

УДК 669.294:621.762.242:621.762.32

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА

©2024 г. В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Академгородок, Апатиты, Мурманская обл.
E-mail: t.prokhorova@ksc.ru*

Поступила в редакцию 22 апреля 2024 г.

После доработки 11 июля 2024 г. принята к публикации 11 июля 2024 г.

Приведены результаты исследований влияния условий термической обработки (ТО) на изменение пористой структуры кальциетермических порошков тантала. Рассмотрены два вида ТО: в присутствии металла-восстановителя (Са или Mg) и высокотемпературная ТО в вакууме. Показано, что ТО в присутствии металла-восстановителя (как Са, так и Mg) приводит к увеличению доли поверхности, обеспечиваемой площадью пор с размерами <10 нм. При ТО кальциетермических порошков в вакууме укрупнение частиц происходит при температурах выше 1000 °С.

Ключевые слова: кальциетермическое восстановление; тантал; порошок; термическая обработка; удельная поверхность; пористость.

Порошки тантала, полученные восстановлением его пентоксида щелочноземельными металлами, характеризуются большой удельной поверхностью и низким содержанием примесей [1, 2]. Благодаря этим качествам они нашли широкое применение как материал для анодов танталовых конденсаторов [3]. При этом основная часть исследований тантала посвящена получению его порошков с использованием в качестве восстановителя магния. Поскольку реакция восстановления сопровождается выделением большого количества теплоты и адиабатическая температура по разным данным составляет от 2590 до 2885 °С [4, 5], восстановление ведут в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3, 5—8] или парами магния [9—15]. Скорость подачи паров в зону реакции может регулироваться как применением инертного газа-носителя, так и изменением температуры реактора и остаточного давления инертного газа в нем. Восстановление пентоксида тантала кальцием в основном осуществлялось в расплаве СаCl₂ при температуре 1223 К [16, 17]. При этом получали порошки тантала с удельной

поверхностью 0,72—1,39 м²/г. Восстановлением пентоксида парами кальция в интервале температур 750—850 °С получены порошки тантала с удельной поверхностью 8—21 м²/г, характеризующиеся мезопористой структурой [18]. Порошки тантала, полученные непосредственно после выщелачивания побочных продуктов восстановления, не обладают всеми параметрами, необходимыми для их применения в качестве материала для изготовления анодов танталовых конденсаторов. Поэтому их подвергают ряду последующих технологических операций, в том числе дополнительной термической обработке (ТО) [19, 20].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния условий ТО кальциетермических порошков тантала на изменение их удельной поверхности и пористой структуры.

Материал, методика экспериментов. Объектом исследования служили порошки тантала, полученные восстановлением парами кальция пентоксида тантала производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ). Для улучшения газопроницаемости

слоя загрузки в процессе восстановления пентоксид подвергали дополнительной ТО на воздухе в высокотемпературной печи сопротивления производства ООО «Сикрон». Нагрев до температуры выдержки 1300 °С вели со скоростью 4 °С/мин. Длительность выдержки 2 ч. Такой режим позволил укрупнить частицы практически в два раза (медианный диаметр увеличился с 9,0 до 17,3 мкм) и соответственно увеличить размеры пор в слое загрузки.

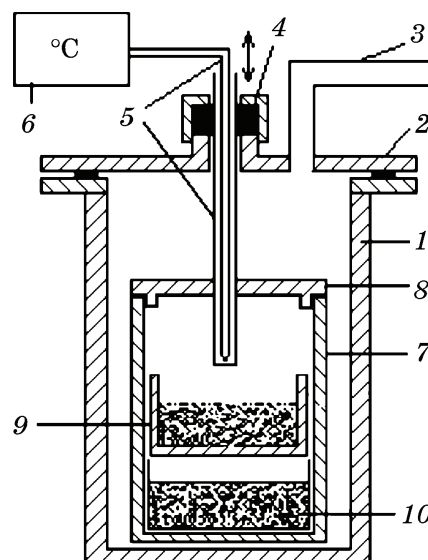
Принципиальная схема реактора восстановления объемом 9 л приведена на фиг. 1. Восстановление вели при температуре $t_{\text{восст}} = 850$ °С в динамическом режиме при постоянном вакуумировании реактора (остаточное давление 10 Па) в течение 3—7 ч. Для удаления оксида кальция реакционную массу в течение 1,5 ч обрабатывали 15%-ным раствором HNO_3 . Операцию осуществляли дважды, полученный порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при температуре 85 °С. Образовавшуюся после сушки плотную массу измельчали до крупности <400 мкм.

Режим ТО полученного танталового порошка осуществляли двумя способами: 1 — низкотемпературный в парах металла-восстановителя (раскисление), 2 — высокотемпературный в вакууме.

Низкотемпературную ТО проводили в реакторе восстановления. При использовании в качестве восстановителя кальция процесс вели в динамическом режиме при температуре 850 °С в течение 2 и 3 ч. Раскисление магнием проводили в статическом режиме при остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа, температуре 830 °С в течение 2 и 4 ч. Отмывку порошка от оксидов кальция и магния проводили так же, как и после восстановления. После сушки при температуре 85 °С порошок просеивали через сито с ячейкам 400 мкм.

Высокотемпературную ТО в вакуумной печи сопротивления вели в температурном диапазоне ($t_{\text{ТО}}$) от 900 до 1300 °С в течение 30 мин при остаточном давлении 1,5—3,0 мПа. Полученный спек измельчали до крупности 400 мкм.

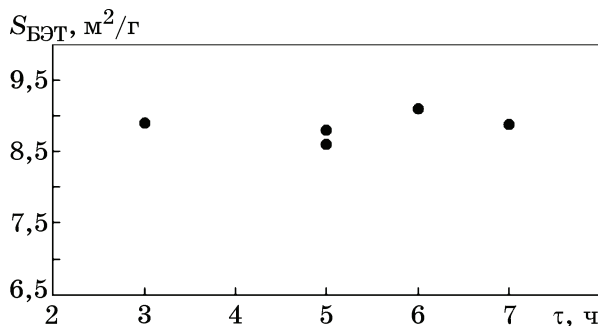
Определяли насыпную плотность порошков по ГОСТ 18318—94. Распределение частиц порошков по крупности анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-



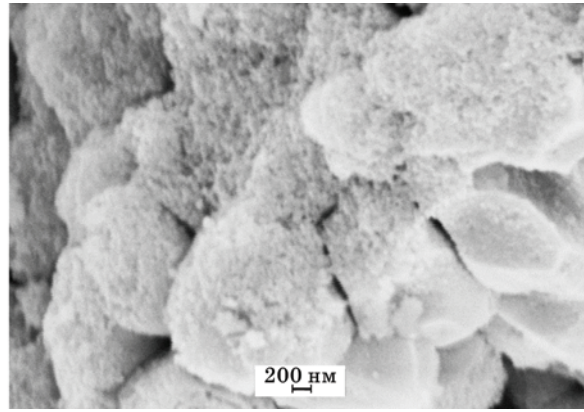
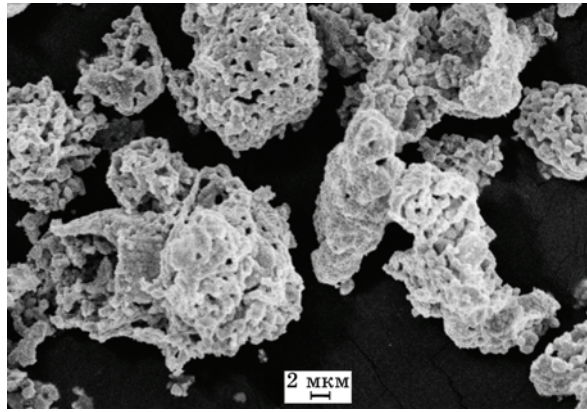
Фиг. 1. Принципиальная схема реактора для восстановления: 1 — реторта-реактор; 2 — крышка реторты с рубашкой водяного охлаждения; 3 — патрубок для вакуумирования и заполнения реактора аргоном; 4 — вакуумное уплотнение; 5 — термопара с чехлом; 6 — регулятор температуры ТЕРМОДАТ-13К5; 7 — реакционный стакан; 8 — крышка реакционного стакана; 9 — контейнер с восстанавливаемым материалом; 10 — контейнер с кальцием

6Ж производства ООО «ЛабНаучПрибор» (метод фотометрического седиментационного анализа (ФСА)). Величину удельной площади поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ (метод Брунауэра—Эммета—Теллера), параметры пористости — методом ВЖН (метод Barret—Joyner—Halenda (Баррет—Джойнер—Халенда)) на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Особенности морфологии частиц порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Поскольку длительность выдержки в процессе кальциетермического восстановле-



Фиг. 2. Зависимость удельной поверхности порошков от длительности восстановления



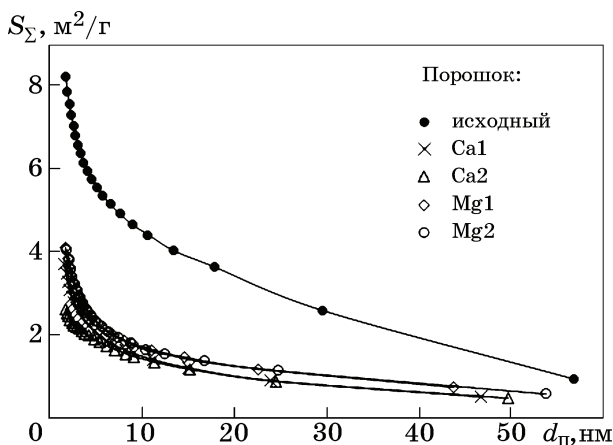
Фиг. 3. СЭМ-изображения кальциетермического порошка тантала с удельной поверхностью $8,5 \text{ м}^2/\text{г}$

ния пентоксида тантала при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$ практически не повлияла на удельную поверхность порошков (фиг. 2), для дальнейших исследований использовали порошок, полученный после 5 ч восстановления. В данном случае удельная поверхность порошка $8,6 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $1,29 \text{ г}/\text{см}^3$,

объем пор $0,0367 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер пор $17,8 \text{ нм}$.

На фиг. 3 приведено СЭМ-изображение порошка. При большом увеличении видно, что его крупные частицы представляют собой конгломераты более мелких частиц. Известно, что порошки тантала, полученные восстановлением его оксидов парами магния и кальция, характеризуются мезопористой структурой. Распределение пор по размерам в исследуемом порошке приведено на фиг. 4.

Характеристики порошков, полученных после ТО в парах металла-восстановителя (раскисление), приведены в табл. 1. Как и предполагалось, такая ТО привела к уменьшению удельной поверхности, некоторому повышению насыпной плотности и снижению содержания кислорода. Если бы в реакторе не присутствовал восстановитель, содержание кислорода в порошке после ТО увеличилось бы в результате растворения кислорода естественного поверхностного оксида в металле и последующего при контак-



Фиг. 4. Суммарная площадь пор (S_Σ) в порошке тантала в исходном состоянии и после ТО в парах восстановителя

Таблица 1

Характеристики порошка тантала в исходном состоянии и после ТО в парах восстановителя

Порошок	Условия обработки		S , $\text{м}^2/\text{г}$	γ , $\text{г}/\text{см}^3$	$V_{\text{п}} \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{г}$	C_{O} , мас. %	Доля поверхности пор, %, размером	
	восстановитель	$t_{\text{ТО}}/\tau$, $^\circ\text{C}/\text{ч}$					<10 нм	<5 нм
Исходный	—	—	8,6	1,29	3,665	2,2	48,4	35,1
Ca1	Ca	850/2	4,1	1,35	1,401	1,1	61,4	48,0
Ca2	Ca	850/3	3,7	1,33	1,645	1,1	59,0	47,9
Mg1	Mg	830/2	4,8	1,46	1,332	1,3	62,2	49,3
Mg2	Mg	830/4	4,4	1,53	1,595	1,1	62,0	46,6

Примечание: $t_{\text{ТО}}$, τ — температура и длительность обработки; S , γ — удельная площадь поверхности и насыпная плотность порошка тантала; $V_{\text{п}}$ — объем пор; C_{O} — содержание кислорода в порошке.

Характеристики порошков тантала после высокотемпературной ТО в вакууме

$t_{ТО}$, °С	C_O , мас. %	$S_{БЭТ}$, γ	$S_{ФСА}$, $\text{м}^2/\text{г}$	γ , $\text{г}/\text{см}^3$	d_m , $\mu\text{м}$	d_p , нм	$V_p \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{г}$	Доля поверхности пор, %, размером	
								<10 нм	<5 нм
—	2,2	8,6	0,403	1,29	3,4	17,8	3,665	48,4	35,1
900	2,4	5,0	0,199	1,23	5,8	19,3	2,128	56,9	48,2
1000	2,3	2,9	0,104	1,40	8,4	12,7	1,076	64,1	54,4
1100	2,4	2,5	0,062	1,42	20,0	16,2	0,659	75,1	62,5
1200	2,1	1,6	0,029	1,47	39,9	21,0	0,622	62,4	54,9
1300	2,2	0,66	0,012	1,70	74,0	16,1	0,200	70,9	62,5

Примечание: $t_{ТО}$ — температура обработки; C_O — содержание кислорода; $S_{БЭТ}$, γ — полная удельная площадь поверхности и насыпная плотность порошка; $S_{ФСА}$, d_m — удельная площадь поверхности и медианный диаметр частиц по данным ФСА; d_p , V_p — средний диаметр и объем пор в частицах порошка.

те с атмосферой образования на поверхности металла нового оксида.

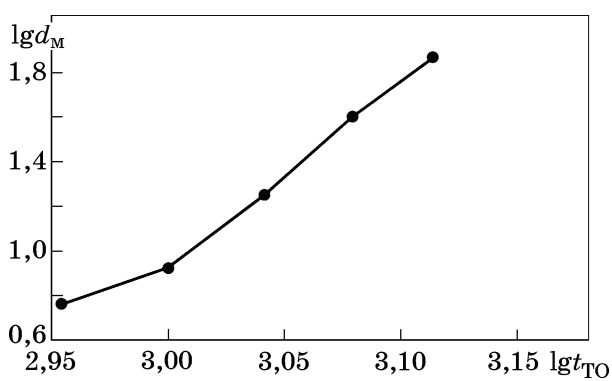
Такая ТО по данным ФСА практически не сказалась на увеличении частиц первичного порошка. Однако удельная поверхность уменьшилась практически вдвое (см. табл. 1). Это, как показывают данные исследования пористой структуры порошков (см.

фиг. 4), является результатом уменьшения количества и размеров пор в частицах порошка. При этом даже несколько выросла доля поверхности, обеспечиваемая порами <10 нм.

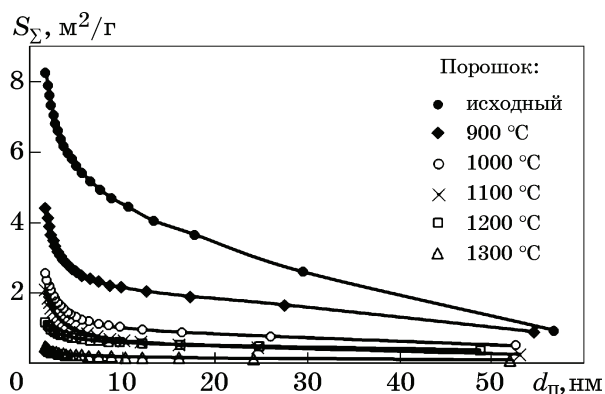
Результаты исследования характеристик порошков после ТО в вакууме приведены в табл. 2.

Существенное изменение в гранулометрическом составе порошков наблюдалось после ТО при температуре выше 1000 °С. Это наглядно видно на логарифмической зависимости медианного диаметра порошка (d_m), определенного по результатам исследования гранулометрического состава на фотоседиментометре ФСХ-6к, от температуры ТО (фиг. 5). Судя по приведенной зависимости, на первом этапе (до температуры 1000 °С, $\lg d_m = 2,74 \lg t_{ТО} - 7,32$) основные изменения происходят за счет изменения внутренней пористой структуры частиц порошка, что подтверждают данные, приведенные на фиг. 6. Следующий участок ($\lg d_m = 8,86 \lg t_{ТО} - 25,68$) соответствует укрупнению порошка за счет спекания его первичных частиц между собой с образованием более плотных агломератов. Формирование более плотных агломератов отражается и в увеличении насыпной плотности порошка (см. табл. 2).

В отношении пористой структуры частиц порошка отметим, что в интервале температур 1000—1200 °С происходит постепенное увеличение среднего размера пор при одновременном уменьшении их объема. После ТО



Фиг. 5. Зависимость медианного диаметра частиц порошка от температуры ТО



Фиг. 6. Суммарная площадь пор (S_Σ) в порошке тантала в исходном состоянии и после высокотемпературной ТО в вакууме

при температуре 1300 °С порошок практически теряет свою мезопористую структуру. Удельная поверхность порошка чуть меньше 8% исходной, а объем пор в частицах порошка составляет всего около 5% первоначального.

Выводы. 1. Исследованы характеристики кальциетермических порошков тантала после термической обработки (ТО): а) в парах металла-восстановителя при температуре 830—850 °С; б) в вакууме в интервале температур 900—1300 °С. При ТО как в парах восстановителя, так и в вакууме ниже температуры 1000 °С уменьшение удельной поверхности обусловлено в основном изменением мезопористой структуры частиц порошка (уменьшением объема пор).

2. При дальнейшем повышении температуры ТО в вакууме основным процессом, влияющим на изменение удельной поверхности, является спекание между собой первичных частиц порошка. Содержание кислорода в порошке с уменьшением поверхности не снижается и для дальнейшего применения порошка он нуждается в раскислении.

3. Более существенное уменьшение объема пор и соответственно удельной поверхности уже при температуре 830—850 °С в процессе ТО порошка тантала в парах металла-восстановителя — следствие более чистой поверхности тантала в результате поглощения кислорода восстановителем. Содержание кислорода в таком порошке соответствует количеству естественного оксида на его поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haas, H. Challenge : Highest capacitance tantalum powders / H. Haas, C. Schnitter, N. Sato [et al.] // CARTS Symposium Proceedings (March 30 to April 2. 2009). — Jacksonville, Florida. 2009. P.209—212.
2. Freeman, Y. Tantalum and niobium-based capacitors. Science, technology, and applications / Y. Freeman. — [S.l.] : Springer Intern. Publ., 2018. 120 p. DOI : 10.1007/978-3-319-67870-2
3. Nersisyan, H. Tantalum network nanoparticles from a Ta₂O₅+kMg system by liquid magnesium controlled combustion / H. Nersisyan, H.S. Ryu, J.H. Lee, H. Suh, H.I. Won // Combust. Flame. 2020. V.219. P.136—146. DOI : 10.1016/j.combustflame.2020.05.019
4. Крыжанов, М.В. Термодинамическое моделирование магниетермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов / М.В. Крыжанов, В.М. Орлов, В.В. Сухоруков // ЖПХ. 2010. Т.83. №3. С.381—385. — (Kryzhanov, M.V. Thermodynamic modeling of magnesiothermic reduction of niobium and tantalum from pentoxides / M.V. Kryzhanov, V.M. Orlov, V.V. Sukhorukov // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V.83. №3. P.379—383. DOI : 10.1134/S107042721003002X)
5. Nersisyan, H.H. The role of the reaction medium in the self-propagating high temperature synthesis of nanosized tantalum powder / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, S.I. Lee, C.W. Won // Combust. Flame. 2003. V.135. №4. P.539—545. DOI : 10.1016/j.combustflame.2003.08.006
6. Орлов, В.М. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. 2010. №3. С.18—23. — (Orlov, V.M. Magnesium-thermic reduction of tantalum oxide by self-propagating high-temperature synthesis / V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov // Russ. Metall. 2010. №5. P.384—388. DOI : 10.1134/S0036029510050046)
7. Ryu, H.S. Porous tantalum network structures exhibiting high electrochemical performance as capacitors / H.S. Ryu, H.H. Nersisyan, K.T. Park, J.H. Lee // J. Energy Storage. 2021. V.34. Paper 102222. DOI : 10.1016/j.est.2020.102222
8. Lee, Y.-K. Production of high-purity tantalum metal powder for capacitors using self-propagating high-temperature synthesis / Y.-K. Lee, J.-J. Sim, J.-S. Byeon [et al.] // Arch. Met. Mater. 2021. V.66. №4. P.935—939. DOI : 10.24425/amm.2021.136400
9. Haas, H. Magnesium vapour reduced tantalum powders with very high capacitances / H. Haas // CARTS Europe 2004 : 18th Ann. Passive Components Conf. 2004. P.5—8.
10. Haas, H. Production of capacitor grade tantalum and niobium powders using the new magnesium vapour reduction process / H. Haas, Ch. Schnitter // Proceedings — European Met. Conf. EMC. 2005 — Dresden : [S.n.], 2005. V.2. P.903—910.
11. Орлов, В.М. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. 2015. №4. С.93—97. — (Orlov, V.M. Production of tantalum powders by the magnesium reduction of tantalates / V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov // Russ. Metall. 2015. №7. P.590—593. DOI : 10.1134/S0036029515070101)
12. Hwang, S.M. Extraction of tantalum powder via the magnesium reduction of tantalum pentoxide / S.M. Hwang, J.P. Wang, D.W. Lee // Metals. 2019. V.9. №2. Paper 205. DOI : 10.3390/MET9020205
13. Hwang, S.M. Preparation of tantalum metal powder by magnesium gas reduction of tantalum pentoxide with different initial particle size / S.M. Hwang, S.J. Park, J.P. Wang [et al.] // Intern. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V.100. Paper 105620. DOI : 10.1016/j.ijrmhm.2021.105620
14. Okabe, T.H. Production of tantalum powder by magnesiothermic reduction of feed preform / T.H. Okabe, N. Sato, Y. Mitsuda, S. Ono // Mater. Trans. 2003. V.44. №12. P.2646—2653. DOI : 10.2320/mater-trans.44.2646
15. Yuan, B. Production of fine tantalum powder by preform reduction process using Mg-Ag alloy reductant / B. Yuan, T.H. Okabe // J. Alloys Compd. 2007. V.443. №1—2. P.71—80. DOI : 10.1016/j.jallcom.2006.10.004
16. Baba, M. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the

- molten CaCl_2 / M. Baba, Y. Ono, R.O. Suzuki // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. V.66. №2—4. P.466—470. DOI : 10.1016/j.jpcs.2004.07.026
17. Suzuki, R.O. Formation of broccoli-like morphology of tantalum powder / R.O. Suzuki, M. Baba, Y. Ono, K. Yamamoto // *J. Alloys Compd.* 2005. V.389. №1—2. P.310—316. DOI : 10.1016/j.jallcom.2004.08.016
18. Орлов, В.М. Восстановление оксидных соединений тантала парами кальция / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // *Неорган. матер.* 2023. Т.59. №5. С.501—507. DOI : 10.31857/S0002337X23050123. — (Orlov, V.M. Calcium vapor reduction of tantalum oxide compounds / V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov // *Inorg. Mater.* 2023. V.59. №5. P.481—486. DOI : 10.1134/S0020168523050126)
19. Прохорова, Т.Ю. Влияние условий агломерации натриетермических танталовых порошков на их характеристики / Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов // *Металлы*. 2014. №4. С.86—89. — (Prokhorova, T.Yu. Effect of the conditions of sintering of sodium-reduced tantalum powders on their characteristics / T.Yu. Prokhorova, V.M. Orlov, M.N. Miroshnichenko, V.N. Kolosov // *Russ. Metall.* 2014. №7. P.576—580. DOI : 10.1134/S0036029514070106)
20. Орлов, В.М. Термообработка танталовых и ниобиевых магнетермических порошков в вакууме / В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. №38 (64). С.56—59.