

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА НА РОСТ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА ПРИ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТА КАЛИЯ

В.Н. Колосов*, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
*e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Основная область применения порошков тантала – производство объемно-пористых конденсаторов, которые широко используются в радиоэлектронной аппаратуре [1]. Постоянная миниатюризация этих устройств невозможна без увеличения удельного заряда на единицу объема конденсатора, что в свою очередь зависит от морфологии частиц порошкового материала с более развитой поверхностью. До настоящего времени основным методом получения порошков тантала является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия (K_2TaF_7) из расплава, состав которого корректируется добавкой флюса [2]. При этом используют разные варианты проведения процесса восстановления, которые отличаются агрегатным состоянием реагирующих веществ.

Цель настоящей работы – исследование влияния состава расплава на рост частиц металла при жидкофазном натриетермическом восстановлении гептафторотанталата калия.

Аппаратура, реагенты и их подготовка, методы исследования характеристик порошков соответствовали применявшимся ранее [3, 4]. В качестве флюса использовали NaCl (х.ч.). Характеристики порошков и изготовленных из них анодов в зависимости от отношения NaCl: K_2TaF_7 в расплаве представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики порошков тантала и изготовленных из них анодов в зависимости от содержания K_2TaF_7 в расплаве

Мольное отношение NaCl: K_2TaF_7 в исходной шихте	Порошки		Аноды		
	S, м ² ·г ⁻¹	γ , г·см ⁻³	T _{сп} , °C	$\Delta d \cdot d^{-1}$, %	Q, мкКл·г ⁻¹
6	0.25	1.6	1550	2.6	15300
10	0.46	1.5	1550	4.1	18400
28	0.60	1.2	1500	8.1	22400
36	0.93	1.1	1400	10.8	29900

Примечание: S – удельная поверхность порошков γ – насыпная плотность порошков, T_{сп} – температура спекания анодов, $\Delta d \cdot d^{-1}$ – усадка анодов, Q – удельный заряд.

Вне зависимости от состава расплава основная масса порошка тантала представлена практически равноосными губчататыми частицами, состоящими из отдельных фрагментов, соединенных между собой перешейками (рисунок 1).

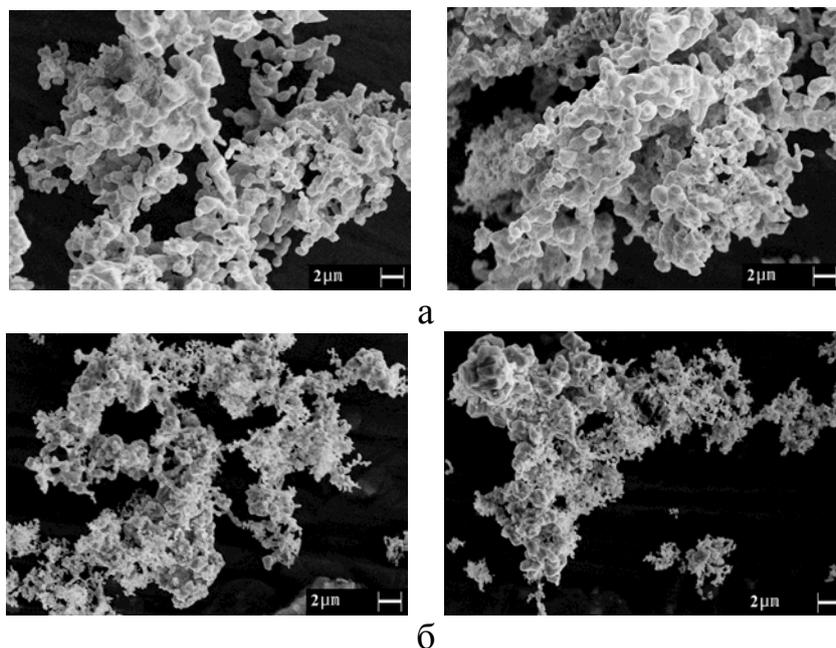


Рисунок 1. Типичная морфология частиц порошка тантала (мольное отношение NaCl:K₂TaF₇: а – 4; б – 6)

Размеры фрагментов и перешейков зависят от условий протекания процесса. Сопоставление условий восстановления порошков с морфологией частиц показало, что снижение отношения NaCl:K₂TaF₇, т.е. применение расплавов с более высокой концентрацией K₂TaF₇, приводит к укрупнению фрагментов и сглаживанию микронеровностей на их поверхности. В соответствии с изменением морфологии частиц уменьшается величина поверхности порошка. При этом наряду с частицами, имеющими развитую поверхность, встречаются отдельные частицы пластинчатой формы или в виде дендритов, состоящих из четко огранных кристаллов (рисунок 2).

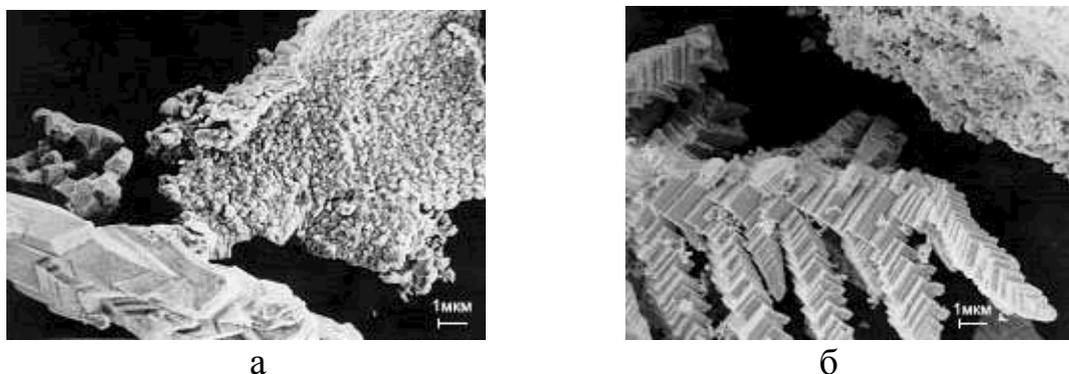


Рисунок 2. Некоторые типы частиц порошка тантала: а – пластинчатые, б – огранные кристаллы

Как видно из данных, представленных в таблице 1, даже из расплавов с высокими отношениями $\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7$ в исходной шихте не удается получить порошки с удельной поверхностью более $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для повышения удельной поверхности порошков и ингибирования роста частиц в расплав вводили кислород в виде пентаоксида тантала. При мольном отношении $\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7=14$, мольное отношение $\text{K}_2\text{TaF}_7:\text{Ta}_2\text{O}_5$ в шихте варьировали в интервале $3 \div 19$. Это соответствовало содержанию кислорода в расплаве $0.3 \div 2.7 \text{ мас. \%}$. После расплавления такой шихты за счет взаимодействия Ta_2O_5 с фторотанталатом калия в расплаве образовывались оксисодинения тантала K_3TaOF_6 и KTaOF_4 [5]. Таким образом, наряду с восстановлением K_2TaF_7 при получении танталового порошка протекали реакции [6]:



Морфология порошков, полученных восстановлением в расплаве с различным содержанием кислорода, представлена на рисунке 2. Изменение размера отдельных фрагментов дендритных частиц при повышении содержания кислорода в расплаве может быть обусловлено рядом причин. Одна из них – образование в результате восстановления тантала из оксифторидов значительного количества тугоплавких мелкодисперсных частиц Na_2O с температурой плавления выше $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, которые не растворяются в расплаве и служат зародышами для роста частиц порошка тантала. В результате количество зародышей пропорционально содержанию кислорода в расплаве. Как следствие, повышается удельная поверхность порошка тантала. Вторая причина – сорбция кислородсодержащих ионов на точках роста кристаллитов металла, останавливающая их развитие, что также приводит к увеличению поверхности порошка.

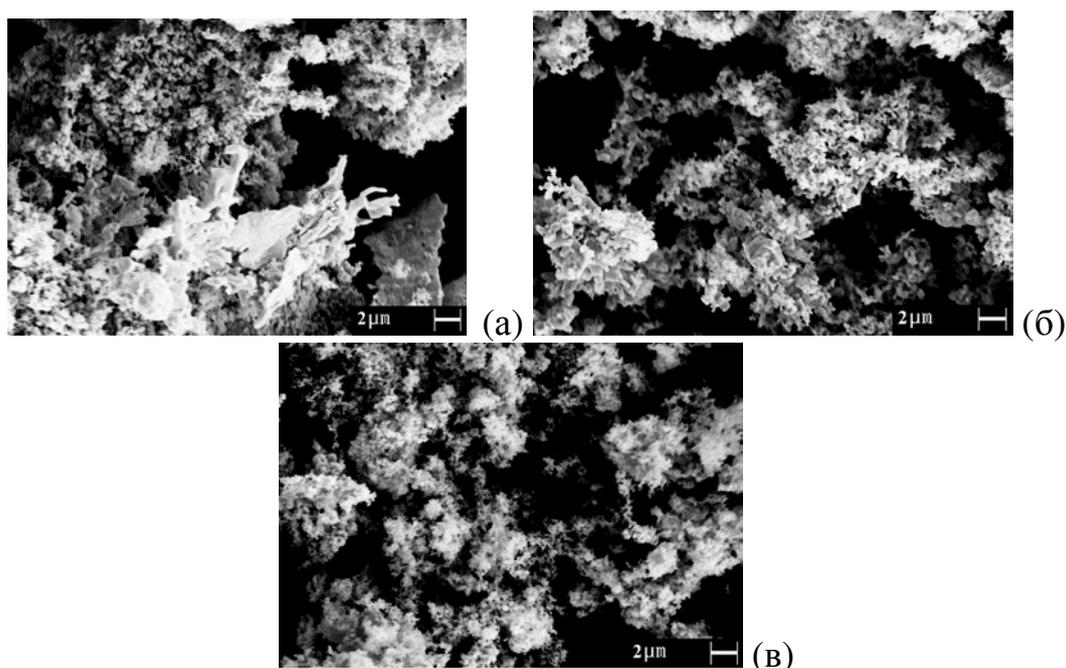


Рисунок 2. Морфология частиц порошков, полученных из расплавов с различным содержанием кислорода: а – 1.0 мас.%, б – 1.6 мас.%, в – 2.0 мас.%.

Зависимость характеристик порошков и изготовленных из них анодов от концентрации кислорода в расплаве приведена в таблице 2. Видно, что концентрация кислорода оказывает значительное влияние на величину поверхности порошков. С её увеличением уменьшается насыпная плотность и повышается удельная поверхность порошка. Рост содержания кислорода с увеличением удельной поверхности обусловлен присутствием естественного поверхностного оксида. Для порошка, полученного из расплава с исходным мольным отношением $K_2TaF_7:Ta_2O_5=3$, удельная поверхность достигала $3.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При этом для анодов, спеченных при температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин, величина удельного заряда составила $70800 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

Таблица 2. Влияние содержания кислорода в расплаве на характеристики танталовых порошков

Мольное отношение $K_2TaF_7:Ta_2O_5$ в расплаве	Порошок		Содержание кислорода, мас.%				Аноды		
			в расплаве	в порошке					
	γ , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	S , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		общее	поверхностный оксид	сорбированный	в объеме	$\Delta d \cdot d^{-1}$, %	Q , $\text{мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$
19	0.91	1.2	0.35	0.46	0.31	0.09	0.06	8.5	37900
9	0.89	1.9	0.70	0.64	0.49	0.15	-	8.1	42200
5	0.74	2.8	1.15	0.97	0.73	0.21	0.03	12.7	67000
3	0.54	3.5	2.00	1.23	0.91	0.27	0.05	17.3	70800

В результате исследования влияния состава расплава на рост частиц натриетермических порошков тантала определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие получение порошков с удельной поверхностью до $3.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, которые могут быть использованы для создания конденсаторных порошков с удельным зарядом до $70000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

Список литературы

1. *Титов А.А.* // Цветные металлы. 2003. № 12. С. 59–62.
2. *Yoon J. S., Kim B. I.* // J. Power Sources. 2007. V. 164. P. 959–963.
3. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю.* // Металлы. 2009. № 6. С. 22–28.
4. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 1023–1027.
5. *Константинов В.И.* Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Металлургия, 1977.
6. *Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M., Prokhorova T. Yu.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2016. V. 57. P. 599–603.