

Научная статья
УДК 669.294:621.762.22'24
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.010

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ

Вениамин Моисеевич Орлов¹, Татьяна Юрьевна Прохорова²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

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

²*t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>*

Аннотация

Приведены результаты исследований в области получения танталовых конденсаторных порошков магниетермическим восстановлением пентаоксида тантала. Рассмотрены различные технологические приемы для масштабирования процесса восстановления с целью получения укрупненных партий порошка. Оптимизирован температурный режим восстановления и определены условия, позволившие улучшить качество получаемого порошка.

Ключевые слова:

тантал, порошок, магниетермическое восстановление

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:

Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Влияние условий восстановления на характеристики магниетермических танталовых порошков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 60–65. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.010.

Original article

INFLUENCE OF REDUCTION CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM-THERMAL TANTALUM POWDERS

Veniamin M. Orlov¹, Tatiana Yu. Prokhorova²

^{1, 2}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*v.orlov@ksc.ru*

²*t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>*

Abstract

The results of research in the field of obtaining tantalum capacitor powders by magnesium-thermal reduction of tantalum pentoxide are presented. Various technological methods for scaling the reduction process in order to obtain larger batches of powder are considered. The temperature regime of reduction is optimized and conditions that allowed us to improve the quality of the obtained powder were determined.

Keywords:

tantalum, powders, magnesium thermal reduction

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:

Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Influence of reduction conditions on the characteristics of magnesium-thermal tantalum powders // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 60–65. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.010.

Введение

В настоящее время конденсаторные танталовые порошки получают несколькими способами. Осколочные порошки — методом гидрирования-размола-дегидрирования, натриетермические — восстановлением гептафторотанталата калия, магниетермические — восстановлением пентаоксида тантала [1]. Существуют различные варианты ведения процесса магниетермического восстановления [2–4], но обычно используют вариант восстановления парами [5–8]. При восстановлении пентаоксида тантала парами магния одним из ограничивающих факторов является толщина восстанавливаемого слоя оксида, т. к. скорость восстановления определяется проводимостью пор в слое пентаоксида [9]. Следовательно, при переходе к получению укрупненных партий необходимо учитывать этот фактор.

Результаты

В работе использовали пентаоксид тантала Ta_2O_5 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ), предварительно термообработанный на воздухе для улучшения газопроницаемости слоя загрузки в процессе восстановления.

Восстановление укрупненных партий пентаоксида тантала проводили на модельной установке, принципиальная схема которой идентична лабораторной. Реторта-реактор (рис. 1) изготовлена из нержавеющей стали 1X18H10T (внутренний диаметр — 150 мм, высота — 500 мм), нагрев осуществляется электропечью. Внутренний диаметр реакционного стакана 7–125 мм, высота — 255 мм.

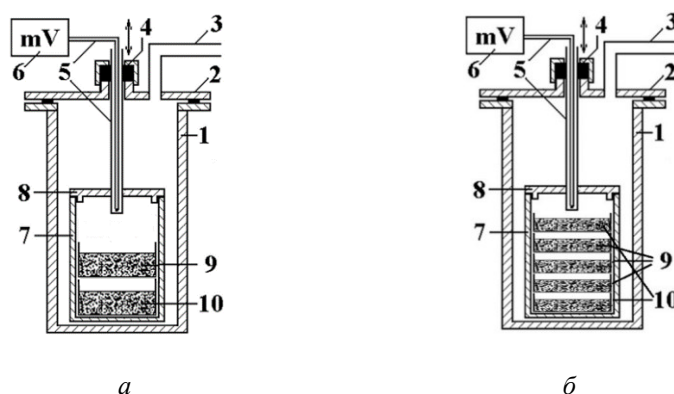


Рис. 1. Схема размещения контейнеров с пентаоксидом и магнием при восстановлении парами магния небольших количеств (а) и укрупненных партий Ta_2O_5 (б):

1 — реторта-реактор; 2 — крышка реторты; 3 — патрубок для подсоединения к вакуумной линии и заполнения аргоном; 4 — вакуумное уплотнение; 5 — термопара; 6 — термодатчик 13К5; 7 — реакционный стакан; 8 — крышка стакана; 9 — контейнеры с пентаоксидом тантала, 10 — контейнеры с магнием

Для восстановления Ta_2O_5 в количестве до 150 г (высота слоя Ta_2O_5 — около 3 см) использовали схему расположения контейнеров с пентаоксидом и магнием в реакционном стакане, представленную на рис. 1, а. Полное восстановление загрузки при температуре 830 °С и остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа осуществлялось за 5 ч выдержки.

Тантал из реакционной массы выделяли, дважды промывая ее 15 %-м раствором HNO_3 в течение 90 мин, затем водой до нейтральной реакции. Полученный порошок сушили при 85 °С на воздухе.

При увеличении массы восстанавливаемого материала до 300 г устанавливали еще один контейнер с Ta_2O_5 . Длительность выдержки увеличивали до 6 ч. При этом в верхней чашке часто часть Ta_2O_5 оставалась невосстановленной. В реакционной массе визуально наблюдались белые включения, представляющие собой по данным РФА Ta_2O_5 . Кроме того, порошки тантала из верхней и нижней чашки отличались по своим характеристикам (рис. 2, табл. 1, №№ 1–4).

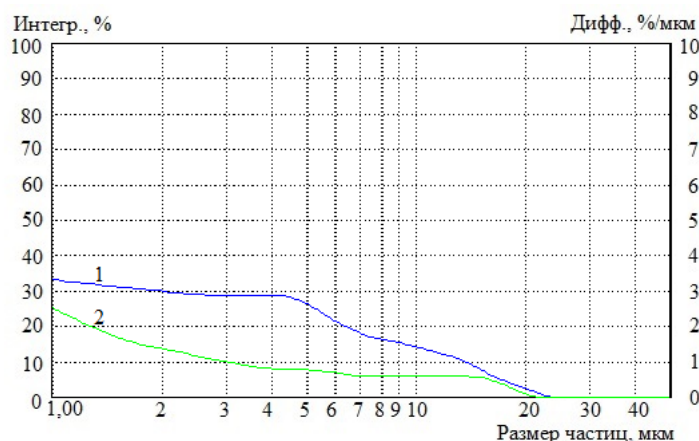


Рис. 2. Распределение масс частиц по размерам в порошке № 1 (табл. 1):
1 — из нижнего контейнера; 2 — из верхнего контейнера

Была исследована возможность улучшения качества порошка тантала при такой же загрузке за счет изменения схемы расположения контейнеров. В реакционном стакане размещали 5 контейнеров, расположив контейнеры с магнием снизу и поверх 3 контейнеров с пентаоксидом (см. рис. 1, б). Загрузка пентаоксида в контейнер составляет 100 г Ta_2O_5 при высоте слоя около 2 см. Увеличение площади испарения магния и уменьшение толщины слоя пентаоксида могли способствовать сокращению длительности процесса восстановления.

Таблица 1

Характеристики танталовых порошков укрупненных партий,
полученных при разном расположении контейнеров с Ta_2O_5

№ п/п	Положение контейнера с Ta_2O_5	$S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$\gamma, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\text{C}_\text{O}, \%$
1 контейнер с Mg (внизу)				
1	Верх	9,3	2,51	1,9
	Низ	5,8	2,32	1,4
2	Верх	13,4	1,44	6,5
	Низ	10,0	1,58	2,8
3	Верх	5,1	1,17	1,3
	Низ	3,8	1,26	0,9
4	Верх	7,6	1,44	1,7
	Низ	6,3	1,53	1,3
2 контейнера с Mg — внизу и вверху				
5	Верх	5,4	1,35	1,2
	Середина	5,3	1,46	1,2
	Низ	5,5	1,45	1,2
6	Верх	4,3	1,42	1,3
	Середина	4,3	1,36	1,2
	Низ	4,4	1,38	1,3

Примечание. S, γ — удельная поверхность и насыпная плотность порошка; C_O — содержание кислорода в порошке.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных (№№ 5, 6), при новой схеме размещения танталовые порошки во всех трех контейнерах имели одинаковую удельную поверхность и близкий гранулометрический состав (рис. 3). Таким образом, за один цикл восстанавливали 300 г Ta_2O_5 , получив при этом в каждом контейнере идентичный по характеристикам порошок.

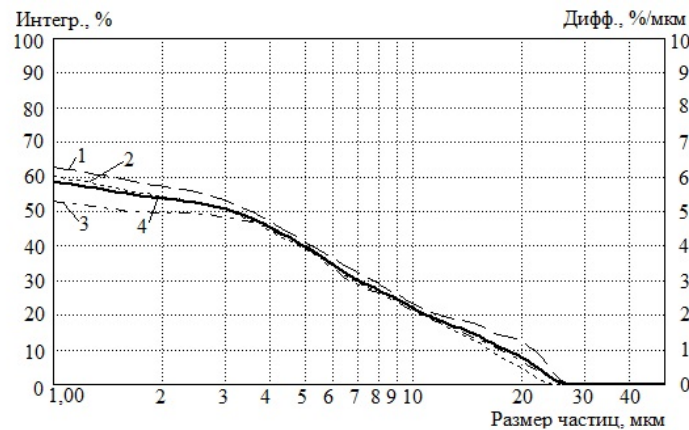


Рис. 3. Распределение масс частиц по размерам в порошке № 5 (см. табл. 1):
1, 2, 3 — из нижнего, среднего и верхнего контейнеров соответственно; 4 — кривая среднего результата

С целью сокращения времени восстановления укрупненных партий пентаоксида тантала был проведен ряд экспериментов, в которых меняли скорость испарения магния в процессе восстановления изменением температуры.

На начальной стадии, чтобы избежать чрезмерного локального повышения температуры, в течение 1 ч поддерживали температуру 820 °С при остаточном давлении аргона 5 кПа. Затем для ускорения подачи паров магния в зону реакции температуру поднимали до 880 °С и делали выдержку 1 ч. Затем температуру снижали до 830 °С и для обеспечения полного восстановления делали выдержку в течение 1–2 ч. Снижение скорости испарения магния на завершающей стадии восстановления позволило существенно снизить потери магния из реактора. Полноту восстановления контролировали по содержанию магния в порошке (C_{Mg}), так как в процессе восстановления оксид магния может взаимодействовать с Ta_2O_5 с образованием танталатов магния, что приводит к повышенному содержанию Mg в случае неполного восстановления. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Восстановление Ta_2O_5 в 3 этапа

№ п/п	Время выдержки на заключительном этапе, ч	Количество контейнеров		Позиция контейнеров с Ta_2O_5	C_{Mg} , %
		Mg	Ta_2O_5		
1	1	1	2	Верх	0,0075
				Низ	0,0080
2	1	2	3	Верх	0,0020
				Середина	0,0220
				Низ	0,0020
3	2	1	2	Верх	0,0020
				Низ	0,0020
4	2	1	3	Верх	0,0240
				Середина	0,0030
				Низ	0,0020
5	2	2	3	Верх	0,0008
				Середина	0,0008
				Низ	0,0009

Визуально присутствие невосстановленного Ta_2O_5 не наблюдалось уже при выдержке на заключительном этапе в течение 1 ч. При этом, как видно из приведенных данных (см. табл. 2),

содержание Mg в порошках тантала существенно различается в зависимости от расположения и количества контейнеров. Так, в случае, когда восстанавливали Ta_2O_5 в 3-х контейнерах (2 контейнера с магнием), содержание Mg в танталовом порошке из среднего контейнера было на порядок больше, чем в порошке из нижнего и верхнего контейнеров. При увеличении времени выдержки на последнем этапе до 2 ч в случае загрузки одного контейнера с магнием и двух контейнеров с Ta_2O_5 содержание Mg в порошке снизилось в 4 раза (см. № 1 и 3 табл. 2). В этих условиях при восстановлении трех контейнеров с Ta_2O_5 (высота слоя — 2 см) одного контейнера с Mg недостаточно: содержание Mg в порошке из верхнего контейнера было на порядок больше, чем из нижнего и среднего (№ 4, табл. 2). Это является следствием высокой скорости поглощения паров магния в ходе реакции. Пары магния поступают в достаточном количестве в верхний контейнер с пентаоксидом только после восстановления основной массы Ta_2O_5 в нижнем контейнере. Размещение над контейнерами с Ta_2O_5 второго контейнера с Mg решает эту проблему. В таких условиях восстановления — 820 °C, 5 кПа, 1 ч, 880 °C, 1 ч, 830 °C, 2 ч — были получены порошки с содержанием магния менее 0,001 %, что в 2–3 раза меньше, чем допустимое в производимых зарубежными фирмами танталовых магниетермических конденсаторных порошках. Предлагаемый температурный режим позволил сократить время восстановления на 30 %.

Выводы

Изменение расположения магния и увеличение в 2 раза площади его испарения, а также уменьшение слоя загрузки Ta_2O_5 способствовало получению близкого по характеристикам порошка во всем объеме загрузки.

Регулирование скорости испарения магния за счет изменения температурного режима восстановления (820 °C, 1 ч, 880 °C, 1 ч, 830 °C, 2 ч) позволило сократить время восстановления на 30 %.

Список источников

1. Freeman Y. *Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications*, Springer International Publishing AG 2018, 120 p.
2. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., and Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // *Combust. Flame*. 2003. V. 135, № 4. P. 539–545.
3. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Металлы*. 2010. № 3. С. 18–23.
4. Lee Y.-K., Sim J.-J., Byeon J.-S. et al. Production of High-Purity Tantalum Metal Powder for Capacitors Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *Arch. Metall. Mater.* 2021. V. 66, № 4. P. 935–939.
5. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 100. Paper 105620.
6. Haas H., Schnitter C., Sato N. et al. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // *CARTS Symposium Proceedings*, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida. 2009. P. 209–212.
7. Hwang S. M. Wang J. P., and Lee D. W. Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide // *Metals*. 2019. V. 9, № 2. Paper 205.
8. Luidold S. and Ressel R. Tantalum and niobium powders for electrolytic capacitors // *Proc. Eur. Metallurgical Conf. EMC 2009*, Innsbruck, 2009. https://www.researchgate.net/publication/2821_78350_Tantalum_and_niobium_powders_for_electrolytic_capacitors (дата обращения: 20.05.2025).
9. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Сухоруков В. В. Магниетермическое восстановление пентаоксида тантала // *Перспективные материалы*. 2011. № 13. С. 231–237.

References

1. Freeman Y. *Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications*, Springer International Publishing AG 2018, 120 p.
2. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., and Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder. *Combust. Flame*, 2003, vol. 135, no. 4, pp. 539–545.
3. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesium-Thermic Reduction of Tantalum Oxide by Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Russain Metallurgy (Metally)*, 2010, no. 5, pp. 384–388. (In Russ.).

4. Lee Y.-K., Sim J.-J., Byeon J.-S. et al. Production of High-Purity Tantalum Metal Powder for Capacitors Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Arch. Metall. Mater.*, 2021, vol. 66, no. 4, pp. 935–939.
5. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2021, vol. 100, Paper 105620.
6. Haas H., Schnitter C., Sato N. et al. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders. *CARTS Symposium Proceedings, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida*, 2009, pp. 209–212.
7. Hwang S. M., Wang J. P., and Lee D. W. Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 2, Paper 205. DOI: 10.3390/MET9020205.
8. Luidold S. and Ressel R. Tantalum and niobium powders for electrolytic capacitors. *Proc. Eur. Metallurgical Conf. EMC 2009, Innsbruck*, 2009. https://www.researchgate.net/publication/2821_78350_Tantalum_and_niobium_powders_for_electrolytic_capacitors (accessed 20.05.2025).
9. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Sukhorukov V. V. Magniyetermicheskoye vosstanovleniye pentaoksida tantala. *Perspektivnyye materialy*, 2011, no. 13, pp. 231–237. (In Russ.).

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 03.07.2025.
The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 03.07.2025.