекания процесса.

Для получения крупных частиц порошка процесс предпочтительно вести с внешним обогревом реактора, давая высокотемпературную выдержку продуктов реакции с тем, чтобы обеспечить пребывание шлака в жидком состоянии в течение необходимого времени. Температура выдержки при отсутствии

флюсующих инертных добавок должна превышать температуру плавления шлака состава $2\text{KF} + 5\text{NaF}$, которая составляет $870\text{ }^\circ\text{C}$.

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 [120].

Взаимодействие в расплаве фтортанталата калия с хлоридом калия приводит к образованию конгруэнтного плавящегося соединения $\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{KCl}$ с температурой плавления $771\text{ }^\circ\text{C}$. Кривая ликвидуса имеет температурные минимумы при температуре 695 и $710\text{ }^\circ\text{C}$ [121].

Система $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{NaCl}$ характеризуется образованием химического соединения $2\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{NaCl}$, плавящегося без разложения при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$. Температурные минимумы в системе - 585 и $672\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 1 представлены диаграммы плавкости систем $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KCl}$ и $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{NaCl}$ [121].

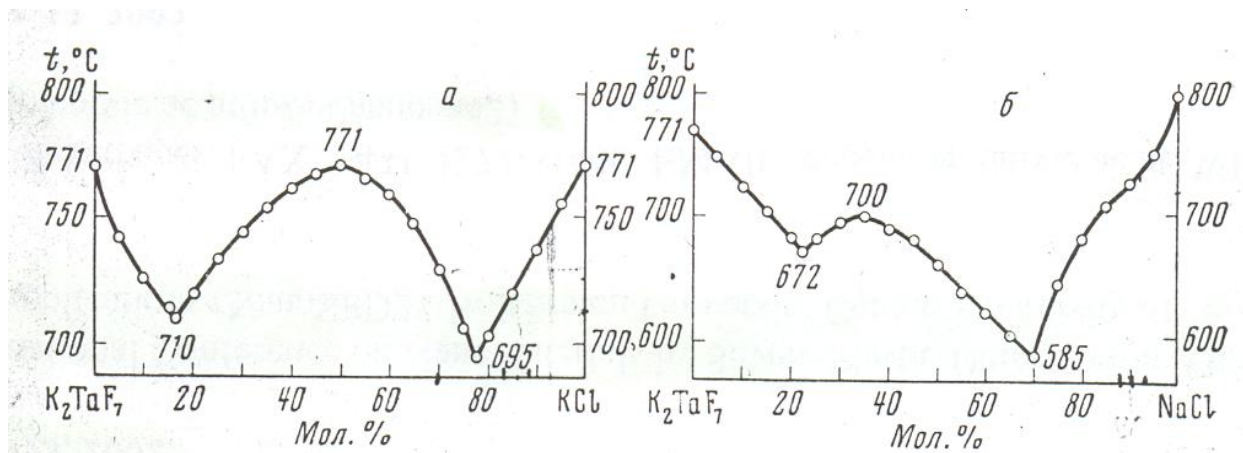


Рисунок 1 – Диаграммы плавкости систем $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KCl}$ (а) и $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{NaCl}$ (б)

В системе $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ поверхность ликвидуса состоит из трех полей: областей кристаллизации фтортанталата калия, твердых растворов соединений $\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{KCl}$ и $2\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{NaCl}$, твердых растворов хлоридов калия и натрия. В системе присутствует тройная эвтектика, кристаллизующаяся при температуре $556\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 2 представлены изотермы поверхности ликвидуса системы $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KCl} - \text{NaCl}$.

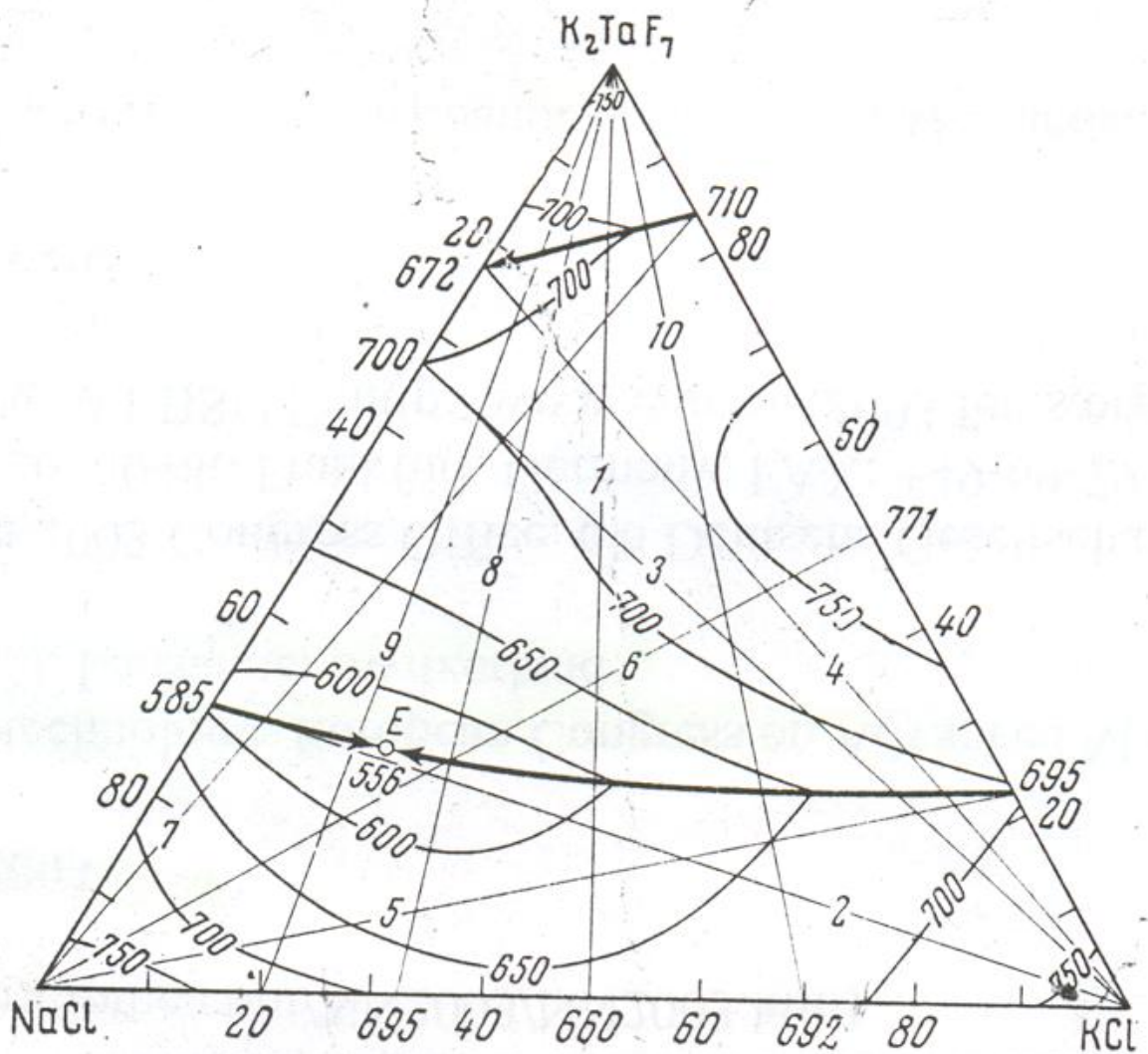


Рисунок 2 – Изотермы поверхности ликвидуса системы $K_2TaF_7 - KCl - NaCl$

Система $K_2TaF_7 - KF$ имеет химическое соединение K_2TaF_7 , KF , плавящееся при температуре $776\text{ }^\circ\text{C}$. Температурные минимумы соответствуют температуре 697 и $738\text{ }^\circ\text{C}$.

Система $K_2TaF_7 - NaF$ эвтектического типа с температурным минимумом при температуре $652\text{ }^\circ\text{C}$ [121].

На рисунке 3 представлены диаграммы плавкости систем $K_2TaF_7 - KF$ и $K_2TaF_7 - NaF$.

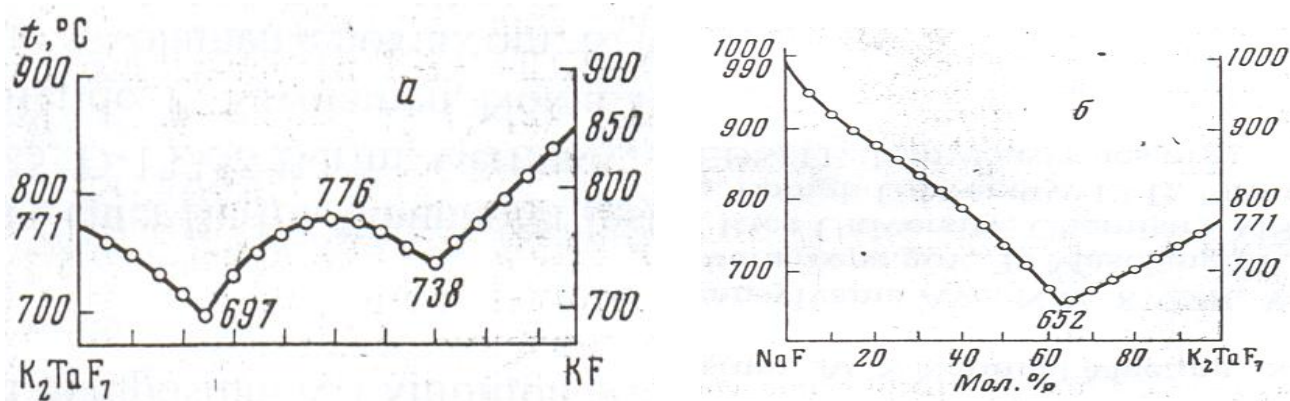


Рисунок 3 – Диаграмма плавкости систем $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KF}$ (а) и $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{NaF}$ (б)

Поверхность ликвидуса системы $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KF} - \text{NaF}$ состоит из четырех полей кристаллизации: областей существования компонентов системы и химического соединения $\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{KF}$. Тройная эвтектика характеризуется температурой 678 $^\circ\text{C}$. На рисунке 4 представлены изотермы поверхности ликвидуса системы $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KF} - \text{NaF}$.

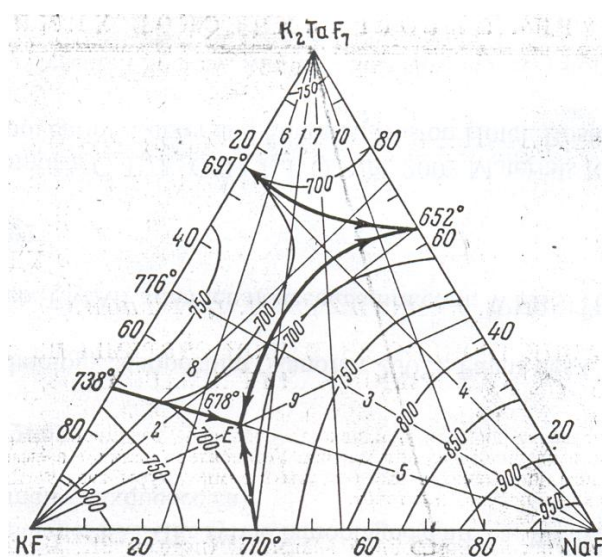


Рисунок 4 – Изотермы поверхности ликвидуса системы $\text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KF} - \text{NaF}$

Таким образом, меняя соотношение фторантальтата калия с инертной шлакообразующей солью можно менять температурный режим, а соответственно и величину удельной поверхности, а значит и размер зерна в самых широких пределах.

2.3 Характеристика исходных материалов

Технология получения высокочистого порошка тантала многостадийна. К танталовым порошкам конденсаторного класса предъявляются жесткие требования по чистоте. Конечный результат зависит не только от технологических параметров процесса, но и от качества исходных и промежуточных материалов [122].

Для производства танталового порошка использовался фтортанталат калия, произведенный в НП «Неорганические материалы» г. Пермь, по разработанной в АО «ВНИИНМ» технологии, а в качестве соли разбавителя – хлористый калий марки «ОСЧ». Содержание примесей во фтортанталате калия представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание примесей во фтортанталате калия

| Элемент | Массовая доля, % %, не более | Элемент | Массовая доля, % %, не более | Элемент | Массовая доля, % %, не более |
|---------|---------------------------------|---------|---------------------------------|---------|---------------------------------|
| Al | 0,001 | Cu | 0,0003 | Ca | 0,0001 |
| Fe | 0,0005 | Mg | 0,0003 | Ti | 0,0001 |
| Si | 0,001 | Mo | 0,0001 | Cr | 0,0001 |
| Mn | 0,0001 | Nb | 0,003 | W | 0,0001 |

Содержание примесей в использованном в качестве соли – разбавителя хлористом калии представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание примесей в хлористом калии

| Элемент | Массовая доля, % %, не более | Элемент | Массовая доля, % %, не более | Элемент | Массовая доля, % %, не более |
|---------|---------------------------------|---------|---------------------------------|---------|---------------------------------|
| Al | 0,003 | Cu | 0,0001 | Ca | 0,002 |
| Fe | 0,001 | Mg | 0,003 | Ti | 0,0001 |
| Si | 0,005 | Mo | 0,0001 | Cr | 0,0001 |
| Mn | 0,0001 | Nb | 0,0001 | W | 0,0001 |

2.4 Разработка технологии получения порошка тантала высокой чистоты с нанокристаллической структурой

Способ натриетермического восстановления применяется как в случае, когда натрий находится в расплавленном состоянии, так и в случае, когда натрий находится в газовой фазе. Однако второй метод не нашел применения в промышленности в связи с тем, что полнота восстановления не достигается, а удалить остаток исходных реагентов затруднительно.

В связи с этим нами был разработан способ газо-жидкостного восстановления. При этом фтортанталат калия частично восстанавливается в парах натрия, образуя каркас тантала мелкокристаллической структуры, а основная масса фтортанталата калия восстанавливается в жидкой фазе.

На рисунке 5 представлена технологическая схема восстановления фтортанталата калия металлическим натрием.

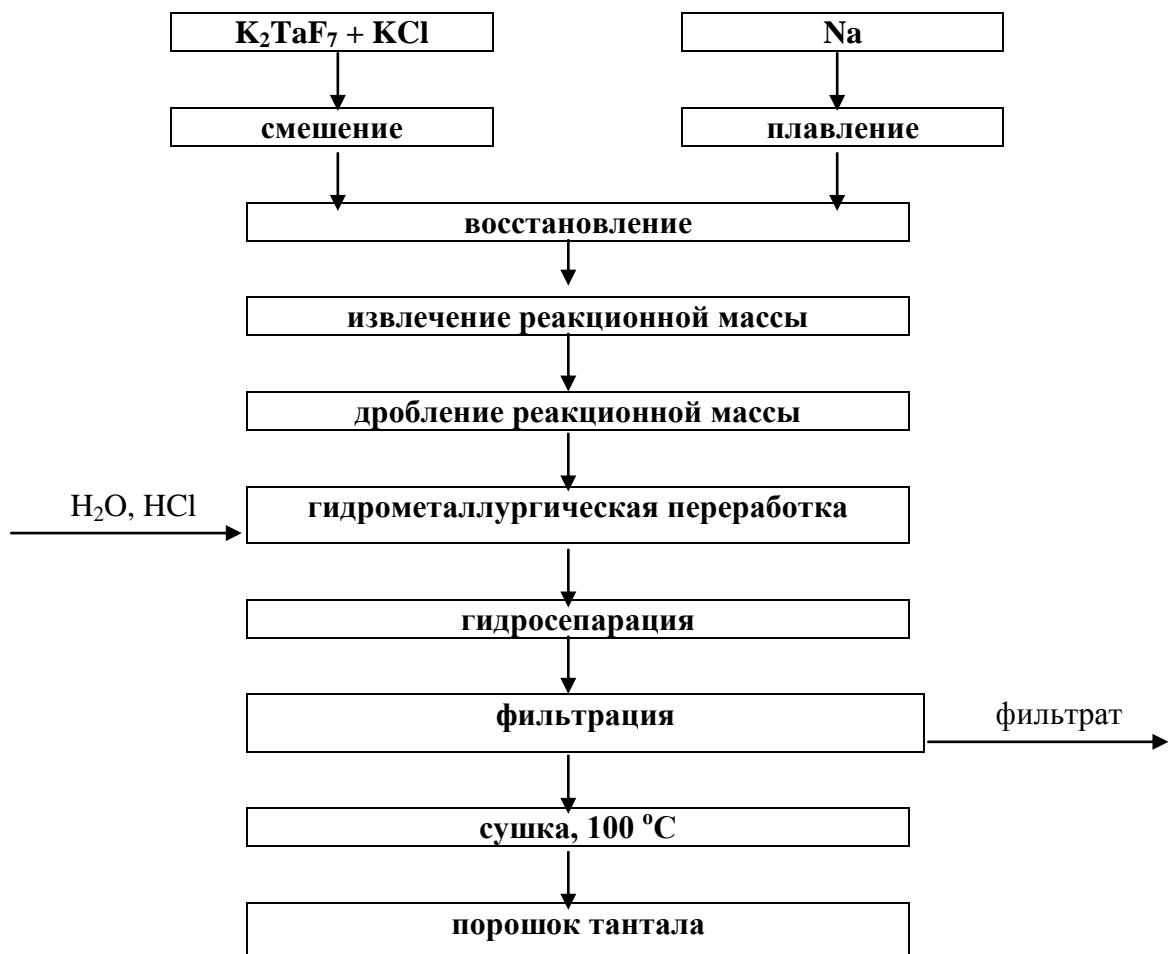
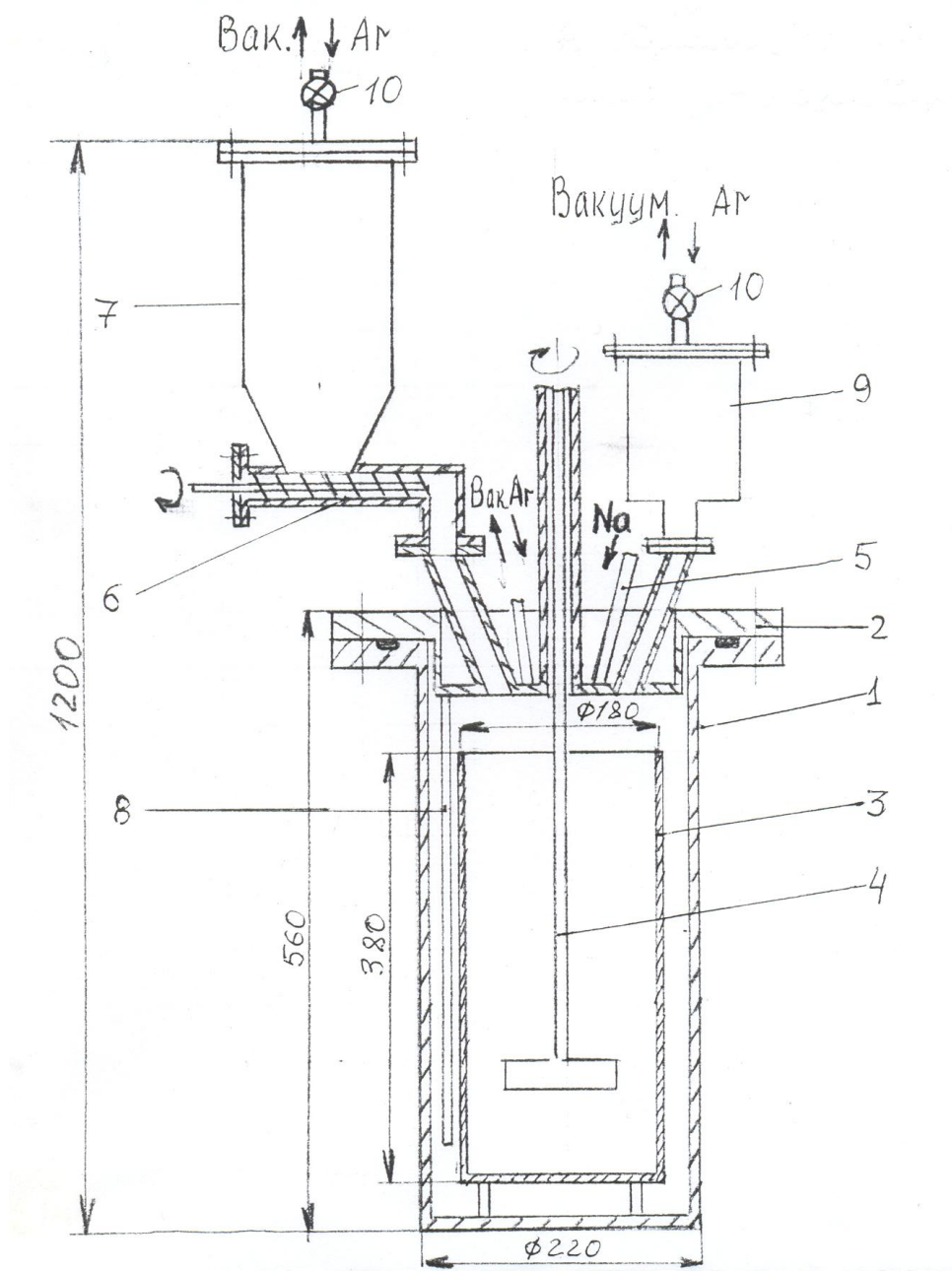


Рисунок 5 – Технологическая схема получения порошка тантала

На первом этапе исследований процесса восстановления фторанталака калия металлическим натрием восстановление проводилось на укрупненной лабораторной установке [123, 124]., схема которой представлена на рисунке 6.



- 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 6 – Схема укрупненной лабораторной установки натриетермического восстановления

2.5 Разработка и изготовление укрупненной лабораторной установки натриетермического восстановления фтортанталата калия

На базе разработанной ранее лабораторной технологии получения порошков тантала, в АО «ВНИИНМ» была разработана опытная установка восстановления фтортанталата калия металлическим натрием.

По разработанным чертежам в АО «ВНИИНМ» была изготовлена и собрана укрупненная лабораторная установка натриетермического восстановления фтортанталата калия производительностью 150 кг/год.

Установка включает в себя узлы:

- аппарат для восстановления;
- узел плавления и дозированной подачи натрия;
- узел загрузки солей шихты;
- аргонно-вакуумные линии.

На рисунке 6 представлена схема установки. Аппарат для восстановления представляет реторту из нержавеющей стали диаметром – 20 мм и высотой – 550 мм, в которую помещается танталовый тигель диаметром – 180 мм и высотой – 480 мм, в котором происходит восстановление.

Аппарат уплотняется крышкой с мешалкой из тантала. К крышке подсоединяются аргонно-вакуумная линия, линия подачи натрия, конденсатор для удаления избыточного, не прореагировавшего натрия и узел подачи солей, состоящий из бункера со шнековым питателем-дозатором.

Работа на установке осуществляется следующим образом: предварительно подготовленная смесь фтортанталата калия с инертной шлакообразующей солью – хлоридом калия, загружается частично в тигель, частично в бункер. Аппарат вакуумируется, заполняется аргоном и нагревается до плавления шихты. Загруженный в реактор плавления металлический натрий плавят и давлением аргона заливают в мерник, откуда давлением аргона его подают небольшими порциями в реакционный тигель, на поверхность расплава солей, находящийся в герметичном реакторе, который установлен в электропечь. Все части натриевого

узла обогреваются отдельными печами до температуры 120 – 130 °С; реактор обогревается до температуры 800 – 900 °С.

По окончании восстановления фтортанталата калия в тигле на поверхность расплава одновременно с загрузкой натрия в реакционный тигель из бункера шнековым питателем с расчетной скоростью поступает шихта. Загружаемые реагенты и продукты реакции перемешивают мешалкой, изготовленной из тантала. Мешалка имела форму пропеллера.

По окончании введенной из бункера шихты избыточный и непрореагировавший натрий удаляют в конденсатор, мешалку отключают и поднимают над расплавом.

Первоначально тигель имел цилиндрическую форму, однако при извлечении из него реакционной массы возникали проблемы извлечения, поэтому форма тигля в дальнейшем была изменена на коническую.

В результате на созданной опытной укрупненной лабораторной установке в АО «ВНИИНМ» была разработана технология получения порошка тантала с регулируемой удельной поверхностью от 2 до 12 м²/г и нанокристаллической структурой, путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием.

При проведении процесса восстановления величину удельной поверхности можно регулировать, изменяя содержание в шихте фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли, скоростью подачи шихты и жидкого натрия, температурой процесса.

Процесс восстановления экзотермический. Определяющим фактором величины кристаллитов и крупности порошка тантала является температура восстановления, которая в свою очередь зависит от температуры печи и от скоростей подачи натрия и шихты в реакционный аппарат. Были проведены исследования скорости загрузки компонентов в реакционный аппарат и определены оптимальные условия проведения процесса восстановления фтортанталата калия металлическим натрием с целью получения порошка тантала с нанокристаллической структурой.

2.6 Методика восстановления фтортанталата калия натрием

Методика восстановления фтортанталата калия металлическим натрием состоит в следующем. Предварительно подготовленную смесь фтортанталата калия (ФТК) и инертной шлакообразующей соли хлорида калия (KCl), в соотношении ФТК:KCl = 1:1-2, загружают частично в тигель, находящийся в аппарате, в котором производится восстановление, частично в бункер для подгрузки в процессе восстановления. Тигель устанавливают в реакционный аппарат с мешалкой, уплотняют крышкой, и аппарат вакуумируют до давления 1,33 Па (10^{-2} мм рт. ст.), заполняют аргоном и нагревают электропечью до 800 °С для расплавления шихты. Далее включают мешалку для гомогенизации расплава солей, а нагрев печи отключают. После охлаждения расплава до температуры 720 °С подают жидкий натрий.

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 поддерживают 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, 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.

2.7 Исследование процесса восстановления фтортанталата калия металлическим натрием

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

Известно [125], что снижение температуры процесса восстановления препятствует росту кристаллов. С учетом этого для проверки возможности получения мелких кристаллов был проведен ряд опытов при пониженных температурах восстановления, с различными соотношениями фтортанталата

калия и инертной шлакообразующей соли. Полученные порошки подвергались разделению гидросепарацией на две фракции, легкую + 50 мкм (фр. I) и тяжелую – 50 мкм (фр. II).

В таблице 4 представлены результаты измерения удельной поверхности порошков, полученных в разных опытах.

Таблица 4 – Результаты определения удельной поверхности порошка тантала

| № опыта | Соотношение ФТК:КСI в тигле % масс. | Соотношение ФТК:КСI в бункере % масс. | Температура опыта, °С | Удельная поверхность, м ² /г | |
|---------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---|--------|
| | | | | фр. I | фр. II |
| 1 | 1:1,7 | 1:1,7 | 750 - 720 | 1,1 | - |
| 2 | 1:2 | 1:1 | 750 - 680 | 1,4 | - |
| 3 | 1:2 | 1:2 | 700 - 620 | 2,4 | 3,1 |
| 4 | 1:2 | 1:2 | 680 - 600 | 3,4 | 7,0 |
| 5 | 1:2 | 1:2 | 730 - 600 | 5,5 | 5,6 |

Были найдены режимы получения первичных порошков тантала с удельной поверхностью более 2 м²/г.

Из представленной таблицы 4 видно, что наилучшие результаты получены при более низких температурах процесса и соотношении фтортанталата калия с инертной шлакообразующей солью 1:2. В опыте 4 путем гидросепарации удалось выделить фракцию с удельной поверхностью 11,0 см³/г.

В процессе исследований было определено, что восстановление фтортанталата калия натрием необходимо вести с избытком последнего от 4 до 6 % от стехиометрического. При избытке натрия более 6 % выход не увеличивается, а количество натрия для утилизации увеличивается. При избытке натрия менее 4 % выход снижается.

Избыток металлического натрия удаляли из аппарата отгонкой в конденсатор при остаточном давлении менее 1333 Па (10 мм рт. ст.). Затем аппарат вновь заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры.

Были проведены исследования температурного режима отгонки натрия из аппарата восстановления в конденсатор.

При температуре менее 600 °С удаление натрия из продуктов восстановления происходило медленно и не полностью, в связи с низким давлением паров натрия при этой температуре.

При температуре от 600 до 700 °С давление паров натрия составляет около 13333 Па (100 мм рт. ст.) и происходит полное удаление избыточного натрия из аппарата в конденсатор.

При температуре более 700 °С с остаточным натрием в конденсатор удалялись расплавленные соли, что затрудняло утилизацию натрия.

После разборки аппарата конденсатор с натрием, крышку аппарата и аппарат направляли на утилизацию натрия в специальный бокс, оборудованный вентиляцией.

При горении натрия развивается высокая температура, и образуются мелкодисперсные аэрозоли, при этом возможны ожоги, отравления, а также загрязнение воздушной среды. Поэтому от сжигания натрия как метода уничтожения надо отказаться.

Для уничтожения остатков натрия применяются водяной пар, вода, спирт, водный раствор гидроксидов щелочных металлов, водный раствор аммиака [12]. Для уничтожения остатков натрия нами был использован пар. Расход пара регулируется таким образом, чтобы отсутствовали вспышки и взрывы обрабатываемых отходов, а также их разбрызгивание из-за сильной струи. При правильном режиме подачи пара наблюдается только плотный белый дым без взрывов, хлопков и вспышек. В случае интенсивного взаимодействия пара с натрием процесс останавливали или уменьшали количество подаваемого пара. Полноту уничтожения остатков натрия проверяли путем осторожной подачи

воды. Отсутствие вспышек указывало на полное уничтожение натрия. По окончании гашения натрия все оборудование мыли теплой водой и высушивали.

Снижение температуры процесса восстановления фтортанталата калия натрием препятствует росту кристаллов тантала [125]. 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 масс фтортанталата калия загруженных в тигель и в бункер.

О величине кристаллов танталового порошка судили по его удельной поверхности, измеренной методом **ВЕТ** на приборе Sorptomatic 1990.

В таблице 5 представлены средние результаты, полученные в нескольких опытах (от 3 до 5). Показано влияние соотношения фтортанталата калия (ФТК) и инертной шлакообразующей соли (КС1), загруженных в тигель и в бункер, и соотношения масс фтортанталата калия, загруженных в тигель и в бункер, на температуру процесса и удельную поверхность получаемого порошка тантала.

Таблица 5 – Выход и удельная поверхность порошка тантала в зависимости от температуры процесса и содержания фтортанталата калия в шихте

| Соотношение ФТК:КС1 | | Соотношение ФТК тигель:бункер | Средняя температура процесса, °С | | Удельная поверхность порошка, м ² /г | Выход, % |
|---------------------|-----------|-------------------------------|----------------------------------|--------|---|----------|
| в тигле | в бункере | | 1 этап | 2 этап | | |
| 1:1 | 2:1 | 1:1 | 800 | 720 | 0,9 – 1,6 | 98,2 |
| 1:1 | 1:1 | 1:1 | 760 | 730 | 1,3 – 2,3 | 97,5 |
| 1:2 | 1:1 | 1:1 | 730 | 680 | 1,4 – 3,1 | 96,7 |
| 1:2 | 1:1 | 1:2 | 730 | 660 | 1,6 – 3,2 | 95,3 |
| 1:2 | 1:2 | 1:1 | 720 | 650 | 3,5 – 4,7 | 93,8 |
| 1:2 | 1:2 | 1:2 | 730 | 630 | 4,4 – 6,2 | 92,2 |

Из данных, представленных в таблице 5, видно, что уменьшение отношения фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли, загруженных в тигель, приводит к снижению температуры процесса, что ведет к увеличению удельной поверхности получаемого порошка тантала.

Аналогичным образом на этапе восстановления шихты из бункера уменьшение отношения фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли, загруженных в бункер, отношения масс фтортанталата калия загруженного в тигель и в бункер, приводят к снижению температуры процесса, что также ведет к увеличению удельной поверхности получаемого порошка. В то же время в этом случае выход тантала падает вследствие потерь наиболее мелкого порошка с промывными водами при гидрометаллургической обработке.

Проведенный рентгеноструктурный анализ порошков тантала с различной удельной поверхностью показал, что порошки с удельной поверхностью более $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ имеют величину кристаллитов в диапазоне от 5 до 100 нм [126], что, как принято считать [116], [117], соответствует материалам с нанокристаллической структурой.

Были проведены исследования влияния скорости загрузки компонентов (натрия и шихты) на температуру процесса. Так как процесс восстановления экзотермический, то температура процесса зависит от соотношения скоростей подачи натрия и шихты.

При медленной скорости загрузки натрия в аппарат и быстрой скорости загрузки фтортанталата калия процесс восстановления протекал очень медленно, температура снижалась ниже $500 \text{ }^\circ\text{C}$, что приводило к затвердеванию расплава. При этом процесс восстановления прекращался.

При быстрой скорости загрузки натрия и медленной фтортанталата калия процесс восстановления проходил очень быстро, температура поднималась выше $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и получали порошок с малой удельной поверхностью.

В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия проведения процесса восстановления фтортанталата калия (ФТК) натрием (Na) с целью получения порошка тантала с регулируемой удельной поверхностью в широком диапазоне от 2 до 12 м²/г и выше и нанокристаллической структурой. Результаты представлены в таблице 6.

Проведенные эксперименты позволили определить оптимальные параметры загрузки компонентов: скорость загрузки натрия от 0,05 до 0,1 кг/мин на 100 см² сечения реактора, скорость загрузки фтортанталата калия от 0,1 до 0,5 кг/мин на 100 см² сечения реактора.

Таблица 6 – Зависимость удельной поверхности порошка тантала от содержания фтортанталата калия в шихте и скорости подачи фтортанталата калия и натрия

| Отношение ФТК:КС1 | | 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 – 12,0 |

Из данных, представленных в таблице 6, видно, что меняя соотношения фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли, соотношения масс фтортанталата калия, загруженных в тигель и в бункер, а также изменяя скорость подачи в реакционный аппарат фтортанталата калия и натрия можно регулировать температуру процесса, что приводит к регулированию удельной поверхности получаемого порошка тантала.

Таким образом можно получать порошки тантала с регулируемой удельной поверхностью в широком диапазоне от 1 до 12 м²/г и выше и с нанокристаллической структурой.

Были проведены исследования зависимости удельной поверхности порошка тантала от температуры восстановления.

Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 7.

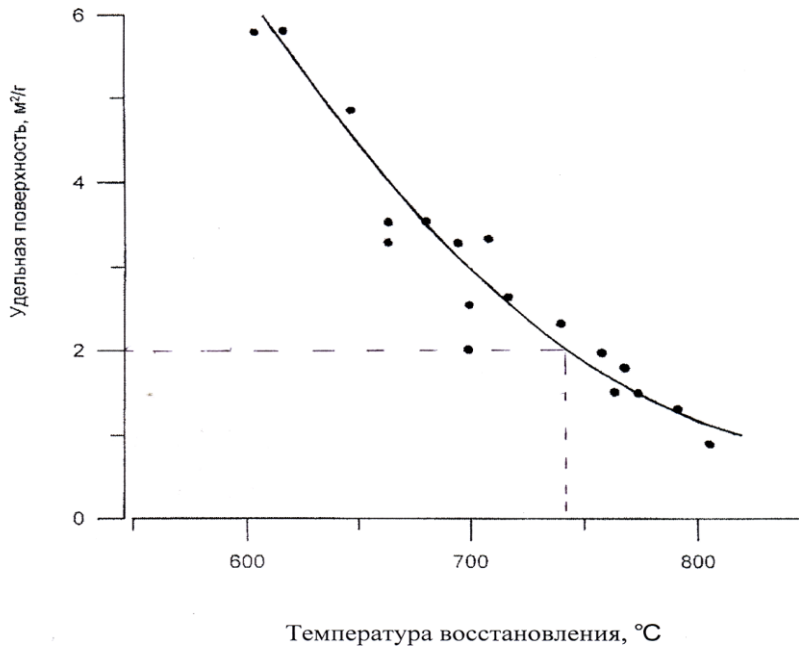


Рисунок 7 – Зависимость удельной поверхности порошка тантала от температуры восстановления

Как следует из рисунка 7, для получения порошка тантала с удельной поверхностью более 2,0 м²/г процесс восстановления необходимо проводить при температуре ниже 750 °С.

На основании проведенных исследований процесса восстановления были определены режимы восстановления и разработана технология получения нанокристаллического порошка тантала с удельной поверхностью более 2,0 м²/г. Выход составлял от 92,2 до 98,2 %. По разработанной технологии были получены нанокристаллические порошки тантала с удельной поверхностью до 7 м²/г.

Для получения и выделения наиболее мелких фракций порошки подвергают разделению в ходе гидрометаллургической переработки. Таким образом можно получать порошки с удельной поверхностью более 7 м²/г.

Результаты проведенных исследований были оформлены Патентом РФ «Способ получения порошка тантала» [127].

Для получения порошка тантала с регулируемой удельной поверхностью в широком диапазоне от 1 до 12 м²/г и выше и нанокристаллической структурой процесс восстановления фтортанталата калия в его смеси с инертной шлакообразующей солью натрием регулируют следующие параметры:

- отношение массы фтортанталата калия к массе инертной шлакообразующей соли в исходной смеси задают в пределах от 0,4 до 1, а отношение массы фтортанталата калия к массе инертной шлакообразующей соли в смеси вводимой путем дозированной подачи в реактор в ходе восстановления задают в пределах от 0,3 до 0,8. В качестве инертной шлакообразующей соли применяют хлорид калия или его смесь с хлоридом натрия. С увеличением количества инертной соли температура процесса восстановления снижается за счет поглощения выделяемого при экзотермической реакции тепла инертной солью и увеличивается удельная поверхность получаемых порошков;

- отношение массы фтортанталата калия в исходной смеси к его массе, вводимой путем дозированной подачи в реактор в ходе восстановления, задают в пределах от 0,2 до 1. С уменьшением этого отношения температура процесса восстановления снижается, удельная поверхность получаемых порошков увеличивается, поскольку существенное количество выделяемого в ходе экзотермической реакции тепла расходуется на нагрев загружаемых солей;

- скорость загрузки в реактор фтортанталата калия составляет от 0,1 до 0,5 кг/мин на 100 см² сечения реактора и расплавленного натрия составляет от 0,05 до 0,1 кг/мин на 100 см² сечения реактора.

- температура процесса восстановления регулируют в диапазоне от 500 до 750 °С. Причем при этих температурах процесс восстановления протекает, как в жидкой, так в парообразной и твердой фазах.

С увеличением скорости загрузки компонентов температура процесса восстановления падает, а удельная поверхность получаемого порошка тантала растет.

Для получения нанокристаллического порошка тантала необходимо добавлять значительное количество хлорида калия, чтобы снизить температуру процесса, что уменьшает полезный объем тигля и увеличивает энергозатраты. С целью снижения количества инертной шлакообразующей соли была предпринята попытка получения нанокристаллического порошка тантала с удельной поверхностью более $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ при соотношении фтортанталата калия и инертной шлакообразующей соли, загруженных в тигель и в бункер, 1:1 и соотношении масс фтортанталата калия, загруженных в тигель и в бункер, 1:1, для чего процесс восстановления на первом и втором этапах проводили при более низкой температуре.

Но, если на первом этапе процесса, протекающем в жидкой фазе, невозможно снизить температуру ниже температуры плавления смеси солей, которая находится в диапазоне от 720 до $750 \text{ }^\circ\text{C}$, то на втором этапе, который протекает, главным образом, в твердо- и паро-фазных условиях, температура процесса может быть снижена до $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.8 Разработка и изготовление опытно-промышленной установки натриетермического восстановления фтортанталата калия

На основании работ, выполненных на опытной укрупненной лабораторной установке натриетермического восстановления тантала, с учетом выхода первичного порошка, были произведены расчеты аппарата для восстановления производительностью 1000 кг/год . Был рассчитан объем аппарата, таким образом, чтобы за один цикл можно было получать до 15 кг порошка тантала.

Расчеты показали следующее: объем реакционного тигля должен быть 50 литров, объем аппарата – 80 литров, объем бункера солей – 55 литров, объем реактора плавления натрия – 30 литров. Скорость подачи солей шнековым питателем из бункера должна быть $5\text{-}12 \text{ кг/мин}$, а скорость подачи натрия $2 – 5 \text{ кг/мин}$. На основании проделанных расчетов была разработана и создана опытно-промышленная установка.

Схема опытно-промышленной установки подобна приведенной ранее на рисунке 6, но значительно изменены размеры составляющих ее узлов. Соответственно потребовалось новое оборудование для нагрева аппарата. Была разработана и изготовлена печь сопротивления с температурой в зоне нагрева на воздухе до 1000 °С с современными устройствами управления процессом нагрева. Был разработан и изготовлен узел подачи солей из бункера и узел перемешивания расплава солей. Изменена система подачи натрия в аппарат, исключен из установки мерник-дозатор, вместо него установлен предварительно откалиброванный насос-дозатор ДП 16/63 плунжерного типа, позволяющий менять скорость подачи натрия от 2 до 16 л/час.

Для выполнения погрузочно-разгрузочных операций, а также для перемещения оборудования был приобретен и установлен тельфер грузоподъемностью 250 кг.

При конструировании опытно-промышленного участка возникли некоторые трудности. Поскольку процесс происходит при температуре, при которой давление пара натрия может достигать $2,6 \cdot 10^4$ Па (200 мм рт. ст.), то необходимо, чтобы вся аппаратура была изготовлена из нержавеющей стали и быстро и легко разбиралась с целью отмывки от натрия.

Процесс происходит с подгрузкой солей в тигель, что вызывает необходимость подъема мешалки по мере прохождения восстановления. Поскольку мешалка имеет большую длину, был разработан и изготовлен узел центрирования мешалки. Узел центрирования представляет собой трубу с двумя разборными подшипниками из нержавеющей стали в нижней и верхней части, что обеспечивает надежную работу мешалки.

В ходе процесса восстановления в большом объеме на поверхности расплава образуется твердая фаза. Пропеллерная мешалка не разрушает твердую корку, в связи с этим происходит недовосстановление фтортанталата калия, что приводит к значительным трудностям при дальнейшей переработке реакционной массы и снижению выхода тантала. Для разрушения твердой корки на поверхности расплава было принято решение изменить форму мешалки. Была

изготовлена мешалка в форме пропеллера с вертикальными ножами на конце для подрезания образующейся твердой фазы. Лопасты мешалки изготовлены из тантала, вал мешалки изготовлен из стали 2Х13, футерованной танталом.

Использование тантала для тигля увеличивает себестоимость порошков и массу оборудования. Поэтому был выбран материал для тигля ниобий, поскольку его содержание в тантале допускается 0,2 % масс. Проведенные эксперименты показали, что ниобиевый тигель не загрязняет порошок тантала.

На основании выполненных экспериментов в АО «ВНИИНМ» создана опытно-промышленная установка натриетермического восстановления порошка тантала. Произведено ее опробование и налажен выпуск порошков тантала.

Было проведено несколько опытов по восстановлению порошок тантала на опытно-промышленной установке.

Основной целью опытов была проверка работоспособности опытно-промышленной установки, определение влияния увеличения размеров установки на выход танталового порошка.

В таблице 7 приведены данные о загрузке солей в аппарат восстановления и бункер, о температуре и времени процесса на разных стадиях, а также о выходе порошка в процентах от теоретического количества.

Таблица 7 – Параметры процесса восстановления на опытно-промышленной установке

| № п/п | Загрузка солей, кг. | | | | Средняя температура процесса, °С. | | Время процесса, мин. | | Скорость подачи натрия, кг/ч. | | Выход, %. |
|----------|---------------------|-----|--------|-----|-----------------------------------|----------|----------------------|----------|-------------------------------|----------|-----------|
| | тигель | | бункер | | 1 стадия | 2 стадия | 1 стадия | 2 стадия | 1 стадия | 2 стадия | |
| | ФТК | КСІ | ФТК | КСІ | | | | | | | |
| 1 | 6,4 | 9,6 | 6,4 | 6,4 | 750 | 680 | 25 | 15 | 4,6 | 7,7 | 82,6 |
| 2 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 770 | 660 | 29 | 11 | 4,4 | 11,5 | 85,2 |
| 3 | 6,0 | 9,0 | 6,0 | 6,0 | 770 | 700 | 24 | 13 | 4,5 | 8,3 | 89,2 |
| 4 | 6,0 | 9,0 | 6,0 | 6,0 | 740 | 680 | 25 | 14 | 4,3 | 7,7 | 90,0 |
| 5 | 6,0 | 9,0 | 6,0 | 6,0 | 760 | 700 | 23 | 21 | 4,7 | 5,7 | 95,5 |

Из данных таблицы 7 видно, что температура на первой стадии поддерживалась в диапазоне 750 – 770 °С. Скорость подачи натрия была практически постоянной, поэтому продолжительность процесса определялась массой загружаемых солей в аппарат. На второй стадии скорость подачи натрия в аппарат и скорость подачи солей из бункера меняли от 5 до 12 кг/мин. Выход порошка, как и на лабораторной установке, зависит главным образом от скоростей подачи натрия и фторантаталата калия на второй стадии процесса восстановления.

2.9 Методы определения физико–химических характеристик порошка тантала

Танталовые порошки, применяемые для изготовления анодов объемно-пористых электролитических конденсаторов, должны удовлетворять определенным требованиям по химическому составу и физическим свойствам.

Получаемые в АО «ВНИИНМ» нанокристаллические высокочемкие порошки тантала имеют следующие многократно определяемые различными методами характеристики: – удельный заряд от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г; – удельный ток утечки от 0,1 до 3,0 нА/мкКл; – фракционный состав от 20 до 400 мкм; – удельная поверхность от 0,2 до 15,0 м²/г; – величина кристаллитов от 10 до 100 нм; – содержание металлических примесей от 0,01 до 0,0001 % масс; – содержание кислорода – от 1,5 до 0,2 % масс.

В связи с этим было необходимо разработать методики выполнения измерений (МВИ) метрологических характеристик нанокристаллических порошков тантала.

Для оценки правильности ведения технологического процесса изготовления высокочемких конденсаторных порошков тантала необходимо иметь характеристики и параметры, предусмотренные нормативными документами. Такими параметрами являются: удельная поверхность, фракционный состав,

размер кристаллитов порошка тантала, содержание металлических примесей и электрические характеристики: удельный заряд и удельный ток утечки.

В результате проведенных исследований были разработаны методики выполнения измерений (МВИ): удельной поверхности, фракционного состава, размера кристаллитов порошка тантала, содержания металлических примесей и кислорода, электрические характеристики: удельный заряд и удельный ток утечки.

2.9.1 Методика выполнения измерений удельной поверхности порошка тантала

Величина удельной поверхности порошка тантала является исходной при его получении, промежуточной в ходе технологического передела и конечной характеристикой высокочастотных конденсаторных порошков тантала.

Общепринятым для измерения удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до 30 м²/г и выше, является метод ВЕТ. В данной методике использован объемно-статический метод измерений удельной поверхности порошков тантала, основанный на измерении количества газа-адсорбата (азота), поглощенного поверхностью адсорбента – образца порошка тантала с известной массой при различном давлении адсорбата, с последующей обработкой полученных данных по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в соответствии с ГОСТ 23401-90 [128].

Измерение удельной поверхности по методу ВЕТ проводят на приборе «Sorptomatic 1990», Thermo Electron, Италия. Относительная погрешность измерения удельной поверхности, включая погрешность при взятии навески, не превышает 5 %. Для взвешивания навески порошка тантала применяют аналитические электронные весы AV264С с абсолютной погрешностью 0,1 мг. Навеска порошка составляет от 5 до 20 г.

Для подготовки пробы порошка тантала к измерениям удельной поверхности необходимо удалить адсорбированные примеси с поверхности пробы

и определить массу дегазированной пробы. Для дегазации используют термокамеры и систему дегазации образца прибора, позволяющие провести вакуумирование пробы с одновременным ее нагреванием по ГОСТ 23401-90 [128]. Требования к массе пробы для измерений – по ГОСТ 23401-90 [128].

Для определения массы дегазированной пробы взвешивают пустую дегазированную с помощью системы дегазации прибора бюретку для образца. Пробу порошка тантала помещают во взвешенную бюретку, проводят дегазацию пробы с помощью термокамеры и системы дегазации прибора. Требуемая температура термокамеры задается с помощью программного обеспечения прибора. Рекомендуемая установленная температура дегазации пробы порошка тантала 250°C , рекомендуемое время дегазации 2 часа. По окончании дегазации пробы бюретку для образца с пробой взвешивают. По разности масс, полученных при взвешивании, находят точную массу пробы.

Измерение удельной поверхности нанокристаллического порошка тантала проводят согласно Руководству по эксплуатации прибора, в качестве рабочего газа – адсорбата используют газообразный азот марки ОСЧ. Проводят три параллельных измерения удельной поверхности нанокристаллического порошка тантала. По результатам трех параллельных измерений вычисляют среднее арифметическое значение удельной поверхности анализируемой пробы.

На основании описанной выше методики была разработана и прошла Государственную аттестацию «Методика выполнения измерений удельной поверхности порошка тантала –МВИ 223.13.17.166/2009».

2.9.2 Методика выполнения измерения фракционного состава порошка тантала

Фракционный состав металлических порошков определяют путем сухого отсева порошка на ситах на просеивающей машине AS-200 «Retsch», Германия с набором сит от 20 до 400 мкм. Просеивающая машина AS-200 позволяет изменять ускорение и время отсева. Навеску порошка тантала, предназначенную для

рассева, выбирают в пределах от 100 до 400 г. Взвешивание фракций порошка проводят на аналитических весах AV413C с абсолютной погрешностью 0,1 мг. Относительная погрешность определения фракционного состава порошка тантала определяется погрешностью измерения электронных весов AV413C и не превышает 3 %.

В данной методике использован метод измерений фракционного состава порошка тантала, основанный на измерении размеров частиц сухим просеиванием по ГОСТ 18318 [129]. Пробу порошка просеивают через набор сит, взвешивают отдельные фракции и рассчитывают массовую долю каждой фракции.

Аналитическую просеивающую машину Retsch AS – 200 basic готовят к измерениям согласно Руководству по ее эксплуатации. Комплект контрольных сит разбирают на составляющие – отдельные сита. Дальнейшие операции осуществляют с отдельными ситами, подготовку осуществляют для всех контрольных сит, входящих в применяемый для выполнения измерений комплект.

Предварительно контрольное сито обрабатывают в ультразвуковой ванне с размерами рабочей части ванны, превышающими номинальные размеры обечайки контрольного сита. Обработку производят методом полного погружения сита в ультразвуковую ванну, заполненную дистиллированной водой, с последующим воздействием в течение 60 секунд ультразвука со следующими параметрами: частота ультразвука 35 кГц, мощность ультразвука не менее 150 Вт. Обработанное сито помещают в сушильный шкаф и производят сушку сита при температуре от 110 до 150 °С в течение 2 часов. Просушенные сита монтируют в комплект на аналитической просеивающей машине в порядке возрастания номинального размера ячейки сита.

Общие требования при подготовке пробы порошка тантала к измерениям – по ГОСТ 23148 [130] и ГОСТ 18318 [129]. Масса каждой пробы (100 ± 1) г.

Отобранную пробу сушат в сушильном шкафу при температуре 90 – 100 °С в течение 2 часов, затем повторно взвешивают пробу. На верхнее сито из комплекта контрольных сит, подготовленного и установленного на

аналитической просеивающей машине, помещают пробу порошка тантала и закрывают комплект сит крышкой.

На пульте управления просеивающей машины устанавливают следующие параметры отсева: время отсева – 10 минут, амплитуда колебаний по шкале машины 40 % от максимально возможной. Это соответствует величине амплитуды, равной 1,2 мм. Активируют выбранную программу отсева.

По окончании отсева комплект контрольных сит демонтируют с просеивающей машины и производят его разборку на отдельные сита.

Полученную на каждом сите фракцию порошка пробы стряхивают в одну сторону и пересыпают в сосуд для взвешивания. Порошок, прилипший к сетке или к внутренней стороне обечайки сита, счищают мягкой кистью или щеткой в следующее сито с меньшим номинальным размером ячейки. Собранную фракцию порошка взвешивают на лабораторных весах с погрешностью не более 0,03 г, результаты взвешивания округляют до первого десятичного знака.

Измерение считают действительным, если сумма масс всех фракций порошка составляет не менее 98 % массы пробы для измерения.

? Проводят три параллельных измерения фракционного состава порошка тантала, оставшегося на каждом сите, и фракции, собранной на поддоне.

На основании описанной выше методики была разработана и прошла Государственную аттестацию «Методика выполнения измерения фракционного состава порошка тантала – МВИ 223.13.17.165/2009».

2.9.3 Методика выполнения измерения размера кристаллитов порошка тантала

Наиболее известным методом определения размера нанокристаллических порошков является электронная микроскопия, в том числе просвечивающая, зондовая, туннельная, позволяющие измерять величину кристаллитов от нескольких нанометров и более.

Электронная микроскопия позволяет достаточно оперативно и наглядно определять размер кристаллитов в различных полях наблюдения. Относительная погрешность измерения размера кристаллитов не превышает 3 %.

В данной методике для измерений размера кристаллитов порошков тантала использован метод электронной сканирующей микроскопии высокого разрешения, основанный на получении визуализированного изображения микроструктуры образца во вторичных электронах на черно-белой фотографии с нанесенным масштабom измерений и определении путем сравнения масштабов съёмки и размеров визуализированных частиц среднего размера кристаллитов на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-2300.

Отбор и подготовку проб порошка тантала к измерениям размера кристаллитов проводят согласно ГОСТ 23148 [130].

На предметный столик микроскопа, покрытый термостойким лаком типа КО, наносят равномерным слоем материал пробы порошка тантала. Масса материала для нанесения на предметный столик – 150 – 200 мг. Избыток материала удаляют путем переворачивания предметного столика. Лак с прилипшим к нему порошком пробы порошка тантала подсушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 15 минут.

Устанавливают предметный столик на расстоянии около 70 мм под магнетрон МАГ – 2000С для напыления тонких проводящих плёнок. При токе магнетрона около 100 мА и давлении аргона в камере напыления около 0,13 Па ($1 \cdot 10^{-3}$ Торр) скорость напыления составляет 10 нм/с, диаметр пятна равномерного напыления, на границе которого уменьшение толщины плёнки составляет не более 20 %, при этих условиях составляет 50 мм.

Включают электронный блок магнетронного напыления МАГ – 2000С и производят напыление тонкой проводящей плёнки.

По истечении заданного времени экспозиции электронный блок управления автоматически выключает напряжение на магнетроне и включается режим охлаждения магнетрона. Выдерживают магнетрон в режиме охлаждения 3 минуты, после чего извлекают образец из камеры напыления.

Для получения изображения порошка тантала во вторичных электронах используют растровый режим работы сканирующего электронного микроскопа. Подготовку к выполнению съёмки и получение изображений осуществляют согласно руководству по эксплуатации сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-2300. Получают изображение кристаллитов в виде черно-белой фотографии с нанесенным масштабом измерений.

Полученные изображения кристаллитов порошка тантала измеряют линейкой, при этом для измерений отбирают четкие (нерасплывчатые) изображения кристаллитов. Измеряют максимальный геометрический размер частицы в случае присутствия частиц неправильной формы. Проводят измерения не менее 15 хорошо различимых на снимке кристаллитов с четкими границами.

Выполненные измерения размеров кристаллитов соотносят с масштабом снимка путем измерения линейкой масштаба снимка и перевода полученных размеров кристаллитов в нм.

Проводят три параллельных измерения размеров кристаллитов на трех черно-белых фотографиях одной и той же пробы.

За результат единичного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов измерений размеров не менее 15 хорошо различимых на снимке кристаллитов с четкими границами.

На основании описанной выше методики была разработана и прошла Государственную аттестацию «Методика выполнения измерения размера кристаллитов порошка тантала МВИ 223.13.17.172/2009».

2.9.4 Методика выполнения измерения массовых долей примесей в порошке тантала

Для танталовых порошков в настоящее время требуется контроль за содержанием пятнадцати примесей (Al, Fe, Ni, Mn, Co, Si, Sn, Ca, Mg, Cu, Mo, W, Ti, Zr, Na, K, Cr, P и Nb) на уровне их содержаний 0,0001 – 0,03 % массовых долей.

Анализ выполняется с использованием традиционного спектрального оборудования (дуговой источник света УГЭ-4 или ДГ-2, спектрограф ДФС-13(8) с фотографической регистрацией).

Для определения содержания в порошке тантала металлических примесей разработана масс-спектрометрическая методика с индуктивно – связанной плазмой с использованием приборов Thermo X7 и Spectro Ciros Vision. Относительная погрешность определения массовых долей металлических примесей в порошке тантала не превышает 4 %.

Раствор пробы порошка тантала с помощью перистальтического насоса подается в распылитель и затем в распыленном виде в аргоновую горелку с индуктивно-связанной плазмой. Ионы вещества пробы с помощью фокусирующей системы формируются в ионный луч, проходят через квадрупольный масс-анализатор, в котором разделяются высокочастотным электромагнитным полем в соответствии с отношением массы к заряду и регистрируются детектором, выполненным в виде вторичного электронного умножителя. Сигнал с детектора обрабатывается измерительно-вычислительным комплексом прибора.

Массовые доли примесей в пробе определяют путем сравнения измеренных значений сигналов для пробы и для образцов для градуировки (ОГ).

Навеску пробы порошка тантала металлического массой 50 мг взвешивают и помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см³, добавляют от 3 до 5 см³ бидистиллированной воды, добавляют 2,5 см³ концентрированной азотной кислоты и по каплям 5 см³ фтористоводородной кислоты, закрывают фторопластовой крышкой. Нагревают до полного растворения навески пробы. Полученный раствор охлаждают до температуры 20 ± 5 °С и количественно переносят в мерную фторопластовую колбу вместимостью 50 см³, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой и перемешивают. После чего раствор переносят в пробирку мерную полипропиленовую с винтовой крышкой.

Масс-спектрометр Термо X7 готовят к работе согласно руководству по эксплуатации прибора.

При выполнении измерений последовательно вводят в плазму образцы для градуировки и измеряют значения ионных токов, соответствующих массовым долям определяемых элементов, и строят по ним линейные градуировочные зависимости.

С помощью перистальтического насоса в плазму последовательно вводят растворы анализируемых проб.

По установленной линейной градуировочной зависимости с помощью программного обеспечения определяют значение массовой доли элемента в каждой параллельной пробе тантала. Для каждого раствора выполняют по три измерения интенсивности аналитической линии элемента и линии сравнения (три параллельных определения).

По окончании работы проводят промывку системы 5 %-ным раствором азотной кислоты от 10 до 15 минут.

На персональном компьютере масс-спектрометра Термо Х7 с использованием градуировочных зависимостей по значениям аналитических сигналов автоматически получают массовые доли определяемых элементов в процентах.

По результатам трех параллельных измерений вычисляют среднее арифметическое значение массовой доли каждой примеси в анализируемой пробе порошка тантала.

На основании описанной выше методики были разработаны и прошли Государственную аттестацию «Методика выполнения измерений массовых долей железа, никеля, хрома, кальция, магния и натрия масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой МВИ 223.13.17.159/2009» и «Методика выполнения измерений массовых долей марганца, алюминия, меди, молибдена, вольфрама, титана и циркония масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой МВИ 223.13.17.158/2009».

2.9.5 Методика выполнения измерения массовой доли кислорода в порошке тантала

Для определения содержания кислорода в порошке тантала применяется метод восстановительной плавки в потоке инертного газа с использованием инфракрасно-абсорбционного метода с использованием анализатора ТСН-600 фирмы «Лесо».

Анализатор кислорода, азота и водорода (далее - анализатор) ТСН-600 фирмы LECO; диапазон измерений массовой доли кислорода от 0,000005 % до 5,0 %; пределы допускаемой относительной погрешности при измерении массовой доли кислорода ± 15 %.

Относительная погрешность определения массовой доли кислорода в порошке тантала не превышает 4 %.

В данной методике использован метод измерения массовой доли кислорода, основанный на выделении растворенного и связанного кислорода в виде оксидов углерода методом восстановительной плавки пробы порошка тантала в никелевой капсуле «LECO» при высокой температуре. Плавку порошка тантала проводят в графитовом тигле в электродной печи анализатора в атмосфере чистого гелия.

Количество выделенного диоксида углерода измеряют с помощью двух инфракрасных ячеек. Результат измерения рассчитывается встроенным в анализатор компьютером, отображается на мониторе, регистрируется анализатором и может быть сохранен в памяти компьютера.

Подготовленный образец порошка тантала массой 100 – 150 мг взвешивают на специальной подставке-ложечке, и значение массы вводят в весовой анализатор. После этого навеску помещают в чистую оловянную капсулу, завальцовывают ее, вытесняя воздух из капсулы и придают ей компактную форму затем пинцетом капсулу помещают в никелевую корзинку, после чего никелевую корзинку с капсулой помещают в загрузочное устройство анализатора.

Процесс измерения выполняется автоматически. Контроль за процессом измерения осуществляют по дисплею персонального компьютера.

После каждого измерения проводят очистку внутреннего пространства печи и электродов от графито-металлических возгонов с помощью специальных щеток и вакуумного устройства.

Проводят три параллельных измерения массовой доли кислорода на трех пробах порошка тантала.

Вычисление значения массовой доли кислорода в каждой пробе производится микропроцессором анализатора ТСН-600 автоматически.

По результатам трех параллельных измерений вычисляют среднее арифметическое значение массовой доли кислорода в анализируемой пробе порошка тантала.

На основании описанной выше методики была разработана и прошла Государственную аттестацию «Методика выполнения измерения массовой доли кислорода в порошке тантала инфракрасно-абсорбционным методом МВИ 223.13.17.155/2009».

2.9.6 Методика выполнения измерений удельного заряда и удельного тока утечки порошка тантала

Для определения удельных зарядов и токов утечки высокочастотных конденсаторных порошков тантала разработана методика с использованием прибора «Измеритель иммитанса Е7-20», Белоруссия. Он позволяет измерять удельный заряд порошков тантала в диапазоне от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г и удельный ток утечки от 0,1 до 3,0 нА/мкКл.

Методика подготовки образцов для измерения приведена в ТУ 95 1399-85 и ТУ 001 338-91, общие методы определения электрических характеристик (удельный заряд и удельный ток утечки) порошков тантала приведены в ГОСТ 28885-90 [131].

Относительная погрешность измерения электрических характеристик порошка тантала не превышает 10 % и складывается из погрешности при

взвешивании образца на электронных весах AV264C которая составляет 0,1 мг и погрешности измерения прибора «Измеритель иммитанса E7-20».

В данной МВИ использован метод определения удельного заряда и удельного тока утечки порошка тантала, основанный на измерении средней емкости и среднего тока утечки по ГОСТ 28885 [131] анодов-конденсаторов, изготовленных из пробы порошка.

Отбор и подготовку проб порошка тантала к измерениям удельного заряда и удельного тока утечки проводят согласно ГОСТ 23148 [130].

Для части отобранной пробы порошка тантала проводят измерение удельной поверхности порошка по ГОСТ 23401 [128]. Полученное значение величины удельной поверхности используют для выбора режима формования анодов.

При измеренной величине удельной поверхности от 0,2 до 3,0 м²/г рекомендуется проводить формование при напряжении 70 В, при удельной поверхности от 3,0 до 15,0 м²/г – при напряжении 16 В.

Исходя из выбранных условий формования, определяют массу порошка, необходимую для последующих процедур прессования, спекания и формования анодов. При напряжении формования 70 В необходимая масса порошка составляет 15,0 ± 0,1 г, при напряжении формования 16 В – масса порошка составляет 2,5 ± 0,1 г.

Непосредственно перед прессованием таблеток анодов готовят связующую добавку (хранению не подлежит) для выбранной массы порошка. Для этого в стеклянный бюкс помещают необходимую навеску камфары из расчета 0,90 ± 0,02 г для навески порошка тантала 15 г или 0,15 ± 0,01 г для навески порошка тантала 2,5 г, и заливают равным навеске камфары объемом этилового спирта. Полученную смесь взбалтывают до полного растворения камфары.

В предварительно взвешенной керамической или танталовой чашке взвешивают необходимую навеску пробы порошка тантала. Добавляют полученную связующую добавку, тщательно перемешивая содержимое чашки танталовой лопаткой. Смесь при перемешивании подсушивают на воздухе в

течение 20 – 25 минут, протирают через сито, подсушивают еще 10 – 15 минут и немедленно прессуют в таблетки.

Путем изготовления пробных таблеток подбирают навеску смеси в пределах $(0,60 \pm 0,02)$ г для пробы порошка тантала массой 15 г и $0,10 \pm 0,01$ г для пробы порошка тантала массой 2,5 г исходя из условия получения требуемых габаритных размеров таблетки. Высоту таблеток измеряют микрометром по ГОСТ 6507 [132].

В соответствии с руководством по эксплуатации к прессу устанавливают удельное давление прессования. В отверстие нижней части пресс-формы вставляют вывод, протертый спиртом этиловым ректифицированным по ГОСТ Р 51652 [133] или четыреххлористым углеродом по ГОСТ 20288 [134], надевают на пресс-форму матрицу, засыпают навеску и вставляют пуансон. Пресс-форму устанавливают на шток пресса и прессуют таблетку при выбранном давлении с выдержкой этого давления в течение 30 с. Прессуют 10 годных таблеток, т.е. не имеющих трещин, сколов и других видимых дефектов. Готовые таблетки хранят в бьюксе, срок хранения таблеток до спекания не более 12 часов.

Таблетки в один ряд устанавливают в танталовый тигель, закрывают крышкой, чистой танталовой жостью слоем 1 - 2 см и помещают в печь. Откачку и нагрев печи производят согласно руководству по эксплуатации вакуумной печи СГВ 2.4-2/15-ИЗ. Натекание проверяют при холостом отжиге печи перед включением нагрева при давлении не более 0,13 Па ($1 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.). Натекание не должно превышать величину $2 \text{ дм}^3 \text{ мПа/с}$. Температуру в печи измеряют термометрическим элементом ВР-(А)-1.

Включение нагрева производят при достижении давления $0,399 - 0,655$ Па ($3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.). При повышении температуры усиливается газовыделение, сопровождающееся повышением давления в печи. Для понижения давления до рабочего приостанавливают подъем температуры, ожидают достижения необходимого давления, после чего продолжают нагрев до указанной температуры спекания. Общее время подъема температуры до рабочей температуры спекания не должно превышать 60 минут.

Разгружают печь при температуре не более 100 °С по показаниям терморегулятора печи. Охлаждение до этой температуры ведут при непрерывной откачке печи.

Формование (оксидирование) анодов производят для создания на аноде псевдоаморфной оксидной пленки, обладающей соответствующими электрическими свойствами. Формование анодов производят в формовочной ванне с танталовым катодом, имеющем форму пластинки, расположенной на дне ванны или по ее периметру.

Спеченные таблетки (10 штук) приваривают с помощью станка для точечной сварки за конец вывода к планке из танталовой жести толщиной 0,3 мм. Форма планки должна соответствовать форме ванны и катода, расстояние между анодами не менее 15 мм.

В формовочную ванну заливают электролит – раствор ортофосфорной кислоты с массовой долей 0,1 %.

Планку с приваренными таблетками устанавливают в формовочную ванну, погружая таблетки на 5 – 6 мм ниже уровня электролита. Присоединяют: планку с таблетками к положительному полюсу источника постоянного тока Б5-49, катод – к отрицательному полюсу этого источника.

Рассчитывают силу тока при подъёме напряжения до напряжения оксидирования по формуле (8):

$$I = i \cdot M, \quad (8)$$

где i – плотность тока при подъёме напряжения, равная 100 мА/г;

M – суммарная масса анодов без выводов.

Включают источник питания Б5 – 49. Формование ведут при напряжении, величину которого выбирают. При подъёме напряжения поддерживают постоянную рассчитанную силу тока в цепи. Первую часть процесса формования заканчивают по достижении заданного напряжения формования. Температура электролита на второй стадии процесса формования устанавливается равной

85 °С, эта температура поддерживается с помощью электрической плитки, на которую устанавливается формовочная ванна, и терморегулятора. Формование ведут в течение трех часов вне зависимости от задаваемого напряжения, спадание тока в цепи при этом не нормируется. Уровень электролита в формовочной ванне поддерживают постоянным путем добавления в него деионизированной воды с удельным электрическим сопротивлением не менее 500 кОм·см.

По окончании формования отключают источник питания постоянного тока Б5-49, аноды вынимают из ванны, промывают их деионизированной водой с удельным сопротивлением не менее 300 кОм·см, нагретой до температуры 85 °С, в течение 30 минут. Далее аноды помещают в свежую деионизированную воду с удельным электрическим сопротивлением не менее 300 кОм·см и выдерживают в ней аноды не менее трех часов. По окончании выдержки аноды сушат в течение 120–160 минут в сушильном шкафу при температуре 120 °С и охлаждают на воздухе.

Перед выполнением измерений аноды осматривают и выбраковывают дефектные. В измерительную ячейку, представляющую собой серебряный стакан в качестве катода, подсоединяют к контактным зажимам устройства измерителя иммитанса Е7 – 20, заливают раствор серной кислоты с массовой долей 38 %, устанавливают на измерителе поляризующее напряжение, равное 50 В при напряжении формования 70 В и 10 В при напряжении формования 16 В.

Измеряемый анод присоединяют к положительному полюсу и помещают в измерительную ячейку таким образом, чтобы раствор покрывал сверху таблетку анода на 3 – 5 мм. Подают поляризующее напряжение на электроды ячейки.

Измеряют величины ёмкости и тока утечки анода согласно Руководству по эксплуатации измерителя иммитанса Е7 – 20. Ток утечки анода измеряют не менее чем через 2 минуты после приложения к аноду поляризующего напряжения.

Проводят по три параллельных измерения удельного заряда и удельного тока утечки. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов измерений электрических характеристик: ёмкости анода и тока утечки анода не менее 10 анодов.

На основании описанной выше методики была разработана и прошла Государственную аттестацию «Методика выполнения измерений удельного заряда и удельного тока утечки порошка тантала МВИ 223.13.17.171/2009».

Глава 3 Исследование свойств нанокристаллического порошка тантала

3.1 Рентгеноструктурный анализ порошка тантала

Был проведен рентгеноструктурный анализ полученных порошков тантала с целью определения размеров кристаллитов порошка.

Кристаллиты – мелкие кристаллы, не имеющие ясно выраженной формы. Кристаллит, имеющий отчетливые границы, называется зерном. При кристаллографических исследованиях вместо термина «кристаллит» используется близкий по значению термин «область когерентного рассеивания» (ОКР).

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН 3М с применением монохроматизированного $\text{Cu } k_{\beta}$ - излучения. Запись рентгенограмм проводилась в непрерывном режиме, а затем в режиме поточечного сканирования выбранных угловых интервалов, содержащих дифракционные максимумы кратных порядков (110) и (220) тантала. Математическая обработка цифровых массивов дифрактограмм с помощью программы Win Fit! 1.2 позволила разделить перекрывающиеся дифракционные профили и определить аналитический вид функции, описывающей форму дифракционных максимумов. На рисунке 8 и 9 приведены профили дифракционных максимумов (110) порошков тантала, с удельной поверхностью – $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и с удельной поверхностью $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

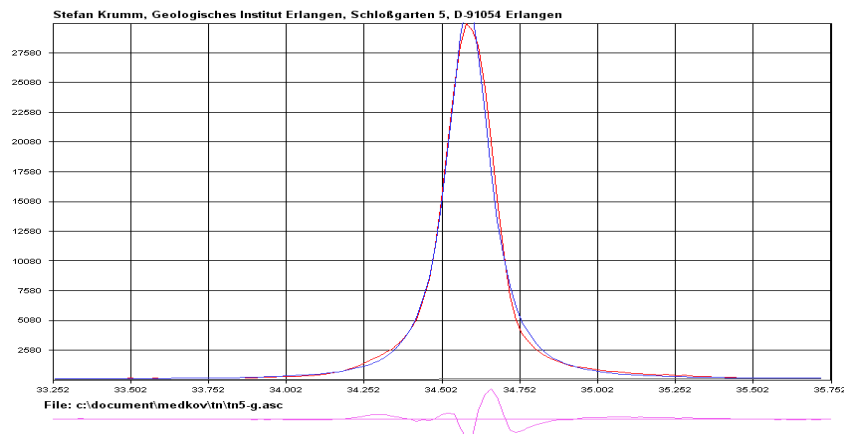


Рисунок 8 – Профиль дифракционного максимума порошка тантала с удельной поверхностью – $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$

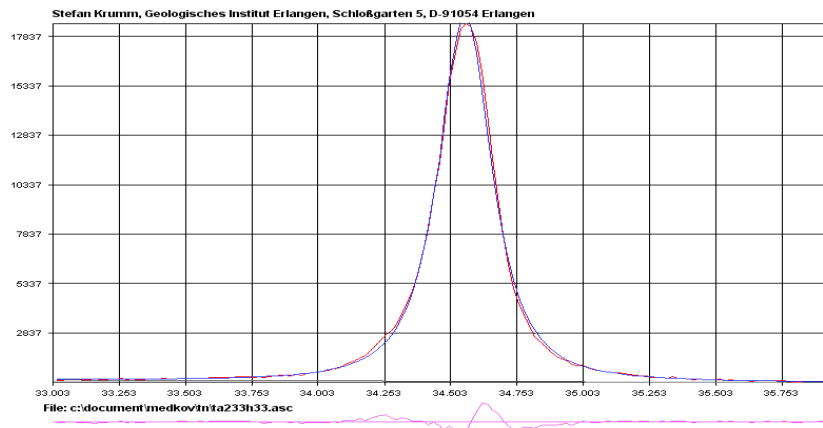


Рисунок 9 – Профиль дифракционного максимума порошка тантала с удельной поверхностью – $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$

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

Было получено, что порошки тантала с поверхностью $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ имеют величину кристаллитов в диапазоне от 5 до 100 нм, с поверхностью $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ – от 5 до 50 нм, что, как принято считать [12, 13], соответствует материалам с нанокристаллической структурой.

3.2 Исследование на атомно-силовом микроскопе порошка тантала

Подтверждением нанокристаллической структуры полученного порошка тантала с удельной поверхностью $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ служат исследования, проведенные на атомно-силовом микроскопе в МИФИ [135]. Для проведения исследований полученный порошок тантала прессовали в оправках при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $\sim 100 \text{ МПа}$.

Атомно-силовая микроскопия зондирует поверхность образца острой иглой длиной 1 – 2 мкм и диаметром обычно не более 10 нм. Игла устанавливается на свободном конце измерительной консоли. Основной принцип работы атомно-

силового микроскопа заключается в воздействии Ван-дер-Ваальсовой силы поверхности образца на острие сканирующей иглы.

Возбуждения вынужденных колебаний измерительной консоли атомно-силового микроскопа различают два режима – статический и динамический. Если в измерительной консоли модулируют колебания, то такой режим называется динамическим, в противном случае – статическим.

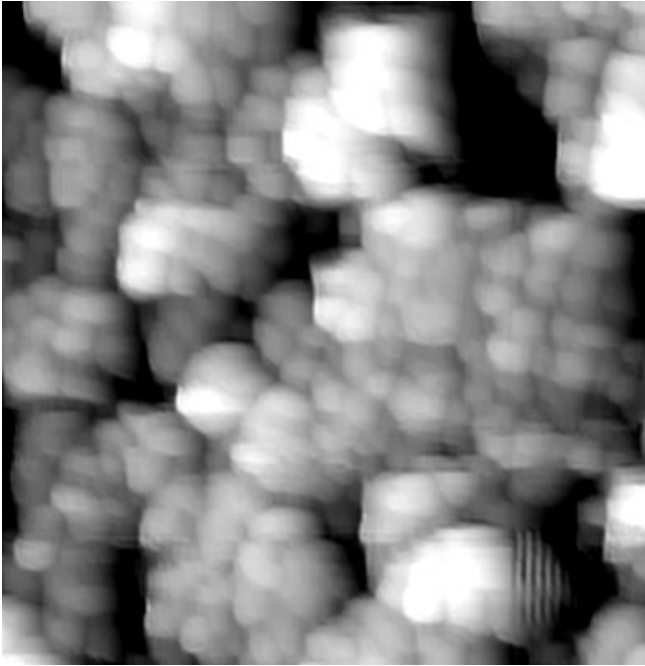
В статическом режиме силы взаимодействия между острием иглы и поверхностью образца вызывают отклонение измерительной консоли, изгибая ее до достижения статического равновесия.

В динамическом режиме система моделирует механические колебания измерительной консоли на частоте, близкой к резонансной от 30 до 300 кГц, с амплитудой в несколько нанометров. Система обратной связи атомно-силового микроскопа передвигает сканирующее устройство вверх и вниз, сохраняя либо амплитуду, либо резонансную частоту измерительной консоли постоянной.

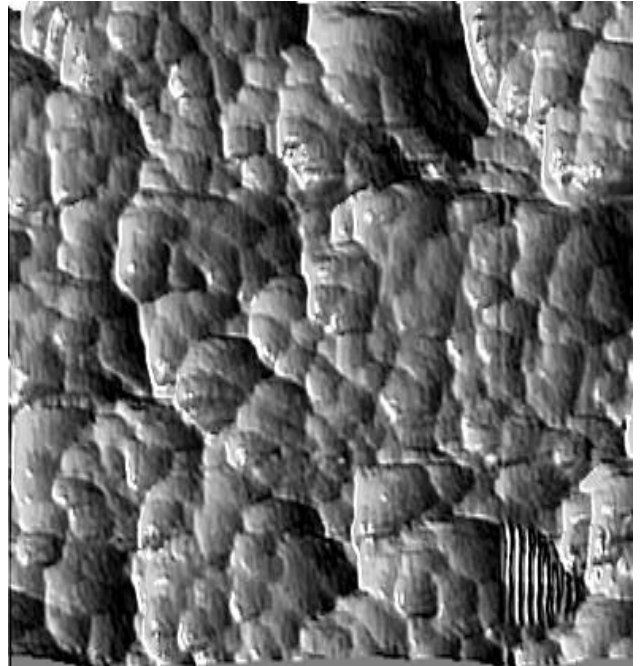
Для измерения таблетки тантала с помощью атомно-силовой микроскопии использовался динамический режим сканирования.

Изображения поверхности спрессованной таблетки тантала, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, представлены на рисунках 10, 11. Было снято несколько сканов одного и того же места поверхности танталовой таблетки с различным шагом сканирования (от 35 нм до 3 нм).

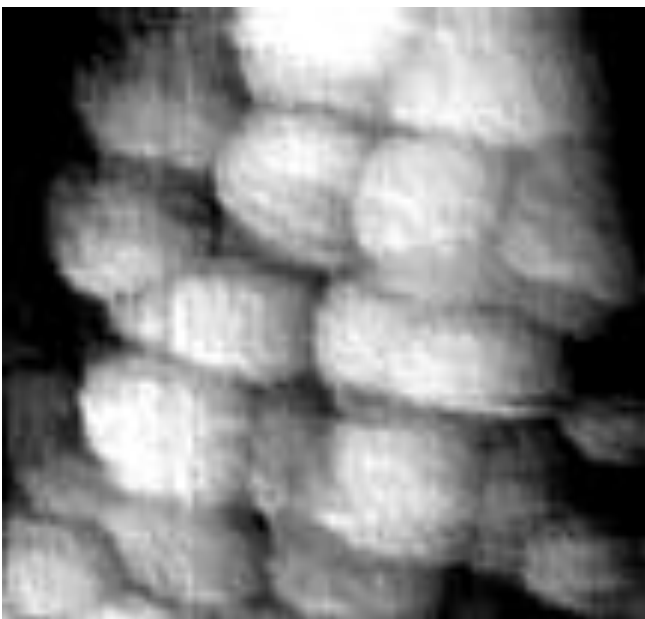
На изображениях хорошо проявляется ультрадисперсная (нанокристаллическая) структура образца. При различном шаге сканирования средний размер объектов составляет от 164 нм до 17 нм, что соответствует материалам с нанокристаллической структурой. Материал обладает значительной пористостью, а размеры пор близки к размерам зерен.



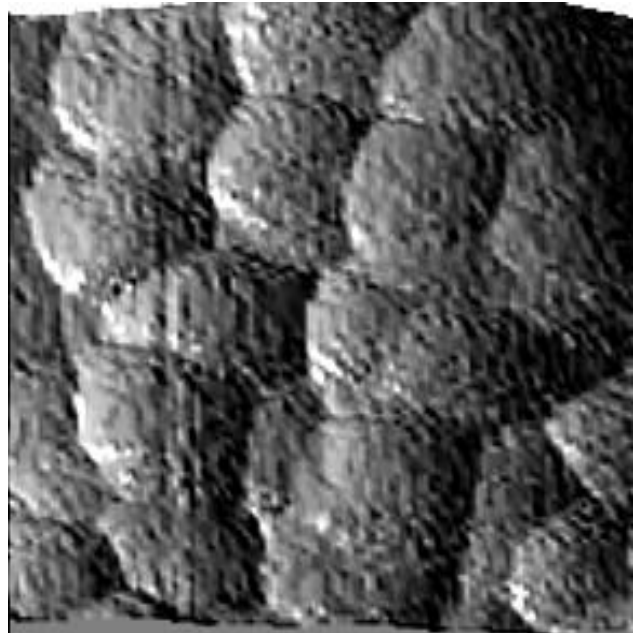
3.7 x 4.1 мкм, шаг сканирования 35 нм,
средний размер объекта 164 нм



3.7 x 4.1 мкм, шаг сканирования 35 нм,
средний размер объекта 139 нм



2.4 x 2.4 мкм, шаг сканирования 21 нм,
средний размер объекта 106 нм



2.9 x 3.0 мкм, шаг сканирования 31 нм,
средний размер объекта 118 нм

Рисунок 10 – Изображения с атомно-силового микроскопа поверхности
прессованного порошка тантала с удельной поверхностью $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$
при различном шаге сканирования



640 x 600 нм, шаг сканирования 17 нм,
средний размер объекта 67 нм



660 x 622 нм, шаг сканирования 17 нм,
средний размер объекта 88 нм



457 x 470 нм, шаг сканирования 3 нм,
средний размер объекта 22 нм



317 x 305 нм, шаг сканирования 3 нм,
средний размер объекта 17 нм

Рисунок 11 – Изображения с атомно-силового микроскопа поверхности
прессованного порошка тантала с удельной поверхностью $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$
при различном шаге сканирования

3.3 Исследование на сканирующем электронном микроскопе порошка тантала

Электронный микроскоп предназначен для исследования структуры металлов и сплавов во вторичных, отраженных и поглощенных электронах путем визуального наблюдения и фотографирования [136]. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе «Camscan – S2» Link Analytical и «Comebacks» Cameco. Для определения формы, размера частиц прибор использовали в режиме растрового электронного микроскопа. Было получено множество изображений во вторичных электронах, как конгломератов, так и отдельных частиц.

На первом этапе порошок тантала насыпали на предметный столик. Полученные при этом изображения представлены на рисунках 12 – 19. Рассмотреть отдельные частицы крайне сложно. Поэтому для исследования была применена специальная методика подготовки проб. Небольшое количество порошка тантала 100 – 150 мг размешивали в 100 см³ изопропилового спирта с помощью ультразвуковой установки УЗДМ-А в течение 3 минут. Затем 2 - 3 капли полученной взвеси помещали на предметный столик. Полученная после высыхания спирта картина представлена на рисунках 17, 18.

Несколько нечеткое изображение при больших увеличениях обусловлено наличием на поверхности танталового порошка оксидной пленки, которая является изолятором и препятствует прохождению электронного луча. Поэтому для исследования была применена еще одна специальная методика подготовки проб.

На предметный столик тонким слоем наносили лак, на поверхность которого насыпали порошок тантала. Избыток порошка удалялся путем переворачивания предметного столика. После высыхания лака с прилипшим к нему порошком, поверхность покрывали тонким слоем золота в вакуумной напылительной установке – магнетронного напыления тонких проводящих пленок «МАГ – 2000 С». Скорость напыления при токе магнетрона 100 мА

составляет около 1 Ангстрема в секунду. Толщина пленки напыления зависит от условий напыления и составляет от 5 до 30 Ангстрем. Полученные изображения представлены на рисунках 20 – 22.

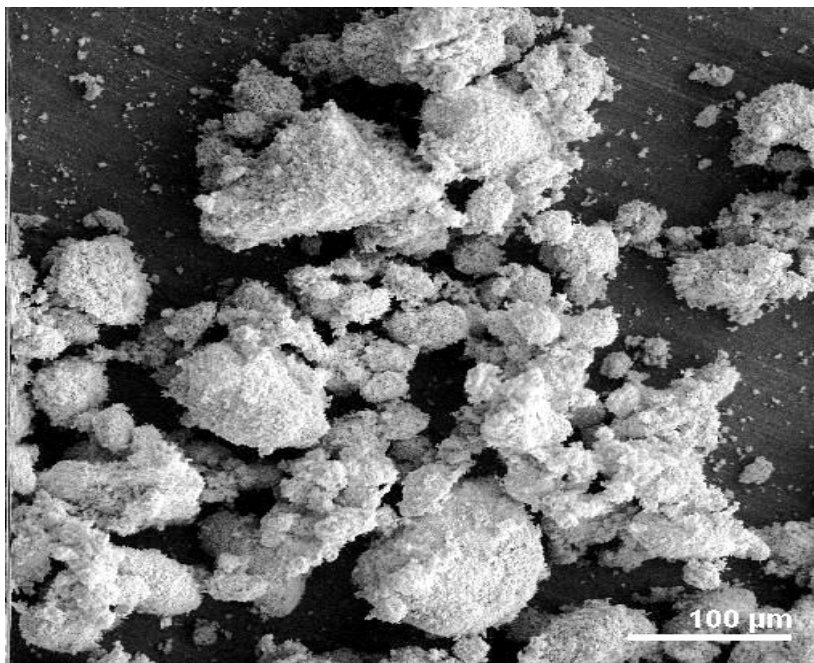


Рисунок 12 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность 3,4 м²/г

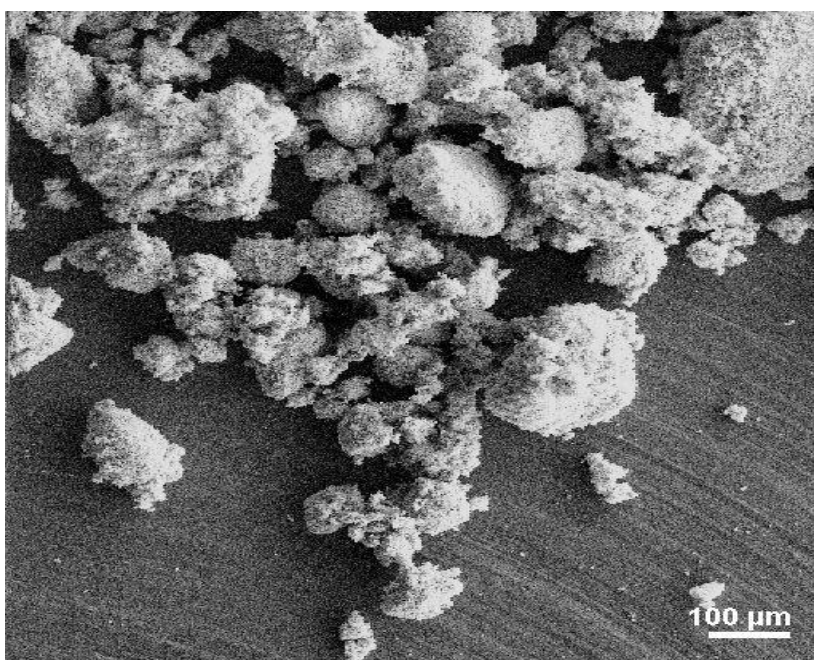


Рисунок 13 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность 2,8 м²/г

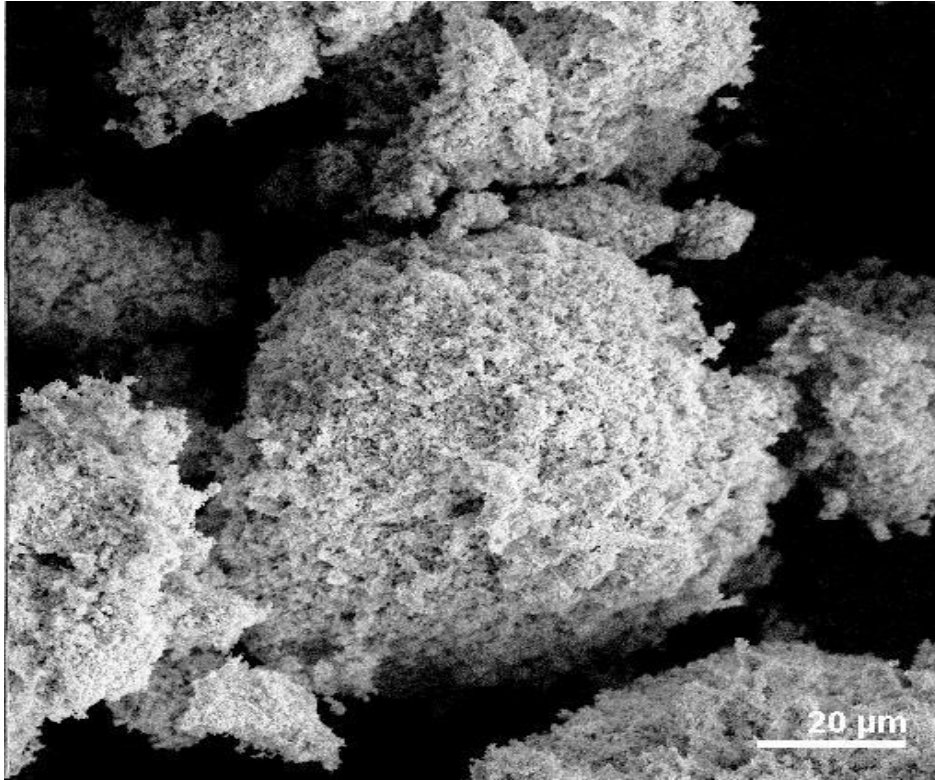


Рисунок 14 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность 2,8 м²/г

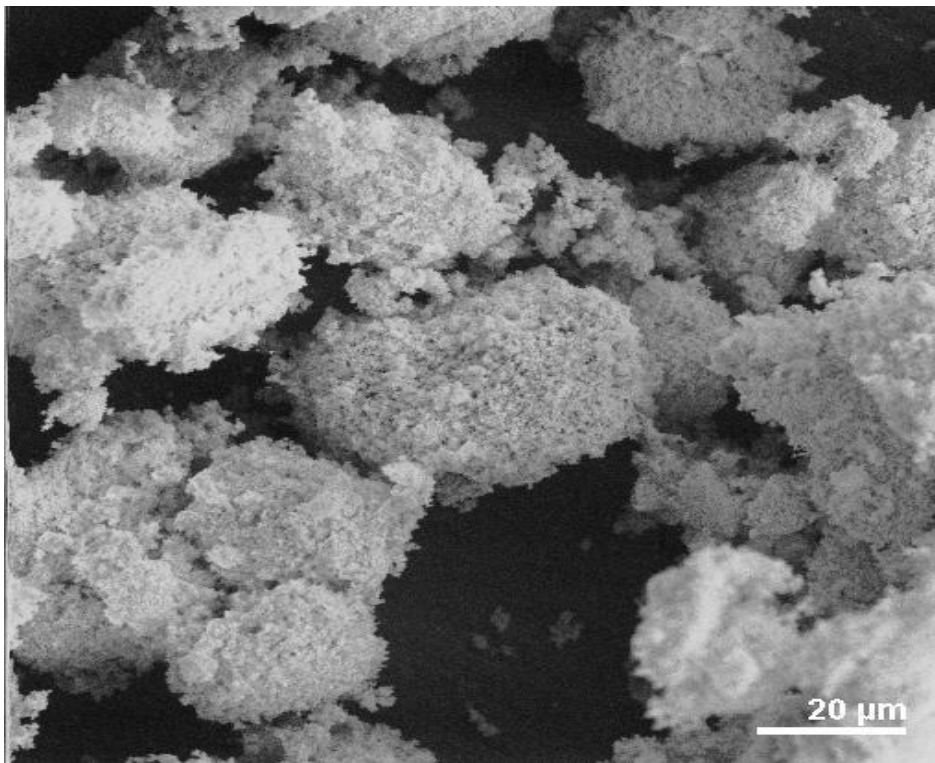


Рисунок 15 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность 5,6 м²/г

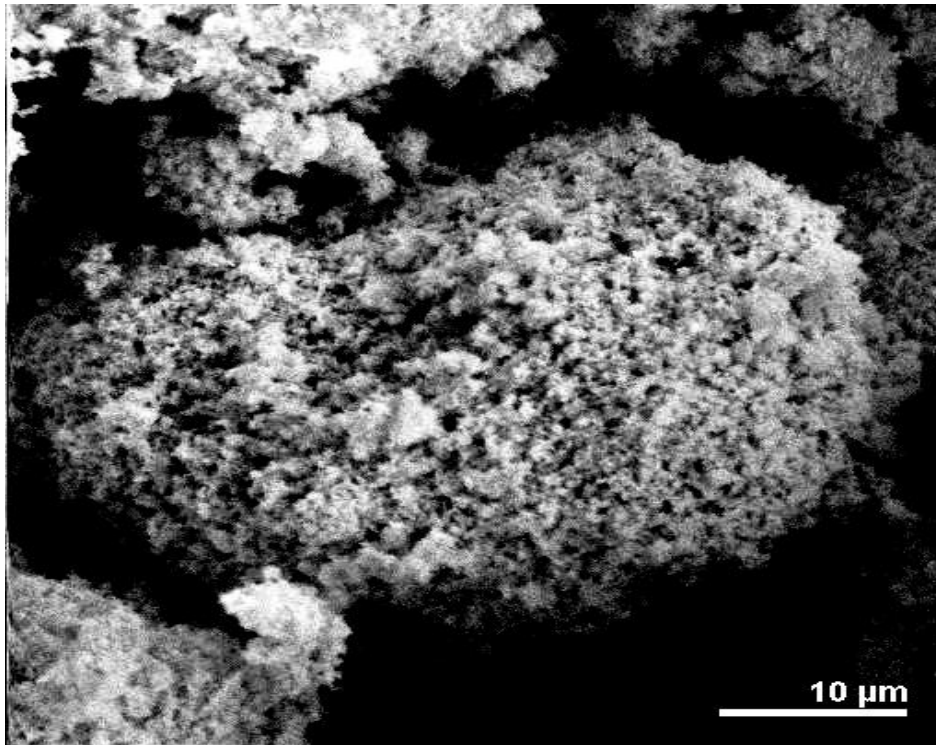


Рисунок 16 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$

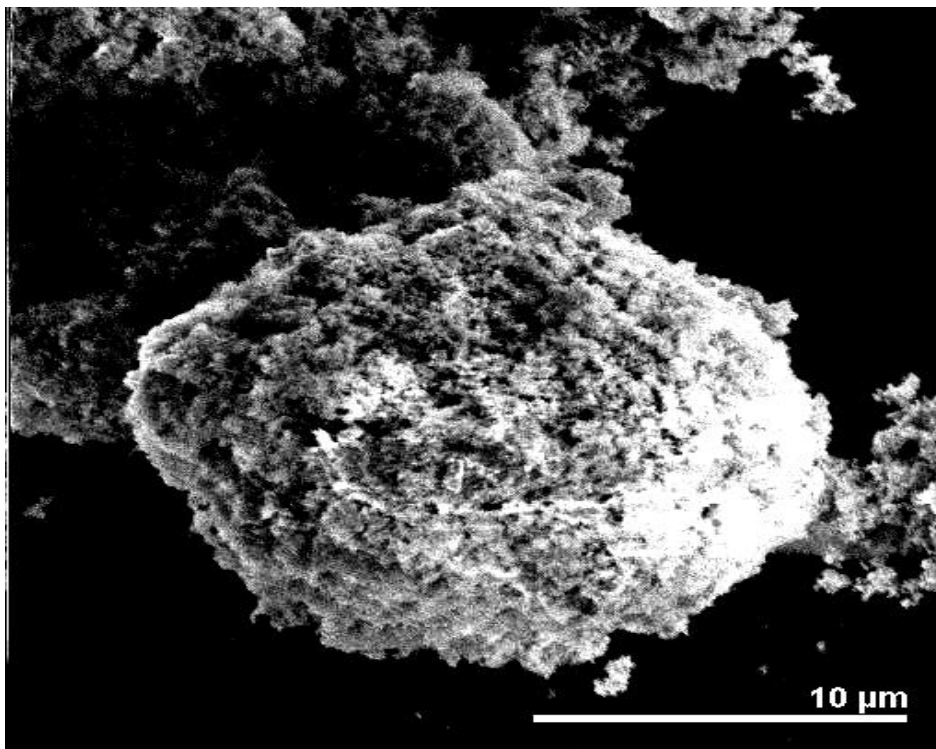


Рисунок 17 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$

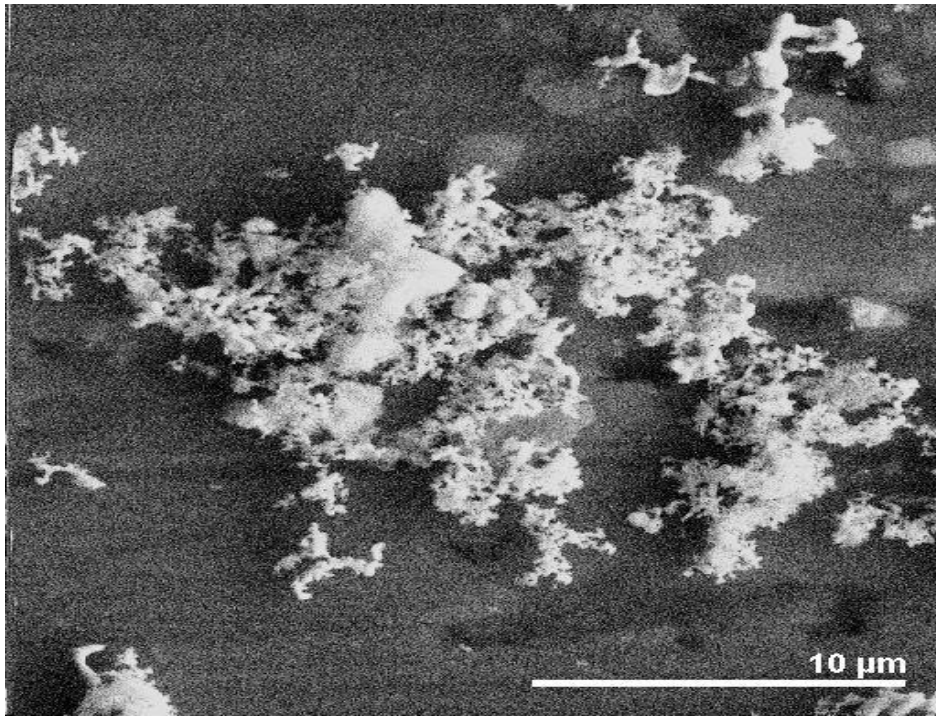


Рисунок 18 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность 5,6 м²/г

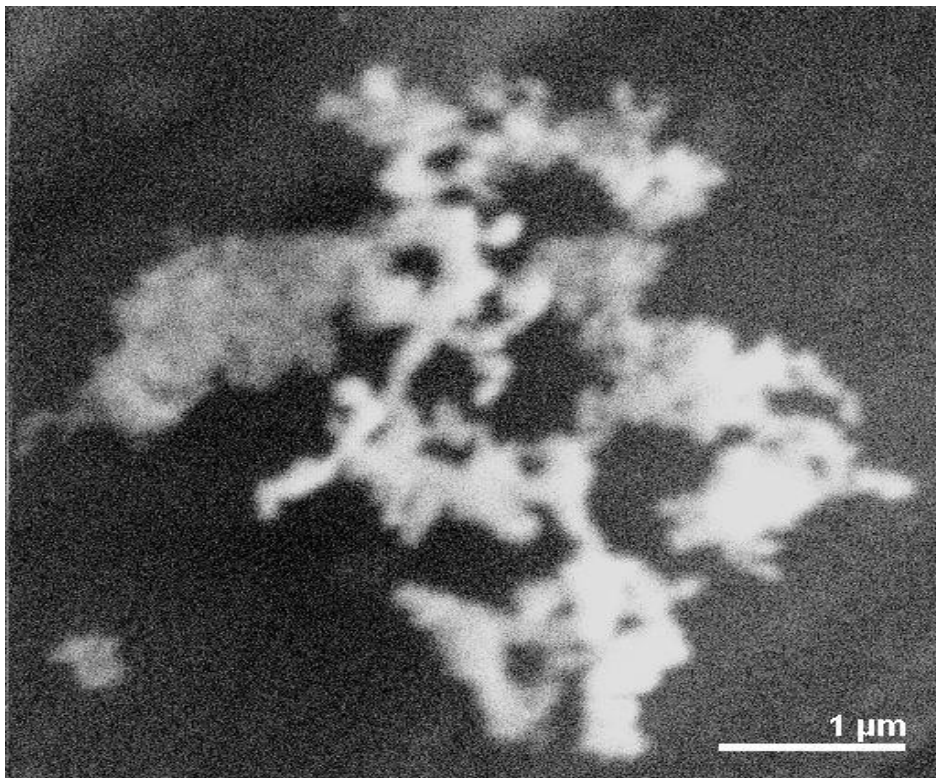


Рисунок 19 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность 8,2 м²/г

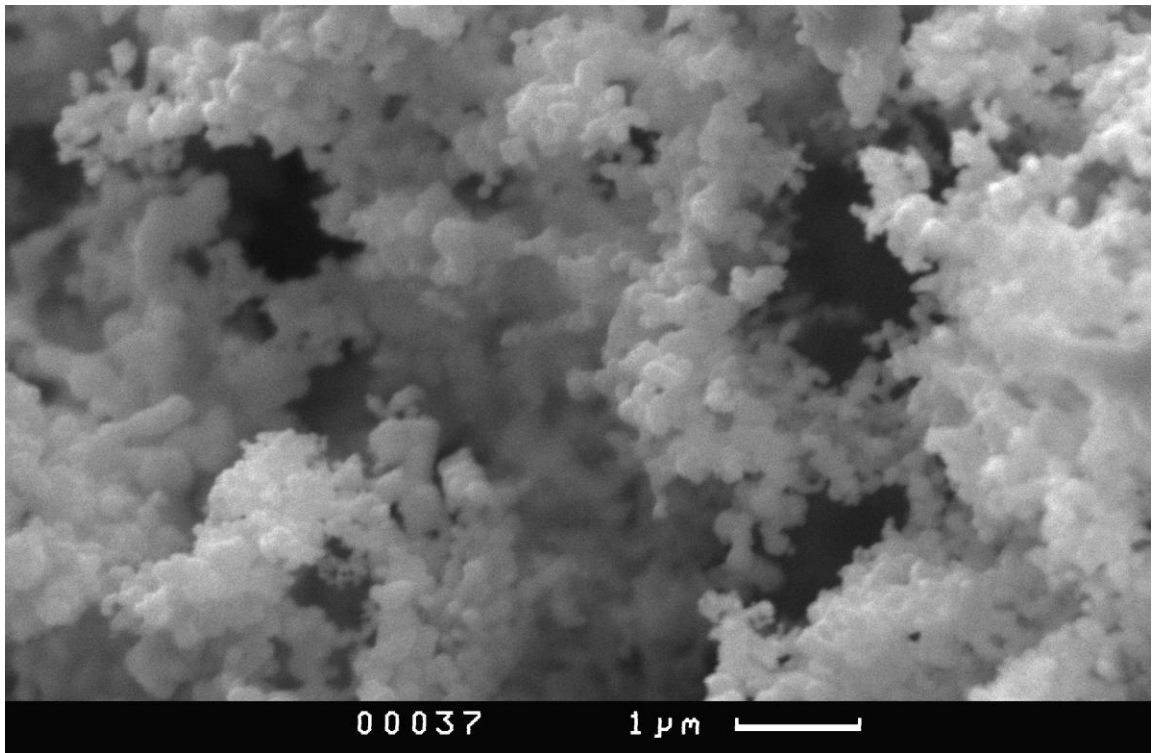


Рисунок 20 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$

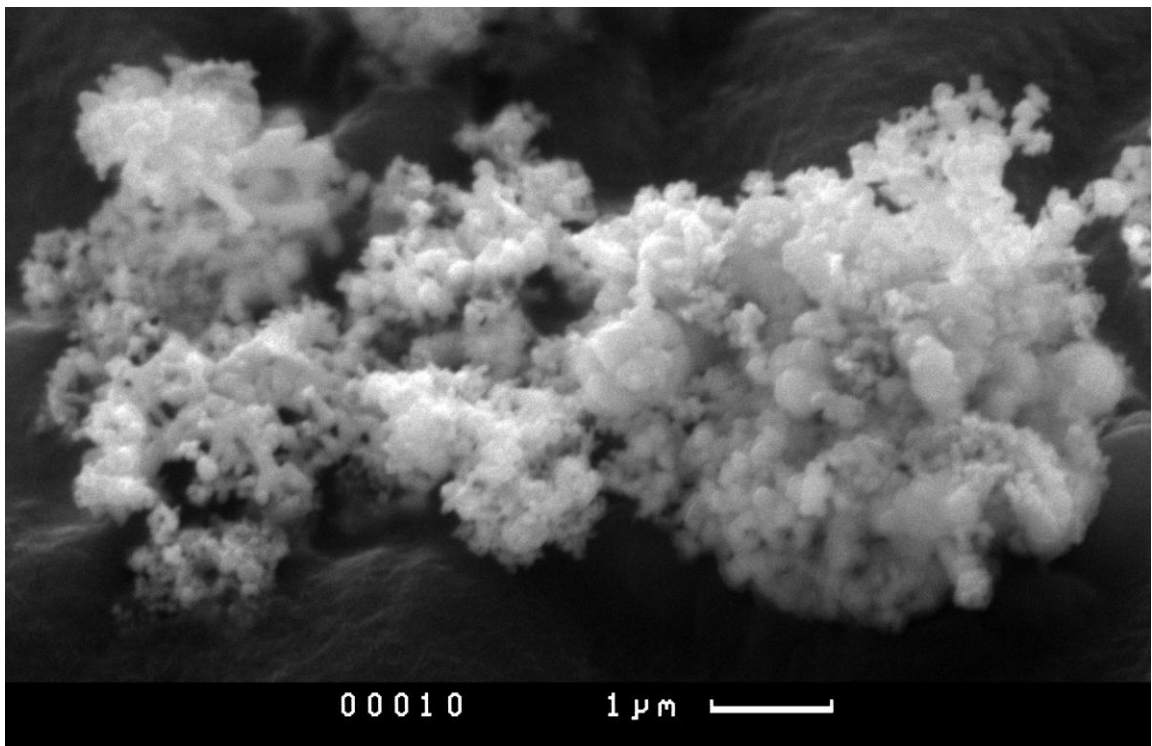


Рисунок 21 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$

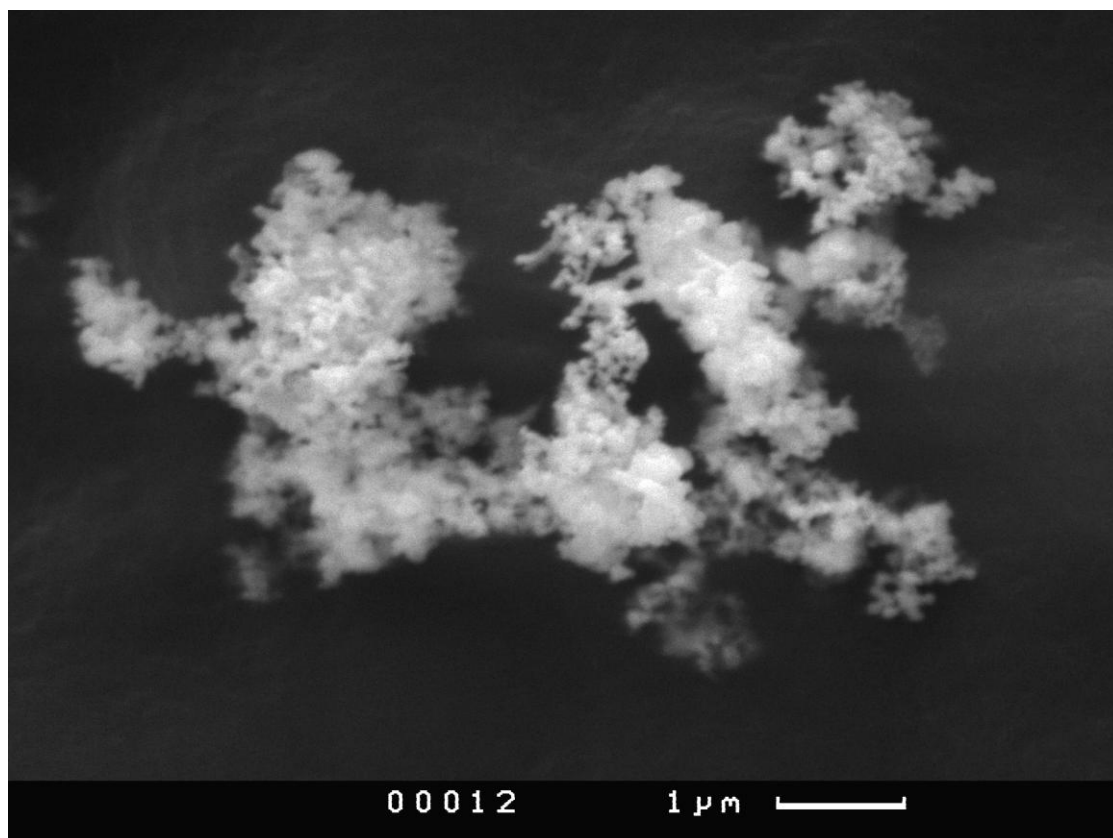


Рисунок 22 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$

Как следует из рисунков 12 – 22 первичный порошок тантала имеет развитую поверхность. С увеличением удельной поверхности порошка размер частиц уменьшается, так порошок с удельной поверхностью $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет размер частиц от 10 до 40 мкм, порошок с удельной поверхностью $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет размер частиц от 20 до 60 мкм, порошок с удельной поверхностью $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет размер частиц от 30 до 100 мкм.

Частицы первичного порошка имеют пористую структуру, состоящую из кристаллитов. С увеличением удельной поверхности порошка величина кристаллитов уменьшается, так порошок с удельной поверхностью $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет величину кристаллитов от 10 до 50 нм, порошок с удельной поверхностью $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет величину кристаллитов от 30 до 100 нм, порошок с удельной поверхностью $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет величину кристаллитов от 50 до 120 нм.

Как следует из рисунков 12 – 22, частицы первичного порошка тантала имеют пористую структуру, состоящую из кристаллитов размером от 10 до 120 нм, что соответствует материалам с нанокристаллической структурой.

3.4 Исследование на электронном просвечивающем микроскопе порошка тантала

Первичный нанокристаллический порошок тантала также был исследован методом электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Суть метода заключается в получении визуализированного изображения микроструктуры образца и определении путем сравнения масштабов съёмки и размеров визуализированных частиц среднего размера кристаллитов.

Исследования проводили на электронном микроскопе «JEM – 100 В» Jeol «на просвет».

Первичный порошок тантала с удельной поверхностью $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ замешивали с изопропиловым спиртом до получения эмульсии, которую распылили в камере сжатым воздухом при помощи компрессора на тонкую золотую сетку, которую в свою очередь после высыхания спирта помещали в электронный микроскоп для исследования на просвет.

Структура частиц первичного нанокристаллического порошка тантала представлена на рисунке 23.

Для определения размера кристаллитов в порошках тантала использовался метод электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения на базе электронного микроскопа «TechnaiG² 20 TWIN». Суть метода заключается в получении визуализированного изображения микроструктуры образца и определении размеров визуализированных частиц среднего размера кристаллитов путем сравнения с масштабом съёмки [137].

Для получения изображения нанокристаллического порошка тантала использовался режим работы «Microprobe». Изображения получали в светлопольном и темнопольном режиме.

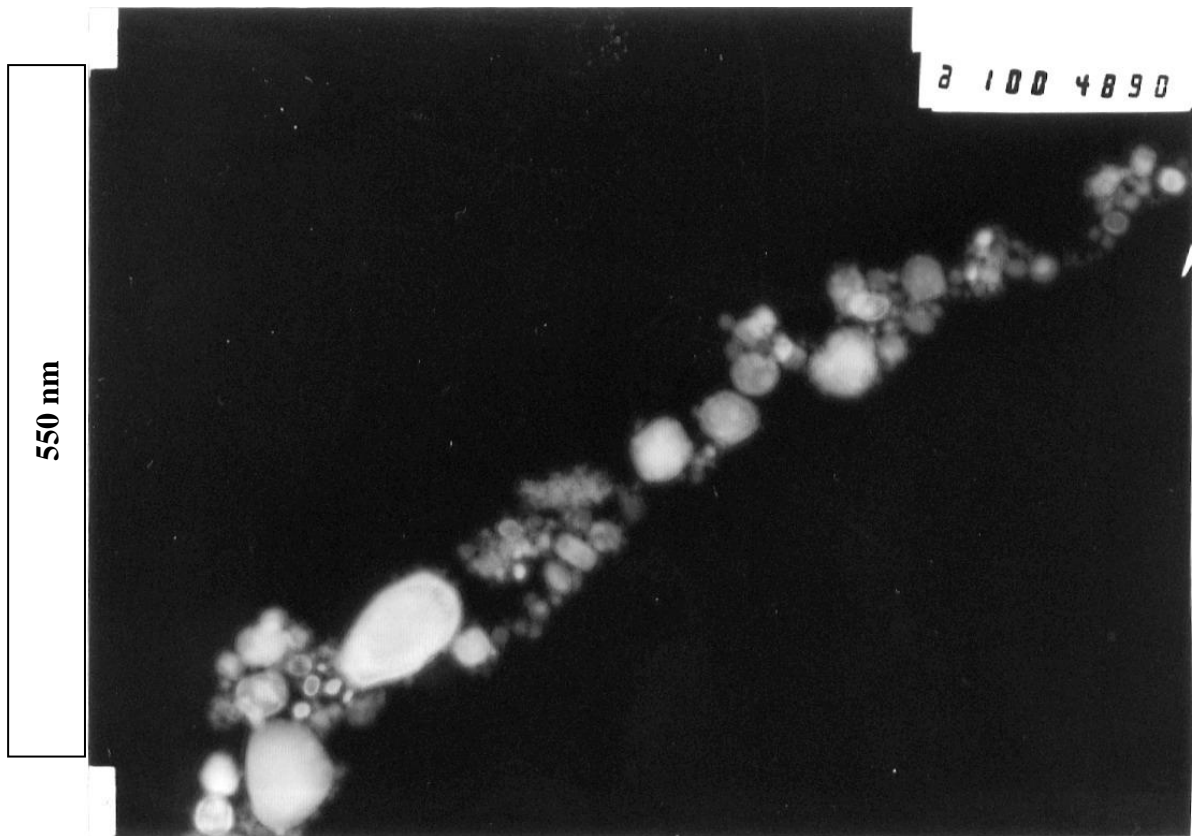


Рисунок 23 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$. («JEM – 100 В» Jeol)

Пробу порошка тантала массой $0,5 - 1 \text{ г}$ помещали в стеклянную пробирку объёмом 25 мл , добавляли $2 - 3 \text{ мл}$ диспергирующей жидкости – спирта этилового ректифицированного и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковом диспергирующем устройстве типа УЗДН или аналогичном в течение 3 мин .

По окончании обработки ультразвуком каплю суспензии, взятую из средней по высоте части стеклянной пробирки с помощью капельницы, переносили на держатель образца электронного микроскопа Technai G² 20 TWIN. Держатель подсушивали под лампой в течение $2 - 3 \text{ мин}$.

Изображение кристаллитов было получено в виде черно-белой фотографии с нанесенным масштабом измерений. Полученные изображения представлены на рисунках 24 – 27.

Из рисунков 23 – 26 видно, что величина частиц не превышает 100 нм , что соответствует материалам с нанокристаллической структурой.

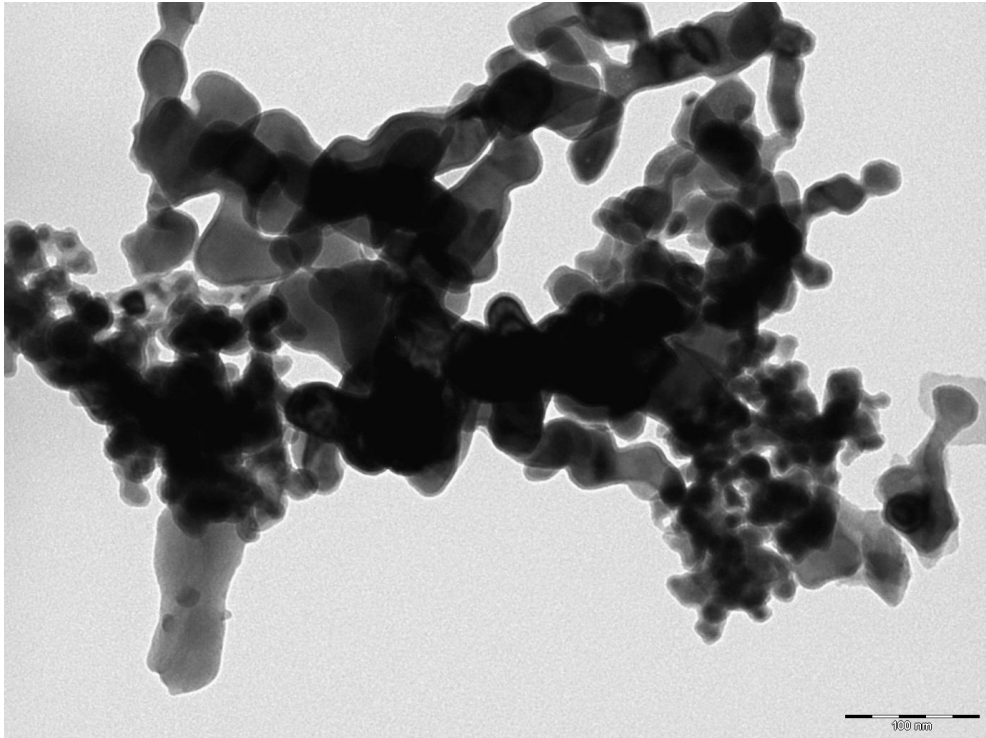


Рисунок 24 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$

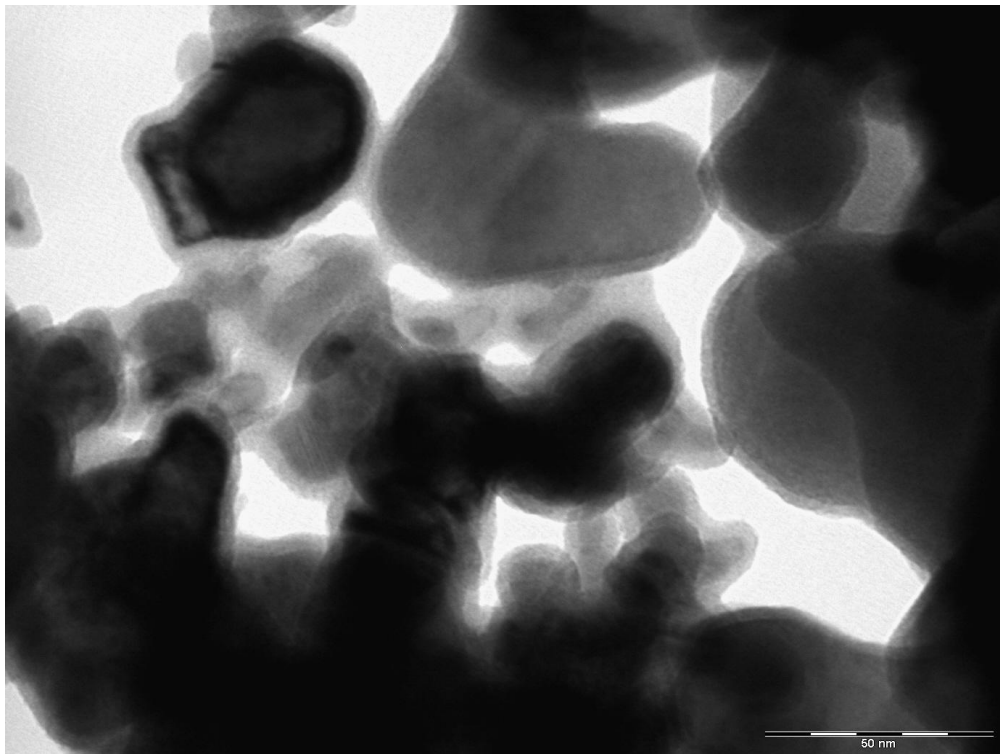


Рисунок 25 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$

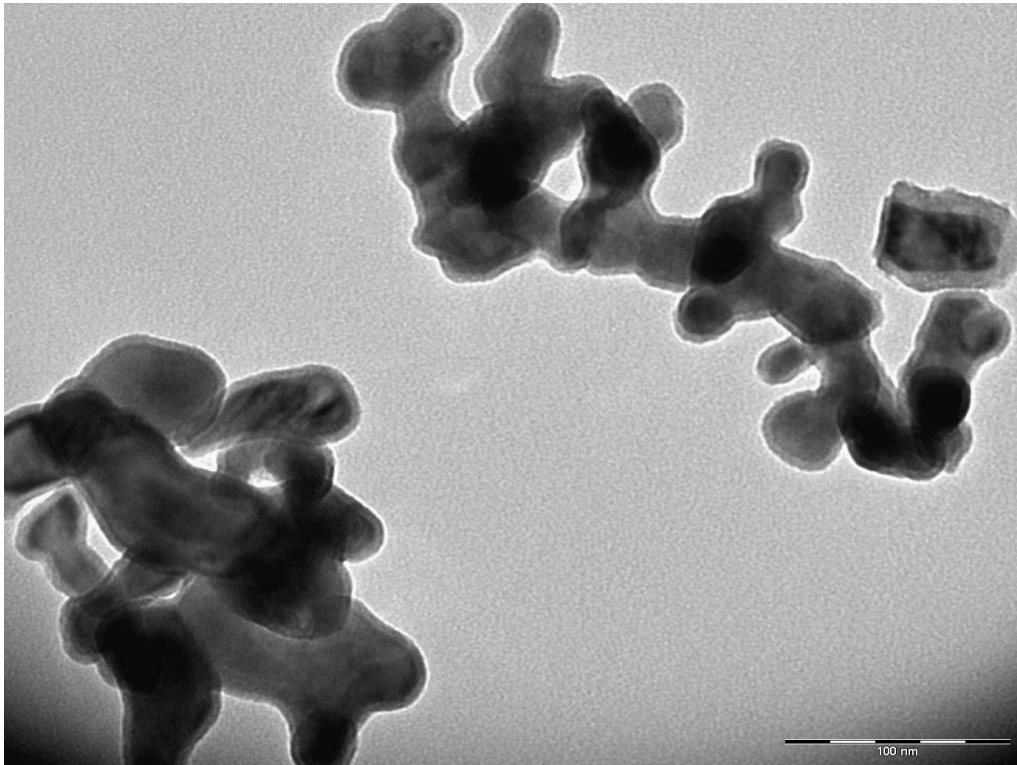


Рисунок 26 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$

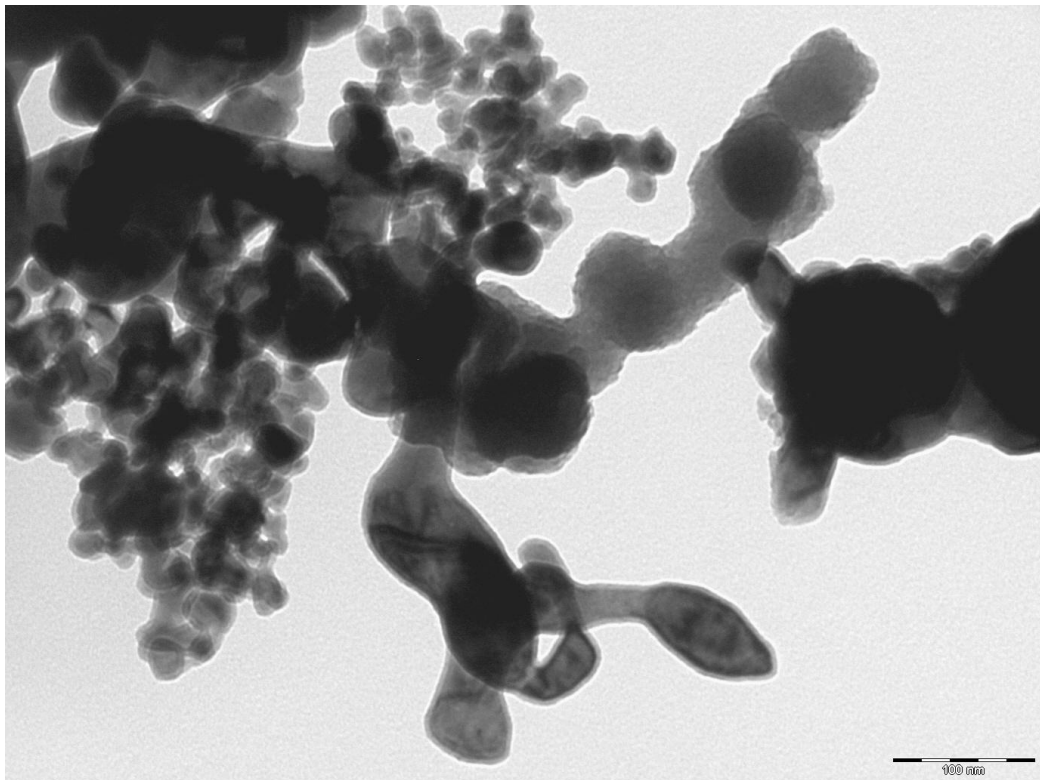


Рисунок 27 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$

3.5 Исследование гранулометрического состава порошка тантала

Исследование гранулометрического состава полученных порошков тантала проводили на центробежном анализаторе частиц «Сара - 500» фирмы «Хогіба».

Для проведения исследований несколько граммов порошка тантала перемешивали в изопропиловом спирте в стакане для получения взвеси порошка, после чего полученную взвесь помещали в измерительную кювету центробежного анализатора частиц «Сара – 500».

На рисунках 28 и 29 представлены результаты измерения порошков тантала с удельной поверхностью $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Из представленных диаграмм видно, что размеры частиц меняются в широких пределах. Для порошка с удельной поверхностью $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$ средний диаметр частиц составляет $18,2 \text{ мкм}$, а для порошка с удельной поверхностью $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ средний диаметр частиц составляет $2,55 \text{ мкм}$.

Так как перемешивание взвеси порошка перед измерением проводилось вручную, то решено было проверить, не являются ли измеренные частицы агломератами. Для этого очередную порцию порошка подвергали обработке ультразвуком. На рисунках 30 и 31 представлены результаты измерения тех же порошков, но после обработки на ультразвуковой установке УЗДМ-А в течение трех минут перед помещением в измерительную кювету.

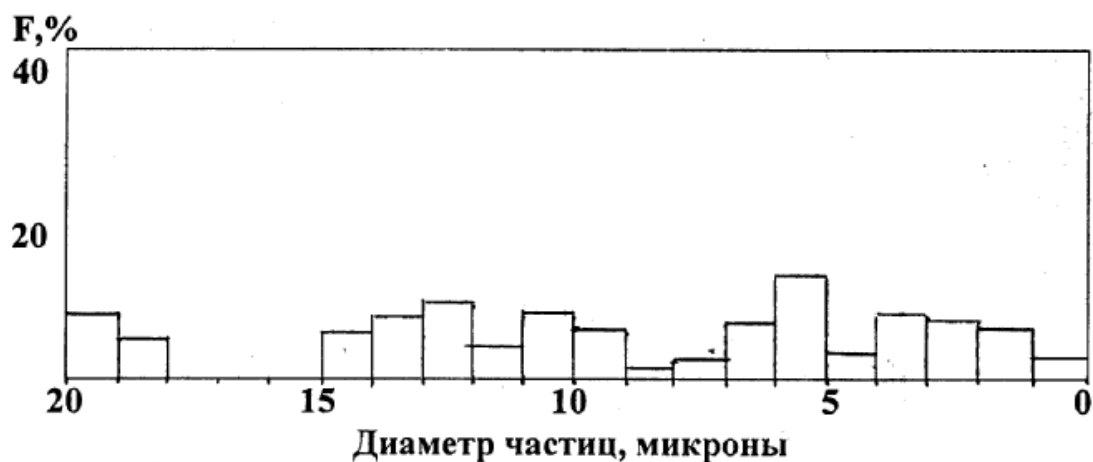


Рисунок 28 – Гранулометрический состав первичного порошка тантала, удельная поверхность – $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$



Рисунок 29 – Гранулометрический состав первичного порошка тантала,
удельная поверхность – $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$

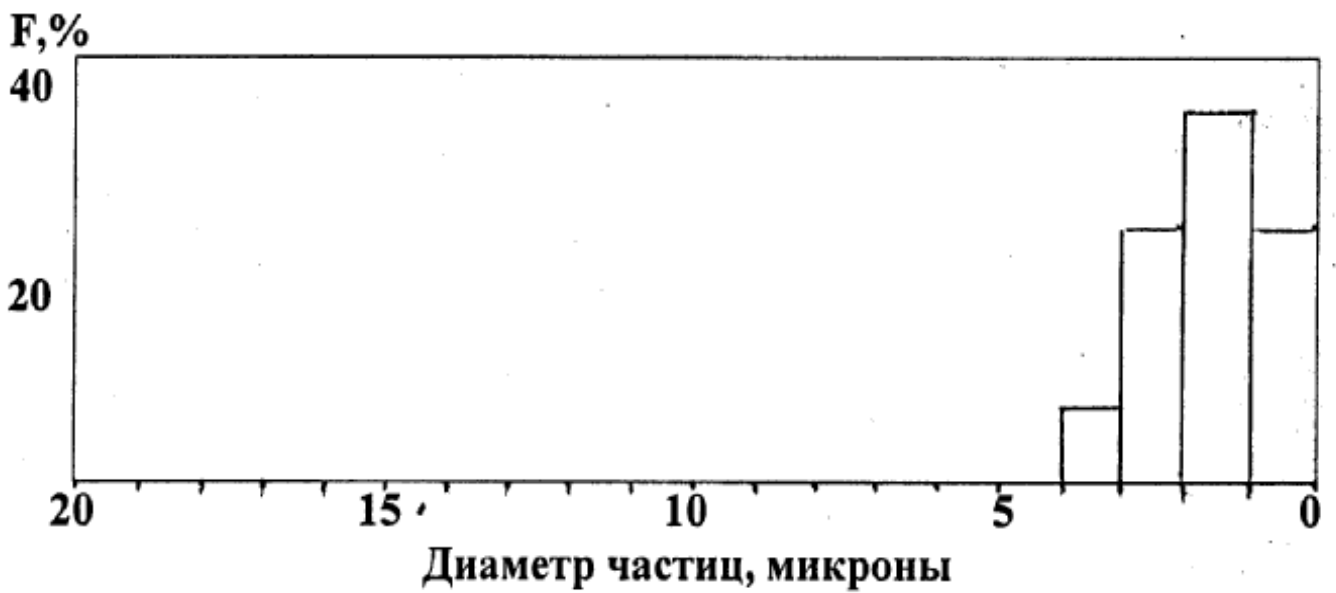


Рисунок 30 – Гранулометрический состав первичного порошка тантала
после обработки ультразвуком 3 мин, удельная поверхность – $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$

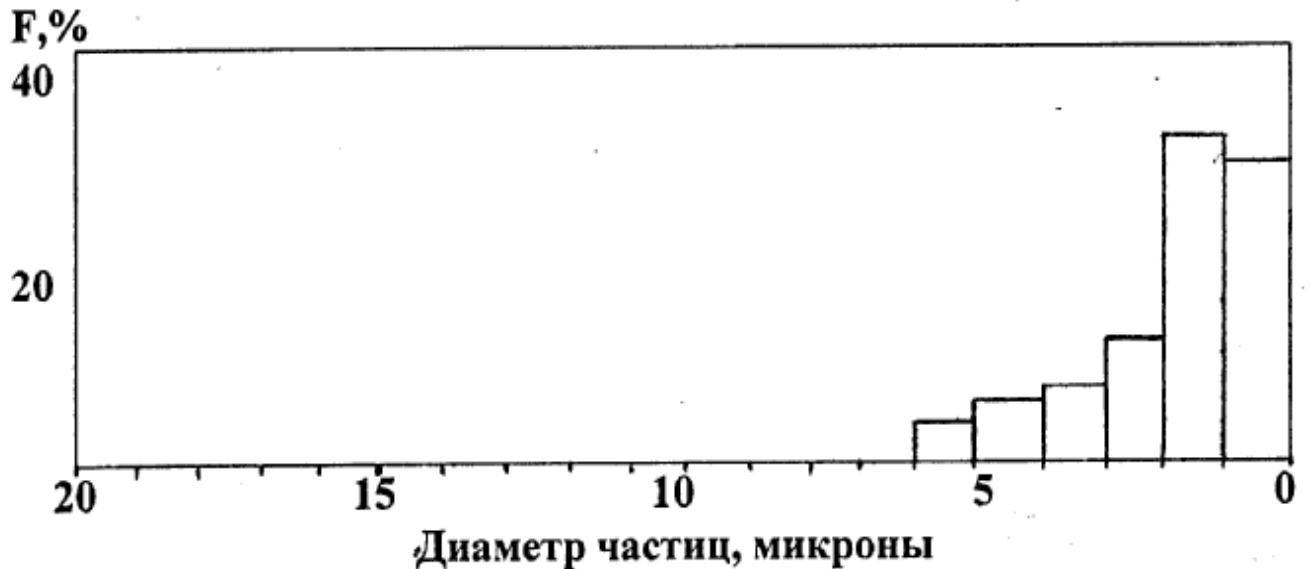


Рисунок 31 – Гранулометрический состав первичного порошка тантала после обработки ультразвуком 3 мин, удельная поверхность – $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$

Гранулометрический состав порошка приобрел значительные изменения. Практически все частицы имеют размер меньше 5 мкм. При этом средний диаметр частицы порошка с удельной поверхностью $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет 1,58 мкм, а с удельной поверхностью $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет 1,56 мкм.

Полученные результаты показывают, что порошок тантала представляет собой агломераты частиц порошка.

3.6 Исследование на ртутном порозиметре порошка тантала

Первичный порошок тантала также исследовали на ртутном порозиметре Pascal 140 – 440 фирмы «Thermo» для определения размеров частиц и пор. На рисунке 32 представлен гранулометрический состав порошка тантала с удельной поверхностью $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Видно, что порошок состоит из двух фракций различного гранулометрического состава. Одна фракция с крупностью частиц от 0,1 до 15 мкм и средней величиной около 15 мкм, другая фракция с крупностью частиц от 30 до 200 мкм и средней величиной около 100 мкм.

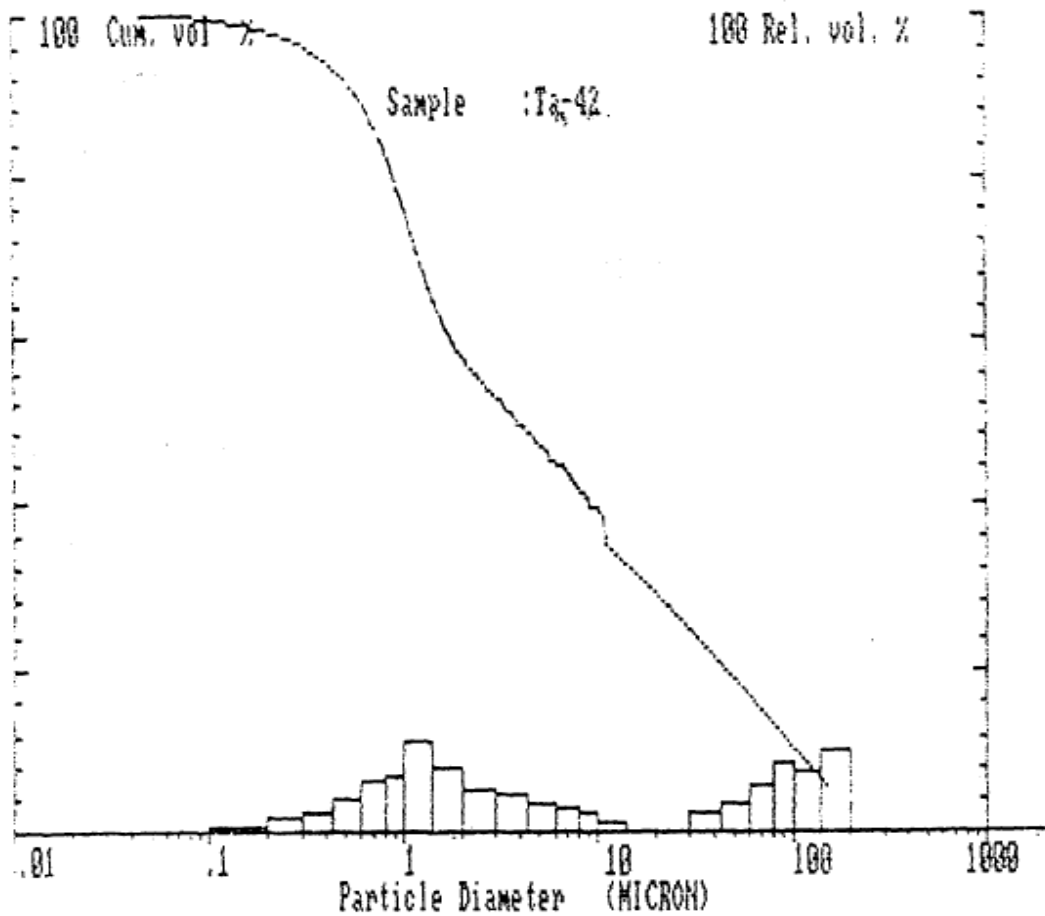


Рисунок 32 – Гранулометрический состав первичного порошка тантала, удельная поверхность – $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$

На рисунке 33 показано, что частицы порошка тантала с удельной поверхностью $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$ обладают пористой структурой с радиусом пор от $0,01$ до 33 мкм . В соответствии с рисунком 33 диаграмма распределения пор имеет два максимума. Средний радиус пор у первого пика $\sim 0,25 \text{ мкм}$, у второго $\sim 7,5 \text{ мкм}$. Суммарный объем пор согласно этим измерениям составляет $719,6 \text{ мм}^3/\text{г}$, пористость – 87% , а удельная поверхность – $5,8 \text{ м}^2/\text{г}$, что ниже, чем определенная методом ВЕТ.

Как видно из представленных данных порошок тантала обладает значительной пористостью, а размеры пор близки к размерам зерен. В свою очередь частицы порошка состоят из слабо спеченных между собой кристаллитов величиной менее 100 нм .

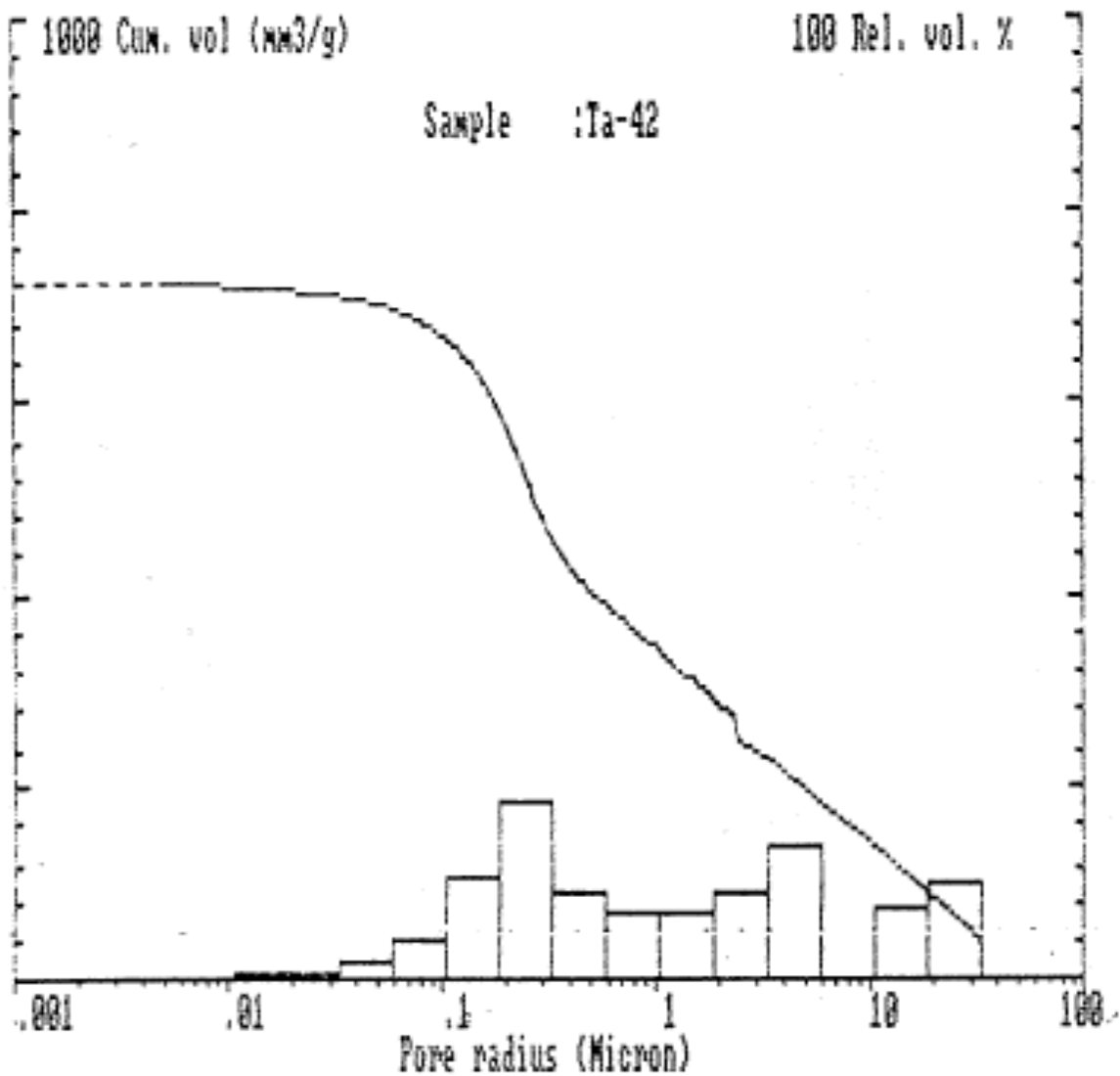


Рисунок 33 – Зависимость объема пор от их радиуса для порошка тантала, удельная поверхность – 6,2 м²/г

3.7 Исследование химического состава порошка тантала

В ходе исследований одной из задач являлось получение нанокристаллических порошков тантала высокой чистоты, поэтому для восстановления использовали реагенты особой чистоты. Содержание примесей в порошках тантала определяли масс-спектральным методом с индуктивно связанной плазмой. Содержание массовых долей примесей в полученных порошках тантала представлено в таблице 8.

Таблица 8 – Содержание примесей в танталовых порошках

| Элемент | Массовая доля, %, не более | Элемент | Массовая доля, %, не более | Элемент | Массовая доля, %, не более |
|---------|----------------------------|---------|----------------------------|---------|----------------------------|
| Al | 0,0002 | Mn | 0,0001 | Nb | 0,001 |
| Fe | 0,0005 | Cu | 0,0002 | Ca | 0,0001 |
| Co | 0,0003 | Mg | 0,0001 | Ti | 0,0003 |
| Si | 0,002 | Mo | 0,0001 | Cr | 0,0001 |
| W | 0,0003 | Na | 0,01 | Ni | 0,0001 |

Содержание кислорода в порошке тантала зависит от величины удельной поверхности последнего и находится в диапазоне от 0,9 до 2,8 % масс. для порошков с удельной поверхностью от 2,0 до 9,2 м²/г.

Из вышеприведенных данных следует, что полученные первичные порошки тантала обладают требуемой чистотой, предъявляемой к порошкам конденсаторного класса [46], и могут быть использованы для их производства.

3.8 Исследование электрических характеристик первичного порошка тантала

Согласно данным, представленным в таблице 4, первичный порошок тантала по химическому составу пригоден для производства из него конденсаторного порошка, об этом также свидетельствуют и предварительно определенные электрические характеристики порошка.

Для определения электрических характеристик [107] из порошков тантала прессовали аноды (таблетки с танталовым выводом) с плотностью от 4,0 до 5,5 г/см³. Аноды спекали в вакууме при температуре от 1200 до 1600 °С. Спеченные аноды оксидировали в электролитической ванне в 0,1 % растворе ортофосфорной кислоты при напряжении от 16 до 70 В. Оксидирование проводили в два этапа.

На первом этапе оксидирование проводили при комнатной температуре и постоянной (выбранной) плотности тока. Напряжение с ростом оксидной пленки изменялось от 0 (нуля) до конечной величины напряжения оксидирования.

На втором этапе для улучшения качества оксидной пленки формовку проводили при постоянном напряжении оксидирования, при этом остаточный (обратный) ток уменьшался. Температуру формовки меняли от комнатной температуры до 85 °С, время формовки находилось в пределах от 1 до 4 часов. Оксидированные аноды промывали в дистиллированной воде, сушили при температуре 100 °С и определяли их электрические характеристики.

Электрические характеристики первичных нанокристаллических порошков в зависимости от удельной поверхности и условий спекания представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Электрические характеристики первичных порошков тантала в зависимости от удельной поверхности и условий спекания анодов

| Удельная поверхность, м ² /г | Температура спекания анодов, °С | Время спекания анодов, мин | Удельный заряд, мкКл/г | Ток утечки, нА/мкКл |
|---|---------------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------|
| 1,54 | 1500 | 20 | 23100 | 2,35 |
| 1,3 | 1550 | 30 | 17100 | 2,31 |
| 1,4 | 1500 | 20 | 18200 | 5,22 |
| 2,4 | 1500 | 20 | 25100 | 3,22 |
| 2,4 | 1450 | 20 | 31200 | 2,30 |
| 4,3 | 1200 | 20 | 62800 | 1,2 |
| 4,9 | 1200 | 20 | 74200 | 1,6 |
| 5,6 | 1200 | 20 | 75000 | 1,8 |
| 7,8 | 1200 | 20 | 78900 | 2,2 |
| 8,2 | 1200 | 20 | 96600 | 1,8 |

Формовку производили при 70 В для анодов, спеченных при температуре 1450 – 1550 °С, и при 16 В для анодов, спеченных при температуре 1200 °С, током 100 нА/г при температуре 85 °С в течение трех часов.

Как видно из данных, представленных в таблице 9, с увеличением удельной поверхности порошка происходит рост удельного заряда изготовленных из порошка анодов конденсатора.

Из данных представленных в таблице 9 видно, что первичные порошки тантала не удовлетворяют ряду технологических требований, предъявляемых к порошкам конденсаторного класса, например, ток утечки значительно выше требуемого значения. Поэтому первичные порошки тантала необходимо было переработать в конденсаторный порошок.

Полученные первичные нанокристаллические порошки тантала для превращения в конденсаторные необходимо подвергать дополнительной термической и термохимической обработке.

Глава 4 Исследования получения порошка тантала конденсаторного класса

По химическому составу и предварительно определенным электрическим характеристикам нанокристаллические порошки тантала могут быть использованы в конденсаторах. Однако к ним еще предъявляется ряд дополнительных требований: насыпная плотность, усадка анода при спекании, текучесть и др. Для превращения первичного порошка тантала в конденсаторный порошок его необходимо агломерировать, легировать и деоксидировать. Это необходимо для получения порошка с различной удельной емкостью и требуемыми токами утечки.

4.1 Агломерация первичного порошка тантала

Первичные танталовые порошки, хотя и имеют хорошие электрические характеристики, но обладают плохой текучестью, что делает их непригодными для использования в конденсаторостроении. Для улучшения текучести порошки подвергали термообработке в вакууме (агломерации) [138]. Это приводит к получению более однородного по гранулометрическому составу порошка и значительно улучшает его текучесть.

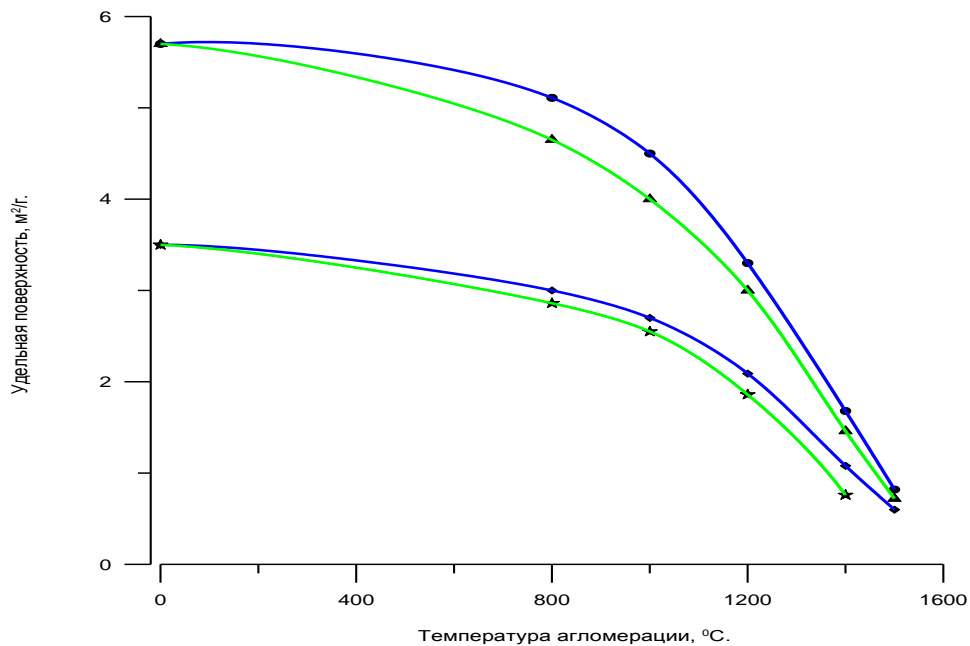
Для агломерации первичные порошки тантала помещали в танталовые лодочки диаметром 180 мм и высотой 80 мм так чтобы высота слоя порошка была 20 – 50 мм. Лодочки с порошком тантала помещали в вакуумную электропечь марки СГВ-24-2/15-ИЗ. Печь откачивали до остаточного давления 0,0399 – 0,0655 Па ($3 - 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) и начинали подъем температуры до заданного значения.

По окончании выдержки на заданной температуре печь охлаждали до комнатной температуры и медленно напускали небольшое количество аргона, а затем воздуха для пассивации порошка тантала.

Полученный спек после агломерации, извлекали из танталовых лодочек, измельчали и просеивали через сито 200 мкм.

Температуру агломерации выбирали в диапазоне от 800 до 1500 °С в зависимости от удельной поверхности исходного порошка тантала.

Влияние времени и температуры термообработки на величину удельной поверхности показано на рисунке 34. Удельную поверхность порошка тантала определяли методом ВЕТ на приборе Sorptomatic 1990.



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

Рисунок 34 – Влияние температуры и времени агломерации в вакууме на удельную поверхность порошков тантала

Из рисунка 34 видно, что температура отжига существенно, а время агломерации в меньшей степени влияют на удельную поверхность порошка, определенную методом ВЕТ. У первичного порошка тантала с более высокой удельной поверхностью уменьшение её в зависимости от температуры агломерации более существенно. Кривые, приведенные на рисунке 34, имеют перегиб, что, вероятно, связано с температурой начала рекристаллизации, которая снижается с увеличением удельной поверхности нанокристаллического порошка тантала. Так для первичного порошка с удельной поверхностью 3,5 м²/г эта

температура составляет ~ 900 °С, а для порошка с удельной поверхностью 5,6 м²/г ~ 850 °С.

Порошки с большой удельной поверхностью интересны тем, что, меняя режим агломерации такого порошка, можно получать порошки тантала конденсаторного класса с широким интервалом зарядов [139].

В таблице 10 на примере исходного порошка тантала с удельной поверхностью 5,6 м²/г показана возможность получать порошки конденсаторного класса с разными зарядами.

Таблица 10 – Зависимость удельного заряда и удельной поверхности от температуры агломерации при разных значениях температуры спекания анодов и напряжения оксидирования

| Температура агломерации, °С. | Удельная поверхность обработанного порошка, м ² /г | Температура спекания анодов, °С. | Напряжение оксидирования, В | Удельный заряд, мкКл/г |
|------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| - | 5,6 | 1200 | 16 | 96000 |
| 800 | 5,21 | 1200 | 16 | 76000 |
| 1000 | 4,17 | 1200 | 16 | 64000 |
| 1200 | 2,58 | 1200 | 16 | 46000 |
| 1300 | 2,0 | 1400 | 70 | 32000 |
| 1400 | 1,7 | 1450 | 70 | 28000 |
| 1450 | 0,6 | 1500 | 70 | 17000 |

Как следует из таблицы 10, с увеличением температуры агломерации удельная поверхность порошка тантала и удельный заряд изготовленных из порошка анодов снижается.

На рисунке 35 показана структура порошка тантала после термообработки первичного порошка тантала с удельной поверхностью 5,6 м²/г при температуре

1400 °С в течение 1 часа. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе «Camscan-S2» Link Analytical.

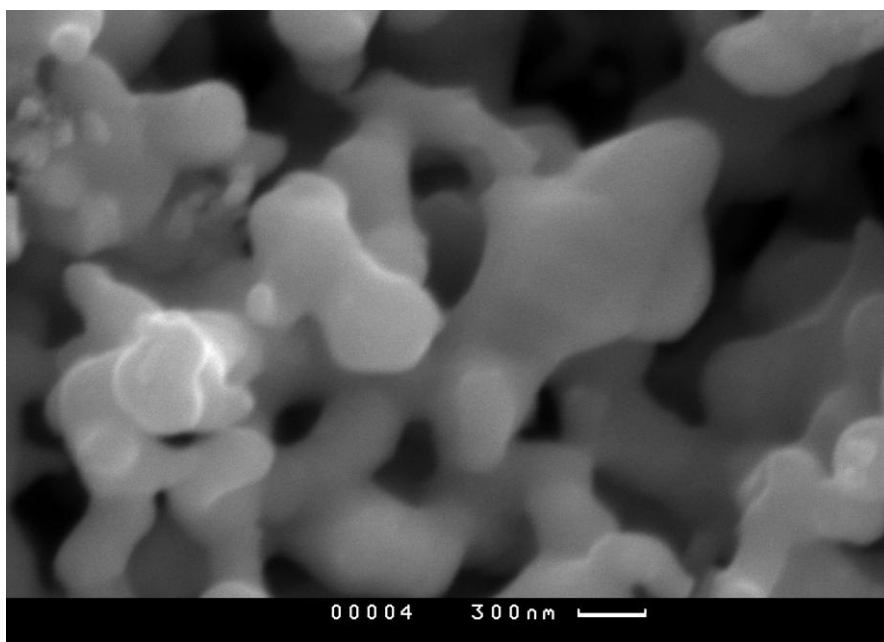


Рисунок 35 – Изображение порошка тантала после агломерации 1400 °С в течение 1 часа, («Camscan-S2» Link Analytical)

При сравнении рисунка 35 с рисунком 20 видно, что термообработка привела к росту кристаллитов, а значит прошел процесс рекристаллизации.

На рисунке 36 показана структура того же порошка тантала после термообработки при температуре 800 °С в течение 1 часа. Исследования проводили на электронном микроскопе «Camscan-S2» Link Analytical.

На рисунке 36 видно, что изменение кристаллитов значительно меньше, чем на рисунке 35, то есть в этом случае в основном прошел процесс агломерации.

При сравнении изображений на рисунках 35 и 36 хорошо виден рост кристаллов и ход процесса рекристаллизации в зависимости от температуры термообработки.

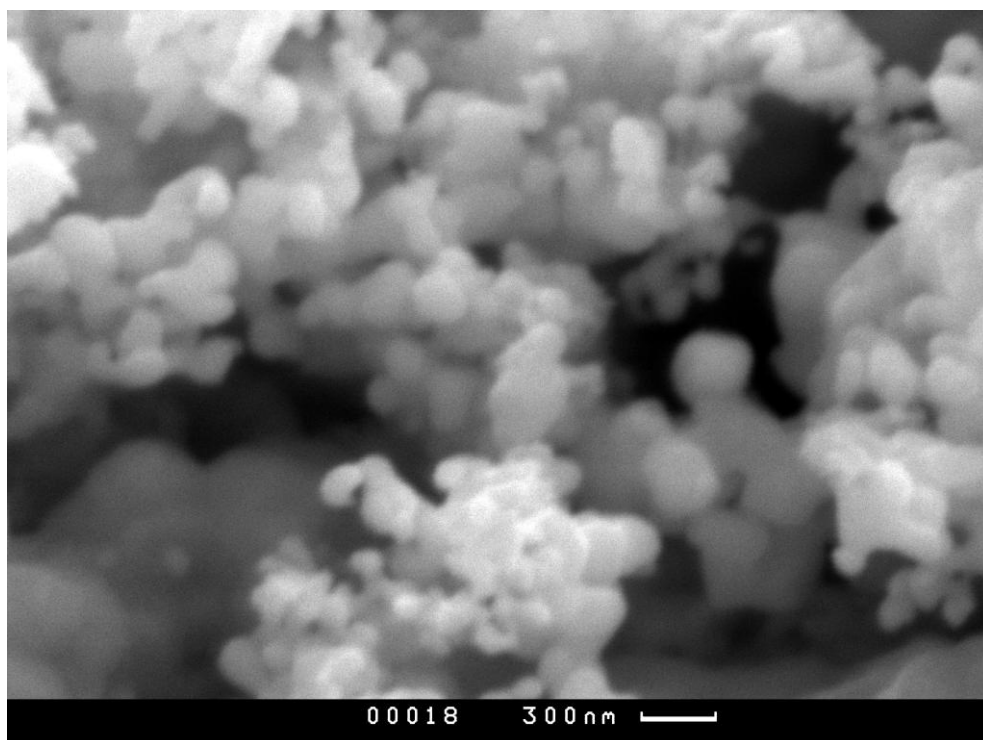


Рисунок 36 – Изображение порошка тантала после отжига 800 °С в течение 1 часа, («Camscan-S2» Link Analytical)

Термообработка первичного нанокристаллического порошка тантала приводит к росту его кристаллитов и более сглаженной (округлой) форме частиц, что обеспечивает лучшую текучесть порошка.

При агломерации происходит растворение поверхностного кислорода в массе металла, приводящее к дополнительному насыщению порошка кислородом. Для снижения содержания кислорода порошки тантала подвергают деоксидированию.

4.2 Деоксидирование порошка тантала

Первичные порошки тантала содержат значительное количество кислорода, сосредоточенного главным образом в поверхностном слое [140]. Содержание кислорода в порошке тантала определяли нейтронно-активационным методом.

Содержание кислорода в зависимости от удельной поверхности первичного порошка тантала представлено на рисунке 37.

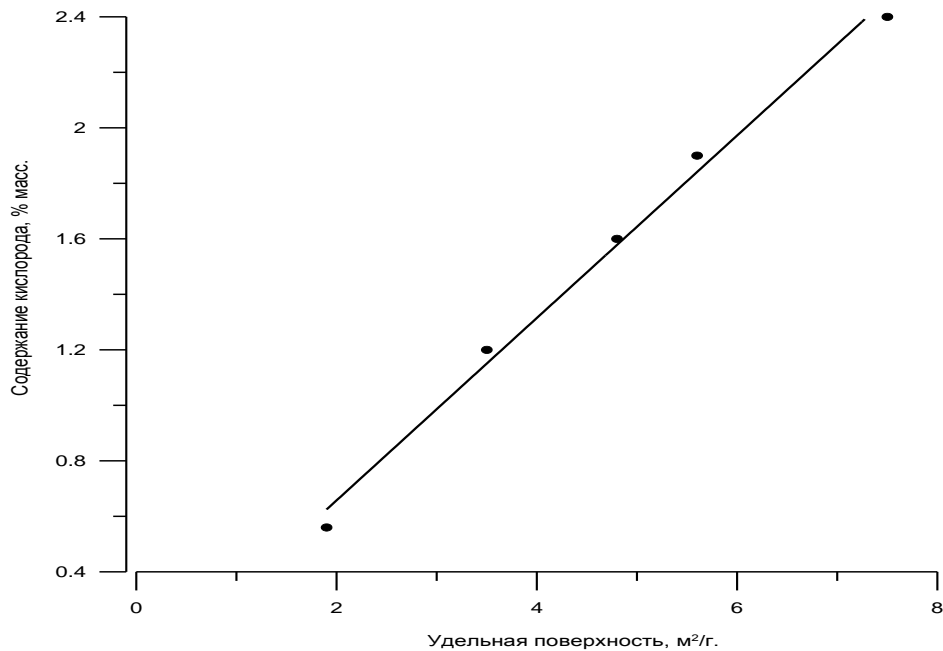


Рисунок 37 – Зависимость концентрации кислорода от величины удельной поверхности первичного нанокристаллического порошка

Вакуумная термообработка первичного порошка тантала приводит к увеличению содержания кислорода за счет растворения поверхностного кислорода в объеме металла и дополнительного окисления на воздухе, что в свою очередь ухудшает электрические характеристики порошка, в частности – увеличиваются токи утечки [107].

В связи с этим после проведения термообработки порошки необходимо подвергать деоксидированию для снижения содержания кислорода в порошке тантала [141].

Число металлов, обладающих большим сродством к кислороду, чем тантал, достаточно велико, но для твердофазного рафинирования порошка необходимо, чтобы такие металлы отвечали ряду требований: обладали высоким давлением насыщенного пара при относительно низких температурах 700 – 900 °С, не образовывали с танталом соединений, чтобы продукты реакции легко удалялись

методами, не ухудшающими качество порошка. Наиболее приемлемым с этой точки зрения металлом – геттером является металлический магний.

Для проведения деоксидирования танталовый порошок смешивают с порошком металлического магния. Порошок магния добавляли в количестве, превышающем от 3 до 5 раз стехиометрически необходимое количество от содержания кислорода в порошке. Смесь загружали в танталовые лодочки или танталовый стакан, которые в свою очередь помещали в герметичный реактор, нагреваемый в печи сопротивления. Реактор откачивали до остаточного давления 1,33 Па (10^{-2} мм рт. ст.), заполняли аргоном и начинали подъем температуры. При достижении заданного значения температуры делали выдержку в течение от 1 до 2 часов. При этом кислород, содержащийся в порошке тантала, взаимодействовал с магнием.

В процессе деоксидирования не должно происходить большого изменения удельной поверхности порошка, так как это сказывается на его удельной емкости, а значит деоксидирование можно проводить при температуре не выше 850 °С, так как при более высоких температурах начинается рекристаллизация порошка, как указано выше.

По окончании выдержки удаляли избыточный магний в конденсатор вакуумированием реактора до остаточного давления 1,33 Па (10^{-2} мм рт. ст.), после чего аппарат заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры.

После охлаждения порошок тантала извлекали из реактора и отмывали от магния и оксида магния в 10 % растворе соляной или 15 % растворе азотной кислоты. Далее порошок фильтровали, промывали дистиллированной водой на нутч-филт্রে и сушили при температуре 100 °С в сушильном шкафу. Полученный деоксидированный порошок тантала просеивали через сито 200 мкм.

Данные по содержанию кислорода до и после деоксидирования представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Содержание кислорода в танталовых порошках в зависимости от температуры и времени 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 |

Из данных таблицы 11 видно, что оптимальным режимом деоксидирования является проведение процесса при минимальной температуре 800 °С в течение двух часов. Как видно из таблицы 11, содержание кислорода в порошке тантала уменьшается в 2 – 3 раза.

Отдельной серией экспериментов установлено, что деоксидирование порошков, термообработанных при относительно низких температурах от 800 до 1000 °С, снижает удельную поверхность не более, чем на 10 %, для термообработанных при температурах от 1200 до 1500 °С изменение удельной поверхности практически не наблюдается.

При измельчении спека, полученного в результате вакуумной термообработки нанокристаллического порошка тантала и последующего рассева на ситах, образуется некоторое количество субмикронной пыли, что связано с замедлением процессов рекристаллизации и агломерации вследствие

значительного содержания кислорода. После деоксидирования количество пыли уменьшается, что также свидетельствует о влиянии поверхностного кислорода на процессы рекристаллизации и агломерации.

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

В таблице 12 представлены электрические характеристики агломерированного при разных температурах и деоксидированного при температуре 800 °С в течение 2 часов первичного порошка тантала с удельной поверхностью 5,6 м²/г.

Таблица 12 – Электрические характеристики деоксидированного порошка в зависимости от удельной поверхности и условий спекания анодов

| Температура агломерации, °С. | Удельная поверхность порошка, м ² /г | Температура спекания анодов, °С. | Напряжение оксидирования, В | Удельный заряд, мкКл/г | Удельный ток утечки, нА/мкКл |
|------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|
| - | 5,6 | 1200 | 16 | 96000 | 1,1 |
| 800 | 5,21 | 1200 | 16 | 71000 | 0,85 |
| 1000 | 4,17 | 1200 | 16 | 62000 | 0,72 |
| 1200 | 2,58 | 1200 | 16 | 45000 | 0,65 |
| 1300 | 2,0 | 1400 | 70 | 32000 | 0,56 |
| 1400 | 1,7 | 1450 | 70 | 28000 | 0,46 |
| 1450 | 0,6 | 1500 | 70 | 17000 | 0,32 |

Для получения порошков тантала конденсаторного класса первичные порошки с нанокристаллической структурой подвергали термообработке в вакууме – агломерации и деоксидированию.

Это необходимо для получения порошка с различным удельным зарядом и требуемыми токами утечки, а также для повышения насыпной плотности, улучшения текучести, достижения малой усадки анода при спекании и др. Изменяя условия проведения агломерации, можно получать порошки тантала конденсаторного класса с различной удельной поверхностью, а соответственно и с различным удельным зарядом.

Разработанный способ рекристаллизации, агломерации и деоксидирования при различных режимах нанокристаллических порошков показал возможность получения порошков конденсаторного класса с зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г. Получены опытные партии конденсаторных порошков тантала с удельным зарядом до 150 тыс. мкКл/г. Это означает, что нанокристаллические исходные порошки тантала являются универсальными для получения высокочастотных конденсаторных порошков всех классов.

Существенное влияние на электрические характеристики порошка оказывает процесс изготовления оксидированных анодов.

На рисунке 38 – 43 показана структура конденсаторных порошков тантала.

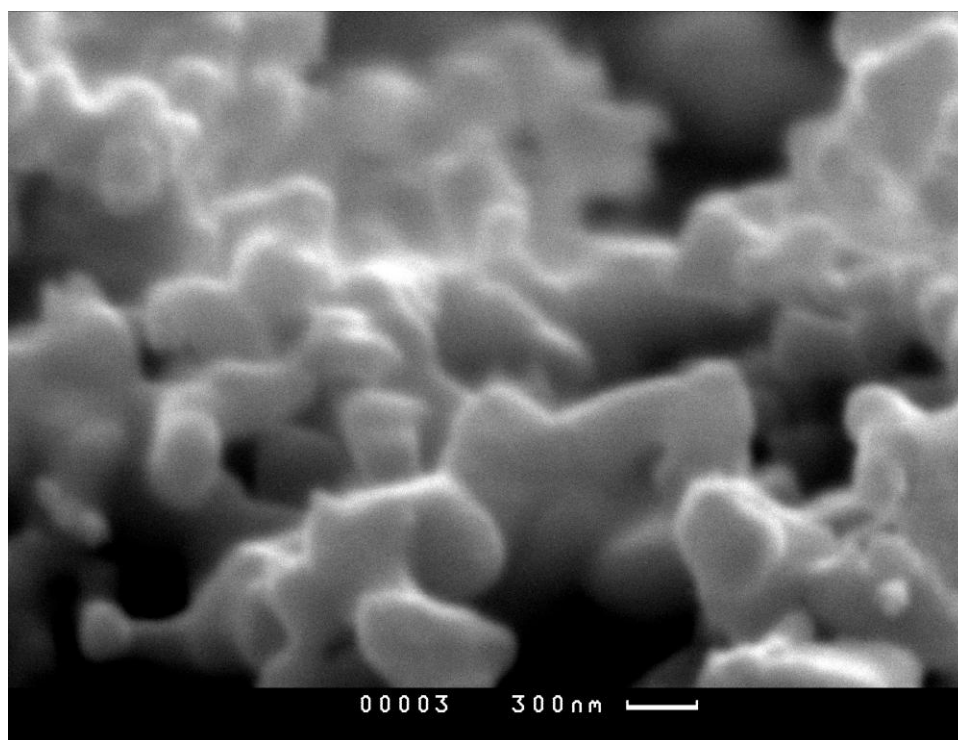


Рисунок 38 – Изображение конденсаторного порошка тантала, удельный заряд 28000 мкКл/г

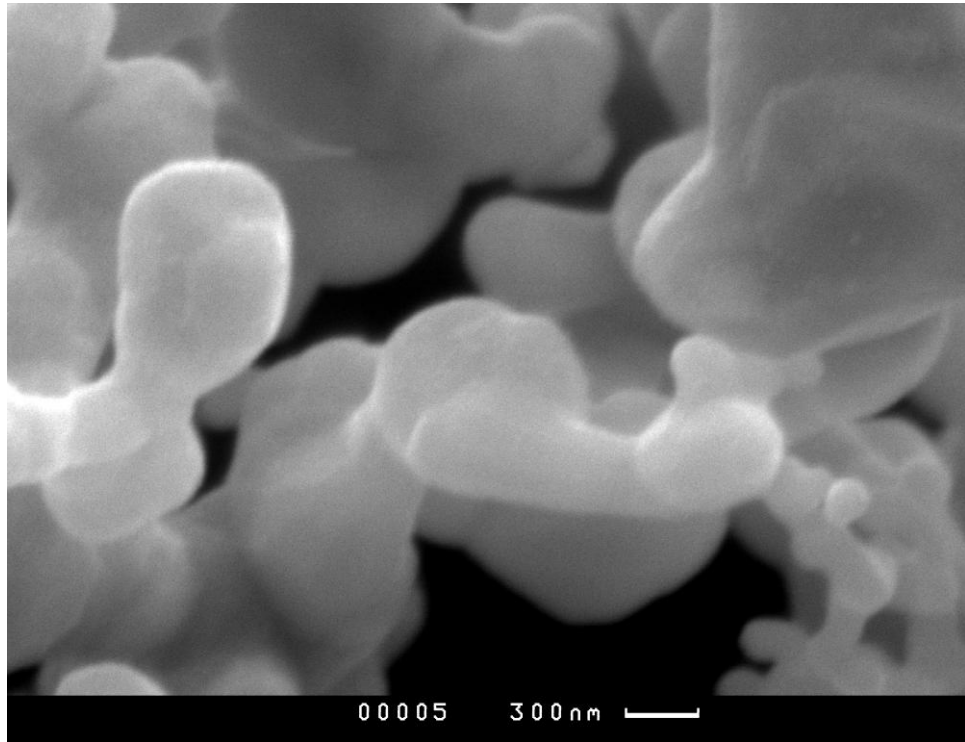


Рисунок 39 – Изображение конденсаторного порошка тантала, удельный заряд 17000 мкКл/г

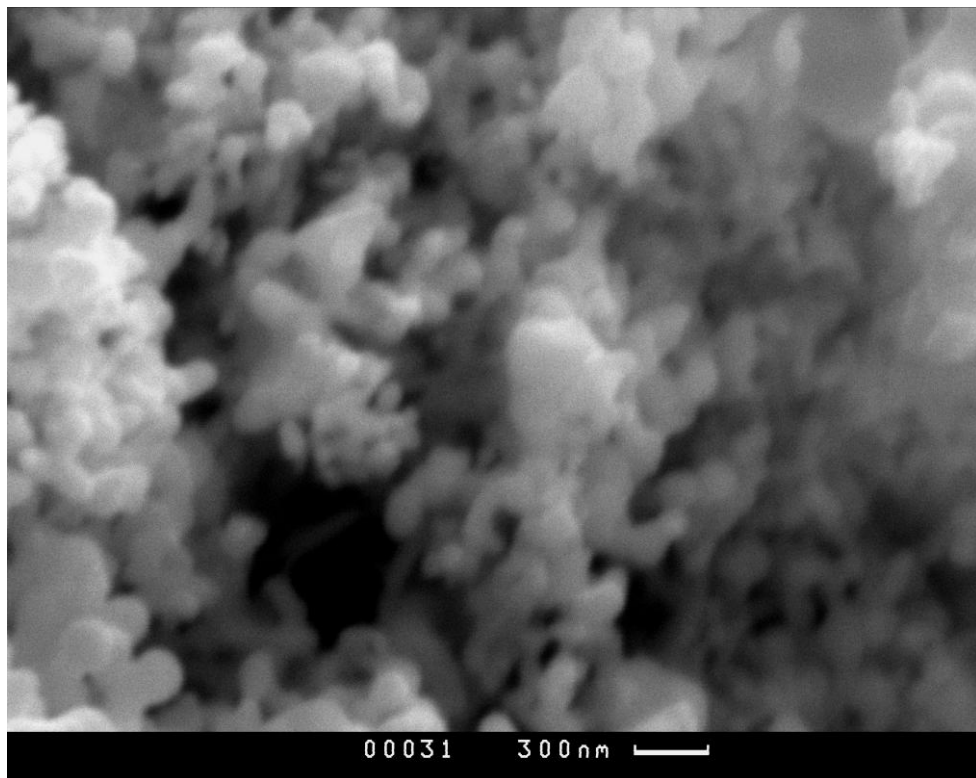


Рисунок 40 – Изображение конденсаторного порошка тантала, удельный заряд 96000 мкКл/г

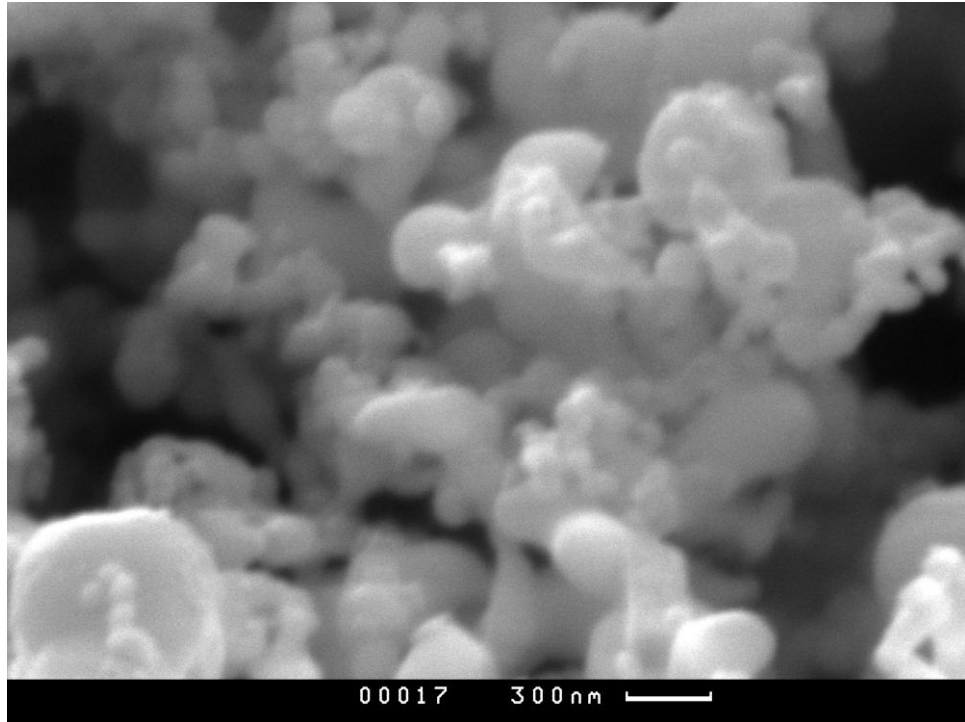


Рисунок 41 – Изображение конденсаторного порошка тантала, удельный заряд 71000 мкКл/г

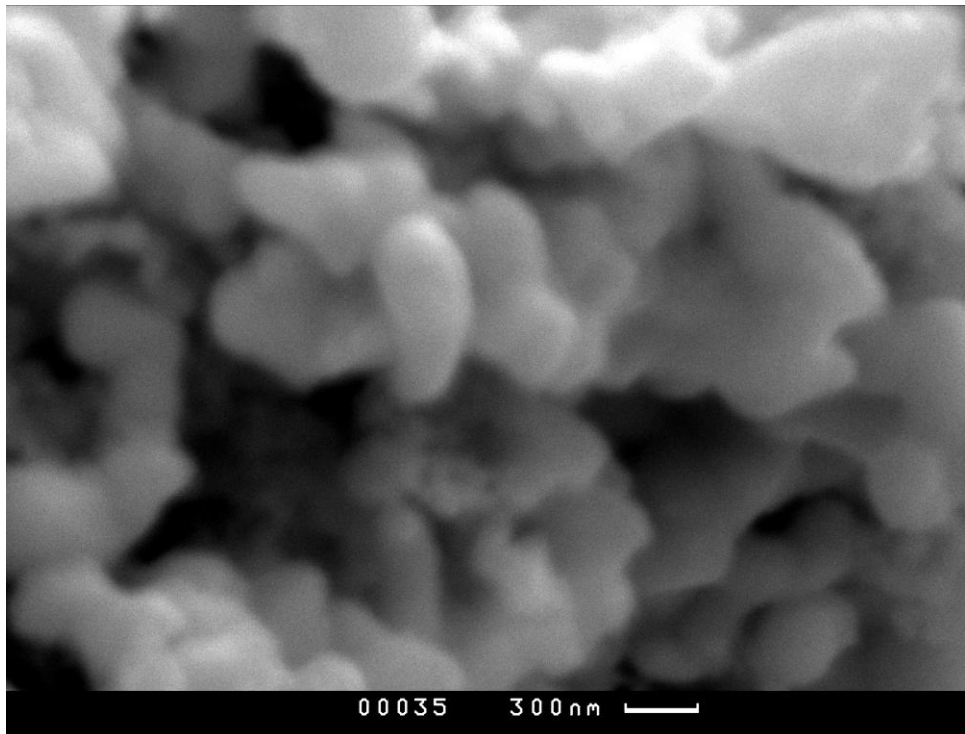


Рисунок 42 – Изображение конденсаторного порошка тантала, удельный заряд 62000 мкКл/г

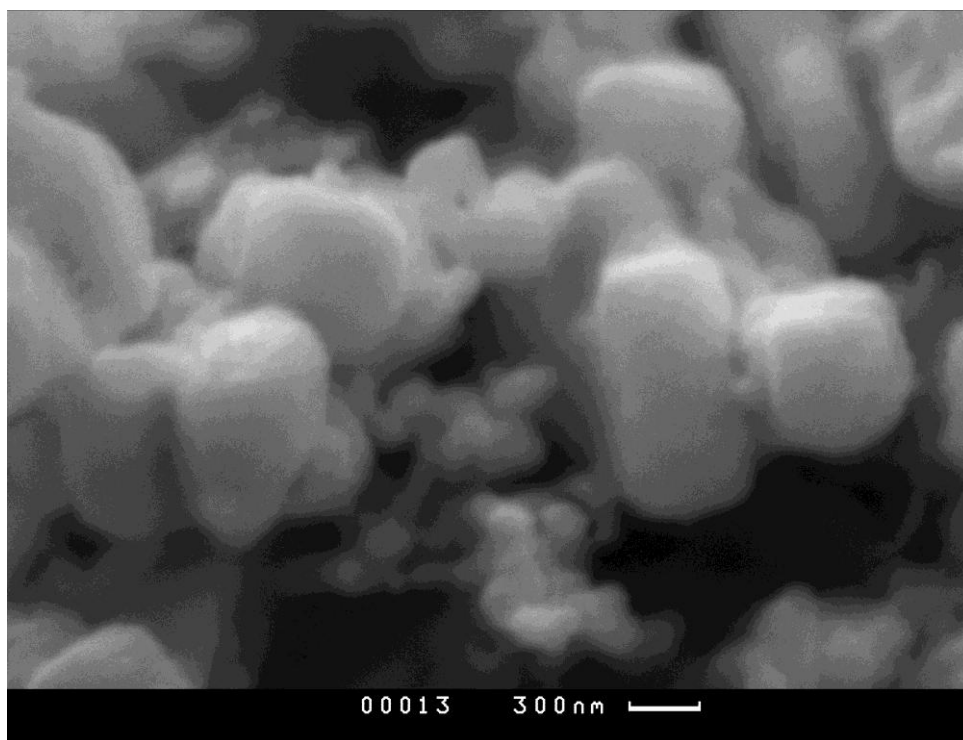


Рисунок 43 – Изображение конденсаторного порошка тантала, удельный заряд 45000 мкКл/г

4.3 Текучесть танталового порошка конденсаторного класса

После проведения процессов термообработки измеряли текучесть порошка тантала.

Порошок тантала относится к плохо текучим порошкам поэтому способ определения текучести по ГОСТ 20899 – 75 к нему не применим.

Для определения текучести порошка тантала за основу был взят метод, используемый фирмой «H.C. Starck».

Измерения проводили на установке разработанной в АО «ВНИИНМ». Измерительная ячейка представляет собой воронку с калиброванным отверстием диаметром 3,8 мм, углом $27^{\circ}7'$, способную колебаться с различной частотой. По рекомендациям АО «Элеконд» г. Сарепул для измерения текучести была принята частота 38,5 Гц.

Измерения текучести проводили следующим образом: взвешивали пробу порошка тантала 25 г, включали виброворонку и выставляли необходимую

частоту. Затем перекрывали выходное отверстие и высыпали танталовый порошок. Одновременно открывали выходное отверстие и включали секундомер для определения времени высыпания танталового порошка.

Первоначальное требование конденсаторостроителей (АО «Элеконд» к текучести конденсаторного порошка тантала составляло не более 50 секунд, что соответствовало требованиям, предъявляемым к текучести гидридных порошков, предназначенных для прессования на пресс-автоматах.

На текучесть порошка оказывает влияние крупность его частиц, их форма, фракционный и гранулометрический состав [142]. Получаемые первичные нанокристаллические и мелкокристаллические порошки практически не текут.

На рисунке 44 приведено изображение первичного порошка тантала, полученное на металлографическом микроскопе ММР – 4. Удельная поверхность этого порошка $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Видно, что порошок состоит из мелких частиц размером порядка 1 – 2 мкм.

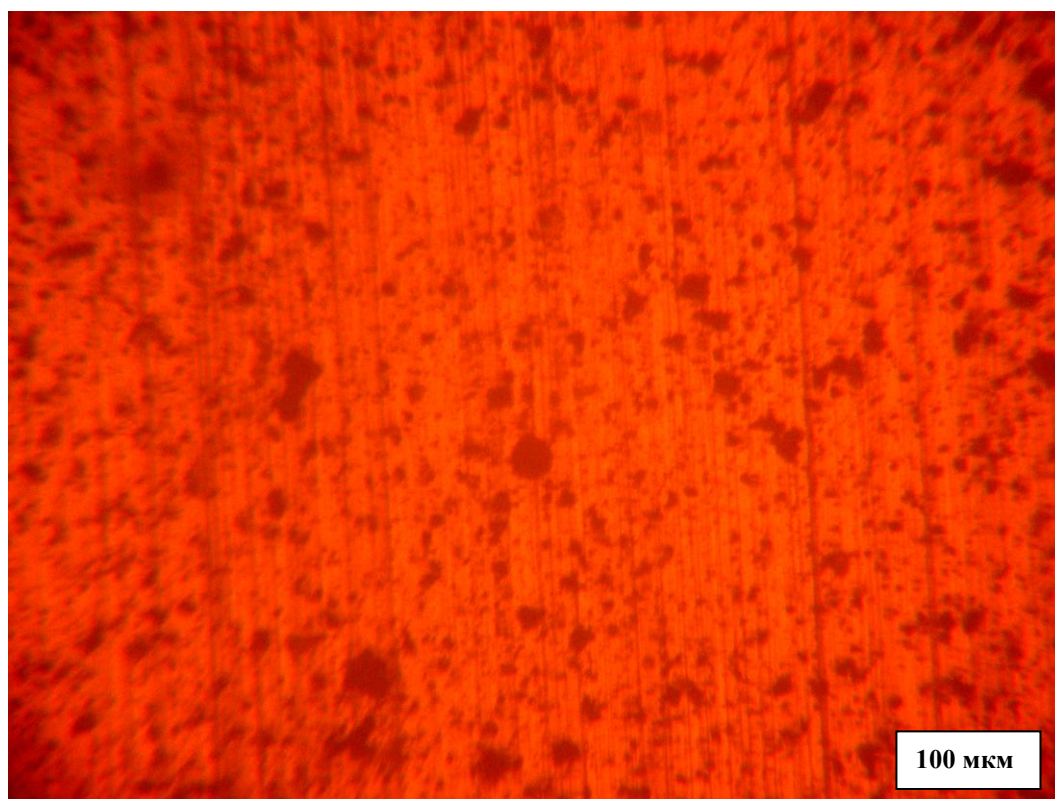


Рисунок 44 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, удельная поверхность $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$, (ММР – 4)

Для придания им текучести порошки подвергали термообработке в вакууме при температуре от 800 до 1450 °С с целью агломерации и рекристаллизации.

На рисунке 45 приведено изображение того же порошка тантала после отжига 1400 °С в течение 1 часа, полученное на металлографическом микроскопе ММР – 4.

На рисунке 45 наряду с крупными частицами размером порядка 100 мкм видно большое количество более мелких частиц. Текучесть такого порошка плохая. В связи с этим производили рассев порошка для отделения фракции – 20 мкм.

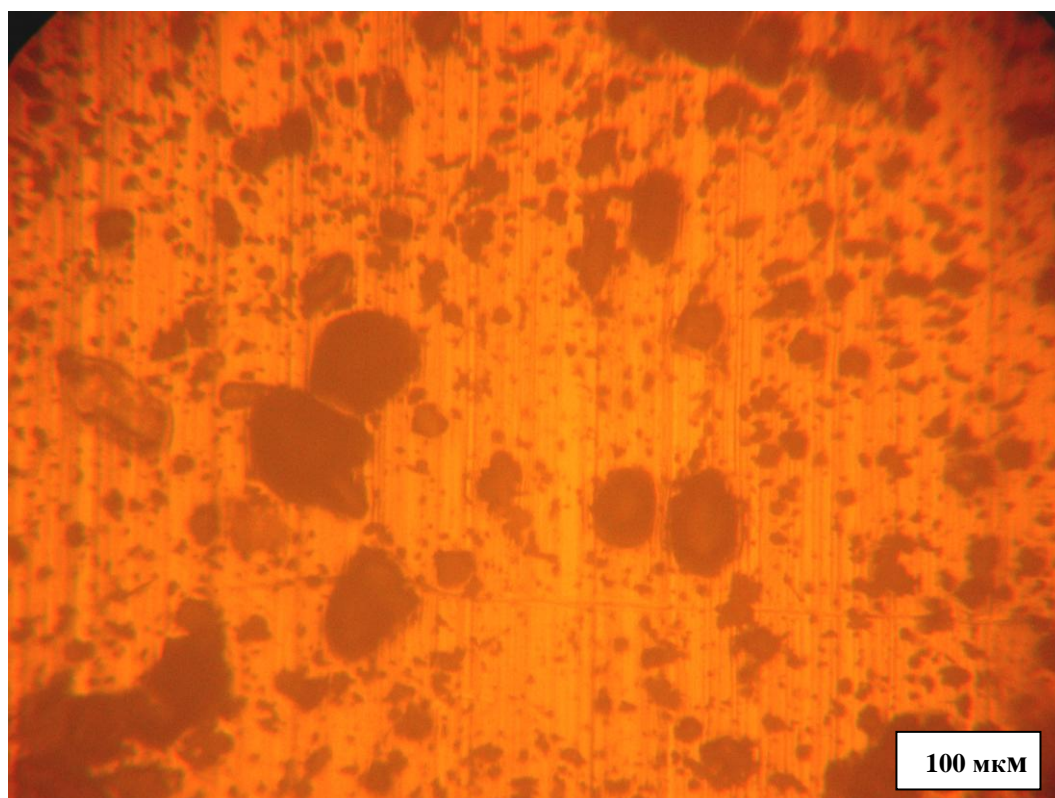


Рисунок 45 – Изображение порошка тантала после отжига 1400 °С в течение 1 часа, (ММР – 4)

На рисунке 46 приведено изображение этого же порошка тантала после отделения фракции – 20 мкм, полученное на металлографическом микроскопе ММР – 4.

Из рисунка 46 видно, что мелкой фракции практически не стало. Текучесть такого порошка хорошая.

По видимому, это связано с однородностью материала по гранулометрическому составу, а присутствие мелкой фракции ухудшает текучесть порошка.

После отсева из термообработанного танталового порошка мелкой фракции определенное время высыпания порошка, как правило, находилось в пределах от 20 до 50 секунд. Если же порошок сыпался хуже, то его отправляли на повторную агломерацию.

Было изготовлено несколько партий танталового порошка конденсаторного класса. Результаты их испытаний представлены в таблице 13.

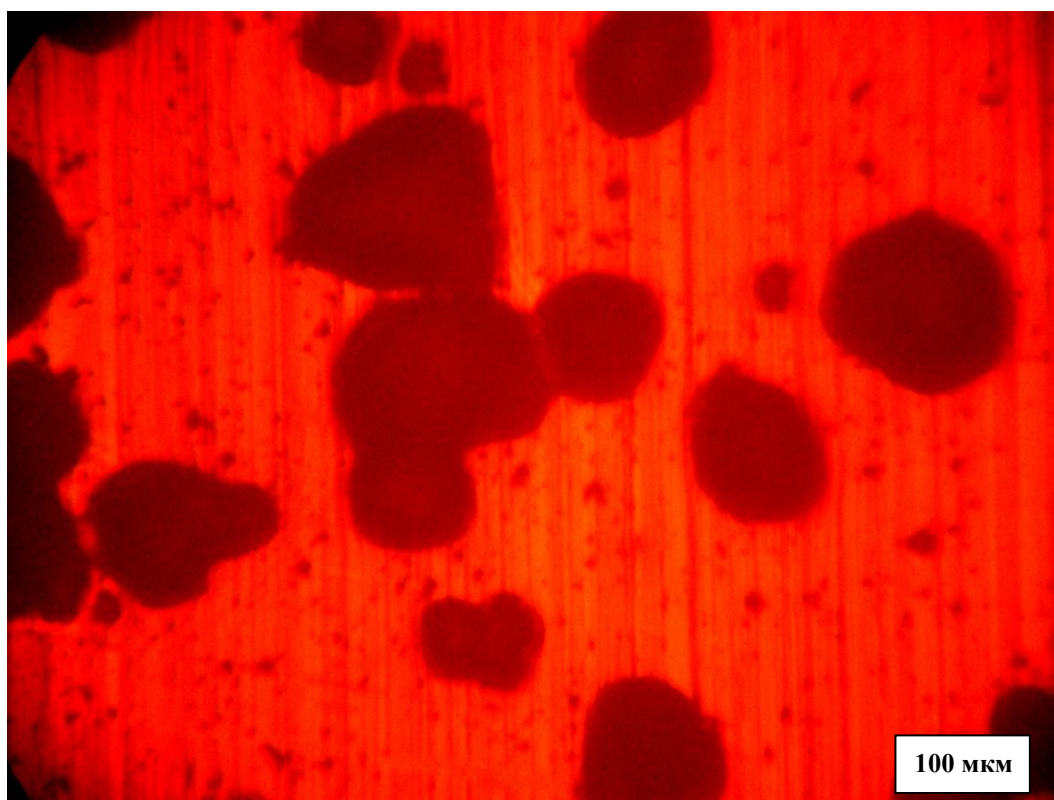


Рисунок 46 – Изображение порошка тантала после отделения фракции – 20 мкм, (ММР – 4)

Таблица 13 – Электрические характеристики порошков тантала

| № партии | Температура спекания анода, °С | Время спекания анода, мин. | Удельный заряд, мкКл/г | Удельный ток утечки, нА/мкКл | Текучесть, с |
|----------|--------------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------------|--------------|
| 1 | 1250 | 20 | 82 500 | 1,19 | 36 |
| 2 | 1500 | 15 | 27 800 | 0,8 | 45 |
| 3 | 1500 | 20 | 16 500 | 0,7 | 33 |
| 4 | 1500 | 20 | 21 100 | 0,58 | 40 |
| 5 | 1500 | 30 | 14 300 | 0,25 | 39 |
| 6 | 1300 | 20 | 51 000 | 0,53 | 52 |
| 7 | 1500 | 20 | 25 200 | 0,5 | 38 |

Однако в связи с приобретением АО «Элеконд» автоматизированной линии по изготовлению чип-конденсаторов и ее пуском в опытную эксплуатацию в середине 2006 года, требование к текучести высокочастотных конденсаторных порошков ужесточилось. Текучесть порошка тантала должна быть не более 20 секунд.

Поэтому было исследовано влияние на этот параметр сочетания рекристаллизации с предварительной грануляцией порошка. Одним из способов грануляции является введение в порошок добавок, обладающих клеящими свойствами, с последующим протиранием 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 спекания анодов. Другой разработанный нами способ состоит в замешивании порошка тантала в водноспиртовом растворе, грануляции порошка на вибраторе, сушке гранул и рекристаллизационном отжиге.

Для исследований с введением добавок использовали полиэтиленгликоль и метилцеллюлозу. Предварительно был проведен «холостой» опыт для определения полноты удаления добавок при температуре спекания 1250 °С в

течение 20 минут. Остаточное содержание продуктов разложения полиэтиленгликоля составило 0,1 % масс., метилцеллюлозы 0,07 % масс.

Для введения добавок в первичный нанокристаллический порошок тантала с удельной поверхностью 4,8 м²/г готовили 20 % водный раствор полиэтиленгликоля и 2 % водный раствор метилцеллюлозы. В одну навеску порошка тантала добавляли 4 % от приготовленного 20 % раствора полиэтиленгликоля, в другую от 2 до 10 % от приготовленного 2 % раствора метилцеллюлозы. В первом случае улучшения текучести не произошло, в других улучшение наблюдалось, но недостаточное.

В связи с этим электрические характеристики порошков не определяли.

Другим способом улучшения текучести может являться изменение фракционного состава порошка. С этой целью от первичного не текучего порошка тантала с удельной поверхностью 4,5 м²/г и крупностью –200 мкм (порошок А) и от порошка с удельной поверхностью 3,2 м²/г и крупностью –200 мкм (порошок Б) были последовательно отсеяны фракции – 20 мкм, – 25 мкм, – 32 мкм. Текучесть определяли для порошка, оставшегося после отсева мелкой фракции. Результаты измерений текучести представлены в таблице 14 (средние по 3 – 5 измерениям). В этой же таблице даны электрические характеристики фракций порошков, спеченных при температуре 1200 °С в течение 20 минут.

Как следует из представленных в таблице 14 результатов, требованиям по текучести отвечают первичные порошки А и Б крупностью более 32 мкм.

На рисунках 47 – 49 приведены фотографии исходного первичного и рассеянных порошков тантала, видны существенные отличия в гранулометрических составах.

Проведенный отсев фракции – 32 мкм от этих и других первичных танталовых порошков с удельными поверхностями от 2,5 до 7,1 м²/г показал, что ее содержание в порошках составляет от 50 до 80 % масс., причем более 90 % масс. от этого количества составляет фракция – 20 мкм.

Таблица 14 – Текучесть фракций первичного нанокристаллического порошка и их электрические характеристики.

| Порошок | Крупность фракции, мкм | Текучесть фракции, сек | Удельный заряд, мкКл/г | Ток утечки, нА/мкКл |
|---------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| А | - 200 | Не течет | 60 500 | 1,12 |
| Б | - 200 | Не течет | 67 400 | 1,73 |
| А | - 200 + 20 | 45 | 60 200 | 1,21 |
| Б | - 200 + 20 | 42 | 64 000 | 1,79 |
| А | - 200 + 25 | 37 | - | - |
| Б | - 200 + 25 | 22 | - | - |
| А | - 200 + 32 | 18 | 60 700 | 1,09 |
| Б | - 200 + 32 | 18 | 64 300 | 1,13 |
| А | - 20 | Не течет | 63 000 | 1,43 |
| Б | - 20 | Не течет | 66 000 | 1,57 |

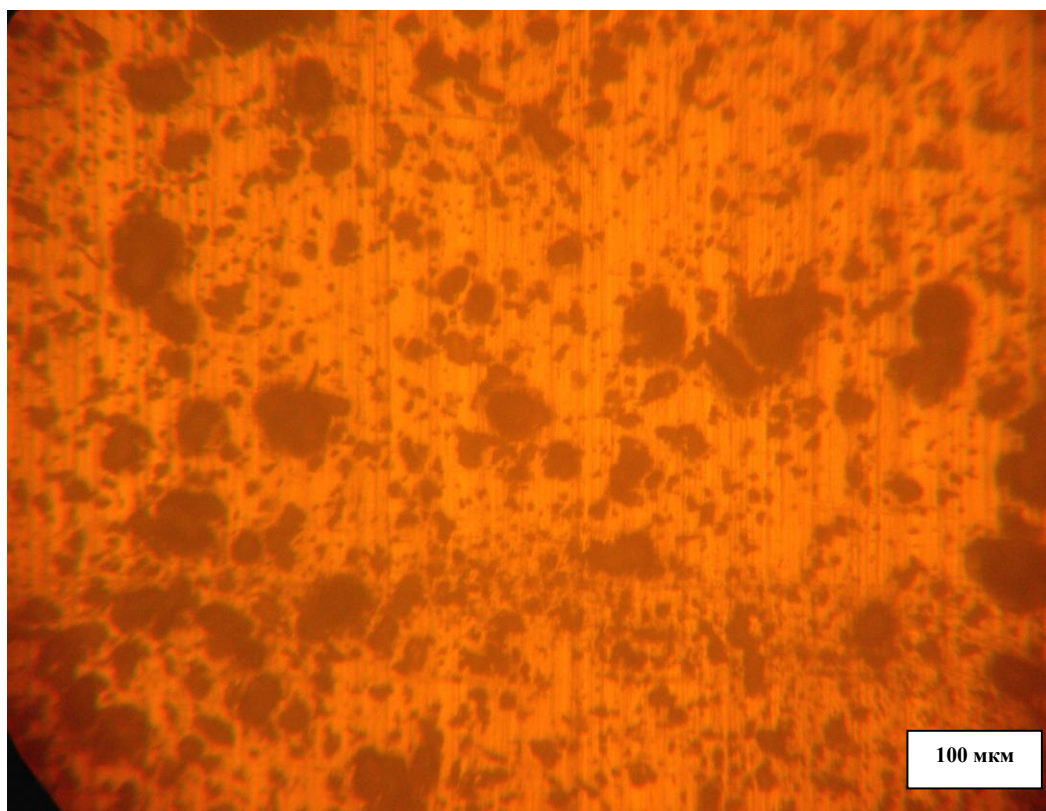


Рисунок 47 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, фракция – 200 мкм, (ММР – 4)

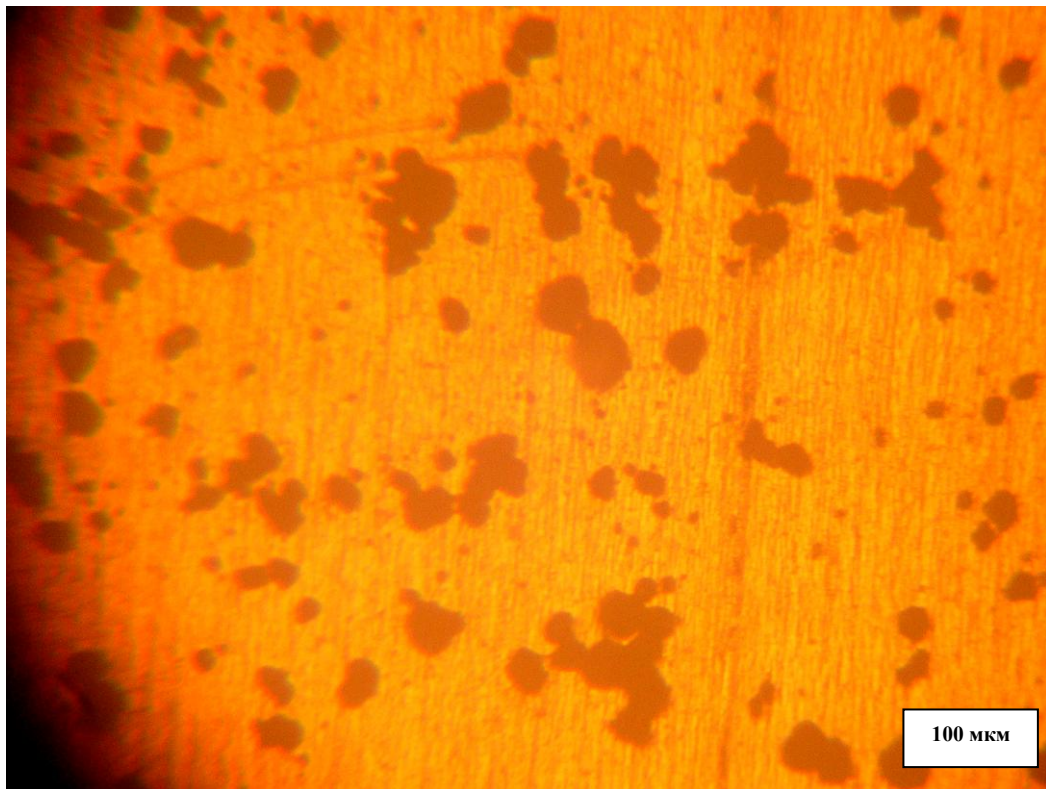


Рисунок 48 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, фракция – 200 + 32 мкм, (ММР – 4)

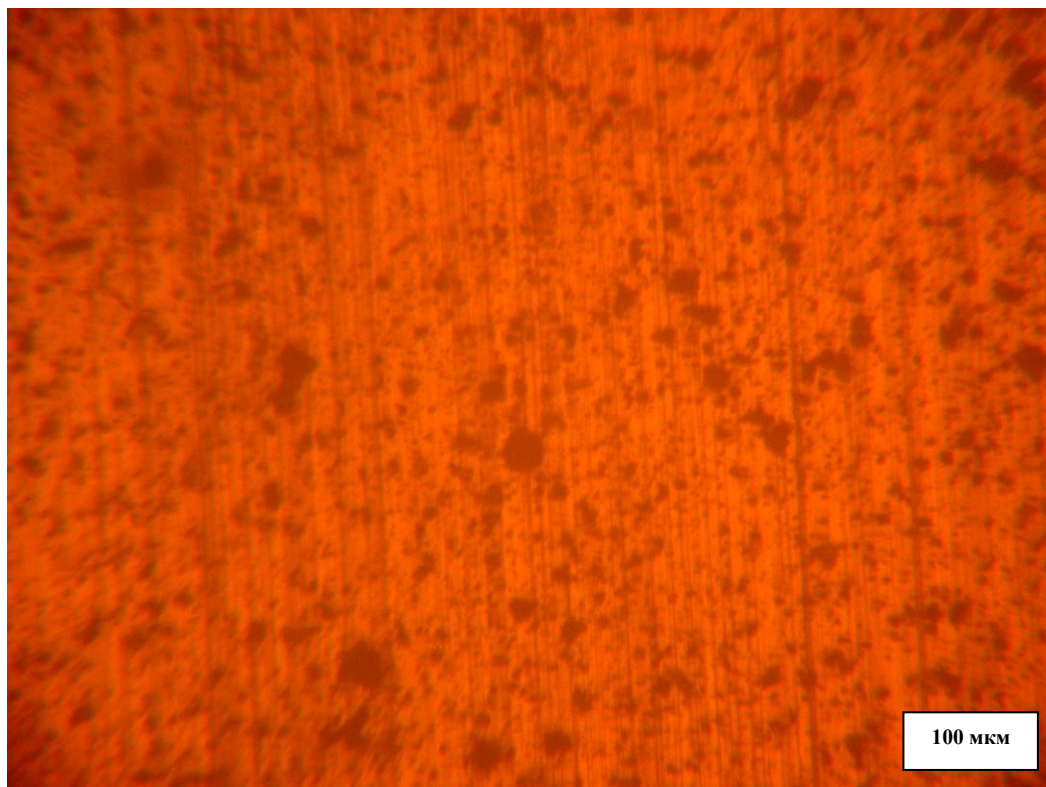


Рисунок 49 – Изображение первичного нанокристаллического порошка тантала, фракция – 32 мкм, (ММР – 4)

Поэтому важное значение приобретает задача создания текучего порошка из фракции – 32 мкм, которая, по-видимому, может быть решена путем грануляции либо мелкой фракции, либо всего первичного порошка с последующей его рекристаллизацией. Приведенные в таблице 13 электрические характеристики фракций порошков показывают несущественное отличие для исходных порошков фракции – 200 мкм и текучей фракции – 200 + 32 мкм. Усадка анодов при температуре спекания 1200 °С всех фракций порошков, кроме фракции – 20 мкм, невелика и лежит в пределах от 1 до 3 %, а усадка фракции – 20 мкм составляет от 5 до 7 %, что находится в пределах допустимых значений данного параметра.

4.4 Исследования влияния способов модификации и грануляции первичного нанокристаллического порошка тантала на физико-электрические свойства

В качестве модифицирующих добавок применяли соединения: NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и метилцеллюлозу. Для исследований использовали нетекучую фракцию порошка – 32 мкм.

Введение в порошок 2 % - ного водного раствора метилцеллюлозы в количестве 6 % масс. к навеске тантала, последующие операции протирания смеси через сито 500 мкм, сушка при температуре 75 °С в течение 30 мин и рекристаллизационный вакуумный отжиг при температуре 1050 °С в течение 15 минут позволили получить гранулированный порошок тантала. После отсева гранулята на сите 32 мкм, фракция + 32 мкм в количестве 50 г показала текучесть 17 секунд. Спекание при температуре 1200 °С изготовленных из гранулята анодов дало усадку 3,1 %. Аноды были оксидированы при 16 В и измерены при 10 В. Электрические свойства оказались близкими к характеристикам первичного порошка фракции + 32 мкм.

Добавление в первичный порошок азот- и фосфорсодержащих соединений в количестве, соответственно, 0,03 % масс. азота и 0,01 % масс. фосфора и последующая термообработка в вакууме при температуре 850 °С в течение 1 часа

не привели к требуемой текучести. Более того, спекание анодов при температуре 1200 °С показало, что азотсодержащие таблетки плохо припекаются к электроду из танталовой проволоки. Поэтому было проведено спекание анодов при температуре 1300 °С в течение 20 минут. Электрические характеристики порошков представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Электрические характеристики порошков тантала

| Порошок тантала | Температура и время рекристаллизации | Удельный заряд, мкКл/г | Ток утечки, нА/мкКл | Усадка, % |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------|---------------------|-----------|
| Первичный без добавок | - | 43 000 | 1,86 | 5,2 |
| Добавка фосфора | - | 48 000 | 1,6 | 4,6 |
| Добавка азота | 850 °С - 1 час | 48 800 | 1,5 | 4,5 |
| Добавка азота и фосфора | 850 °С - 1 час | 50 100 | 1,4 | 3,8 |

Из приведенных в таблице 15 результатов следует, что добавление азота и фосфора в порошок тантала улучшает его электрические характеристики и снижает усадку при спекании анодов, однако отсутствие требуемой текучести не позволяет использовать такие порошки.

Был рассмотрен способ улучшения текучести танталового порошка (не текучий порошок фракции – -32 мкм) путем его грануляции без введения модифицирующих добавок. Для этого готовили шихту, добавляя к порошку 25 % масс. водного раствора спирта, после чего шихту обрабатывали на вибраторе для создания окатышей. В некоторых случаях шихту предварительно подсушивали при температуре 75 °С.

Величина образующихся сфер зависела от влажности шихты и времени обработки на вибраторе. К сожалению, в отсутствие прибора экспресс – анализа

влажности порошка, влажность порошка могла контролироваться только визуально, поэтому на крупность образующихся окатышей было рассмотрено влияние, главным образом, времени вибрации.

Навеска порошка каждый раз составляла 100 г. Результаты исследований представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Влияние времени вибрации на крупность окатышей

| Сушка шихты | Время вибрации, мин | Размер окатышей, мм | Примечание |
|---------------|---------------------|---------------------|---|
| Нет | 5 | 10 – 30 | Мелких сфер мало |
| Нет | 2 | 5 – 10 | Мелкие сферы |
| Нет | 1 | до 3 | Много мелких сфер |
| Нет | 0,5 | до 2 | Присутствует не гранулированный порошок |
| 75 °С - 0,5 ч | 10 | 5 – 30 | Есть мелкие сферы |
| 75 °С - 0,5 ч | 5 | до 5 | Много мелких сфер |
| 75 °С - 0,5 ч | 3 | до 3 | Много мелких сфер |
| 75 °С - 0,5 ч | 2 | до 2 | Присутствует не гранулированный порошок |

Из таблицы 16 видно, что время вибрации оказывает существенное влияние на величину образующихся окатышей, причем более влажная шихта нуждается в меньшем времени для грануляции.

Далее окатыши были загружены в танталовые лодочки: в лодочку № 1 окатыши величиной 10 – 30 мм, в лодочку № 2 - окатыши величиной до 10 мм, в лодочку № 3 - окатыши величиной до 3 мм и высушены на воздухе при температуре выше 100 °С в течение 5 часов. Эта операция необходима, поскольку загрузка влажных окатышей в вакуумную печь для проведения агломерации существенно увеличивает время предварительной дегазации порошка. С другой стороны длительная предварительная сушка на воздухе приводит к разрушению

образованных гранул. Лодочки с высушенными гранулами устанавливали затем в вакуумную печь и проводили термообработку при температуре 1200 °С в течение 10 мин с целью рекристаллизации нанокристаллического порошка.

Такая термообработка привела к сильному спеканию сфер и тем большему, чем крупнее были исходные окатыши. Поэтому для получения порошка крупностью менее 200 мкм их измельчали в мельнице. Отсеянная фракция – 200 + 32 мкм, содержание которой составляет от 70 до 80 %, имела высокую насыпную плотность 2,86 г/см³ и отличную текучесть - 9 секунд, причем вне зависимости от величины первоначальных окатышей.

Для сравнения способов улучшения текучести и их влияния на электрические свойства порошка были изготовлены опытные образцы с требуемой текучестью не более 20 секунд. Первичный нанокристаллический порошок имел крупность – 200 мкм и удельную поверхность 3,2 м²/г. Крупность полученных текучих образцов – 200 + 32 мкм.

Образец № 1 получен путем выделения из первичного порошка фракции – 200 + 32 мкм.

Образец № 2 получен путем введения в не текучий порошок фракции – 32 мкм 6 % от 2 % -ного водного раствора метилцеллюлозы, протираания шихты через сито 500 мкм, термообработки гранулята в вакууме при температуре 1050 °С.

Образец № 3 получен путем введения в нетекучий порошок фракций – 32 мкм 25 % водного раствора спирта, грануляции на вибраторе до крупности менее 3 мм, термообработки в вакууме при температуре 1200 °С, измельчения.

Полученные порошки прессовали в аноды, которые спекали в вакууме при температуре 1300 °С в течение 20 минут; окислирование анодов проводили при 16 В. Результаты исследований представлены в таблице 15.

Из представленных в таблице 17 результатов следует, что электрические свойства образцов близки, текучесть и усадка при спекании существенно лучше у образца № 3.

Таблица 17 – Физико-электрические свойства полученных порошков тантала

| Образец | Текучность, с | Усадка, % | Удельный заряд, мкКл/г | Ток утечки, нА/мкКл |
|---------|------------------|--------------|---------------------------|------------------------|
| 1 | 18 | 6,1 | 49 100 | 1,10 |
| 2 | 19 | 4,8 | 49 600 | 1,10 |
| 3 | 9 | 2,4 | 48 900 | 1,16 |

Таким образом, показано, что из нетекучего первичного нанокристаллического танталового порошка, путем сочетания нескольких способов обработки можно получить порошок, пригодный для применения при изготовлении чип – конденсаторов.

В результате проведенных исследований был разработан способ получения высокотекучего порошка тантала конденсаторного класса с размером пористых частиц – $300 + 20$ мкм и удельным зарядом от 10 000 до 100 000 мкКл/г [143].

Глава 5 Исследование процессов изготовления оксидированных анодов

В СССР была разработана методика определения электротехнических параметров танталовых конденсаторных дегидрированных порошков с удельной поверхностью до $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ и зарядом до 6 тыс. мкКл/г и натриетермических порошков с удельной поверхностью до $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ и зарядом до 12 тыс. мкКл/г. В АО «ВНИИНМ» разработана технология получения натриетермических порошков с удельной поверхностью до $15 \text{ м}^2/\text{г}$ [127, 144]. Такие порошки могут показывать удельный заряд от 14 до 100 тыс. мкКл/г и выше. Однако при изготовлении из них спеченных оксидированных анодов и определении их электрических характеристик встречаются некоторые сложности, требующие проведение дополнительных исследований.

На основании упомянутого отечественного и зарубежного опыта следует, что пригодность для изготовления конденсаторов определенных параметров с высоким зарядом требует дополнительных исследований [145]. Поэтому были исследованы процессы изготовления оксидированных анодов высокочастотных 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 [138]. Для исследований использовались порошки тантала, полученные путем восстановления фтортанталата калия натрием, имеющие следующие характеристики:

Образец № 1 – первичный нанокристаллический порошок тантала с удельной поверхностью $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$;

Образец № 2 – образец № 1, прошедший термообработку в вакууме при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и деоксидирование при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Удельная поверхность обработанного порошка $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Образец № 3 – образец № 1 прошедший термообработку в вакууме при температуре 1450 °С и деоксидирование при температуре 800 °С в аргоне, удельная поверхность 0,65 м²/г.

Из порошков прессовали аноды и спекали их при температурах 1200, 1400, 1500, 1600 °С в вакууме. Спеченные аноды оксидировали в 0,1 % растворе ортофосфорной кислоты в два этапа.

На первом этапе оксидирование проводили при комнатной температуре и постоянной (выбранной) плотности тока, напряжение с ростом оксидной пленки изменялось от нуля до конечной величины напряжения оксидирования.

На втором этапе для улучшения качества оксидной пленки формовку проводили при постоянном напряжении оксидирования при этом остаточный (обратный) ток уменьшался, температуру формовки меняли от комнатной 20 °С до 85 °С, время формовки изменяли от 1 до 4 часов.

Важным фактором для уменьшения времени оксидирования на первом этапе является величина плотности тока, задаваемая в мА на 1 г анода (мА/г). В то же время плотность тока может оказывать влияние на конечные параметры оксидированного анода: остаточный ток и удельную емкость. Отметим, что плотность тока оксидирования дегидридных осколочных порошков, как правило, составляет 35 мА/г [101].

Была получена зависимость плотности тока от времени оксидирования анодов на первом этапе. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 50.

Была получена зависимость плотности тока от тока утечки оксидированных анодов. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 51.

Также были проведены исследования зависимости заряда оксидированных анодов от плотности тока. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 52.

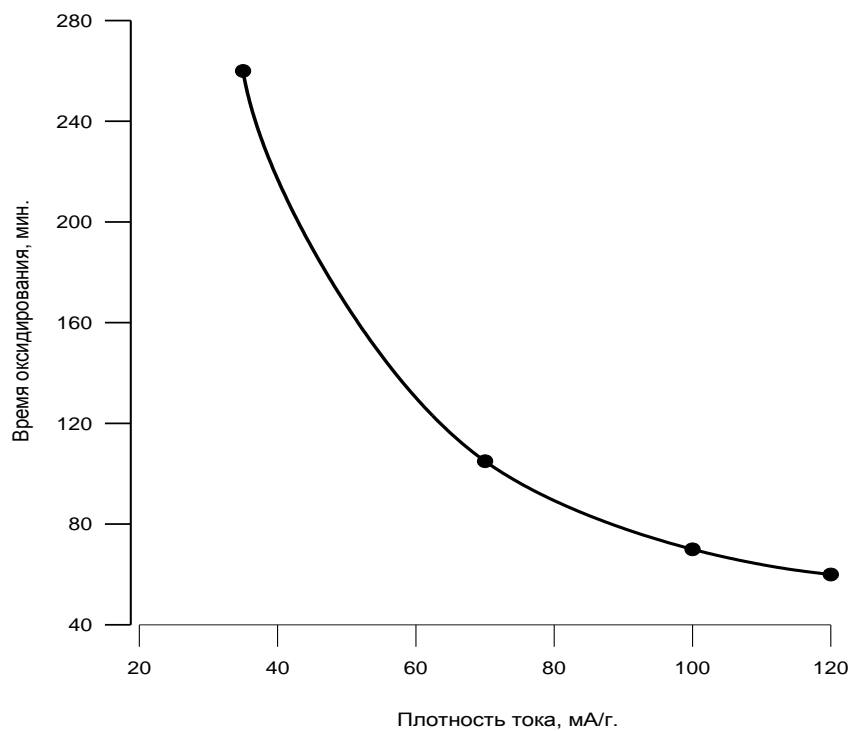
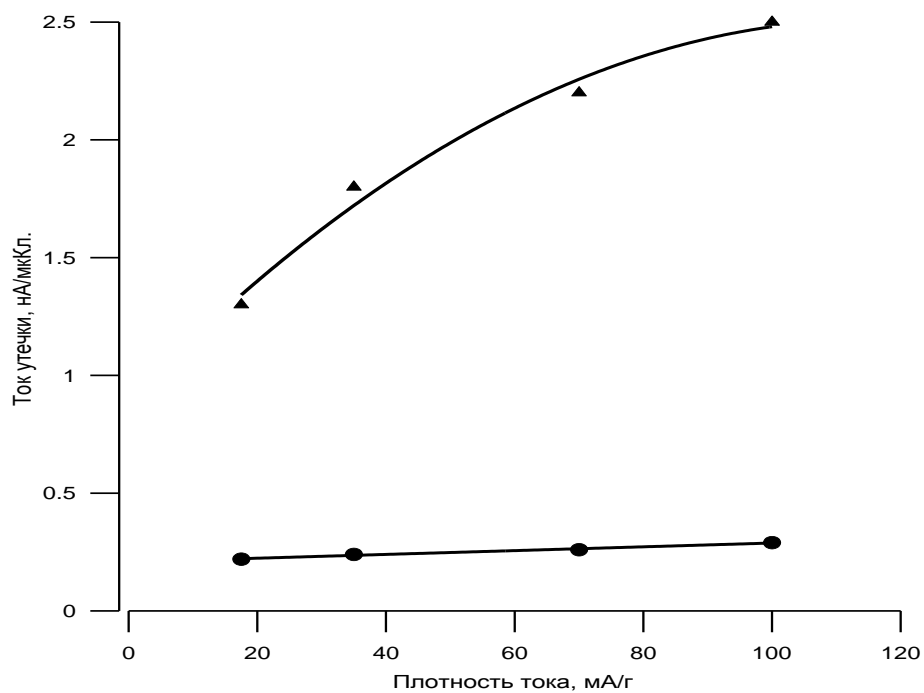
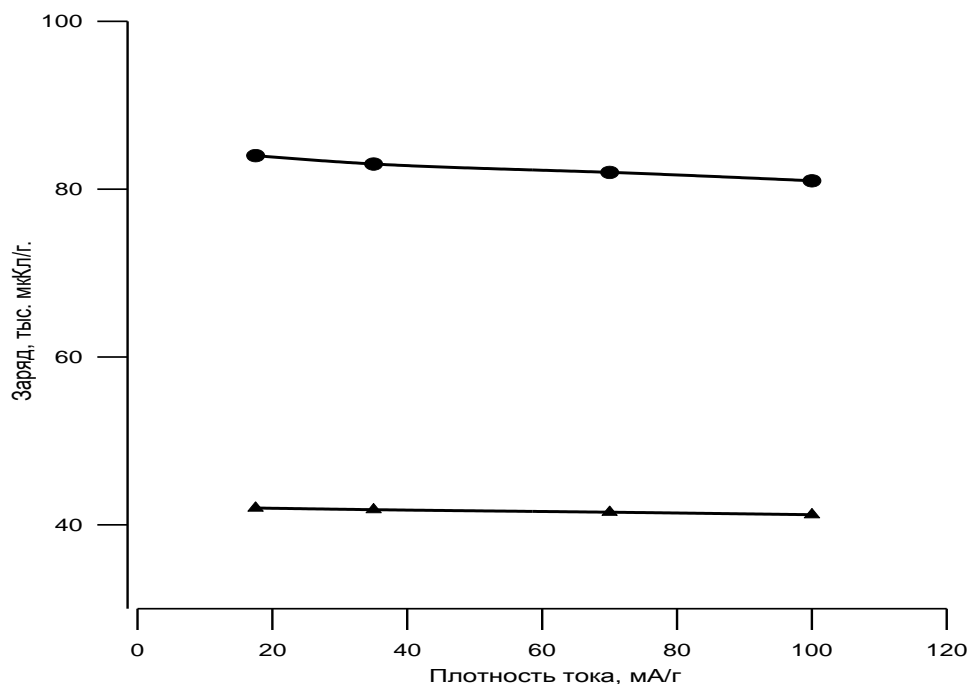


Рисунок 50 – Зависимость времени окисливания анодов от плотности тока на первом этапе, аноды изготовлены из порошка № 2



● - аноды изготовлены из порошка № 1, ▲ - аноды изготовлены из порошка № 2.

Рисунок 51 – Зависимость тока утечки окислированных анодов от плотности тока



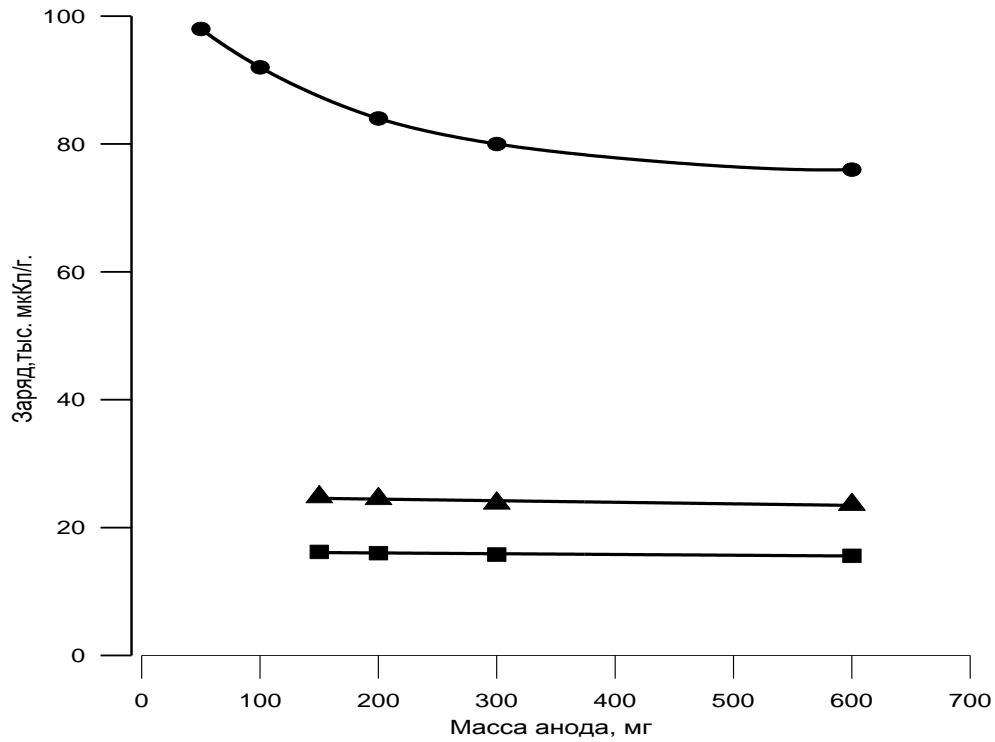
● - аноды изготовлены из порошка № 1, ▲ - аноды изготовлены из порошка № 2.

Рисунок 52 – Зависимость заряда окисированных анодов от плотности тока

Как видно из рисунков 50 – 52 увеличение плотности тока существенно сокращает время окисирования анодов на первом этапе, в то же время повышается ток утечки анодов, а их заряд практически не меняется. Аналогичным образом ведут себя аноды, изготовленные из порошка № 3.

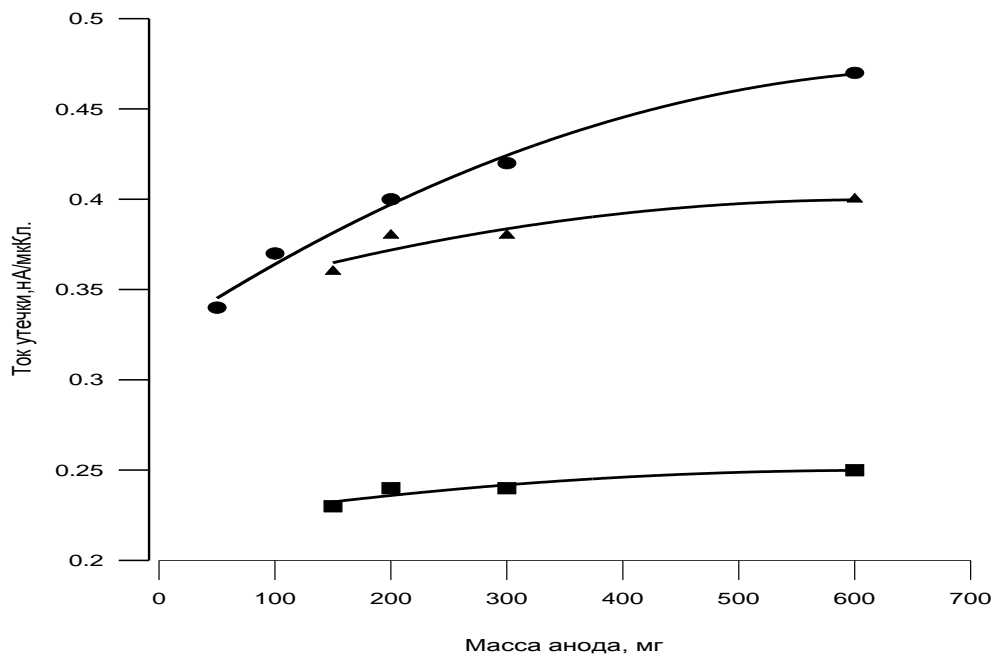
Было исследовано влияние массы анода на электрические характеристики, на ток утечки и на заряд. Исследования проводили на порошках № 1, № 2 и № 3. Были изготовлены аноды массой 50, 100, 150, 200, 300 и 600 мг. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунках 53 и 54.

Как следует из данных, представленных на рисунках 53 и 54, масса анода оказывает существенное влияние на удельный заряд и ток утечки анодов, изготовленных из порошка с большой удельной поверхностью. Для порошков с малой удельной поверхностью это влияние незначительное.



- - аноды изготовлены из порошка № 1, ▲ - аноды изготовлены из порошка № 2,
 ■ - аноды изготовлены из порошка № 3

Рисунок 53 – Зависимость заряда оксидированных анодов от массы анодов



- - аноды изготовлены из порошка № 1, ▲ - аноды изготовлены из порошка № 2,
 ■ - аноды изготовлены из порошка № 3.

Рисунок 54 – Зависимость тока утечки оксидированных анодов от массы анода

Существенную роль на электрические характеристики анодов, изготовленных из дегидридных осколочных порошков, играла температура второго этапа оксидирования анодов. Увеличение температуры приводило к утолщению оксидной пленки и улучшению ее качества, что вело к снижению тока утечки, однако, с другой стороны, снижало заряд анода. Аналогичные исследования были проведены для натриетермических порошков. Результаты влияния температуры оксидирования на заряд оксидированных анодов представлены на рисунке 55, а влияние температуры оксидирования на ток утечки оксидированных анодов на рисунке 56.

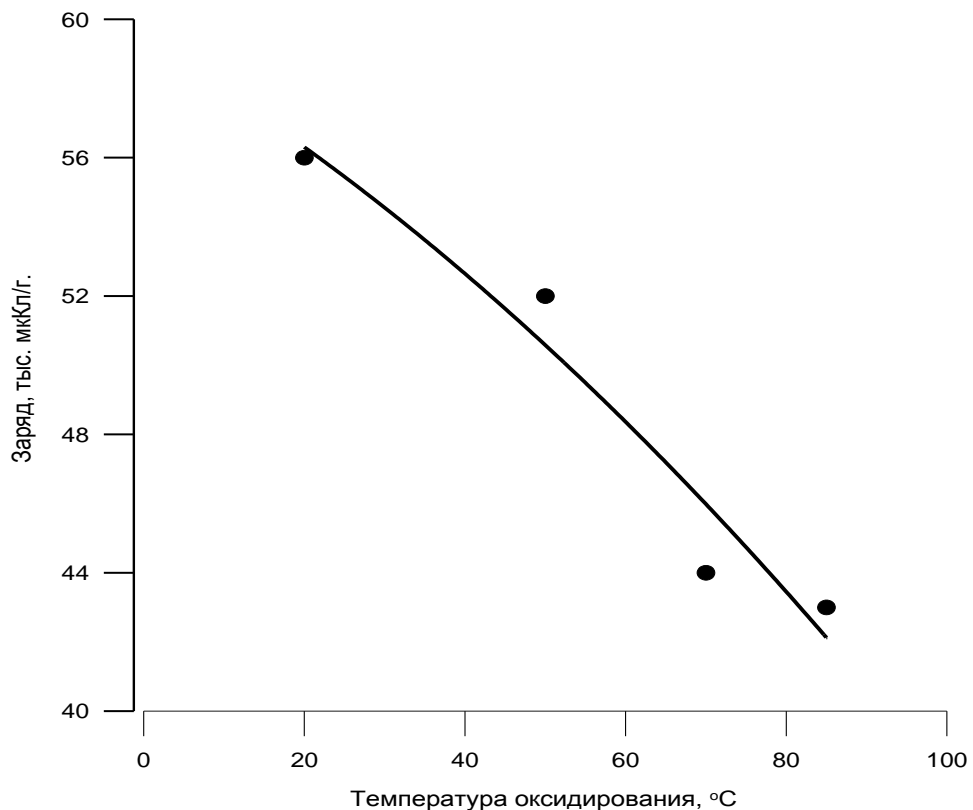


Рисунок 55 – Зависимость заряда оксидированных анодов от температуры оксидирования, аноды изготовлены из порошка № 2

Из данных, приведенных на рисунках 55 и 56, следует, что для получения низких токов утечки анодов из натриетермических порошков следует оксидирование проводить при температуре 70 – 85 °С, жертвуя при этом величиной заряда.

Были проведены исследования влияния на величину тока утечки времени подформовки анодов (промежуток времени от начала подачи напряжения на анод до начала измерения тока утечки) в 38 %-ном растворе серной кислоты с целью улучшения качества оксидной пленки. Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 56.

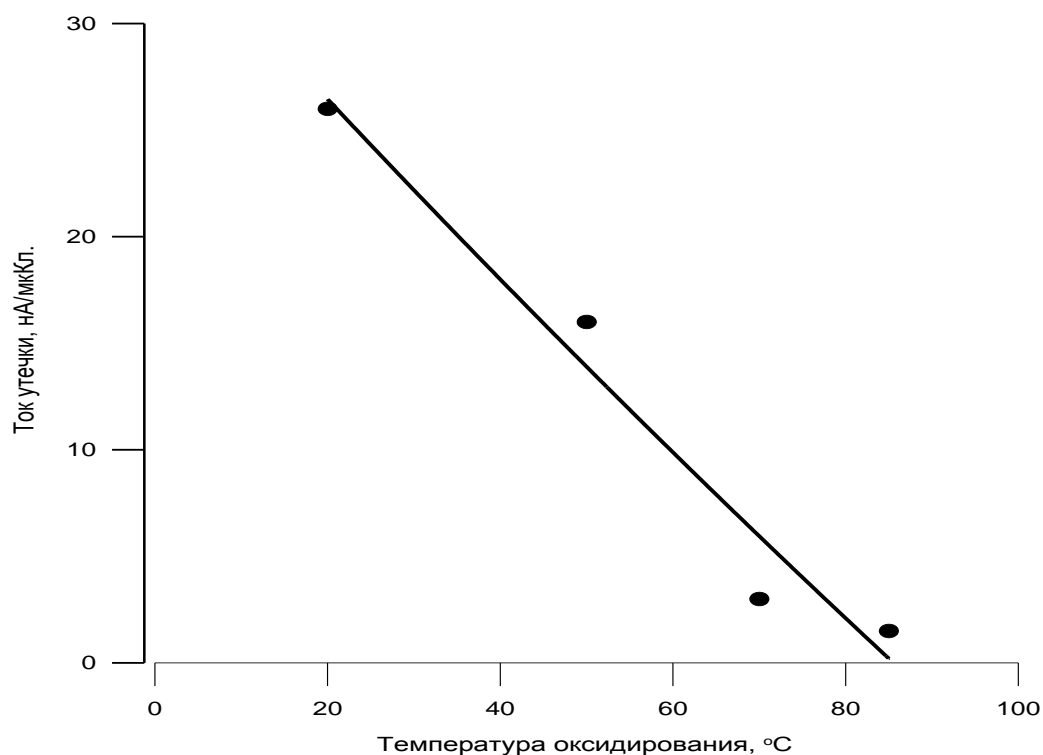


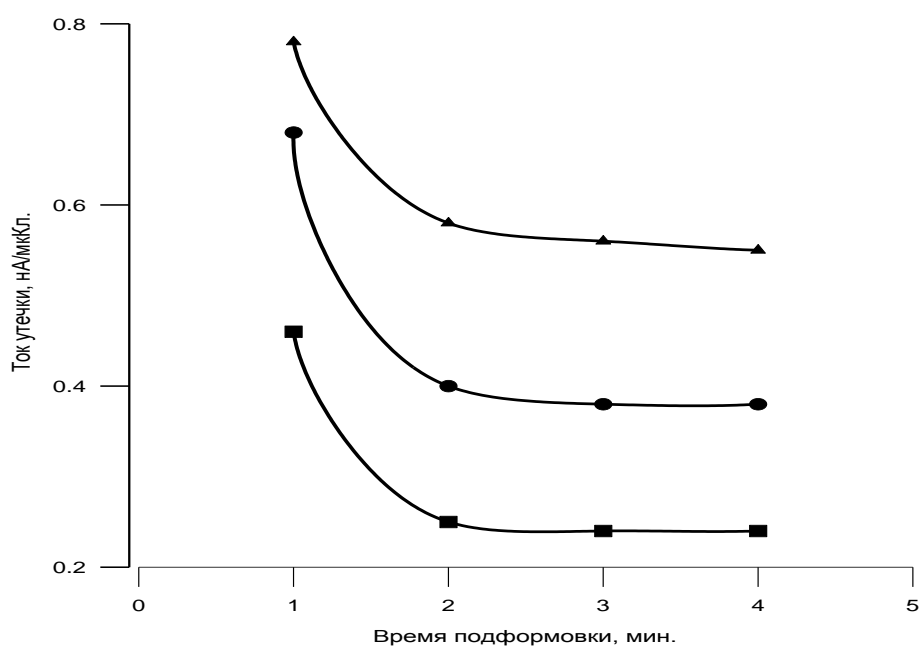
Рисунок 56 – Зависимость тока утечки оксидированных анодов от температуры оксидирования, аноды изготовлены из порошка № 2

Исследования проводили на образцах 1 – 3, время подформовки составляло 1, 2 и 3 минуты. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 57.

Как видно из рисунка 57, для всех исследованных порошков измерение тока утечки анодов следует проводить не менее чем через две минуты после начала подачи напряжения на анод.

Главным условием, заданным Заказчиком для разработки методики оксидирования анодов, является низкий ток утечки при возможно более высоком заряде. В ходе работы были выявлены трудности в совмещении условий

оксидирования анодов, изготовленных из порошков различной удельной поверхности. В результате исследований установлены оптимальные режимы оксидирования анодов и измерения их электрических характеристик, что позволило разработать соответствующие методики, приведенные ниже.



- - аноды изготовлены из порошка № 1, ▲ - аноды изготовлены из порошка № 2,
■ - аноды изготовлены из порошка № 3.

Рисунок 57 – Зависимость тока утечки оксидированных анодов от времени подформовки

5.1 Методика оксидирования анодов

1. Оксидирование (формовку) анодов производят для создания на аноде оксидной псевдоаморфной пленки, обладающей соответствующими электрическими свойствами.

2. Спеченные аноды (для каждого образца порошка не менее 10 штук) приваривают точечной сваркой за край вывода к планке (кольцу) из тантала толщиной 0,3 мм. Расстояние между анодами не менее 15 мм.

3. В ванну из кварца заливают электролит – 0,1 % раствор ортофосфорной кислоты. На дно ванны помещается катод из листа тантала толщиной 0,8 – 1 мм. Кольцо (планку) с анодами устанавливают в ванну, погружая таблетки анодов на 5 – 6 мм ниже уровня электролита. Расстояние между анодом и катодом должно быть не менее 20 мм. Анод подключают к положительному, а катод к отрицательному полюсу источника постоянного тока, например, Б 5 – 49.

4. Силу тока при подъеме напряжения оксидирования рассчитывают по формуле 8.

5. Первую часть процесса заканчивают по достижении заданного напряжения оксидирования. Включают нагрев электролита и мешалку и поддерживают температуру электролита до 85 °С по электроконтактному термометру. Оксидирование ведут в течение трех часов вне зависимости от задаваемого напряжения. В процессе оксидирования при температуре 85 °С идет испарение электролита. Уровень электролита поддерживают путем добавления в него деионизированной (дистиллированной) воды.

6. По окончании процесса оксидирования отключают источник питания постоянного тока, аноды вынимают из ванны, промывают их проточной деионизированной (дистиллированной) водой в отдельной промывочной ванне в течение не менее 30 минут. Затем раствор из промывочной ванны сливают, наливают свежую деионизированную (бидистиллированную) воду и помещают в нее аноды на время (не менее 3 часов). Аноды вынимают из промывочной ванны и сушат при температуре 120 °С в течение не менее 2 часов. Охлажденные до комнатной температуры аноды поступают на измерение электрических характеристик.

5.2 Методика измерения электрических характеристик анодов

1. Перед измерением аноды осматривают и отбраковывают дефектные. Рекомендуется покрывать выводы анодов лаком шириной около 5 мм от торца.

2. В измерительную ячейку, представляющую собой серебряный стакан в качестве катода, заливают 38 % раствор серной кислоты. Подготавливают прибор – радиометр (например РМЭ – 8) к работе, устанавливают поляризующее напряжение, равное напряжению измерения, которое составляет около 0,7 напряжения оксидирования.

3. Измеряемый анод подсоединяют к положительному полюсу и помещают в измерительную ячейку таким образом, чтобы раствор серной кислоты покрывал полностью таблетку анода на 3 – 5 мм.

4. В соответствии с инструкцией к прибору измеряют емкость и тангенс угла диэлектрических потерь. (Способность диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле обычно характеризуют углом диэлектрических потерь, а также тангенсом угла диэлектрических потерь. При испытании конденсатора, у которого измеряется емкость и угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз между током и напряжением в емкостной цепи. Этот угол называется углом диэлектрических потерь). В случае завышенного или переменного тангенса угла диэлектрических потерь, что указывает на плохой контакт вывода анода с положительным полюсом прибора, следует произвести ремонт анода.

5. Ток утечки анода измеряют через 2 минуты после подачи поляризующего напряжения. При измерении тока утечки у некоторых анодов наблюдаются броски тока, что связано, как правило, либо с плохим качеством вывода, либо с полным покрытием всего вывода электролитом. Такие аноды вынимают из электролита, сушат 5 – 10 минут и покрывают часть вывода, прилегающего к таблетке, лаком. Затем проводят повторное измерение электрических характеристик анода.

6. Вычисляют среднее арифметическое значение измеренных анодов для каждого порошка тангенса угла диэлектрических потерь (%), емкости (мкФ), тока утечки (нА).

Удельный заряд анода Q в мкКл/г вычисляют по формуле (9):

$$Q = C \cdot U_{\text{окс.}} / M \quad (9)$$

где C – средняя емкость анодов;

$U_{\text{окс.}}$ – напряжение оксидирования;

M – средняя масса анода без вывода.

Удельный ток утечки анода $I_{\text{уд.}}$ в нА/мкКл вычисляются по формуле (10):

$$I_{\text{уд.}} = I_{\text{ср.}} / C \cdot U_{\text{изм.}} \quad (10)$$

где $I_{\text{ср.}}$ – средний ток утечки анодов;

C – средняя емкость анодов;

$U_{\text{изм.}}$ – напряжение при измерении.

5.3 Танталовые конденсаторы

Для изготовления конденсаторов порошки прессуют в аноды, спекают в вакууме и электролитически на поверхность и в поры анода наносят псевдоаморфный слой оксида тантала [107].

В АО «ВНИИНМ» нами разработана технология получения порошков тантала конденсаторного класса с зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г, отвечающих всем требованиям разработчиков конденсаторов, и налажен выпуск порошков тантала для АО «Элеконд». В АО «ВНИИНМ» было создано опытно-промышленное производство высокочастотных порошков тантала конденсаторного класса, что подтверждено актами, представленными в приложениях А-В.

АО «Элеконд» на базе танталовых порошков, произведенных в АО «ВНИИНМ», разработал новые типы электролитических объемно-пористых конденсаторов, а также оксидно-полупроводниковые чип-конденсаторы. [146, 147].

Некоторые конденсаторы, произведенные АО «Элеконд» из порошков тантала производства АО «ВНИИНМ», представлены на рисунке 58.

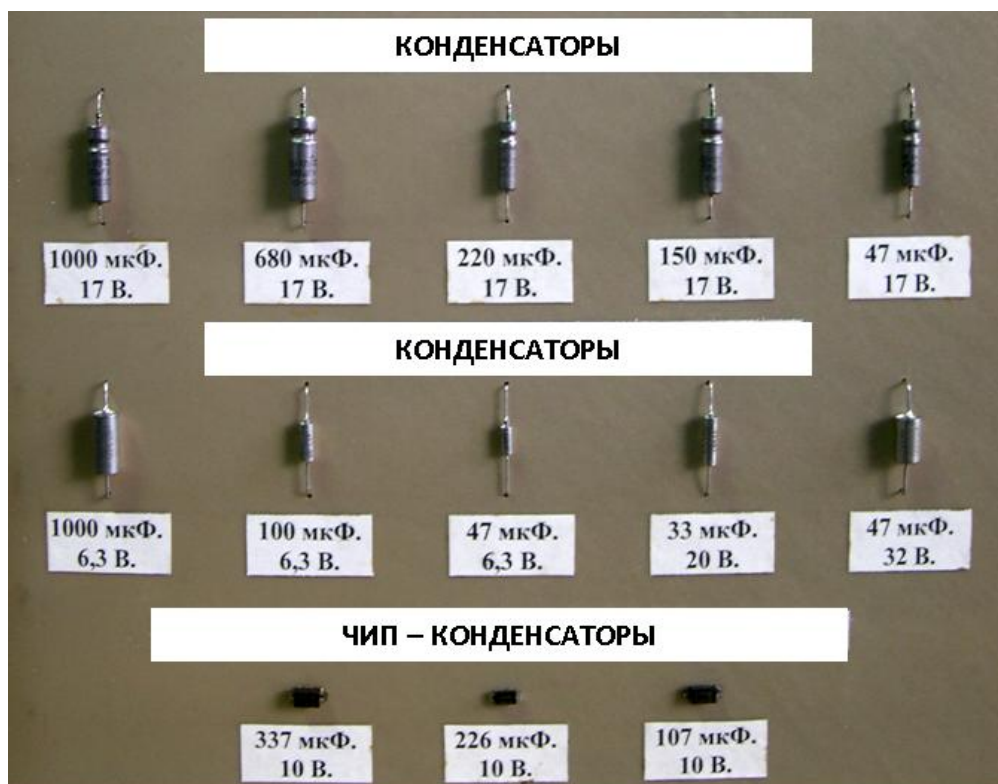


Рисунок 58 – Изображение конденсаторов и чип – конденсаторов произведенных АО «Элеконд» из порошков тантала АО «ВНИИНМ»

Конденсаторы имеют самый высокий удельный заряд среди конденсаторов с оксидным диэлектриком, низкие значения тока утечки, широкий диапазон рабочих температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ или $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$, в зависимости от конструкции и класса применяемого танталового порошка, отличаются повышенной надежностью. Применяются для использования в аппаратуре специального и гражданского назначения, в системах, работающих в жестких условиях и требующих повышенную стабильность электропараметров.

Уменьшенные габаритные размеры и масса позволяют использовать конденсаторы в авиационной и космической технике.

Чип-конденсаторы в пластиковом или стальном корпусе применяются в продукции специального назначения, бортовой и наземной аппаратуре связи, приборах, работающих в жестких климатических условиях при повышенных механических нагрузках. Имеют защищенную конструкцию, низкое полное сопротивление, малые токи утечки. Благодаря использованию высокочастотных танталовых порошков, конденсаторы имеют меньшие габаритные размеры [148].

Получены опытные партии конденсаторных порошков тантала с зарядом до 150 тыс. мкКл/г. В данный момент разрабатывается технология получения таких порошков.

Таким образом, нанокристаллические первичные порошки тантала производства АО «ВНИИНМ» являются универсальными для получения конденсаторных порошков всех классов с удельным зарядом от 10 000 мкКл/г до 150 000 мкКл/г и выше [149, 150].

Порошки тантала с нанокристаллической структурой могут также использоваться для получения различных композитных материалов с особыми свойствами. В космической отрасли для получения бериллидов тантала – перспективных конструкционных жаростойких материалов с повышенной прочностью при высоких температурах [150], в медицине для термотерапии опухолей в форме нанокластеров тантала [137].

Несколько партий изготовленного танталового конденсаторного порошка были отправлены на АО «Элеконд», г. Сарапул, где было произведено его тестирование. Порошки были признаны пригодными для изготовления конденсаторов и из них были изготовлены опытные партии конденсаторов, приведенных на рисунке 58.

Отчеты по тестированию танталовых порошков конденсаторного класса АО «Элеконд» представлены в приложениях Г-Л.

Заключение

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 1 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 высокочастотного 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 литературы

1. Troy, W.C. Tantalum [Text] / W.C. Troy , G. Steven // Translate American Societies Metals. – 1950. – № 42. – P.1131.
2. Moser, K.D. Tantalum [Text] / K.D. Moser // JOM: J. Minerals Metals and Materials Societies. – 1999. – V.51. – № 4. – P.29 – 31.
3. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов [Текст] / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. – Москва, «Металлургия», 1991. – 456 с.
4. Tottle, C.R. Tantalum [Text] / C.R. Tottle // J. Installation Metals. – 1957. – № 85. – P.375 – 378.
5. Cook, D.B. Tantalum [Text] / D.B. Cook, M.W. Zemansky, H.A. Boorse // Physical Review. – 1950. – № 78. – P.820 – 821.
6. Worley, R.D. Tantalum [Text] / R.D. Worley, H.W. Zemansky, H.A. Boorse // Physical Review. – 1953. – № 91. – P.1567.
7. Haas, W.J. Tantalum [Text] / W.J. Haas, P.M. Alphen // Proctor Academic Scientific Amsted. – 1933. – № 36. – P.263.
8. Kriessnan, C.J. Tantalum [Text] / C.J. Kriessnan // Physical Review. – 1953. – № 25. – P.122.
9. Самсонов, Г.В. Тантал и ниобий [Текст] / Г.В. Самсонов, В.И. Константинов – Москва, «Металлургиздат», 1959. – 330 с.
10. Frank, T.S. Ниобий и Тантал [Текст] / Т.S. Frank Перевод с английского под редакцией Е.М. Савицкого. – Москва, «Металлургия», 1966. – 286 с.
11. Lipetzky, P. Tantalum [Text] / P. Lipetzky // JOM: J. Minerals, Metals and Materials Societies. – 2002. – V.54 – № 3. – P.47 – 49.
12. Сонгина, О.А. Редкие металлы [Текст] / О.А. Сонгина – Москва, Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1955. – 384 с.
13. Большаков, К.А. Химия редких и рассеянных элементов [Текст] / К.А. Большаков. – Москва, «Высшая школа», 1965. – 348 с.
14. Emerson, M.E. Tantalum [Text] / M.E. Emerson // J. English and Mining. – 1981. – V.182. – № 3. – P.167 – 168.

15. Никишина, Е.Е. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники [Текст] / Е.Е. Никишина, Д.В. Дробот // Известия высших учебных заведений, цветная металлургия. – 2014. – № 1. – С.29 – 41.
16. Wickens, Judy. Niobium and Tantalum [Text] / J. Wickens // Proctor International Symposium Tantalum and Niobium, International Study Center, San Francisco, 2014, P.108.
17. Tron, A.R. Niobium and Tantalum [Text] / A.R. Tron // J. Mining Annual Review. – 1982. – № 6. – P.77 – 78.
18. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов [Текст] / А.Н. Зеликман, Г.В. Самсонов, О.Е. Крейн. – Москва, Изд-во литературы по черной и цветной металлургии. – 1954. – 414 с.
19. Emerson, M.E. Tantalum / M.E. Emerson // J. English and Mining. – 1982. – V.183. – № 3. – P.149 – 152.
20. Emerson, M.E. Tantalum [Text] / M.E. Emerson // J. English and Mining. – 1980. – V.181. – № 3. – P.170 – 173.
21. Зотова, З.А. Применение тантала и ниобия [Текст] / З.А. Зотова // Цветные металлы. – 1980. – № 9. – С.71.
22. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов [Текст] / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская – Москва, «Металлургия», 1975. – 504 с.
23. Омарова, Д.К. Применение тантала и производство мировой танталовой продукции (обзор) [Текст] / Д.К. Омарова // Бюллетень Восточно-Сибирского Научного Центра СО РАМН. – 2012. – № 1(83). – С.143 – 148.
24. 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.
25. 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.

26. Горощенко, Я.Г. Химия Ниобия и тантала [Текст] / Я.Г. Горощенко – Киев, «Наукова думка», 1965. – 480 с.
27. Киффер, Р. Ванадий, ниобий, тантал [Текст] / Р. Киффер, Х. Браун – Перевод с немецкого, под редакцией Е.М. Савицкого. – Москва, «Металлургия», 1968. – 310 с.
28. Berry, В.Е. Tantalum [Text] / В.Е. Berry, G.L. Miller, S.V. Williams – BIOS. Final Report – 1946. – 803 p.
29. Kannat, G.R. Niobium and Tantalum [Text] / G.R. Kannat, A.K. Tennja, С.К. Gupta // Proctor Symposium Powder and Sintered Produced Kaptur, 1971, P.191 – 207.
30. Pat. 2994603 United States, Int. Cl. C22B34/24. Process of preparing columbium and tantalum [Text] / Greenberg H., Foos R,A.; National Distillers and Chemical Corporation, New York, N.Y. – № 743472, filed 20.06.1958; publ. 01.08.1961. – 2 p. : no drawing.
31. Pat. 4684399 United States, Int. Cl. C22B 34/20. Tantalum powder process [Text] / Bergman R.M., Mosheim C.E.: Assignee Cabot Corporation. – Appl. № 9131594; filed 29.09.1986; publ. 4.08.1987. – 7 p.: no drawing.
32. Pat. 4356028 United States, Int. Cl. B22F 9/24. In situ phosphorus addition to tantalum [Text] / Bates V.T.: Assignee Fansteel Inc. – Appl. № 295250; filed 24.08.1981; publ. 26.10.1982. – 9 p.: no drawing.
33. Пат. 2189294 Российская Федерация, МПК В22F 9/18, С22В 34/24. Способ получения порошка вентильного металла [Текст] / Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю.: заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2001114165/02; заявл. 23.05.2001; опубл. 20.09.2002, Бюл. № 26. – 6 с. : 1 ил.
34. Pat. 5605561 United States, Int. Cl. B22F 9/20. Tantalum powder and electrolytic capacitor using same [Text] / Iwabuchi K., Komeya T., Oki H, Behrens D.: Assignee Starck Vtech Ltd. – Appl. № 523965; filed 06.09.1995; publ. 25.02.1997. – 4 p.: no drawing.

35. Pat. 7204866 United States, Int. Cl. B22F 1/00. Niobium or tantalum powder and method for production thereof, and solid electrolytic capacitor [Text] / Yukio Oda, Yujiro Mizusaki.: Assignee Cabot Supermetals K.K. – Appl. № 297083; filed 31.05.2001; publ. 17.04.2007. – 19 p.: 1 drawing.

36. Пат. 2284248 Российская Федерация, МПК В22F 9/18, С22В 34/24. Способ получения порошка вентильного металла [Текст] / Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2005109744/02, заявл.04.04.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27. – 11 с.: 1 ил.

37. Pat. 4544403 United States, Int. Cl. B22F 9/00. High charge, low leakage tantalum powders [Text] / Schiele E.K., Manley R.V., Rerat C.F.: Assignee Fansteel Inc. – Appl. № 676666; filed 30.11.1984; publ. 01.10.1985. – 14 p.: 5 drawing.

38. Пат. 2349656 Российская Федерация, МПК С22В 34/24, С22В 5/04, В22F 9/20. Способ производства порошка тантала и устройство для его осуществления [Текст] / Ангилевко В.Н., Березко В.В., Добрусин С.Ю., Обгольц О.Я., Фролова Л.М. ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Ульбинский металлургический завод" (KZ). – № 2005130943/02, заявл. 05.10.2005; опубл. 10.04.2007 Бюл. № 10. – 7 с.: 1 ил.

39. Колосов, В.Н. Натриетермические танталовые порошки, получение при повышенном содержании кислорода в расплаве [Текст] / В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С.635 – 641.

40. Hahn, R. Niobium and Tantalum [Text] / R. Hahn, H.J. Heinrich // J. Erzmetall. – 1985. – № 3. – P.38.

41. Schussler, M. Tantalum powder [Text] / M. Schussler //J. Metal Powder Report. – 1985. – № 23. – P.277 – 282.

42. Pat. 4149876 United States, Int. Cl. B22F 9/00. Process for producing tantalum and columbium powder [Text] / Rerat C.F.: Assignee Fansteel Inc. – Appl. № 913000; filed 06.06.1978; publ. 17.04.1979. – 14 p.: 7 drawing.

43. Pat. 5442978 United States, Int. Cl. B22F 9/00. Tantalum production via a reduction of K_2TaF_7 with diluent salt with reducing agent provided in a fast series of slug additions [Text] / Hildreth R., Shaw M., Tripp T.B., Gibbons L.G.: Assignee H. C. Starck Inc. – Appl. № 245395; filed 19.05.1994; publ. 22.08.1995. – 5 p.: 1 drawing.

44. Pat. 5234491 United States, Int. Cl. B22F 9/18. Method of producing high surface area, low metal impurity [Text] / Chang H.: Assignee Cabot Corporation. – Appl. № 832690; filed 07.02.1992; publ. 10.08.1993. – 8 p.: no drawing.

45. Пат. 2164194 Российская Федерация, МПК В22F 9/18, С22В 34/24. Способ получения порошка вентильного металла [Текст] / Колосов В.Н., Матыченко Э.С., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. ; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН – № 99110283/02, заявл. 11.05.1999; опублик. 27.02.2001, Бюл. № 6. – 4 с.: ил.

46. Pat. 6238456 United States, Int. Cl. B22F 3/12, C22C 1/06. Tantalum powder, method for producing same powder and sintered anodes obtained from it [Text] / Wolf R., Reichert K., Biermann H., Loffelholz J., Breithaupt D.: Assignee H. C. Starck GmbH & Co. – Appl. № 09/367903; filed 09.02.1998; publ. 29.05.2001. – 9 p.: no drawing.

47. Pat. 02/11932 World Intellectual Property Organization, Int. Cl. B22F 9/24. Method for producing tantalum powder, tantalum powder and tantalum electrolytic capacitor [Text] / Yujiro Mizusaki, Tomoo Izumi: Assignee Showa Cabot super metals K.K. – Appl. № 20000241612; filed 09.08.2000; publ. 14.02.2002. – 20 p.: no drawing.

48. Получение порошков тантала натриетермическим восстановлением термообработанного на воздухе гептафтортанталата калия [Текст] / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко и др. // Неорганические материалы. – 2015. – Т.51. – № 2. – С.157 – 163.

49. Орлов, В.М. Магниетермическое восстановление пентаоксида тантала / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.В. Сухоруков // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С.231 – 238.

50. Большаков, К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов [Текст] / К.А. Большаков – Москва, «Высшая школа», Т.3, 1976. – 610 с.
51. Agoos, A. Niobium and Tantalum [Text] / A. Agoos // J. English And Mining. – 1982. – № 3. – P.91 – 95.
52. Tron, A.R. Niobium and tantalum [Text] / A.R. Tron// J. Mining Annual Review. – 1980. – P.95 – 96.
53. Зеликман, А.Н. Metallurgy редких металлов [Текст] / А.Н. Зеликман – Москва, «Металлургия», 1980. – 610 с.
54. Пат. 2238821 Российская Федерация, МПК В22F 1/00. Способ получения ниобиевых и танталовых порошков и агломераты ниобиевого порошка [Текст] / Леффельхольц Й., Беренс Ф. ; заявитель и патентообладатель Х.К. Штарк ГМБХ унд К^О. КГ (DE) – № 99121521/02, заявл. 12.10.1999; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 30. – 10 с.: 1 ил.
55. Shekhter, L.N. Niobium and tantalum [Text] / L.N. Shekhter, T.B. Tripp, L.L. Lanin et all. // Proctor International Symposium, Tantalum and Niobium, San Francisco, 2000, P.87 – 101.
56. Pat. 6171363 United States, Int. Cl. B22F 9/22. Method for producing tantalum or niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium [Text] / Shekhter L. N., Tripp T. B., Lanin L. L.: Assignee H. C. Starck Inc. – Appl. № 09/073488; filed 06.05.1998; publ. 09.01.2001. – 17 p.: 10 drawing.
57. Park, I. Niobium and tantalum [Text] / I. Park, T.H. Okabe, Y. Waseda, Yu Hyo Shin, Lee Oh Yeon // Material Translation. – 2001. – V.42. – № 5. – P.850 – 855.
58. Коршунов, Б.Г. Введение в хлорную металлургию редких металлов [Текст] / Б.Г. Коршунов, С.Л. Стефанюк. – Москва, «Металлургия», 1970. – 344 с.
59. Орлов, В.М. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2015. – № 4. – С.93-97.
60. Пат. 2348717 Российская Федерация, МПК С22В 34/24, С22В 5/04, В22F 9/18. Способ получения тантала [Текст] / Никитин А.Е., Медведев И.А., Воробьева М.В., Иванов В.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП

«Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности» «ГИРЕДМЕТ» (RU) – № 2007137078/02, заявл. 09.10.2007; опубл. 10.03.2009, Бюл. № 7. – 7 с.: ил.

61. Трещёв, С.Ю. Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала [Текст] / С.Ю. Трещёв, С.П. Старостин, С.С. Михайлова и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – № 16. – С.609 – 615.

62. Гончаров, О.Ю. Восстановление хлоридов тантала и ниобия парами цинка [Текст] / О.Ю. Гончаров, Р.Р. Файзулин, М.Г. Шадрин // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35. – № 9. – С.1057 – 1060.

63. Королев, Ю.М. Восстановление фторидов и хлоридов тугоплавких металлов водородом [Текст] / Ю.М. Королев, Н.В. Столяров – Москва, «Металлургия», 1981. – 182 с.

64. Поляков, Я.М. Способ получения металлов восстановлением их галогенидов [Текст] / Я.М. Поляков, И.Ф. Лисовик, М.А. Вольдман. – Москва, «Металлургия», 1979. – № 25. – 288 с.

65. Осаждение тугоплавких металлов при восстановлении газообразных фторидов [Текст] / Ю.В. Лохоткин, В.П. Кузьмин, Т.И. Рыбкина, А.Б. Ковалев. // Неорганические материалы. – 2000. – Т.36. – № 5. – С.556 – 559.

66. Королев, Ю.М. Получение тантала и ниобия восстановлением их пентахлоридов водородом [Текст] / Ю.М. Королев, Н.В. Победаш // Физическая и химическая обработка материалов. – 1981. – № 1. – С.69 – 74.

67. Лахоткин, Ю.В. Восстановление фторида тантала водородом [Текст] / Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, Т.И. Рыбкина, А.Б. Ковалев // Неорганические материалы. – 2000. – Т.36. – № 5. – С.556 – 559.

68. Pat. 5951739 United States, Int. Cl. B22F 9/24. Process for preparing x-ray amorphous and nanocrystalline metal powders [Text] / Klappdor A., Knott W., Windbiel D.: Assignee Th. Goldschmidt AG – Appl. № 08/613841; filed 11.03.1996; publ. 14.09.1999. – 14 p.: 8 drawing.

69. Pat. 6193779 United States, Int. Cl. B22F 3/02; C22B 34/24. Tantalum powder, method for producing same powder and sintered anodes obtained from it [Text] / Reichert K., Wolf R., Rawohl C.: Assignee H. C. Starck GmbH & Co. – Appl. № 09/367730; filed 09.02.1998; publ. 27.02.2001. – 10 p.: 1 drawing.

70. Константинов, В.И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов [Текст] / В.И. Константинов. – Москва, «Металлургия», 1977. – 480 с.

71. Sridhar Rao Electrometallurgy of refractory and reactive metals [Text] / Rao Ch. Sridhar, C.K. Gupta // J. Electrochemist Societies. – 1973. – V.22. – № 4. – P.333 – 342.

72. Gupta, C.K. Electroplating with tantalum [Text] / C.K. Gupta, R.Ch. Sridhar // J. Metalloberflache. – 1973. – V.27. – № 12. – P.459 – 460.

73. Зеликман, А.Н. Ниобий и тантал [Текст] / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин, А.Н. Захаров. – Москва, «Металлургия», 1990. – 606 с.

74. Меерсон, Г.А. Методы получения порошков тугоплавких металлов [Текст] / Г.А. Меерсон // Современные проблемы порошковой металлургии, Сборник трудов, Киев, «Наукова Думка», 1970, С.38 – 53.

75. Graime, H.S. The effects of inhibition on the structure and mechanical properties of tantalum electrodeposited from a fused Salt electrolyte [Text] / H.S. Graime, R. Weil // J. Plating. – 1972. – V.59. – № 11. – P.1038 – 1042.

76. Кузнецов, С.А. Электрохимия [Текст] / С.А. Кузнецов, А.Л. Глаголевская, В.В. Гриневич, П.Т. Стангрит// Электрохимия. – 1992. – Т.28. – С.1344 – 1351.

77. Кузнецов, С.А. Электрохимия [Текст] / Кузнецов С.А. // Электрохимия. – 1993. – Т.29. – С.1326 – 1332.

78. Christensen, E. Electrochemist of tantalum [Text] / E. Christensen, X. Wang, J.H. Barner et al. // J. Electrochemist Societies. – 1994. – V.141. – P.1212 – 1220.

79. Кузнецов, С.А. Электрохимия тантала [Текст] / С.А. Кузнецов, П.И. Москаленко, Г.Н. Титов // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С.61 – 65.

80. Kamat, G.R. Preparation of tantalum by fluoride electrolysis [Text] / G.R. Kamat, T.K. Mukherjee, C.K. Gupta // J. Translate Indian Instant Metals. – 1971. – V.24. – № 1. – P.55 – 60.

81. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов [Текст] / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. – Москва, «Металлургия», 1973. – 607 с.

82. Мурин, Ю.И. Способ получения танталовых порошков [Текст] / Ю.И. Мурин, Л.Н. Хасанова, А.К. Цораев и др. // Бутлеровские известия. – 1969. – № 14. – С.207.

83. Орлов, В.М. Исследования по Технологии высокочастотных танталовых конденсаторных порошков [Текст] / В.М. Орлов, В.Н. Колосов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко // Цветные металлы. – 2011. – № 11. – С.25 – 29.

84. Орлов, В.М. Морфология натриетермических порошков тантала и ниобия в зависимости от способа восстановления [Текст] / В.М. Орлов, В.Н. Колосов, А.Т. Беляевский, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко // Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С.13 – 20.

85. Terrance, V. Tripp. Tantalum powder and tantalum wire for capacitors [Text] / Terrance V. Tripp //J. Tantalum and niobium, Proctor International Symposium. – Goaslar. – 1995. – P.219 – 226.

86. 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.

87. 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, Сборник тезисов, Краснодарский край, г. Туапсе, 3-7 октябрь, 2006, С.91.

88. Pat. 5954856 United States, Int. Cl. B22F 1/00. Method of making tantalum metal powder with controlled size distribution, and products made therefrom [Text] / Pathare V.M., Bhamidipaty K.D., Fife J.A., Chang H., Steele R.W.: Assignee Cabot

Corporation – Appl. № 08/638922; filed 25.04.1996; publ. 21.09.1999. – 26 p.: 14 drawing.

89. Пат. 2210463 Российская Федерация, МПК В22F 9/04. Способ получения порошка металлического тантала с контролируемым распределением размеров и продукты, получаемые из него [Текст] / Патхар В.М., Рао Бхамидипати К.Д.П., Файф Д. А. ; заявитель и патентообладатель Кабот Корпорейшн (US) – № 98121324/02, заявл. 25.04.1997; опубл. 20.08.2003, Бюл. № 23. – 16 с.: 16 ил.

90. 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, С.73 – 74.

91.Pat. 2012/0081840 United States, Int. Cl. H01G 9/042, B22F 1/00, B22F 3/10, B22F 9/02. Process for manufacturing agglomerated particles of tantalum, mixed tantalum powder and process for manufacturing same, tantalum pellet and process for manufacturing same, and capacitor [Text] / Matsuoka R., Kataoka E., Noguchi Y. et al.: Assignee Cabot Corporation – Appl. № 13/294451; filed 11.11.2011; publ. 05.04.2012. – 28 p.: 17 drawing.

92. Pat. 4555268 United States, Int. Cl. C22C 1/09. Method for improving handling properties of a flaked tantalum powder composition [Text] / Getz M. F.: Assignee Cabot Corporation – Appl. № 683243; filed 18.12.1984; publ. 06.11.1985. – 5 p.: no drawing.

93. Влияние условий агломерации натриетермических танталовых порошков на их характеристики [Текст] / Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов, М.И. Мирошниченко, В.Н. Колосов // Металлы. – 2014. – № 4. – С.86 – 89.

94. Pat. 4441927 United States, Int. Cl. B22F 1/00, B22F 3/12. Tantalum powder composition [Text] / Getz M.F., Maggio M.J., Hitch B.F.: Assignee Cabot Corporation – Appl. № 442027; filed 16.11.1982; publ. 10.04.1984. – 5 p.: no drawing.

95. Hahn, R. Tantal-Kondensatorpulver [Text] / R. Hahn, H.J. Heinrich // J. Erzmittall. – 1985. – V.38. – № 3. – P.133 – 137.

96. Pat. 4957541 United States, Int. Cl. B22F 9/24. Capacitor grade tantalum powder [Text] / Tripp T.B., Hildreth R.W.: Assignee NRC Inc. – Appl. № 265498; filed 01.11.1988; publ. 18.09.1990. – 6 p.: 2 drawing.

97. Pat. 4645533 United States, Int. Cl. B22F 9/24. Tantalum powder and method of making [Text] / Jzumi T.: Assignee Showa Cabot Supermetals K.K. – Appl. № 692084; filed 17.01.1985; publ. 24.02.1987. – 5 p.: no drawing.

98. Pat. 6788525 United States, Int. Cl. H01G 9/045. Powder tantalum, niobium production process yhereof and solid electrolytic capacitor using the powder tantalum or niobium [Text] / Ryosuke O. Suzuki, Rieko Ishil, Tadao Nishlyama Kyoto.: Assignee Cabot Supermetals K.K. – Appl. № 10/431653; filed 07.05.2003; publ. 07.09.2004. – 21 p.: 5 drawing.

99. Pat. 4229217 United States, Int. Cl. B22F 1/100, B22F 3/00. Method of producing porous metal bodies for use in the electronic industry [Text] / Hähn R.: Assignee Starch H. C. – Appl. № 961901; filed 20.11.1978; publ. 21.10.1980. – 4 p.: no drawing.

100. Pozdeev, Y. Tantalum powder [Text] / Y. Pozdeev // J. Material Scientific – Materials Electron. – 1998. – V.9(4). – P.309 – 311.

101. Юнг, Л. Анодные оксидные пленки [Текст] / Л. Юнг– Ленинград: «Энергия», 1967. – 232 с.

102. Розенберг, Л.А. Состояние кислорода в танталовых порошках [Текст] / Л.А. Розенберг, С.В. Штельмах // Металлы. – 1985. – № 4. – С.163 – 164.

103. Орлов, В.М. Твердофазное рафинирование натриетермических танталовых порошков [Текст] / В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, В.В. Сухоруков // Металлы. – 2003. – № 4. – С.19 – 23.

104. Tripp, T.B. Tantalum and niobium powder [Text] / T.B. Tripp // International Symposium Tantalum and Niobium, Glasgow, 1995, P.219 – 226.

105. Орлов, В.М. Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала [Текст] / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.Г. Калинин // Доклады академии наук. – 2014. – Т.457. – № 5. – С.555.

106. Орлов, В.М. Твердофазное рафинирование натриетермических танталовых порошков [Текст] / В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, В.В. Сухоруков // Металлы. – 2003. – № 4. – С.19 – 23.

107. Закгейм, Л.Н. Электролитические конденсаторы [Текст] / Л.Н. Закгейм – Москва-Ленинград. «Госэнергоиздат», 1963. – 284 с.

108. Белова, А.П. Электрические свойства тонких оксидных пленок на алюминии, тантале и цирконии [Текст] / А.П. Белова, Л.Г. Горская, Л.Н. Закгейм – Ленинград, «Энергия», 1961. – 262 с.

109. Pat. 6689187 United States, Cl. B22F 1/00. Tantalum powder for capacitors [Text] / Yukio Oda: Assignee Cabot Supermetals K.K., – Appl. № 09/925975; filed 10.08.2001; publ. 10.02.2004. – 19 p.: no drawing.

110. Лебедеенко, Ю.П. Способ изготовления объемно-пористых анодов электролитических конденсаторов [Текст] / Ю.П. Лебедеенко // Бутлеровские известия. – 1980. – № 16. – С.232.

111. Pat. 4582530 United States, Int. Cl. B22F 9/00. Method of making a valve metal powder for electrolytic condensers and the like [Text] / Heinrich H. J., Aits M.: Assignee GFE Gesellschaft fur Electrometallurgie mbH, – Appl. № 638223; filed 06.08.1984; publ. 15.04.1986. – 3 p.: no drawing.

112. Pat. 7594937 United States, Int. Cl. H01G 9/042. Porous anode body for solid electrolytic capacitor, production method thereof and solid electrolytic capacitor [Text] / Hitoshi Amita, Kazuhiro Omori: Assignee Showa Denko K.K., – Appl. № 11/791514; filed 28.11.2005; publ. 29.09.2009. – 30 p.: 7 drawing.

113. Pat. 4154609 United States, Int. Cl. B22F 3/00. Method of producing porous metal bodies for use in the electronic industry [Text] / Hähn R.: Assignee H. C. Starck Berlin – Appl. № 769603; filed 17.02.1977; publ. 15.05.1979. – 4 p.: no drawing.

114. Меерсон, Г.А. Металлургия редких металлов. [Текст] / Г.А. Меерсон, А.Н. Зеликман. – Москва, «Металлургиздат», 1955. – 608 с.

115. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов [Текст] / А.Н. Зеликман, О.Е. Крейн, Г.В. Самсонов. – Москва, «Металлургия», 1964. – 568 с.

116. 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.

117. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы [Текст] / А.И. Гусев, А.А. Ремпель – Москва, «Физматлит», 2001. – 410 с.

118. Получение порошков тантала восстановлением комплексных оксифторидных соединений натрием [Текст] / В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 3. – С.11 – 17.

119. Зефилов, А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ [Текст] / А.П. Зефилов. – Москва, «Атомиздат», 1965. – 458 с.

120. Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости солевых систем [Текст] / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Берулб – Москва, АН СССР, 1961. Т.2 – 586 с.

121. Системы $K_2TaF_7-KCl-LiCl$, $K_2TaF_7-KF-NaF$ [Текст] / Ф.В. Ковалев, В.Е. Карцев, В.М. Иоффе, М.Е. Леонов // Неорганическая химия. – 1973. – Т.18. – № 5. – С.58.

122. Колосов, В.Н. Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом [Текст] / В.Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова // Неорганические металлы. – 2012. – Т.48. – № 9. – С.1023 – 1027.

123. Получение натриетермических танталовых порошков с удельным зарядом до 100 000 мкКл/г [Текст] / В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова // Металлы. – 2011. – № 4. – С.67 – 71.

124. Нанокристаллические порошки тантала конденсаторного класса [Текст] / С.П. Старостин, Л.И. Леонтьев, В.А. Костылев, В.Л. Лисин, и др. // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т.21. – № 9. – С.44 – 49.

125. 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.

126. Рентгенографическое исследование натриетермических порошков тантала [Текст] / В.М. Орлов, Р.Н. Осауленко, Д.Н. Малышевский, В.Н. Колосов, и др. // Неорганические материалы. – 2014. – Т.50. – № 1. – С.52 – 58.

127. 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.

128. ГОСТ 23401–90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности [Текст]. – Введ. 1992–01–01. – Москва: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1991. – 12 с.; 2 ил.

129. ГОСТ 18318–94. Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием [Текст]. – Введ. 1997–01–01. – Москва: Госстандарт России: ИПК Изд-во стандартов, 1996. – 11 с.; ил.

130. ГОСТ 23148–98. Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб [Текст]. – Введ. 2001–07–01. – Москва: Госстандарт России: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 10 с.; 8 ил.

131. ГОСТ 28885–90. Конденсаторы. Методы измерений и испытаний [Текст]. – Введ. 1992–01–01. – Москва: Госстандарт России: ИПК Изд-во стандартов, 1999. (с изм.) – 31 с.; 12 ил.

132. ГОСТ 6507–90. Микрометры. Технические условия [Текст]. – Введ. 1991–01–01. – Москва: Госстандарт России: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 12 с.; 10 ил.

133. ГОСТ Р 51652–2000. Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия [Текст]. – Введ. 2001–07–01. – Москва: Госстандарт России: Изд-во Стандартиформ, 2008. – 11 с.; ил.

134. ГОСТ 20288–74. Реактивы. Углерод четыреххлористый. Технические условия [Текст]. – Введ. 1975–01–01. – Москва: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1986. – 18 с.; 3 ил.

135. Изучение структуры металла и пор в пористом и беспористом нано-Ве и композитах [Текст] / В.Ф. Петрунин, И.В. Воронин, С.А. Коровин, П.А. Стряпушкин // Отчет МИФИ, № 01738, Москва, 2003. – 28 с.

136. Горелик, С.С. Рентгенографический и электро-оптический анализ [Текст] / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – Москва, МИСиС, 1994. – 220 с.

137. 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.

138. Влияние условий агломерации нанокристаллических танталовых порошков на их характеристики [Текст] / Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов // Металлы. – 2014. – № 4. – С.86 – 89.

139. Дрогобужская, С.В. Исследование танталовых порошков для анодов электролитических конденсаторов / С.В. Дрогобужская, Т.Ю. Прохорова [Текст] // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С.116 – 119.

140. Титов, А.А. Новые тенденции в совершенствовании технологии и улучшении свойств танталового порошка для конденсаторов [Текст] / А.А. Титов // Цветные металлы. – 2003. – № 12. – С.59 – 62.

141. Орлов, В.М. Раскисление порошка тантала, полученного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2014. № 2. – С.23 – 27.

142. Электроимпульсная консолидация танталовых анодов для электролитических конденсаторов [Текст] / М.С. Юрлова, Е.Г. Григорьев, Е.А. Олевский, В.Д. Деменюк // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – № 5. – С.82 – 90.

143. 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.

144. 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.

145. Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала [Текст] / С.Ю. Трещёв, С.П. Старостин, С.С. Михайлова, В.П. Лебедев и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – Т.16. – № 4. – С.609 – 615.

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

147. 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.

148. Лебедев, В.П. Инновационная стратегия развития ОАО «Элеконд» [Текст] / В.П. Лебедев // Электроника. – 2012. – № 2. – С.84 – 89.

149. 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. – Т.7. – № 3. – 2015. – С.121 – 126.

150. 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.

Утверждаю

Заместитель директора,
главный инженер ВНИИНМ
им акад. А.А. Бочвара



_____ В.И. Ащеулов
«___» _____ 2001 г.

А К Т**Рабочей комиссии о приемке в эксплуатацию****участка по производству высокоемких порошков тантала в П-213.**

г. Москва

«27» декабря 2000 г.

Рабочая комиссия, назначенная ВНИИНМ Приказом от 12.27.2000 г. №478/у в составе:

1.1. Председатель комиссии,
заместитель директора отделения 400. - Костылев Анатолий Павлович.

Члены комиссии:

| | |
|---|-----------------------------------|
| Начальник ПКБ | - Мисюткина Альбина Александровна |
| Заместитель главного инженера | - Химакова Михаила Георгиевича |
| Пром. санврач Центра государственного санитарно-эпидемиологического надзора ФУ-12 (по согласованию) | - Максимкина Зинаида Ивановна |
| Директор ЗАО «ДИАММАТ» | - Кучеренко Татьяна Ивановна |
| Нач. участка ЗАО «ДИАММАТ» | - Попов Юрий Михайлович |
| Начальник ПЧ-71 (по согласованию) | - Салманов Эдуард Хангусейнович |
| Заместитель директора отделения 400 | -Кораблев Валерий Иванович |

Приложение Б

Стр. 40-СНиП.З.01.04-87

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Обязательное



ПРИЕМОЧНО

Соловьев

Соловьев Л.И.

№ _____ от _____ г. (номер решения (приказа, постановления и др.), фамилия, имя, отчество и должность лица, подписавшего решение (приказ, постановление и др.))

Приказ N 11 от 23.01.01
Директор ГИЦ ВНИИИМ
Соловьев Л.И.

А К Т

ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПРИЕМОЧНОЙ КОМИССИИ О ПРИЕМКЕ
В ЭКСПЛУАТАЦИЮ ЗАКОНЧЕННОГО СТРОИТЕЛЬСТВОМ ОБЪЕКТА

от " 28 " декабря 2000 г. г. Москва
(местонахождение объекта)

Государственная приемочная комиссия, назначенная решением (приказом, постановлением и др.) от " 27 " декабря 2000 г.

№ 479/у ВНИИИМ им.акад.А.А.Бочвара
(наименование органа, назначившего комиссию)

в составе: председатель Шикова А.К.
(фамилия, имя, отчество)

зам.директора,
директор отделения 4
(должность)

Зам.председателя Костылева А.П.

Зам.директора
отделения 400

Приложение В

Наименование «ИСПОЛНИТЕЛЯ»
ОАО «ВНИИНМ»
 Адрес: 123098, г. Москва, ул. Рогова, 5а

ИНН 7734598490/ КПП 773401001
 р/сч. 40502810438200100016
 ОАО АКБ «АВАНГАРД» г. Москвы,
 р/с 40502810300000000037
 к/с 30101810400000000205
 БИК 044525201
 ОГРН 5087746697198, ОКПО 07625329, ОКВЭД
 73.10.

Наименование «ЗАКАЗЧИКА»
 ОАО «ЭЛЕКОНД»
 Адрес: 427968, г. Саратов, ул. Калинина, 3
 ИНН 1827003592/ КПП 183650001
 ОГРН 1021800993752
 Филиал ОАО «УралСиб» г. Ижевск
 р/с 40702810265030000023
 к/с 30101810800000000706

А К Т № 1

составлен на 25.06.2009г.
 сдачи-приемки работ по договору
 на проведение работ по доработке танталовых порошков
 от 01.07.2006г. № 213/400-42-2006
 (срок июль 2006 – 30 июня 2009г.) темы: 030.17.12.06.0262

Мы, нижеподписавшиеся, представитель «ИСПОЛНИТЕЛЯ» **Первый заместитель директора Орлов В.К.**, с одной стороны, и представитель «ЗАКАЗЧИКА» **Главный инженер Степанов А.В.**, с другой стороны, составили настоящий акт в том, что работа удовлетворяет условиям договора, выполнена в срок.

Краткое описание работы: *«Разработка способа повышения скорости текучести порошков тантала, получение опытных партий текучих порошков различной ёмкости».*

Договорная цена работы составляет **236 000,00** (двести тридцать шесть тысяч) рублей, в том числе НДС **36000,00** (тридцать шесть тысяч) рублей

Общая сумма аванса, перечисленная за выполненную работу, составила – руб.

Следует к перечислению - **236000,00** рублей (двести тридцать шесть тысяч) рублей, в том числе НДС **36000,00** (тридцать шесть тысяч) рублей

Работа выполнена на 100%.

Работу сдал
 Представитель «ИСПОЛНИТЕЛЯ»

Первый заместитель директора

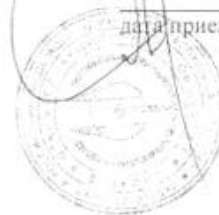
 **В.К. Орлов**
 дата сдачи: _____ 2009г.



Работу принял
 Представитель «ЗАКАЗЧИКА»

Главный инженер

 **А.В. Степанов**
 дата приемки: _____ 2009г.



Handwritten notes and signatures at the bottom of the page, including '100%' and '2009г.'.

Приложение Г

Утверждаю:
 Главный инженер
 ОАО «Элеконд»
 А.В. Степанов
 «18» 10 2005 г.

ОТЧЕТ

по результатам опробования опытной пробы
 танталового порошка партия № 31П.
 (поставщик НИИ «Неорганические материалы» г. Москва)

Исходные данные:

- танталовый порошок партия № 31П;
- масса - 100 г – нетто, 158 г – брутто;
- $Q_{уд} = 25000$ мкКл/г;
- $I_{уд} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ мкА/мкКл.

Рекомендованы режимы опробования:

$$T_{слек} = 1500^{\circ}\text{C}$$

$$t_{слек} = 20 \text{ мин}$$

$$U_{оксид} = 70 \text{ В}$$

$$T_{эл-га} = 70^{\circ}\text{C}$$

$$U_{изм} = 50 \text{ В}$$

В результате опробования опытной партии танталового порошка партии № 31П получены следующие данные:

| $T_{слек}$ | $C_{уд}$, мкФ | $\text{tg } \delta$, % | $I_{уд}$, мкА/мкКл | $C_{уд}$, мкФ/г | $Q_{уд}$ мкКл/г |
|------------|----------------|-------------------------|--------------------------|------------------|-----------------|
| 1490 °C | 208 | 6,65 | $9,1-13,3 \cdot 10^{-4}$ | 360,5 | 25230 |

Выводы:

Анализ полученных результатов опробования опытной пробы танталового порошка партии № 31П показывает:

- удельный заряд 25300 мкКл/г;
- удельная ёмкость 360,5 мкФ/г;
- удельный ток утечки $9,1-13,3 \cdot 10^{-4}$ мкА/мкКл при норме $2,3 \cdot 10^{-3}$ мкА/мкКл;
- величина пробивного напряжения составляет 186 – 187 В.

Заключение:

Опытная проба танталового порошка партии № 31П – пригодна для использования в конденсаторном производстве.

Зам. гл. инженера по науке и технике

В.П. Лебедев

Зам. начальника ОКБ

Л.Н. Цыплакова

Приложение Д

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер ОАО «Элеконд»

А.В.Степанов

« 6 » 11 2004г.

ОТЧЁТ

по результатам опробования опытной пробы
танталового порошка партии №42
($Q_{уд} = 62500$ мкКл/г)

1. Проведено опробование опытной пробы танталового порошка партии №42 с учётом рекомендаций поставщика на двух габаритных размерах анодов по режимам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1.

| Ø, мм | h, мм | m, мг | ρ, г/см ³ | Режимы спекания | |
|----------|----------|----------|-------------------------|----------------------------|---------------|
| | | | | T _{спек.} , °C | Время, мин |
| 5,65 | 12,3 | 1540 | 5 | 1200 | 15 |
| 3,0 | 9,0 | 350 | 5 | | |

2. Произведена формовка анодов по рекомендованным режимам. Измерены э/п анодов, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2.

| Ø анода, мм | U _{изм.} , В | C, мкФ | tg δ, % | Q _{уд.} , (мкКл/г) | C _{уд.} , мкФ/г | I _{ут.} ^{уд.} , мкА/мкКл |
|----------------|--------------------------|-----------|------------|--------------------------------|-----------------------------|---|
| 3,0 | 10 | 1328 | 35,8 | 61947,5 | 3871,7 | $1,0 \cdot 10^{-3}$ |
| 5,65 | | 5525 | 92,5 | 58670 | 3698,1 | $1,7 \cdot 10^{-3}$ |

Заключение:

- Опытная проба порошка партии № 42 пригодна для изготовления конденсаторов.

Рекомендации:

- Для обеспечения прессуемости анодов на полуавтомате необходимо улучшить сыпучесть порошка.

Зам.главного инженера
по науке и технике

Зам.начальника ОКБ



В.П.Лебедев

Л.Н.Цыплакова

Приложение Е

Утверждаю:
 Главный инженер
 ОАО «Электрон»
 А.В. Степанов
 «22» Ок 2005 г.

ОТЧЁТ

по программе №3/1-05-2002
 аттестации танталового порошка
 (партии №22 с $Q_{уд.} = 50763$ мкКл/г)
 (поставщик НИИ «Неорганические материалы» г. Москва)

1. Из данного порошка, приготовленного с 2% камфары, изготовлены аноды габаритных размеров по режимам, приведенным в таблице 1

Таблица 1

| Ø, мм | h, мм | m, мг | ρ , г/см ³ | $T_{спек.}$, °C | Время выдержки, мин |
|-------|-------|-------|----------------------------|------------------|---------------------|
| 4,3 | 7,0 | 470 | 4,63 | 1200±30°C | 30 |

Фактическая температура спекания 1190-1210°C.

2. Аноды отформованы в 0,1% H_3PO_4 при $T=85\pm 5^\circ C$, ток формовки 35мА/г, время формовки 4 часа, выход на режим стабилизации 4 часа.

Полученные результаты после спекания и формовки приведены в таблице 2

Таблица 2

| Данные после спекания | | | | Результаты формовки при $U_{изм.} = 10В$ | | | | | | |
|-----------------------|----------------|-----------------|------------------|--|---------|------------------------|---------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| Ø _{ан.} | % усад ки по Ø | Масса анода, мг | Плот сря веса, % | C, мкФ | tg δ, % | I _{ул.} , мкА | Q _{уд.} , мкКл/г | I _{ул.} ^{уд.} , мкА/мкКл | U _{пр.} , В | C _{уд.} , мкФ/г |
| 4,27 | 0,69 | 463,89 | 1,3 | 2104,4 | 55,28 | 23,11 | 72583 | 1,098 10 ⁻³ | 99,53 | 4536,44 |

Вывод: Танталовый порошок партии №22 с $Q_{уд.} = 50763$ мкКл/Г пригоден для работы в конденсаторостроении.

Зам. гл. инженера по науке и технике

В.П. Лебедев

Зам. начальника ОКБ

Л.Н. Цыплакова

Начальник ЛТНОК

С.П. Старостин

Ответственный исполнитель инженер-технолог II кат.

Е.М. Киришина

Приложение Ж

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер ОАО «Элеконд»
 А.В.Степанов
 « 6 » 11 2005г.

ОТЧЁТ
 по результатам опробования опытной пробы
 танталового порошка партии №42П
 ($Q_{уд} = 80600$ мкКл/г)

Проведено опробование опытной пробы танталового порошка партии №42П с учётом рекомендаций поставщика на двух габаритных размерах анодов по режимам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1.

| Ø, мм | h, мм | m, мг | ρ, г/см ³ | Режимы спекания | |
|----------|----------|----------|-------------------------|----------------------------|---------------|
| | | | | T _{спек.} , °C | Время, мин |
| 3,0 | 8,8 | 315 | 5,12 | 1150 | 15 |
| 5,65 | 12,2 | 1340 | 4,38 | | |

Полученные результаты опробования приведены в таблице 2.

Таблица 2.

| Ø _{анода} , мм | U _{изм.} , В | C, мкФ | tg δ, % | Q _{уд.} , (мкКл/г) | C _{уд.} , мкФ/г | I _{ут. уА} , мкА/мкКл |
|----------------------------|--------------------------|-----------|------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 3,0 | 10 | 1667 | 41 | 88026 | 5502 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 5,65 | | 6128 | | 75364 | 4710 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ |

Заключение:

- Опытная проба порошка партии № 42П пригодна для изготовления конденсаторов.

Рекомендации:

- Для обеспечения прессуемости анодов на полуавтомате необходимо улучшить сыпучесть порошка

Зам. главного инженера
 по науке и технике

Зам. начальника ОКБ



В.П.Лебедев

Л.Н.Цыплакова

Приложение 3

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер ОАО «Электонд»
 А.В. Степанов
 «28» 05 2006 год.

Отчёт

по программе 33/9-03-03г аттестации танталового порошка партии №72
(поставщик г. Москва).

Согласно программы 33/9-03-03г аттестован танталовый порошок партии №72 (поставщик г. Москва), данные по сертификату:

- $Q_{уд.} = 14600 \text{ мкКл/г}$
- $I_{уд.} = 0,39 \cdot 10^{-3} \text{ мкА/мкКл}$

1. Определён насыпной вес порошка = $1,42 \text{ г/см}^3$.
 Сыпучесть порошка = 1,5сек (9мл. порошка через стеклянную воронку с $\text{Ø отв.} = 5 \text{ мм}$).
 Влажность воздуха в лаборатории = 81%.
 Температура воздуха в лаборатории = 20°C .
2. Изготовлены аноды с добавлением 2% камфары по режимам, приведённым в таблице 1.
 Таблица 1.

| № варианта | Прессование | | | | | Спекание | |
|------------|-------------|-------|-------|----------------------------|------------|----------|-------------|
| | Ø, мм | h, мм | m, мг | ρ , г/см ³ | Кол-во, шт | T°С | Время, мин. |
| 1 | 3,0 | 6,4 | 225 | 5,0 | 10 | 1547- | 30 |
| 2 | 5,65 | 8,4 | 1025 | 5,0 | 10 | 1561 | |

Проведена оценка на прочность анода : $\text{Ø} = 3,0 \text{ мм}$ – 3,8кг, $\text{Ø} = 5,65$ – 18,4кг. Аноды испытание выдержали.

3. Замерены габаритные размеры анодов, данные приведены в таблице 2.
 Таблица 2.

| № варианта | Ø, мм | h, мм | m, мг | ρ , г/см ³ | Усадка по Ø, % | Усадка по h, % | Потеря веса, % |
|------------|-------|-------|--------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 2,72 | 6,17 | 225,8 | 6,3 | 9,33 | 3,59 | -0,36 |
| 2 | 5,15 | 7,95 | 1031,4 | 6,23 | 8,85 | 5,36 | -0,62 |

4. Аноды отформованы в 0,1% H_3PO_4 , температура электролита 85°C , напряжение формовки 70в. Замерены электропараметры анодов, данные приведены в таблице 3.
 Таблица 3.

| № варианта | Плотность тока, мА/г Та | Время форм-ки, час | C, мкФ | tgδ, % | $I_{ут.}$, мкА | $Q_{уд.}$ мкКл/г | $I_{ут. уд.}$ мкА/мкКл | $C_{уд.}$ мкФ/г | $U_{проб.}$ В |
|------------|-------------------------|--------------------|--------|--------|-----------------|------------------|------------------------|-----------------|---------------|
| 1 | 35 | 4 | 44,54 | 2,97 | 1,66 | 13808 | $7,45 \cdot 10^{-4}$ | 197,3 | 160 |
| 1.1 | 300 | 2 | 46,14 | 3,13 | 4,18 | 14304 | $1,81 \cdot 10^{-3}$ | 204,3 | 161 |
| 2 | 35 | 4 | 206,8 | 6,66 | 7,7 | 14035 | $7,45 \cdot 10^{-4}$ | 200,5 | 104 |
| 2.1 | 300 | 2 | 217,4 | 6,93 | 17,32 | 14755 | $1,59 \cdot 10^{-3}$ | 210,8 | 114 |

5. Проведён термоотжиг анодов в вакууме по режиму:
 * Температура по термопаре = $(347-367)^\circ \text{C}$, время выдержки – 15 минут.
6. Продолжена формовка анодов в 1,0% H_3PO_4 , температура электролита 60°C , время формовки – 2 часа. Замерены электропараметры анодов, данные приведены в таблице 4.

Приложение И

Таблица 4.

| № варианта | C, мкФ | tgδ, % | I _{ут.} , мкА | Q _{уд.} , мкКл/г | I _{ут.уд.} , мкА/мкКл | C _{уд.} , мкФ/г | U _{проб.} , В |
|------------|--------|--------|------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|
| 1 | 45,3 | 2,45 | 0,825 | 14062 | 0,36·10 ⁻³ | 200,89 | 167 |
| 1.1 | 46,48 | 2,28 | 0,8 | 14428 | 0,34·10 ⁻³ | 206,11 | 158 |
| 2 | 212,25 | 5,93 | 4,67 | 14405 | 0,44·10 ⁻³ | 205,79 | 125,9 |
| 2.1 | 221,75 | 5,94 | 7,25 | 15049 | 0,65·10 ⁻³ | 214,99 | 120 |

Выводы

1. Танталовый порошок партии №72 имеет хорошую сыпучесть.
2. В результате опробования танталового порошка партии №72 получены следующие результаты значения электропараметров анодов:

-при формовке с плотностью тока 35 маА/гТа:

с отжигом б/отжига

Q_{уд.} = 13808 – 14035 мкКл/г max- 14405 мкКл/г 14035 мкКл/г
 I_{ут.уд.} = 7,45x10⁻⁴ мкА/мкКл 0,44x10⁻³ 0,745x10⁻³ мкА/мкКл
 U_{проб.} = 104 - 160 В

-при формовке с плотностью тока 300 маА/гТа:

с отжигом б/отжига

Q_{уд.} = 14304 - 14755 мкКл/г max- 15049 мкКл/г 14755 мкКл/г
 I_{ут.уд.} = 1,59x10⁻³ – 1,81x10⁻³ мкА/мкКл 1,59x10⁻³ 0,34x10⁻³ мкА/мкКл
 U_{проб.} = 114 - 161 В

3. Термоотжиг в вакууме улучшает параметры I_{ут.} в 2-5 раза и увеличивает значение Q_{уд.} на 300-400 мкКл/г.
4. Танталовый порошок партии №72(поставщик г.Москва) пригоден для использования в конденсаторостроении.

данные по сертификату:

- Q_{уд.} = 14600 мкКл/г
 I_{уд.} = 0,39 · 10⁻³ мкА/мкКл

данные опробирования

Q_{уд.} = 14405 мкКл/г
 I_{уд.} = 0,745 · 10⁻³ мкА/мкКл

но нормам ТД на изделие К52-17 соответствует.

Зам. главного инженера
по науке и технике

Начальник отд.33

Начальник сектора ОТНК

Начальник ЛЭТК

В.П. Лебедев

Л.Н. Цыплакова

С.П. Старостин

И.А. Скобелев

Приложение К

4718



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер ОАО «Электонд»

А.В. Степанов

«21» 2004 год.

Отчёт

по программе 33/3-02-04г аттестации танталового порошка партии №233
(поставщик г. Москва).

Согласно программы 33/3-02-04г аттестован танталовый порошок партии №233
(поставщик г. Москва), данные по сертификату:

- $Q_{уд} = 70200$ мкКл/г
- $I_{уд} = 0,00049$ мкА/мкКл

1. Проведена оценка внешнего вида порошка и тары

- Порошок тёмно серого цвета, мелкодисперсный.
- Тара пластмассовая с заворачивающейся крышечкой.
- Вес пробы с тарой 105 г.

2. Определены

- Насыпной вес порошка = $1,24$ г/см³.
- Сыпучесть порошка = отсутствует

Условия в лаборатории во время измерений и прессования порошка:

Влажность воздуха = 41%.

Температура воздуха = 20°C.

2. Были напрессованы аноды с добавлением 2% камфары по режимам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1.

| № | Прессование | | | | | Спекание | |
|---|-------------|----------|----------|-------------------------|---------------|----------|----------------|
| | Ø, Мм | h, мм | m, мг | ρ, г/см ³ | Кол-во, шт | T°C | Время, мин. |
| 1 | 3,0 | 4,2 | 150 | 5,0 | 20 | 1200 | 15 |

Примечание: Напрессованные аноды имеют металлический цвет и при прикосновении к ним скалываются по краям.

3. Замерены габаритные размеры анодов после спекания, данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

| № | Ø, Мм | h, мм | m, мг | ρ, г/см ³ | Усадка по Ø, % | Усадка по h, % | Потеря веса, % |
|---|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 2,9 | 4,2 | 141,8 | 5,1 | 3,3 | 0 | 5,4 |

4. Произведена формовка анодов в 0,1%Н₃РО₄, температура электролита 85°C, напряжение формовки 16в. Замерены электропараметры анодов, данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.

| № | Плотность тока, мА/г Та | Время форм- ки, час | C, мкФ | tgδ, % | I _{ут} , мкА ½' | Q _{уд} мкКл/г | I _{ут уд} мкА/мкКл ½' | C _{уд} МкФ/ г | U _{проб} В |
|---|-------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1 | 100 | 3 | 907 | 24,1 | 19,2/14 | 102341 | 0,0023/ 0,0015 | 6396 | 131 |

Примечание: При измерении электропараметров отмечен плавающий ток.

Приложение Л

3К3



УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер ОАО «Электонд»
 А.В. Степанов
 «21» 02 2004год.

Отчёт

по программе 33/4-02-04г аттестации танталового порошка партии №233П (поставщик г. Москва).

Согласно программы 33/4-02-04г аттестован танталовый порошок партии №233П (поставщик г. Москва), данные по сертификату:

- $Q_{уд} = 96030$ мкКл/г
- $I_{уд} = 0,00049$ мкА/мкКл

1. Проведена оценка внешнего вида порошка и тары

- Порошок тёмно серого цвета с металлическими вкраплениями, мелкодисперсный.
- Тара пластмассовая с заворачивающейся крышкой.
- Вес пробы с тарой 105 г.

2. Определены

- Насыпной вес порошка = г/см³.
- Сыпучесть порошка = отсутствует

Условия в лаборатории во время измерений и прессования порошка:

- Влажность воздуха = 43%.
- Температура воздуха = 20°C.

2. Были напрессованы аноды с добавлением 2% камфары по режимам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1.

| № | Прессование | | | | | Спекание | |
|---|-------------|-------|-------|----------------------|------------|----------|-------------|
| | Ø, мм | h, мм | m, мг | ρ, г/см ³ | Кол-во, шт | T°C | Время, мин. |
| 1 | 3,0 | 4,2 | 150 | 5,0 | 20 | 1200 | 15 |

Примечание: Напрессованные аноды имеют металлический цвет и при прикосновении к ним скалываются по краям.

3. Замерены габаритные размеры анодов после спекания, данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

| № | Ø, мм | h, мм | m, мг | ρ, г/см ³ | Усадка по Ø, % | Усадка по h, % | Потеря веса, % |
|---|-------|-------|-------|----------------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 2,9 | 4,2 | 131 | 4,75 | 3,3 | 0 | 12 |

4. Произведена формовка анодов в 0,1%Н₃Р₀₄, температура электролита 85°C, напряжение формовки 16в. Замерены электропараметры анодов, данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.

| № | Плотность тока, мА/г Та | Время форм-ки, час | C, мкФ | tgδ, % | I _{ут} , мкА ½ | Q _{уд} мкКл/г | I _{ут уд} мкА/мкКл | C _{уд} мкФ/г | U _{проб.} В |
|---|-------------------------|--------------------|--------|--------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 100 | 3 | 1051 | 31 | 7,7/6,1 | 127587 | 0,00073/ 0,00058 | 7974 | 120 |

Примечание: При измерении электропараметров отмечен плавающий ток.