

Научная статья
УДК 669.293'294'296:621.762.22'24
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.002

РАЗРАБОТКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Вениамин Моисеевич Орлов¹, Валерий Николаевич Колосов², Татьяна Юрьевна Прохорова³, Марина Николаевна Мирошниченко⁴, Михаил Валентинович Крыжанов⁵

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени

И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

³t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>

⁴m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

⁵m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

Аннотация

В статье приведены результаты исследований ИХТРЭМС в области металлургии редких металлов. Они включают разработку и реализацию технологий танталовых конденсаторных порошков, натриетермического порошка циркония и электролитических сверхпроводящих материалов на основе ниобия. Рассмотрены принципиальные технологические схемы и оригинальные решения отдельных входящих в них операций получения перечисленных материалов.

Ключевые слова:

тантал, ниобий, цирконий, порошок, сверхпроводник, удельный заряд

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2025-0058.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0058.

Для цитирования:

Разработки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук в области металлургии редких металлов / В. М. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 16–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.002.

Original article

DEVELOPMENTS OF ICT KSC RAS IN THE FIELD OF METALLURGY OF RARE METALS

Veniamin M. Orlov¹, Valeriy N. Kolosov², Tatiana Yu. Prokhorova³, Marina N. Miroshnichenko⁴, Mikhail V. Kryzhanov⁵

^{1–5}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

³t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>

⁴m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

⁵m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

Abstract

The paper presents the results of ICT KSC RAS research in the field of rare metal metallurgy. They include the development and realization of technologies of tantalum capacitor powders, zirconium sodium-thermal powder and electrolytic superconducting materials based on niobium. The principal technological schemes and original solutions of separate operations included in them for obtaining the above materials are considered.

Keywords:

tantalum, niobium, zirconium, powders, superconductor, specific charge

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» No. FMEZ-2025-0058.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0058.

For citation:

Developments of ICT KSC RAS in the field of metallurgy of rare metals / V. M. Orlov [et al.]// Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 16–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.002.

Введение

Исследования ИХТРЭМС в области металлургии проводятся в лаборатории металлургии редких элементов с момента ее основания В. И. Константиновым в 1963 г. Направлением работы лаборатории являлось исследование электрохимических и металлургических процессов получения тугоплавких металлов и их сплавов с последующей практической реализацией результатов на базе фундаментальных исследований.

В настоящем докладе приведены краткие результаты исследований по разработке и реализации технологии танталовых конденсаторных порошков, натриетермического циркониевого порошка и электролитических сверхпроводящих материалов на основе ниобия.

Танталовые конденсаторные порошки

Ежегодно в мире более трети всего произведенного тантала потребляется конденсаторной промышленностью, большая часть из которого — танталовый порошок [1]. При этом для производства конденсаторов используют три типа порошков, отличающихся технологией производства. Порошки с осколочной формой частиц получают из слитков высокочистого тантала методом гидрирования — размола — дегидрирования. Удельный заряд таких порошков не превышает $8\,000\text{ мКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Их используют главным образом для изготовления особо надежных конденсаторов, применяющихся в аппаратуре специального назначения. Для изготовления конденсаторов с удельным зарядом от $8\,000$ до $90\,000\text{ мКл}\cdot\text{г}^{-1}$ применяют натриетермические порошки, полученные восстановлением гептафторотанталата калия (K_2TaF_7). Для еще более высоких удельных зарядов применяют магниетермические порошки, полученные восстановлением пентаоксида тантала (Ta_2O_5) парами магния. Их удельный заряд достигает $100\,000$ – $150\,000\text{ мКл}\cdot\text{г}^{-1}$ и более.

Исследования по технологии электролитических конденсаторных танталовых порошков в лаборатории металлургии редких элементов начались с момента ее создания. Первичный порошок получали электролизом оксифторидных расплавов. Порошок прессовали в таблетки, подвергали вакуумному рафинированию при температуре $2\,073$ – $2\,173\text{ К}$, которые гидрировали, размалывали и дегидрировали по обычной методике. Технология прошла опытно-промышленную проверку на «Ульбинском металлургическом заводе» («УМЗ»). Для повышения качества порошков и экономичности процесса в дальнейшем был разработан способ гидрирования-дегидрирования с использованием водорода в замкнутом цикле. Способ в промышленном масштабе для получения порошков ниобия освоен в 1977–1978 гг. на АО «Силмет» и в 1995–1997 гг. на АО ЧМЗ. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1, а.

Увеличение удельного заряда конденсаторов связано с уменьшением размера частиц используемых порошков, что вызывает трудности в работе у потребителей. Лучшими характеристиками обладают порошки, полученные агломерацией мелкодисперсных частиц. По заказу НИИ «Гириконт» нами была разработана оригинальная технология агломерации непосредственно порошка гидрида с использованием водорода в замкнутом цикле (рис. 1, б). Для ее реализации, в соответствии с решением координационного совета по металлургии тантала от 22.06.1989, на АО «УМЗ» создали опытно-промышленную установку. По результатам испытаний опытно-промышленных партий порошков предприятие выпустило ТУ 120 РК 76224400-410-93 на порошок танталовый агломерированный. Начиная с 1998 г. на модельной установке ИХТРЭМС по договорам с предприятиями изготовлено около 4 т порошков с удельным зарядом $4\,500$ – $7\,200\text{ мКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Порошки использовали в серийном производстве АО «Завод “Мезон”», АО «Реконт», АО «НИИ “Гириконт”».

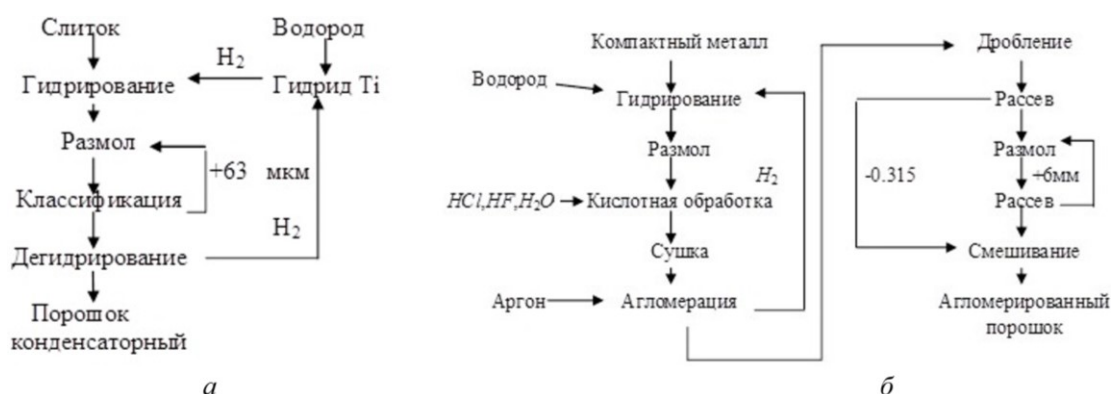


Рис. 1. Принципиальная схема процесса:
а — гидрирования-дегидрирования; б — получения агломерированных конденсаторных порошков, с использованием водорода в замкнутом цикле

Возможность получения высокочистых гептафторотанталата калия и натрия по разработанным в ИХТРЭМС технологиям позволила в 1985 г. начать исследования по технологии высокочистых натриетермических конденсаторных порошков. Для укрупненной проверки результатов лабораторных исследований была создана модельная установка, реактор которой позволяет получать до 6 кг порошка Та за один цикл восстановления (рис. 2, а). В короткие сроки были разработаны технические условия ТУ ТЦАФ.6700093.001 от 10.02.94 и организован выпуск опытных партий конденсаторных порошков с удельным зарядом 8000–14000 мкКл·г⁻¹, которые использовали в производстве конденсаторов АО «Завод «Мезон»», АО «НИИ «Гириконт»», АО «Электонд», АО «НЗР «Оксид»».



Рис. 2. Установка восстановления (а) и письмо с обращением директора ИХТРЭМС В. Т. Калинникова к руководству АО ЧМЗ по организации производства танталовых конденсаторных порошков (б)

Достигнутые практические результаты по технологии осколочных агломерированных и натриетермических порошков позволили директору ИХТРЭМС член-корр. РАН В. Т. Калинникову уже в 1997 г. обратиться к руководству АО ЧМЗ с предложением организации производства танталовых конденсаторных порошков (рис. 2, б).

Дальнейшие исследования по повышению удельного заряда натриетермических конденсаторных порошков позволили дополнить ТУ ТЦАФ.6700093.001 требованиями к порошкам с зарядом 20 000–70 000 мкКл·г⁻¹, которые в своих разработках использовал НИИ «Гириконт». Конечным

результатом исследований по технологии осколочных агломерированных и высокеемких натриетермических порошков явилась разработка исходных данных для проектирования на АО ЧМЗ промышленного производства этих классов конденсаторных порошков (2018 г.).

Потребность конденсаторной промышленности в отечественных порошках с удельным зарядом на уровне 100 тыс. $\text{мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ и выше дала основание начать в 2006 г. исследования по технологии высокеемких магниетермических конденсаторных танталовых порошков. Нами исследовано влияние генезиса прекурсора (Ta_2O_5) и условий восстановления на характеристики получаемого магниетермического порошка тантала. Определены режимы последующих операций для придания порошку необходимых в производстве конденсаторов характеристик. Это позволило по договору с АО «НИИ “Тириконд”» в 2019–2021 гг. на модельной установке (рис. 3, а) с разовой загрузкой пентаоксида до 750 г получить первичные порошки с удельной поверхностью на уровне $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием кислорода около 1,5 %. Модификацию характеристик первичных порошков для уменьшения содержания кислорода, регулировки удельного заряда и улучшения текучести осуществляли разными способами [2]. Это позволило по разработанной технологии изготовить опытные партии магниетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом от 80000 до 120 000 $\text{мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$. Термообработка предварительно гранулированного порошка в вакууме с последующим раскислением позволила получить порошки с хорошей текучестью (рис. 3, б).

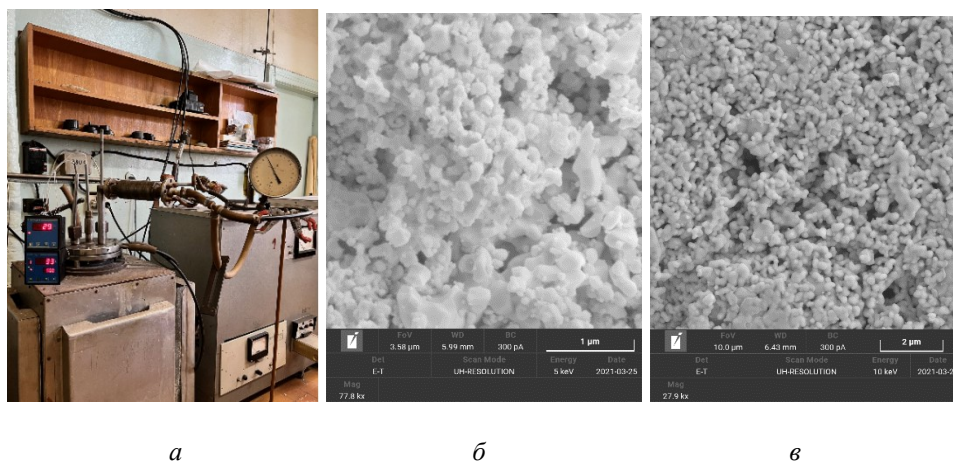


Рис. 3. Вид модельной установки восстановления (а), конденсаторный порошок (б) и спеченный анод из него (в)

Опытные партии порошков прошли технологическое опробование в АО «НИИ “Тириконд”». На основании полученных результатов разработаны технические условия ТУ 24.45.30-001-24903273-2021 на порошки танталовые конденсаторные классов К-80, К-90, К-100, К-120. В институте продолжают работы по совершенствованию технологии танталовых магниетермических порошков с целью улучшения текучести порошков и электрических характеристик анодов. Работа осуществляется в тесном контакте с производителями конденсаторов.

Сверхпроводящие материалы на основе ниобия

Исследования по получению сверхпроводящих материалов на основе ниобия в ИХТРЭМС развивались с начала 1970-х гг. Была разработана технология нанесения на подложки из различных металлов сверхпроводящих покрытий высокочистого ниобия и соединения Nb_3Sn из расплавов солей [3]. При разработке технологии была выполнена работа по созданию комплекса, включающего измерение широкого спектра физико-механических свойств сверхпроводящих материалов (рис. 4). Использование комплекса позволило исследовать структурные особенности материалов, влияние технологических параметров процесса нанесения сверхпроводника на его критические и другие характеристики [4], что, в соответствии с научно-технической программой 0.14.02 (Распоряжение

Академии наук № 10103-893 от 11 июня 1987 г.), обеспечило разработку и изготовление устройств, использующих явление сверхпроводимости (ротор криогенного гироскопа, СВЧ-резонаторы, магнитные экраны, и др.). Работу осуществляли в тесном контакте с предприятиями НПО «Азимут» и НИИЭФА им. Д. В. Ефремова.

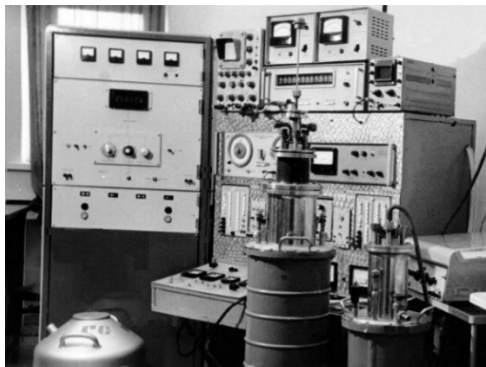


Рис. 4. Общий вид установки для исследований материалов при криогенных температурах

Порошки натриетермического циркония

Порошки циркония, получаемые металлотермическим восстановлением фтороцирконата калия натрием, нашли широкое применение в качестве компонента различных пиротехнических устройств [5]. Поскольку производство таких порошков осталось в Украине, в ИХТРЭМС по заказу ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и поддержке директора института академика В. Т. Калининкова в 1997–2000 гг. была разработана пожаро-взрывобезопасная технология порошка циркония натриетермического, соответствующего ТУ 48-4-376-76 на порошок марки ПЦрН-А, из отечественного сырья. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 5.

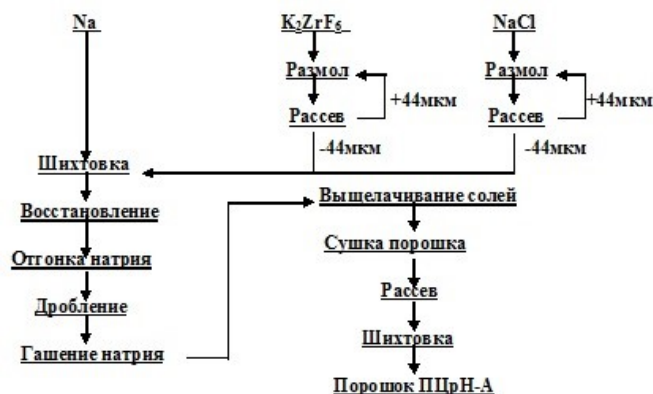


Рис. 5. Технологическая схема получения порошка циркония натриетермического

Для обеспечения пожаробезопасности процесса предложена отгонка остатков щелочного металла после завершения восстановления. Опробование опытных партий порошков, изготовленных в ИХТРЭМС, выполненное в «РФЯЦ-ВНИИЭФ», показало, что они отвечают всем требованиям, предъявляемым к воспламенительным пиротехническим составам. В 2005–2008 гг. технология освоена на опытно-промышленном участке ФГУП «ПО «Маяк»». В 2010 г. по договору с ОАО «Гиредмет» были разработаны исходные данные для проектирования промышленного производства (2 т/год) и осуществлялось научное сопровождение проекта. Технологическое сопровождение организации промышленного производства натриетермического порошка циркония осуществлялось в 2023 г. по договору с АО ЧМЗ.

Выводы

В результате проведенных исследований в ИХТРЭМС разработаны:

- 1) технологии агломерированных осколочных, натриетермических и магниетермических танталовых конденсаторных порошков, которые могут служить основой для создания отечественного промышленного производства конденсаторных порошков всех классов;
- 2) технология нанесения сверхпроводящих покрытий на основе ниобия и станныда ниобия, обеспечивающая возможность изготовления сверхпроводящих устройств различного назначения;
- 3) пожаро-взрывобезопасная технология порошка циркония натриетермического марки ПЦрН-А из отечественного сырья, внедрение которой позволило обеспечить отрасль важным стратегическим материалом.

Список источников

1. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation // T.I.C. bulletin. 2020. No. 180. P. 10–15.
2. Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Исследование термической обработки магниетермических порошков тантала и ниобия // Металлы. 2017. № 6. С. 3–10.
3. Колосов В. Н. Критерии выбора подложки для электрохимического осаждения Nb₃Sn // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 1094–1105.
4. Колосов В. Н., Шевырев А. А. Структура и текстура электролитических сверхпроводящих покрытий высокочистого ниобия // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. С. 839–845.
5. von Miller G. L. Zirconium. London. Butterworths Scientific Publications, 1957, 548 p.

References

1. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation. *T.I.C. bulletin*, 2020, No. 180, pp. 10–15.
2. Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Heat treatment of tantalum and niobium powders prepared by magnesium-thermic reduction. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2017, No. 11, pp. 905–911. (In Russ.).
3. Kolosov V. N. Criteria for selecting substrates for Nb₃Sn electrodeposition. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, pp. 961–971. (In Russ.).
4. Kolosov V. N., Shevyrev A. A. Structure and texture of electrolytic superconducting coatings of high purity niobium. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, pp. 786–792. (In Russ.).
5. von Miller G. L. *Zirconium*. London, Butterworths Scientific Publications, 1957, 548 p.

Информация об авторах

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

Т. Ю. Прохорова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

М. Н. Мирошниченко — кандидат технических наук, научный сотрудник;

М. В. Крыжанов — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

V. M. Orlov — DSc (Engineering), Principal Researcher;

V. N. Kolosov — DSc (Engineering), Principal Researcher;

T. Yu. Prokhorova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher;

M. V. Kryzhanov — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.05.2025; принята к публикации 02.07.2025.

The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.05.2025; accepted for publication 02.07.2025.