

ПОЦЕЛУЕВА ВАЛЕРИЯ ВИКТОРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЕМКИХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ**

Специальность 6N0709 – Metallургия

Автореферат
диссертации на соискание степени магистра

Усть-Каменогорск,
2009 г.

Работа выполнена в ВКГТУ им. Д. Серикбаева

Научный руководитель
д.т.н., профессор

Б.В. Сырнев

Защита состоится 28 января 2010 г. в 9⁰⁰ часов на заседании ГАК при ВКГТУ по адресу: _____

Ученый секретарь
диссертационного совета _____

Представленная магистерская диссертация изложена на 69 листах и содержит 35 таблиц, 31 рисунок, библиографический список из 18 литературных источников.

Основные понятия и термины: тантал, натриетермическое восстановление, жидкофазный способ, парофазный способ, фторотанталат калия, конденсаторный порошок, крупность порошка, удельная емкость, удельный заряд, удельная поверхность, насыпная плотность, модификация, металлотермия, анод, газообразующие примеси, агломерат.

Общая характеристика работы и актуальность проблемы. Актуальность исследования обуславливается неиссякаемым спросом тантала на рынке высоких технологий. В настоящее время основным потребителем металлического тантала во всем мире является электронная промышленность. Танталовый порошок используется для изготовления анодов электролитических конденсаторов, которые кроме традиционного использования в изделиях военной техники нашли широкое применение в сотовых телефонах, компьютерах, автомобильной электронике, видеокамерах и другой бытовой технике. Танталовые конденсаторы обладают высокой температурно-временной устойчивостью электрических характеристик наряду с высоким удельным электрическим зарядом, низким удельным током утечки, выгодным диапазоном тангенса угла диэлектрических потерь.

Задача миниатюризации и снижения стоимости конденсаторов напрямую связана с улучшением химических и физических свойств танталового порошка, являющегося основой для изготовления базовых компонентов конденсатора.

Целью настоящей работы является исследование технологических возможностей по получению высокеемких танталовых конденсаторных порошков методом натриетермического восстановления.

В качестве способа получения порошка тантала был определен жидкофазный способ натриетермического восстановления, поскольку данный способ является наиболее целесообразным с точки зрения удовлетворения высоких потребительских требований.

Исследования проводились согласно методике, полностью разработанной специалистами АО «УМЗ», являющегося единственным на территории СНГ предприятием, имеющим полный производственный цикл. Для определения характеристик получаемого порошка применялись общеизвестные методики определения удельной поверхности методом БЭТ, метод определения крупности порошка по Фишеру и т.д.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определены основные области применения тантала, задачи, стоящие перед производителем высокочистых танталовых порошков, приводится обоснование необходимости проведения научных исследований, а так же краткое обоснование способа, выбранного для исследования.

В первом разделе перечислены существующие способы получения, более подробно рассмотрены:

- способ получения танталовых порошков методом механического измельчения,
- способ получения танталового порошка из оксидов

Особое внимание уделено анализу патентной литературы, где приводится обзор способов получения порошков тантала методом натрийтермического восстановления. Определены преимущества и недостатки жидкофазного и парофазного способов получения.

Приведен обзор новых тенденций в совершенствовании технологии и улучшении свойств порошка тантала, а именно:

- работа исследовательской группы компаний H.C.Starck, действующих в Германии, Японии и США, направленная на снижение содержания примесей в порошках;

- работа китайской компании Ningxia Non-ferrous Metals Smeltery (NNMS), направленная на модификацию физических свойств получаемого порошка тантала.

На основании проведенного анализа технической литературы сделан вывод, что дальнейший прогресс в развитии танталовых конденсаторов с высокой емкостью связан с существенным повышением требований к исходному порошку, увеличением числа контролируемых параметров и оптимизацией технологии восстановления танталового порошка.

В связи с этим, основной задачей представленной диссертации является оптимизация технологических параметров восстановления (регламента дозирования реагентов, продолжительности восстановления, температуры ведения процесса и т.д.), позволяющих получать порошок с определенными свойствами.

Во втором разделе представлена подробная методика проведения работы, включающая в себя характеристики исходных материалов и оборудования, подготовку шихты и сборку установки, непосредственное ведение процесса, а так же последующую гидрометаллургическую обработку восстановленной массы.

При проведении исследований отработывался процесс получения первичного порошка тантала на укрупненной лабораторной установке ЛУВ-3. Всего проведено 20 циклов восстановления. В ходе опытов изменялись следующие параметры процесса восстановления: скорость дозирования реагентов (натрия и фторотанталата калия (ФТК)); температура и продолжительность процесса восстановления; отношение массы солевого расплава ко всей массе ФТК, загруженного на процесс; отношение массы

солевого расплава к массе порции ФТК, подгружаемого в течение процесса; масса ФТК, загруженного на процесс; влияние добавки сульфата натрия. Опыты с 1-го по 3-й проводились в танталовом тигле, но после обнаружения течи в тигле последующие процессы 4-17 проводили в стальном тигле (сталь Ст3). При гидрометаллургической обработке восстановленной массы процессов 4-17 (во время гашения и водной отмывки) на емкости прикрепляли магниты, помещенные в полиэтиленовые мешочки, для улавливания железных частичек, присутствующих в растворе. Периодически отмагниченные частицы отделяли от магнитов. После изготовления нового тигля процессы 18-20 проводились в танталовом тигле. В качестве исходного использовался ФТК, полученный в цехе 58 П-224, П-1066, П-1076 и ФТК полученный в центральной научно-исследовательской лаборатории АО «УМЗ» п-46,47.



Рисунок 1 – Микрофотография исходного фторотанталата калия

При изучении влияния скорости дозирования ФТК (I группа опытов) на характеристики получаемого порошка были выявлены зависимость крупности порошка от скорости дозирования ФТК в процессе восстановления, т.е. крупность порошка снижается при увеличении скорости дозирования ФТК; а так же содержания углерода в порошке от крупности порошка, представленная на рисунке 2.

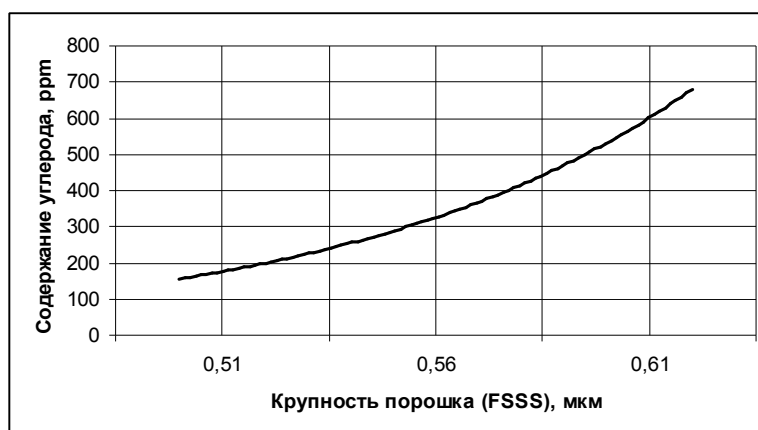


Рисунок 2 – Зависимость содержания углерода от крупности порошка

При изучении влияния скорости дозирования натрия (II группа опытов) на характеристики получаемого порошка было выявлено, что снижение крупности порошка происходит и при увеличении скорости дозирования натрия.

Изучение влияния температуры процесса восстановления (III группа опытов) позволило определить оптимальную температуру, не смотря на повышенное содержание Si, Ca, Fe, Nb, Mn, Zr, что связано с проведением процесса восстановления в стальном тигле.

Исследование влияния порционного отношения массы солевого расплава к массе порции ФТК, подгружаемого в течение процесса (IV группа опытов) позволило определить зависимости, отображенную на рисунке 3.

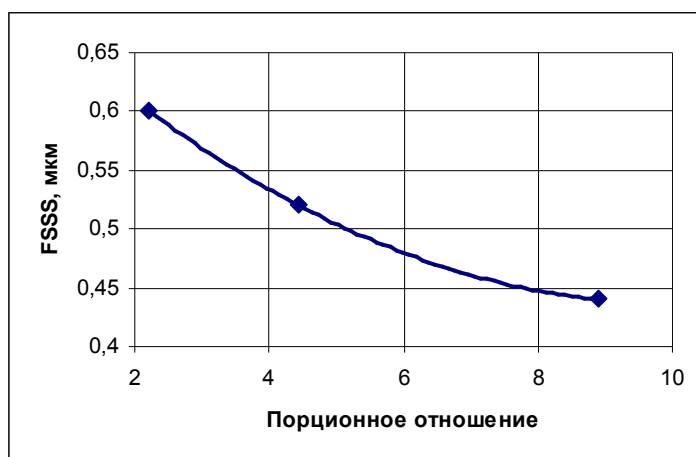
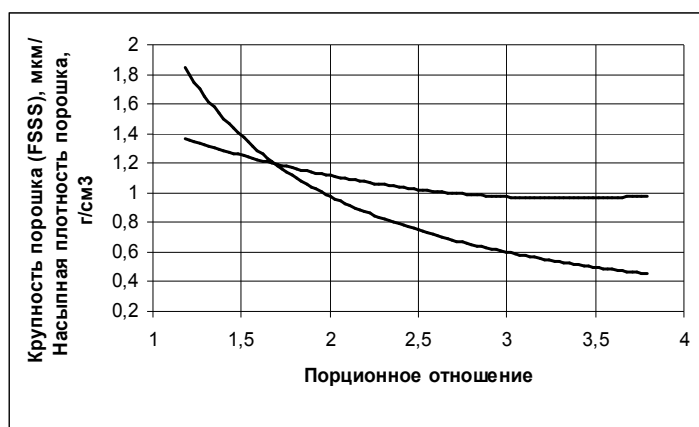


Рисунок 3 – Зависимость крупности порошка от порционного отношения массы солевого расплава к массе порции ФТК, подгружаемого в течение процесса

Исследование влияния соотношения массы солевого расплава к общей массе ФТК, загруженного на процесс (V группа опытов) позволило определить зависимости, представленные на рисунке 4.



1 – крупность порошка;

2 – насыпная плотность порошка

Рисунок 4 – Зависимость физических характеристик порошка от соотношения массы солевого расплава к общей массе ФТК, загруженного на процесс

При изучении влияния продолжительности восстановления (VI группа опытов) были выявлены зависимости, позволяющие судить о том, что увеличение времени ведения процесса влечет за собой и увеличение крупности получаемого порошка

При проведении VIII группы опытов определялась эффективность применения сульфата натрия в качестве легирующей добавки, служащей для снижения крупности порошка. Так, при проведении процесса восстановления в расплаве системы KCl-NaCl более мелкий порошок получен с применением в качестве легирующей добавки.

В третьей главе приводятся общие выводы, которые свидетельствуют о том, что при увеличении отношения массы солевого расплава к массе порции ФТК, подгружаемого в течение процесса (порционное отношение) происходит уменьшение крупности порошка по Фишеру. Однако при этом происходит увеличение содержания азота в порошке, что вероятно связано с нарушением герметичности установки при погрузке порции ФТК.

Установлено, что зависимость крупности получаемого порошка от скорости загрузки натрия и скорости загрузки ФТК в тигель носят аналогичный характер – крупность порошка уменьшается с увеличением скоростей загрузки ФТК и натрия.

В свою очередь была выявлена зависимость крупности порошка по Фишеру, насыпной плотности и содержания азота в порошке от температуры процесса. На рисунке 5 приведен график, отражающий содержание азота в порошке от температуры процесса восстановления. Т.е. с увеличением температуры насыпная плотность порошка и крупность порошка снижаются, а содержание азота увеличивается при прочих равных условиях.

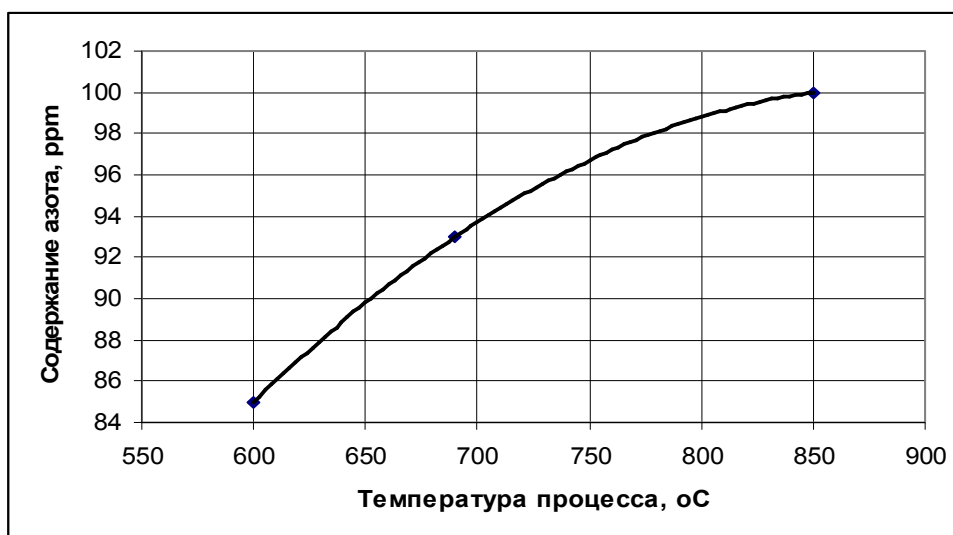


Рисунок 5 – Зависимость содержания азота в порошке от температуры процесса восстановления

На рисунке 6 приводится зависимость крупности получаемого порошка от температуры и продолжительности процесса восстановления.

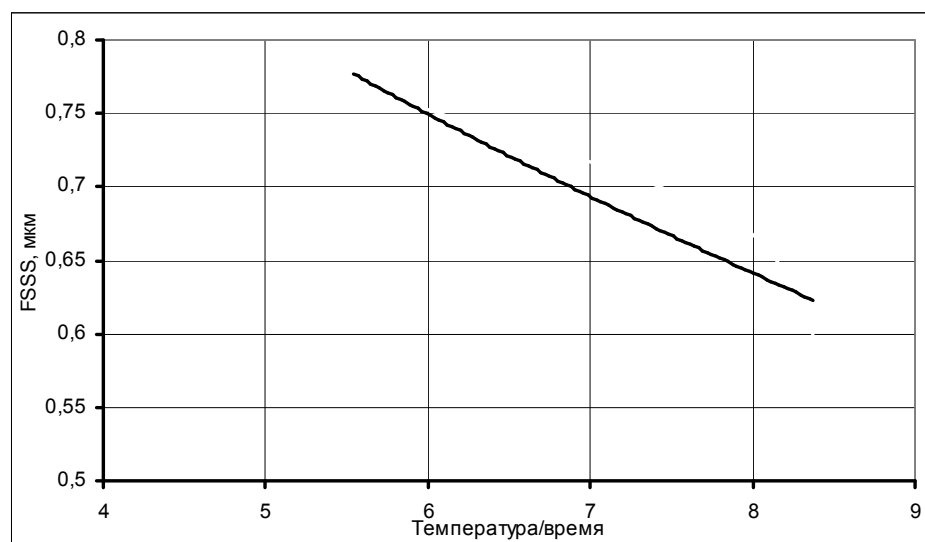


Рисунок 6 – Зависимость крупности порошка от температуры и продолжительности процесса восстановления

Как видно из рисунка 6, крупность порошка обратно пропорциональна частному от температуры по времени. Иными словами, крупность порошка тем меньше, чем выше температура и меньше продолжительность процесса.

Помимо этого было установлено, что применение сульфата натрия в качестве легирующей добавки приводит к снижению среднего крупности первичного порошка. Это обусловлено, видимо, тем, что примесные атомы блокируют центры роста частиц порошка, образующегося в процессе восстановления фторотанталата калия, и, тем самым способствуют получению более мелкодисперсного порошка. Таким образом, введение микродобавок определённых веществ в расплав открывает перспективу дальнейшего увеличения удельного заряда танталовых порошков, полученных методом жидкофазного натриетермического восстановления.

Так же, из анализа экспериментальных данных установлены зависимости насыпной плотности полученных порошков и содержания в них кислорода и азота от средней крупности порошка по Фишеру, представленные на рисунках 7-9. Как видно из указанных рисунков с увеличением крупности порошка по Фишеру насыпной вес порошка возрастает, содержание в порошке кислорода и азота снижается.

Снижение содержания газообразующих примесей в порошке при увеличении его крупности связано, вероятно, с уменьшением удельной поверхности и, соответственно, уменьшением площади сорбции (как физической сорбции, так и хемосорбции).

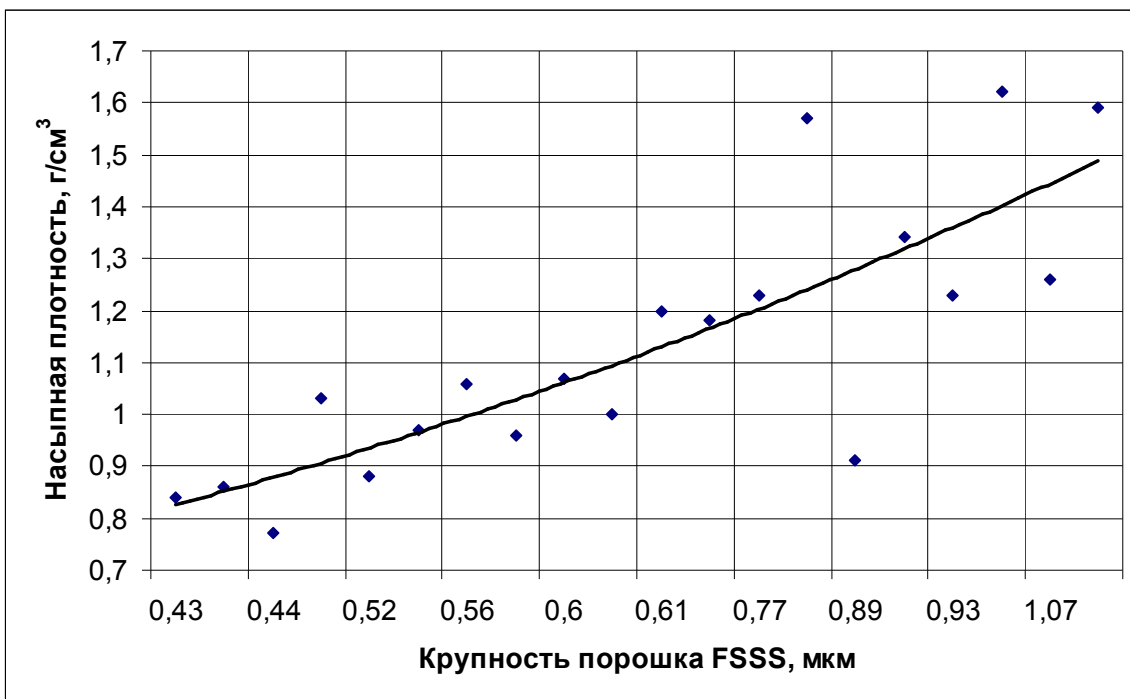


Рисунок 7 – Зависимость насыпной плотности порошков от крупности порошка

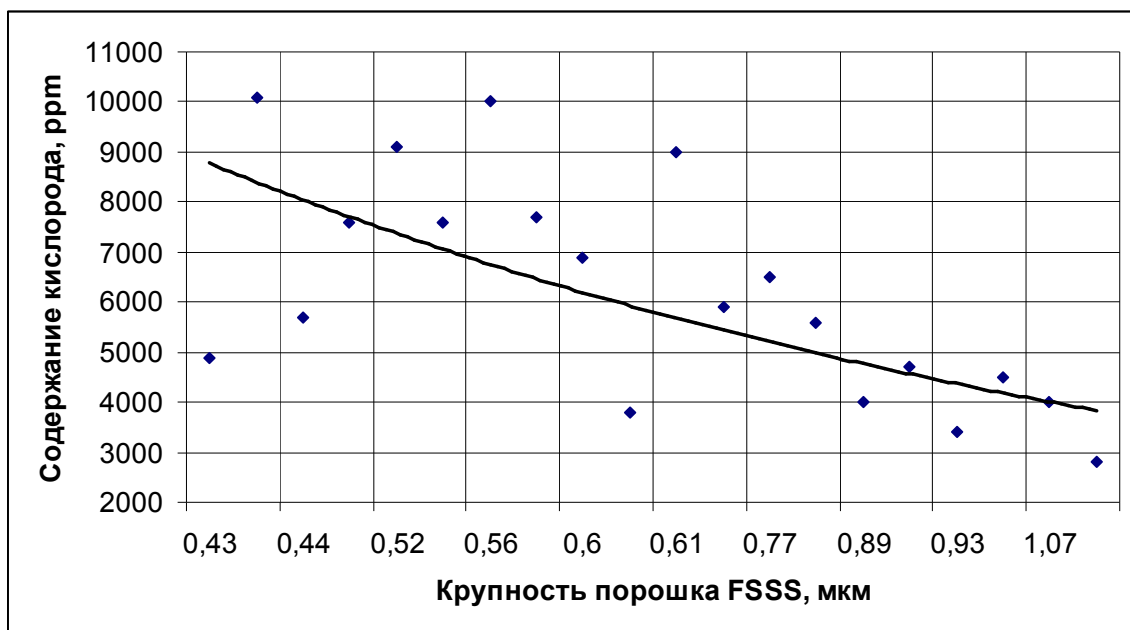


Рисунок 8 – Зависимость содержания кислорода от крупности порошка

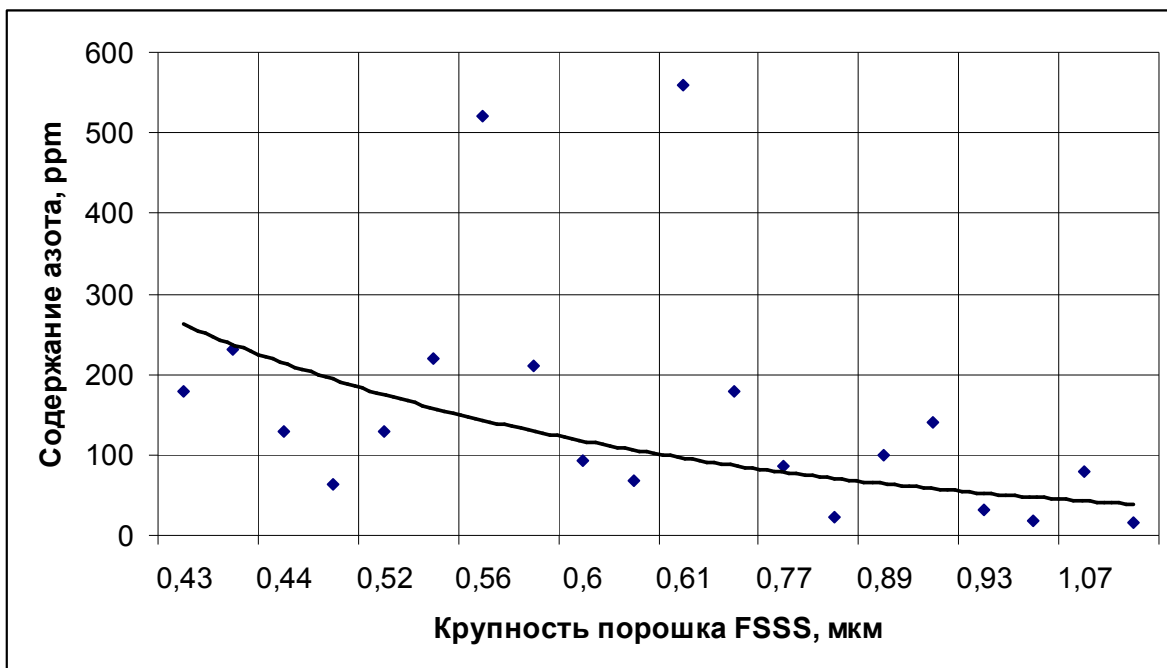


Рисунок 9 – Зависимость содержания азота от крупности порошка

На рисунках 10-12 представлены микрофотографии порошков, полученных в ходе исследовательской работы.

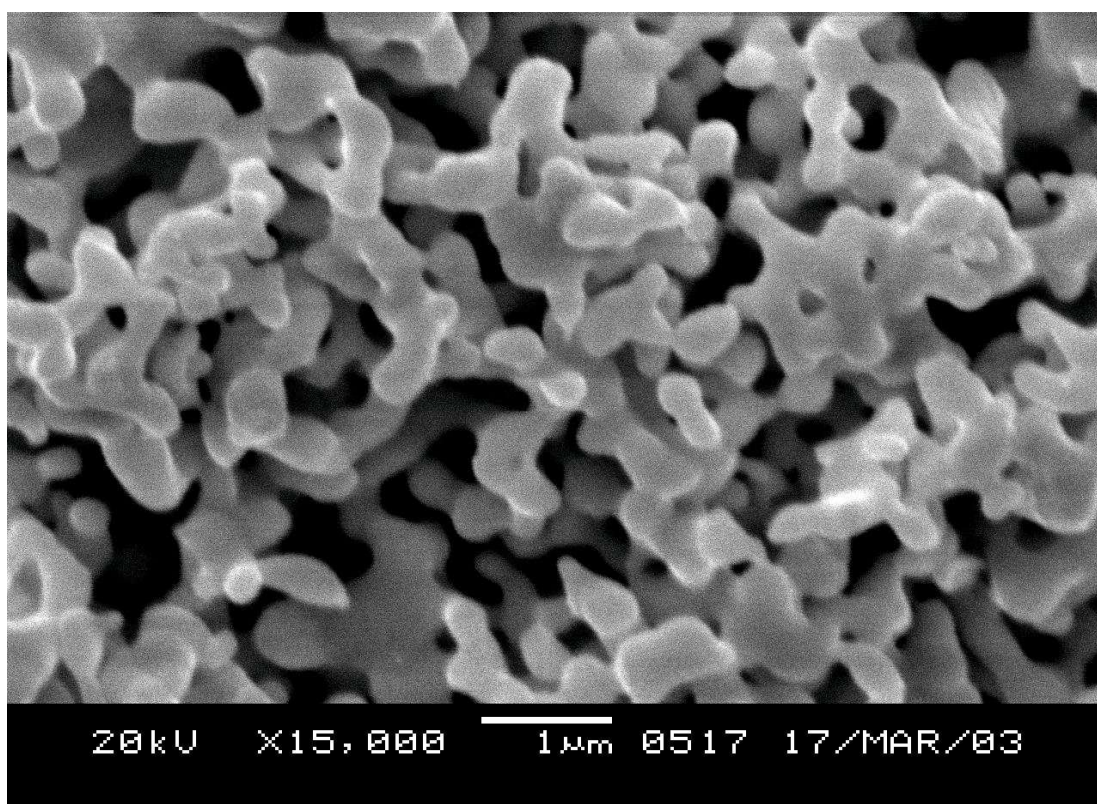


Рисунок 10 – Фотография агломерата порошка тантала, полученного жидкофазным методом (заряд 50 тыс. мкКл/г)

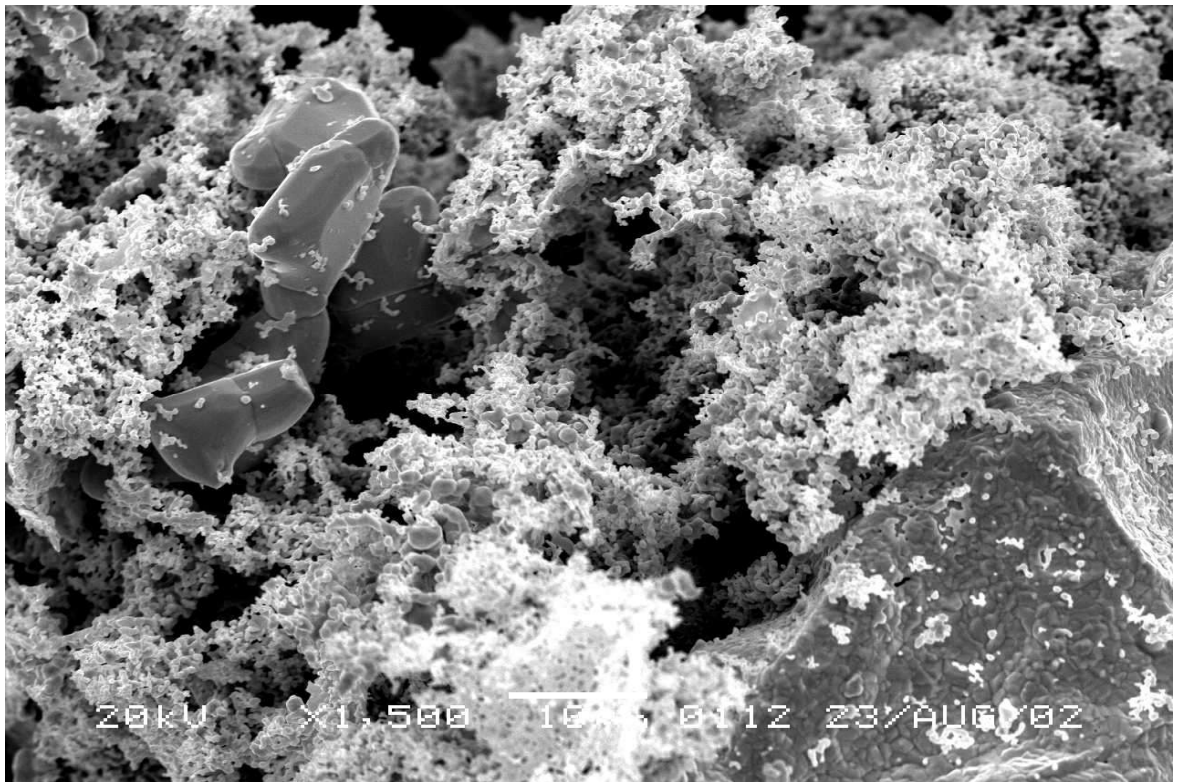


Рисунок 11 – Фотография порошка, полученного жидкофазным методом (заряд 70 тыс. мкКл/г)

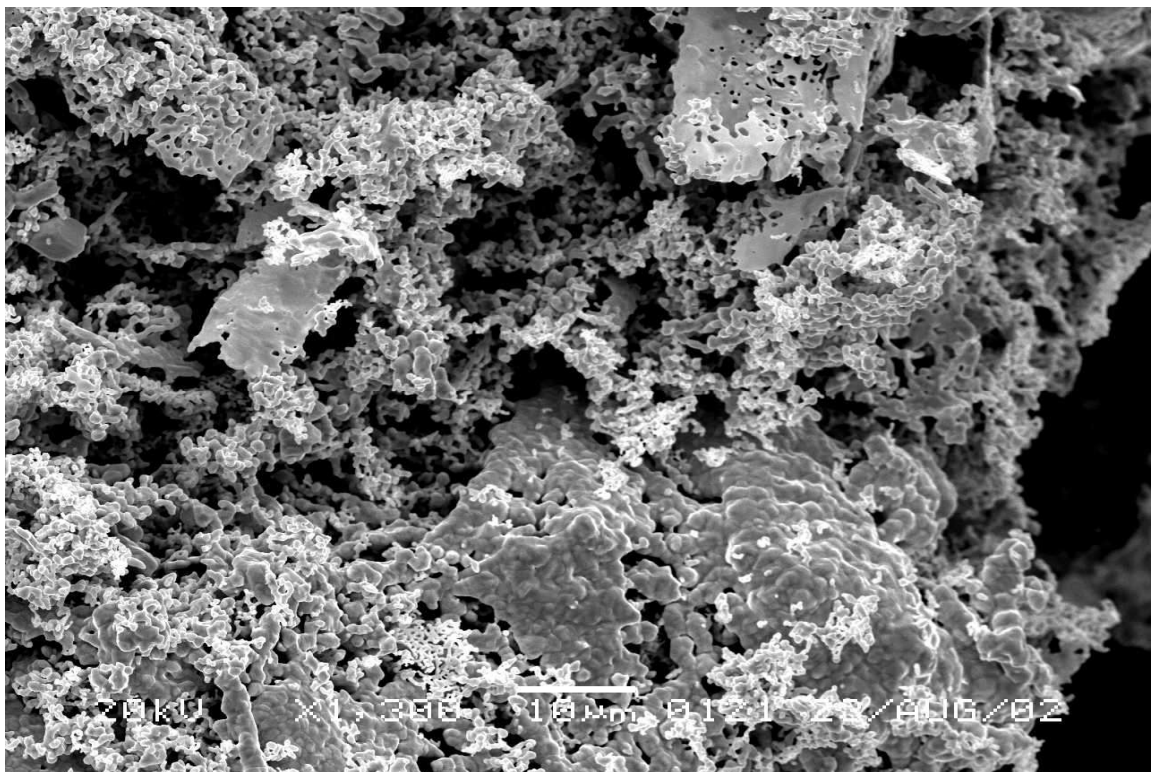


Рисунок 12 – Фотография порошка, полученного жидкофазным методом (заряд 75 тыс. мкКл/г)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения исследовательской работы в полном объеме были выполнены все производственные задачи, направленные на оптимизацию процесса восстановления. Таким образом, были определены параметры восстановления, позволяющие получать первичный порошок крупностью по Фишеру от 0,4 до 0,8 мкм, что является оптимумом для получения порошка емкостной группы от 30 до 80 тыс. мкКл/г.

Научная новизна полученных исследований позволяет говорить о танталовых порошках, как о материале с наноструктурой. Специальные методы обработки позволяют из мельчайших частиц создать в одном грамме вещества до 4,5 квадратных метров поверхности. Тем самым обеспечивается колоссальная емкость в единице массы. Для примера: всего из 0,5 грамма высокочастотного танталового порошка с наноструктурой можно создать конденсатор, который накопит такой же электрический заряд как условная сфера с диаметром, равным диаметру Земли. Электролитические танталовые конденсаторы весьма стабильны в работе, надежны и долговечны: служат 12 лет и более. Миниатюрные танталовые конденсаторы используют в производстве мобильных телефонов, компьютеров, аудио- и видеотехники, в автомобильной промышленности, военно-промышленном комплексе.

Научная и практическая значимости исследований, воплощенных в поэтапное производство по выпуску конденсаторных порошков тантала на базе Ульяновского металлургического завода с выходом на проектную мощность позволит выпускать 72,9 т танталовых порошков различных классов в год. На сегодняшний день производство высокочастотных танталовых порошков освоено только в четырех странах мира: США, Германии, Японии и Китае.

Благодаря этим свойствам высокочастотные порошки дают возможность изготавливать сверхминиатюрные конденсаторы, удовлетворяющие требованиям современной электроники, и, соответственно, позволяющие использовать меньше дорогого металла – тантала. Например: сейчас на изготовление одного конденсатора для печатного монтажа может расходоваться менее 0,6 миллиграмма порошка.

Любопытно, что конденсаторы могут сами себя «ремонтировать». Предположим, возникшая при высоком напряжении искра разрушила изоляцию – тотчас же в месте пробоя вновь образуется изолирующая пленка окисла, конденсатор продолжает работать, как ни в чем не бывало.

В результате реализации проекта по организации производства высокочастотных танталовых порошков АО «УМЗ» решит одновременно несколько задач:

- разработка и внедрение новых инновационных технологий, являющихся базой для развития сферы нанотехнологий;
- производство продукции с высокой добавленной стоимостью и высоким уровнем рентабельности;
- создание до 145 новых рабочих мест.

Материалы данной магистерской диссертации были представлены на VIII Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию ВКГТУ им. Д.Серикбаева «Творчество молодых – инновационному развитию Казахстана»

Список использованных источников

- 1 Metallurgiya tugo-plavkikh redkikh metallor. Zelikman A.N. M.: Metallurgiya, 1986. 440 s.
- 2 Niobiy i tantal./ Zelikman A.N., Korshunov B.G., Elyutin A.V., Zakharov A.M. M.: Metallurgiya, 1990. 296 s.
- 3 Materials of International symposium on Tantalum and Niobium, 2000.
- 4 Материалы, представленные на сайте www.stockmap.spb.ru.
- 5 United States Patent 4,537,641/ Publ, 1985.
- 6 Титов А.А. Новые тенденции в совершенствовании технологии и улучшении свойств танталового порошка для конденсаторов./ Ж. «Цветные металлы», 2003, №12.
- 7 United States Patent 4,149,876. Process for producing tantalum and columbium powder / Rerat. 1979 МПК В22F 009/00.
- 8 United States Patent 4,684,399. Tantalum powder process / Bergman, et al. 1987 МПК С22В 034/20.
- 9 Обголец О.Я., Березко В.В., Фролова Л.М., Добрусин С.Ю., Шевляков В.В. Оценка количества кислорода, содержащегося в оксидных пленках танталовых порошков./ Ж. «Цветные металлы», 2004, №6.
- 10 Дулевский А.А., Савенкова А.Г., Рогозкин Б.Д. Методы получения порошков тантала и изготовления анодов для конденсаторов. М.: ВНИИНМ, 1977, 53 с.
- 11 Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н. Влияние фосфора на характеристики танталовых конденсаторных порошков./Ж. «Металлы», 2004, №6.
- 12 РИ 49.043-06. Рабочая инструкция для лаборантов группы ПМ ЛТ ЦНИЛ по получению конденсаторных порошков на установке ЛУВ-3.
- 13 Материалы, представленные на сайте www.perspektivnye_tehnologii.ru.
- 14 Ванадий, ниобий, тантал. Киффер Р., Браун Х. Перев. С нем. М.: Metallurgiya, 1968, 311.
- 15 Материалы, представленные на сайте www.kazatomprom.kz
- 16 United States Patent 4,067,736. Metal powder production / Vartanian. 1978 МПК В22F 009/00.
- 17 United States Patent 3,992,192. Metal powder production / Vartanian. 1974 МПК В22F 009/00.
- 18 Порошковая металлургия./ Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. М.: Metallurgiya. – 527 с.