

Научная статья
УДК 669.294:621.762.22/24
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.035

РАЗРАБОТКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ПОРОШКОВ С УДЕЛЬНЫМ ЗАРЯДОМ ОТ 3 000 ДО 120 000 мкКл/г

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
Автор, ответственный за переписку: Татьяна Юрьевна Прохорова, t.prokhorova@ksc.ru

Аннотация

Приведены практические результаты исследований Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) в области получения танталовых конденсаторных порошков различных классов. Рассмотрены принципиальные технологические схемы и оригинальные решения отдельных, входящих в них операций получения агломерированных осколочных порошков с удельным зарядом 3 000–6 500 мкКл·г⁻¹, натриетермических конденсаторных порошков с удельным зарядом 8 000–70 000 мкКл·г⁻¹ и магниетермических порошков с удельным зарядом 80 000–120 000 мкКл·г⁻¹.

Ключевые слова:

тантал, порошок, удельная поверхность, удельный заряд

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Разработки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья в области танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом от 3 000 до 120 000 мкКл/г / В. М. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 187–191. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.035

Original article

DEVELOPMENTS OF ICT KSC RAS IN THE FIELD OF TECHNOLOGY OF TANTALUM CAPACITOR POWDERS WITH A SPECIFIC CHARGE FROM 3 000 TO 120 000 μC/g

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

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
Corresponding author: Tatiana Yu. Prokhorova, t.prokhorova@ksc.ru

Abstract

The results of research in the field of obtaining tantalum capacitor powders in ICT KSC RAS are presented. The basic technological schemes and original solutions of individual operations included in them for obtaining agglomerated electron-beam (EB) powders with a specific charge 3 000–6 500 μC/g, sodium-thermal powders with a specific charge 8 000–70 000 μC/g, and magnesium-thermal tantalum powders (specific charge 80 000–120 000 μC/g) are considered.

Keywords:

tantalum, powders, specific surface area, specific charge

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for I. V. Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Developments of ICT KSC RAS in the field of technology of tantalum capacitor powders with a specific charge from 3 000 to 120 000 μC/g / V. M. Orlov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 187–191. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.035

Введение

Ежегодно в мире более трети всего произведённого тантала потребляется конденсаторной промышленностью [1], большую часть при этом составляет танталовый порошок [2]. Благодаря уникальным

свойствам анодного оксида, служащего диэлектриком, танталовые конденсаторы отличаются высокой надежностью, долговечностью, высокой объёмной эффективностью при работе в широком температурном диапазоне. Это делает их востребованными в различных областях жизнедеятельности человека [3, 4].

В настоящее время в производстве конденсаторов используют три типа танталовых порошков, отличающихся технологией производства и, соответственно, морфологией частиц. Порошки с осколочной формой частиц получают из слитков высокочистого металла методом гидрирования — размол — дегидрирования. Удельный заряд таких порошков не превышает $7\,000\text{ мКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Их используют главным образом для изготовления особо надёжных конденсаторов, применяющихся в аппаратуре специального назначения. Для получения порошков с более высоким удельным зарядом от $8\,000$ до $90\,000\text{ мКл}\cdot\text{г}^{-1}$ применяют натриетермические порошки с развитой формой частиц, изготовленные восстановлением гептафторотанталата калия и подвергнутые дальнейшим обработкам для придания им необходимых в конденсаторостроении характеристик [5]. Необходимость дальнейшей миниатюризации конденсаторов для уменьшения габаритов аппаратуры предложен способ восстановления пентаоксида тантала парами магния. Удельный заряд анодов конденсаторов из таких порошков достигает $100\,000\text{--}150\,000\text{ мКл}\cdot\text{г}^{-1}$ и выше [6].

В работе приведены практические результаты выполненных в ИХТРЭМС исследований по разработке технологии всех трех типов конденсаторных порошков.

Результаты

Порошки с осколочной формой частиц

Исследования по технологии электролитических конденсаторных танталовых порошков в лаборатории металлургии редких элементов начались с момента ее создания в декабре 1963 г. Первичный порошок получали электролизом оксифторидных расплавов [7]. Порошок прессовали в таблетки, подвергали вакуумному рафинированию при температуре $2073\text{--}2173\text{ К}$, гидрировали, размывали и дегидрировали по обычной методике. Технология прошла опытно-промышленную проверку на Ульбинском металлургическом заводе (УМЗ). Удельный заряд был на 15 % выше, чем у порошков аналогичного гранулометрического состава, полученных из слитков.

В дальнейшем был разработан способ гидрирования — дегидрирования с использованием водорода в замкнутом цикле. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1, а. Способ в промышленном масштабе для получения порошков ниобия был освоен в 1977–1978 гг. в АО «Силмет» и в 1995–1997 гг. в АО «ЧМЗ».

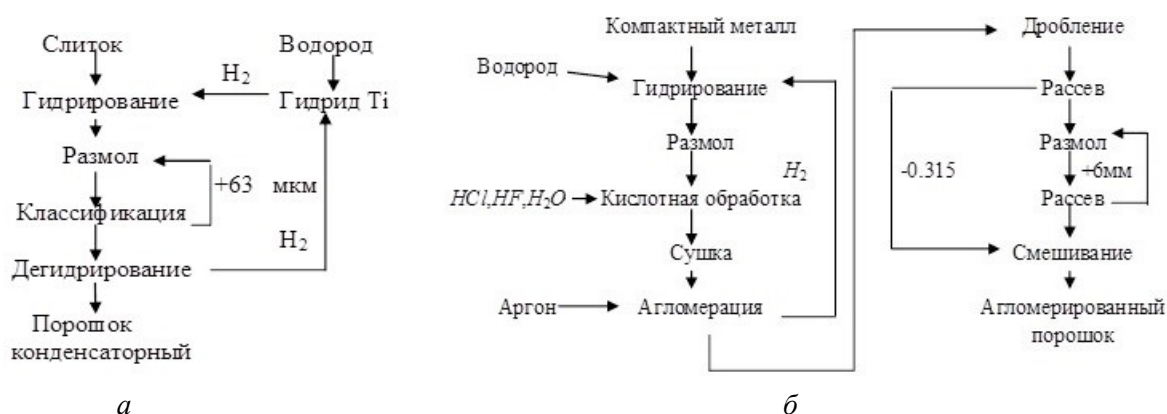


Рис. 1. Принципиальная схема процесса:
а — гидрирования — дегидрирования; б — получения агломерированных конденсаторных порошков с использованием водорода в замкнутом цикле

Увеличение удельного заряда конденсаторов связано с уменьшением размера частиц используемых порошков, что вызывает определенные трудности у потребителей. Более перспективно использование порошков, полученных агломерацией мелкодисперсных частиц [8]. Нами была разработана оригинальная технология агломерации непосредственно порошка гидроксида с использованием водорода в замкнутом цикле (рис. 1, б). Для ее реализации в соответствии с решением координационного совета

по металлургии тантала от 22 июня 1989 г. в АО «УМЗ» была создана опытно-промышленная установка. По результатам испытаний опытно-промышленных партий порошков предприятие выпустило ТУ 120 РК 76224400-410-93 на порошок танталовый агломерированный. По этим ТУ начиная с 1998 г. на модельной установке ИХТРЭМС по договорам с предприятиями изготовлено около 4 т порошков с удельным зарядом 4 500–6 500 мкКл·г⁻¹. Порошки использовали в серийном производстве АО «Завод мезон», АО «Реконд», АО «НИИ “Тириконд”». Применение агломерированных порошков взамен промышленных порошков 5-го класса позволило увеличить выход годных конденсаторов и повысить их качество.

На основании проведённых исследований разработаны исходные данные для проектирования промышленного производства осколочных агломерированных порошков тантала конденсаторного класса методом гидрирования — размола — дегидрирования в АО «ЧМЗ».

Натриетермические конденсаторные порошки

Существует большое количество вариантов ведения процесса восстановления K₂TaF₇ натрием. Как показали наши исследования, наиболее перспективным является восстановление в расплаве. Способ позволяет, меняя условия восстановления и состав расплава, получать порошки с удельным зарядом от 8 000 до 100 000 мкКл·г⁻¹.

В целом технологическая схема получения магниетермического порошка тантала конденсаторного класса включает в себя следующие операции: подготовку натрия и солей; восстановление подачей жидкого натрия на поверхность расплава солей, содержащего гептафторотанталат калия в требуемой концентрации; извлечение реакционной массы и ее выщелачивание водой с добавкой небольшого количества HCl для нейтрализации щелочи; агломерацию первичного натриетермического порошка; размол агломерата с выделением нужной фракции; легирование порошка фосфором; его твердофазное раскисление магнием с последующим выщелачиванием избытка восстановителя и MgO раствором кислоты; отмывку порошка от кислоты и его сушку.

Несмотря на такие многочисленные операции, основные характеристики порошка, в частности величина удельной поверхности, формируются на стадии восстановления. Для укрупненной проверки разрабатываемых режимов была создана модельная установка, реактор которой позволял получать до 8 кг порошка Ta за один цикл восстановления. На первой стадии были разработаны условия получения порошков с удельным зарядом 8 000–10 000 (К-10), 10 000–12 000 (К-12), 12 000–14 000 (К-14). Порошки по содержанию примесей, насыпной плотности и текучести полностью удовлетворяли требованиям производителей конденсаторов. Совместно с АО «НИИ “Тириконд”» были выпущены технические условия ТУ ТЦАФ.6700093.001 от 10 февраля 1994 г. Всего по этим ТУ было изготовлено более 250 кг порошков типа К-12 и К-14, которые использовали в производстве в АО «Мезон», АО «НИИ “Тириконд”», АО «Элеконд», НЗР «Оксид».

Дальнейшее повышения удельной поверхности натриетермических порошков достигалось за счет разных технологических приемов, основным из которых было восстановление в расплаве с повышенным содержанием кислорода [9, 10]. При этом в расплаве образуются оксисоединения, служащие ингибиторами роста частиц порошка. Все образующиеся при восстановлении побочные продукты растворимы и не загрязняют порошок. В результате получены порошки с удельным зарядом до 100 000 мкКл·г⁻¹ [11]. По результатам их технологического опробования ТУ ТЦАФ.6700093.001 были дополнены требованиями к порошкам с зарядом 20 000–70 000 мкКл·г⁻¹ (К-20, К-30, К-50 и К-70). На технические решения, принятые при разработке технологии, получено семь патентов РФ. В 2018 г. АО «ЧМЗ» переданы исходные данные для проектирования промышленного производства натриетермических порошков тантала конденсаторного класса.

Магниетермические конденсаторные порошки

Для получения удельного заряда конденсаторов на уровне 100 000 мкКл·г⁻¹ и более используют танталовые порошки, полученные восстановлением пентаоксида тантала парами магния [6]. Нами исследованы влияние температуры в интервале 750–850 °С и остаточного давления аргона в реакторе 3–10 кПа на характеристики восстановленного порошка тантала, а также режимы последующих операций для придания конденсаторному порошку необходимых в производстве характеристик. Это позволило по договору с АО «НИИ “Тириконд”» в 2019–2021 гг. выполнить исследования по разработке технологии магниетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом

от 80 000 до 120 000 мкКл·г⁻¹. Процесс восстановления вели в укрупненном реакторе с разовой загрузкой пентаоксида до 500 г. Удельная поверхность полученных первичных порошков была на уровне 5 м²/г, содержание кислорода — около 1,5 %.

Получение анодов конденсаторов с удельным зарядом 100 000–150 000 может быть обеспечено при удельной поверхности порошков на уровне всего 3–3,5 м²·г⁻¹ [6]. Большая удельная поверхность приводит к повышенному содержанию кислорода в спеченных анодах и ухудшению их параметров. Модификацию характеристик первичных порошков для уменьшения поверхности и улучшения текучести осуществляли тремя путями: 1) термообработкой предварительно гранулированного порошка в вакууме с последующим раскислением (ТПП); 2) раскислением порошка без предварительной термообработки (РП); 3) термообработкой реакционной массы (ТРМ) [12]. Принципиальная технологическая схема получения магнитоермического конденсаторного порошка этими тремя способами представлена на рис. 2.



Рис. 2. Принципиальная схема получения магнитоермического конденсаторного порошка

Удельная поверхность термообработанных порошков составляла от 2,4 до 3,0 м²·г⁻¹. Что касается текучести, то только агломерация ТПП при температуре 1150–1250 °С с последующим раскислением в парах магния позволила получить конденсаторный порошок с достаточной текучестью (11–14 с / 25 г). Следует заметить, что проблема с текучестью достаточно просто решается в случае использования в качестве прекурсора специально гранулированного пентаоксида тантала [13]. Опытные партии порошков прошли технологическое опробование в АО «НИИ “Тириконт”». По содержанию примесей и параметрам анодов порошки полностью соответствовали техническому заданию. 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.

Выводы

Разработаны основы технологии агломерированных осколочных, натриетермических и магнитоермических танталовых конденсаторных порошков, обеспечивающие возможность создания отечественного промышленного производства.

Список источников

1. Stratton P., Anderson J., Baylis R. The changing face of tantalum // T.I.C. bulletin. 2018. No. 172. P. 16–21.
2. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation // T.I.C. bulletin. 2020. No. 180. P. 10–15.
3. Zednicek T. Tantalum capacitors: current trends and potential future // T.I.C. bulletin. 2019. No. 176. P. 15–21.
4. Zednicek T. Tantalum capacitors in 5G infrastructure // T.I.C. bulletin. 2021. No. 184. P. 13–15.
5. Прохорова Т. Ю., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Колосов В. Н. Влияние условий агломерации натриетермических танталовых порошков на их характеристики // Металлы. 2014. № 4. С. 86–89.
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. Константинов В. И., Амосов В. М. Производство электролитического тантала, ниобия и их сплавов // Цветные металлы. 1962. № 8. С. 72–76.
8. Орлов В. М., Рюнгген Т. И., Новичков В. Ю. Оптимизация пористой структуры анодов электролитических конденсаторов // Порошковая металлургия. 1986. № 11. С. 27–31.
9. Колосов В. Н., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н. и др. Влияние содержания кислорода в расплаве на характеристики натриетермических танталовых порошков // Металлы. 2009. № 1. С. 99–104.

10. Колосов В. Н., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю. Получение порошков тантала натриетермическим восстановлением термообработанного на воздухе гептафторотанталата калия // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 2. С. 157–162.
11. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Получение натриетермических танталовых порошков с удельным зарядом до 100000 мкКл/г // Металлы. 2011. № 4. С. 67–70.
12. Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Исследование термической обработки магниетермических порошков тантала и ниобия. Металлы. 2017. № 6. С. 3–10.
13. Michaelis A., Schnitter C., Reichert K. et al. New Tantalum Metal Powder Quality for Solid Electrolyte Capacitors // Proceedings 16th Passive Components Conference CARTS-EUROPE 2002, 14th–17th October 2002, Nice, Port St. Laurent, France. 2002. P. 209–212.

References

1. Stratton P., Anderson J., Baylis R. The changing face of tantalum. *T.I.C. bulletin*, 2018, no. 172, pp. 16–21.
2. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation. *T.I.C. bulletin*, 2020, no. 180, pp. 10–15.
3. Zednicek T. Tantalum capacitors: current trends and potential future. *T.I.C. bulletin*, 2019, no. 176, pp. 15–21.
4. Zednicek T. Tantalum capacitors in 5G infrastructure. *T.I.C. bulletin*, 2021, No. 184, pp. 13–15.
5. Prokhorova T. Yu., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N., Kolosov V. N. [Influence of agglomeration conditions of sodium-thermal tantalum powders on their characteristics]. *Metally* [Metals], 2014, no. 4, pp. 86–89. (In Russ.).
6. Haas H., Schnitter C., Sato N., Karabulut H., Fujimori Y., Thomas O. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders. *CARTS Symposium Proceedings*, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida. 2009, pp. 209–212.
7. Konstantinov V. I., Amosov V. M. Proizvodstvo elektroliticheskogo tantala, niobiya i ikh spлавov [Production of electrolytic tantalum, niobium and their alloys]. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous metals], 1962, no. 8, pp. 72–76. (In Russ.).
8. Orlov V. M., Rungenen T. I., Novichkov V. Yu. Optimizatsiya poristoy struktury anodov elektroliticheskikh kondensatorov [Optimization of the porous structure of the anodes of electrolytic capacitors]. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy], 1986, no. 11, pp. 27–31. (In Russ.).
9. Kolosov V. N., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu., Masloboeva S. M., Belyavskii A. T. Effect of the Oxygen Content in a Salt Solution on the Characteristics of Sodium-Reduced Tantalum Powders. *Russ. Metall*, 2009, vol. 2009, pp. 88–92.
10. Kolosov V. N., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Preparation of Tantalum Powders via the Sodium Reduction of Potassium Heptafluorotantalate Heat-Treated in Air. *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 116–121.
11. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Manufacture of Sodium-Reduced Tantalum Powders with a Specific Capacity up to 100000 CV/g. *Russian Metallurgy*, 2011, vol. 2011, no. 7, pp. 660–662.
12. Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Heat Treatment of Tantalum and Niobium Powders Prepared by Magnesium-Thermic Reduction. *Russian Metallurgy*, 2017 vol. 2017, no. 11, pp. 905–911.
13. Michaelis A., Schnitter C., Reichert K., Wolf R., Merker U. New Tantalum Metal Powder Quality for Solid Electrolyte Capacitors. *Proceedings 16th Passive Components Conference CARTS-EUROPE 2002*, 14th–17th October 2002, Nice, Port St. Laurent, France, 2002, pp. 209–212.

Информация об авторах

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник, v.orlov@ksc.ru;

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник, v.kolosov@ksc.ru;

Т. Ю. Прохорова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>;

М. Н. Мирошниченко — кандидат технических наук, научный сотрудник, m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>;

М. В. Крыжанов — кандидат технических наук, научный сотрудник, m.kryzhanov@ksc.ru.

Information about the authors

V. M. Orlov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher, v.orlov@ksc.ru;

V. N. Kolosov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher, v.kolosov@ksc.ru;

T. Yu. Prokhorova — PhD (Engineering), Senior Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>;

M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>;

M. V. Kryzhanov — PhD (Engineering), Researcher, m.kryzhanov@ksc.ru.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.