

УДК 621.382(06), 669.294

ТАНТАЛОВЫЕ ПОРОШКИ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(поступила в редакцию 25.09.2015, принята в печать – 28.09.2015)

А.Л.Небера, А.В.Лизунов, А.А.Семенов

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А.А.Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия*

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии исследованы нанокристаллические порошки тантала с различной удельной поверхностью, полученные по технологии АО «ВНИИНМ». Порошки состоят из частиц величиной от 1 до 100 мкм, имеющих пористую структуру, сформированную кристаллитами. Размер кристаллитов составляет от 10 до 100 нм. Из первичных нанокристаллических порошков тантала, изменяя режимы агломерации и деоксидирования, получили порошки конденсаторного класса с удельной емкостью от 10 тыс. до 150 тыс. мкФ/г. Таким образом, нанокристаллические порошки тантала, изготовленные по технологии АО «ВНИИНМ», являются универсальными для получения высокоемких конденсаторных порошков всех классов.

Ключевые слова: нанокристаллический, тантал, порошок, электронная микроскопия.

NANOCRYSTALLINE TANTALUM POWDERS: PRODUCTION, PROPERTIES, APPLICATION PERSPECTIVES

A.L.Nebera, A.V.Lizunov, A.A.Semenov

*A.A. Bochvar high-technology research institute of inorganic materials (SC «VNIINM»),
Moscow, Russia;*

Nanocrystalline tantalum powders of various specific surface produced by SC «VNIINM» technology were studied by transmission and scanning electron microscopy. The powders consist of the particles of linear dimension varying from 1 to 100 μm , they have a porous structure and are formed by crystallites. Crystallites have the linear dimension in the range from 10 to 100 nm. The powders of a capacitor class of specific capacity from 10 000 to 100 000 $\mu\text{C/g}$ were obtained from nanocrystalline tantalum powder by agglomeration and deoxidation techniques. Nanocrystalline tantalum powders produced by SC «VNIINM» technology are a universal precursor for obtaining of high capacitor powders.

Keywords: nanocrystalline, tantalum, powders, electron microscopy.

1. Введение

Танталовые порошки находят применение в различных областях науки и техники. В первую очередь, нанокристаллические порошки тантала требуются для изготовления современных высокоемких электролитических конденсаторов. Кроме этого порошки тантала используют в космической отрасли для получения бериллидов тантала, ниобия и циркония – перспективных конструкционных материалов с повышенной прочностью при высоких температурах [1], в медицине для термотерапии опухолей в форме нанокластеров тантала [2], а также для других перспективных исследований.

Принято считать [3], [4], что порошок с нанокристаллической структурой должен состоять из кристаллитов размером, не превышающим 0,1 мкм (100 нм). Для получения нанокристаллических порошков тантала известно несколько методов: плазменное распыление [5], восстановление хлорида тантала водородом [6], восстановление хлорида тантала гидридом магния [7], восстановление пятиоксида тантала пареообразным магнием [8].

Однако все эти способы получения нанокристаллического порошка тантала не являются промышленными. В то же время существует способ получения порошка тантала путем восстановления фтортантала калия натрием [9], [10], нашедший широкое применение в промышленности.

2. Экспериментальная часть

В АО «ВНИИНМ» разработана технология получения порошков тантала с нанокристаллической структурой, из которых могут быть изготовлены порошки конденсаторного класса с широким диапазоном удельных емкостей [11].

Способ, разработанный в АО «ВНИИНМ», позволяет получать порошки тантала с регулируемой удельной поверхностью от 2 до 12 м²/г и нанокристаллической структурой. Он основан на восстановлении фтортантала калия в смеси с инертной шлакообразующей солью и металлическим натрием, с последующим выделением порошка выщелачиванием [12].

Было установлено, что изменяя режимы восстановления, можно получать порошки тантала с регулируемой удельной поверхностью и нанокристаллической структурой. Удельная поверхность и кристаллическая структура порошков тантала определяется температурой процесса восстановления, которая зависит от соотношения в шихте фтортантала калия и инертной шлакообразующей соли и от скорости подачи в аппарат восстановления шихты и натрия. В качестве инертных шлакообразующих солей используют KCl, NaCl, KF или их смесь.

Ранее методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что полученные в АО «ВНИИНМ» порошки тантала имеют нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов 10 – 100 нм [12]. Для уточнения структуры порошков были проведены их исследования методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Для определения размера кристаллитов в порошках тантала использовался метод электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения на базе электронного микроскопа «TechnaiG2 20 TWIN». Суть метода заключается в получении визуализированного изображения микроструктуры образца и определении среднего размера кристаллитов путем сравнения размеров визуализированных частиц с масштабом съемки.

Для получения изображения нанокристаллического порошка тантала использовался режим работы «Микронд». Изображения получали в режимах светлого и темного поля. Для этого пробу порошка тантала массой 0,5 – 1 г помещали в стеклянную пробирку объемом 25 мл, добавляли 2 – 3 мл диспергирующей жидкости – спирта этилового ректифицированного и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковом диспергирующем устройстве типа УЗДН или аналогичном в течение 3 мин. По окончании обработки ультразвуком каплю суспензии, взятую из средней по высоте части стеклянной пробирки, с помощью капельницы переносили на держатель образца электронного микроскопа Technai G2 20 TWIN. Держатель подсушивали под лампой в течение 2 – 3 минут, после чего помещали в устройство для проведения измерений электронного микроскопа и получали изображение кристаллитов в виде черно-белой фотографии с нанесенным масштабом измерений. Полученные изображения, представленные на рисунках 1 – 3, подтверждают сделанные выше выводы о структуре порошков.

Для определения размеров кристаллитов порошка тантала были также проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе. На рисунках 4-5 показаны структуры нанокристаллических порошков тантала с различной удельной поверхностью. Из полученных результатов следует, что порошки тантала состоят из частиц величиной от 1 до 100 мкм. Частицы имеют пористую структуру, состоящую из кристаллитов. Размер кристаллитов составляет от 10 до 100 нм. С увеличением удельной поверхности порошка тантала размер частиц и кристаллитов уменьшается.

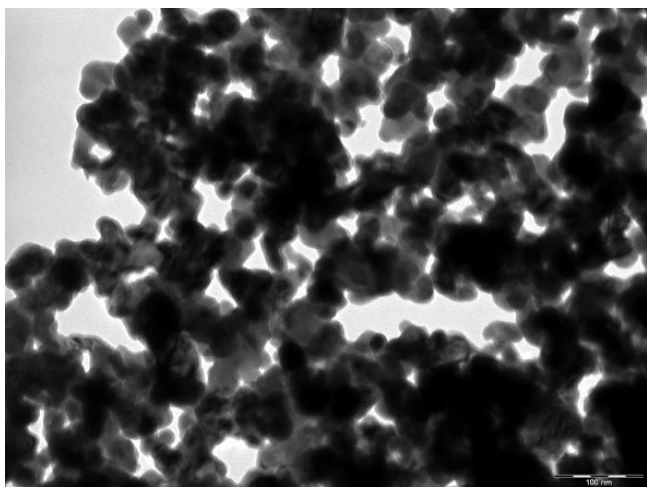


Рис. 1. Порошок тантала с удельной поверхностью $12.1 \text{ м}^2/\text{г}$ («TechnaiG2 20 TWIN»)
Tantalum powder of specific surface of $12.1 \text{ м}^2/\text{г}$ («TechnaiG2 20 TWIN»)

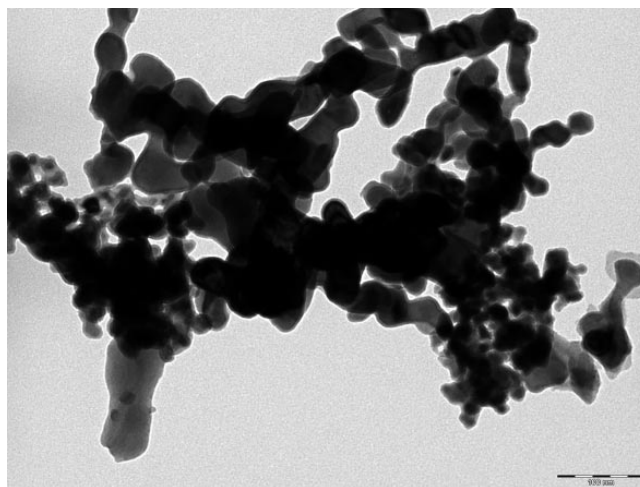


Рис. 2. Порошок тантала с удельной поверхностью $8,4 \text{ м}^2/\text{г}$ («TechnaiG2 20 TWIN»)
Tantalum powder of specific surface of $8.4 \text{ м}^2/\text{г}$ («TechnaiG2 20 TWIN»)

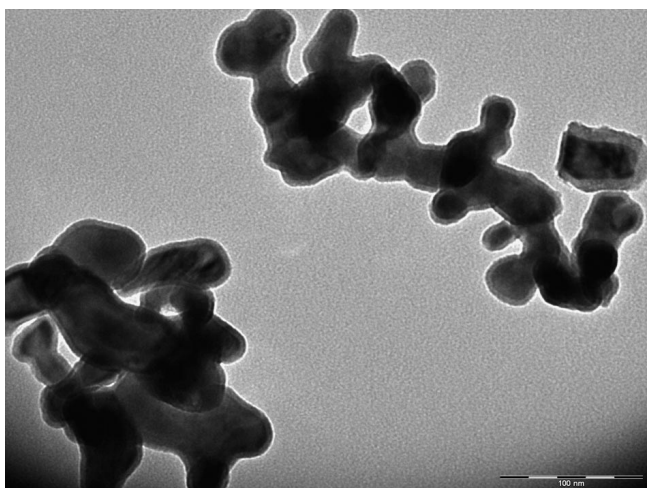


Рис. 3. Порошок тантала с удельной поверхностью $4.0 \text{ м}^2/\text{г}$ («TechnaiG2 20 TWIN»)
Tantalum powder of specific surface of $4.0 \text{ м}^2/\text{г}$ («TechnaiG2 20 TWIN»)

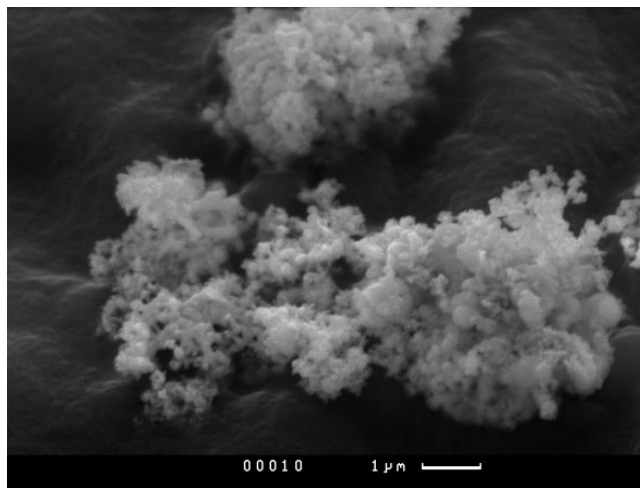


Рис. 4. Изображение нанокристаллического порошка тантала. Удельная поверхность $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ («Camscan-S2» Link Analytical)
Nanocrystalline tantalum powder of specific surface of $5.6 \text{ м}^2/\text{г}$ («Camscan-S2» Link Analytical)

Для получения порошков тантала конденсаторного класса с диапазоном емкости от 10 тыс. до 100 тыс. мкФ/г первичные порошки с нанокристаллической структурой подвергали термообработке в вакууме – агломерации и деоксидированию. Это необходимо для получения порошка с различной удельной емкостью и требуемыми токами утечки, а также для повышения насыпной плотности, улучшения текучести, достижения малой усадки анода при спекании и др. Изменяя условия проведения агломерации, можно получать порошки тантала конденсаторного класса с различной удельной поверхностью, а соответственно и с различной удельной емкостью. Температура и время агломерации существенно влияют на удельную поверхность нанокристаллических порошков, уменьшая ее до 5 раз при температуре агломерации 1723 К.

В ходе процесса агломерации в порошке тантала увеличивается содержание кислорода, что повышает остаточные токи утечки. Для снижения содержания кислорода в порошке тантала его подвергают деокси-

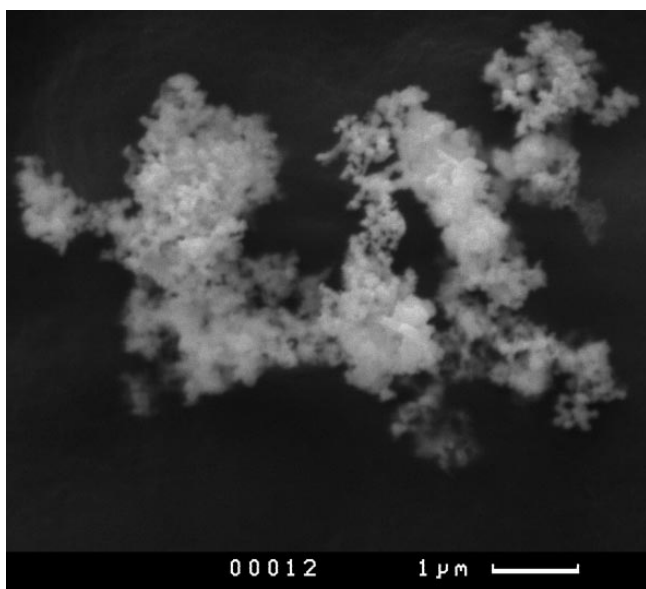


Рис. 5. Изображение нанокристаллического порошка тантала. Удельная поверхность $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$. («Camscan-S2» Link Analytical)

Nanocrystalline tantalum powder of specific surface of $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ («Camscan-S2» Link Analytical)

дированию в присутствии порошка магния. Данные по содержанию кислорода в порошках тантала до и после деоксидирования представлены в таблице 1 и свидетельствуют о возможности снижения содержания кислорода в 2 – 3 раза.

Экспериментально показано, что процессы агломерации и деоксидирования приводят к рекристаллизации – увеличению среднего размера кристаллитов порошка. На рисунках 6–8 представлены фотографии конденсаторных порошков тантала, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. При увеличении среднего размера кристаллита происходит уменьшение удельной поверхности и удельной емкости конденсаторного порошка.

Из первичных нанокристаллических порошков тантала по технологии АО «ВНИИНМ» при различных режимах агломерации и деоксидирования удается получать порошки тантала конденсаторного класса с удельной емкостью от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г и выше [13]. Получены опытные партии конденсаторных порошков тантала с удельной емкостью до 150 тыс. мкКл/г. Это означает, что нанокри-

Таблица 1

Содержание кислорода в танталовых порошках

№ п/п	Содержание кислорода в порошке тантала до деоксидирования, %	Содержание кислорода в порошке тантала после деоксидирования, %
1	1,2	0,4
2	1,7	0,5
3	2,1	0,7

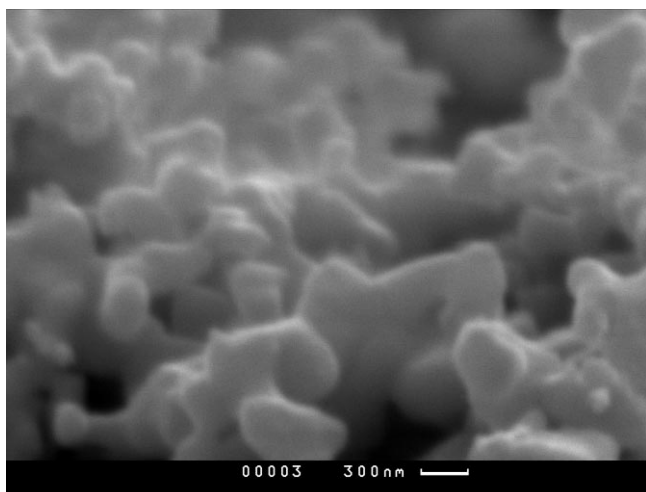


Рис. 6. Изображение конденсаторного порошка тантала. Удельная емкость $29000 \text{ мкКл}/\text{г}$. («Camscan-S2» Link Analytical)

Tantalum powder of capacitor applications. Specific capacity is $29000 \text{ mкC}/\text{g}$ («Camscan-S2» Link Analytical)

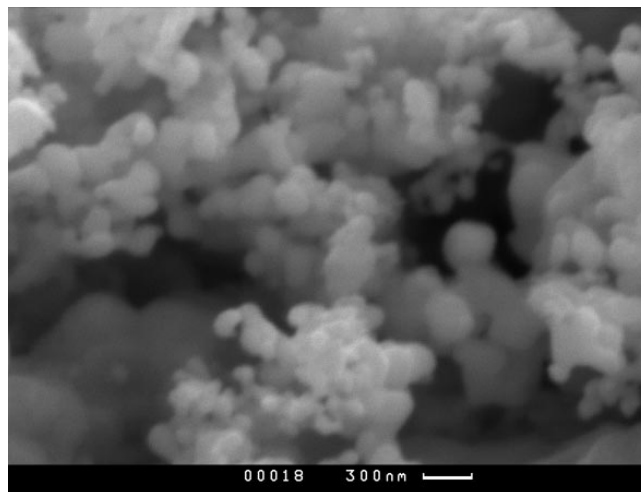


Рис. 7. Изображение конденсаторного порошка тантала. Удельная емкость $62000 \text{ мкКл}/\text{г}$. («Camscan-S2» Link Analytical)

Tantalum powder of capacitor applications. Specific capacity is $62000 \text{ mкC}/\text{g}$ («Camscan-S2» Link Analytical)

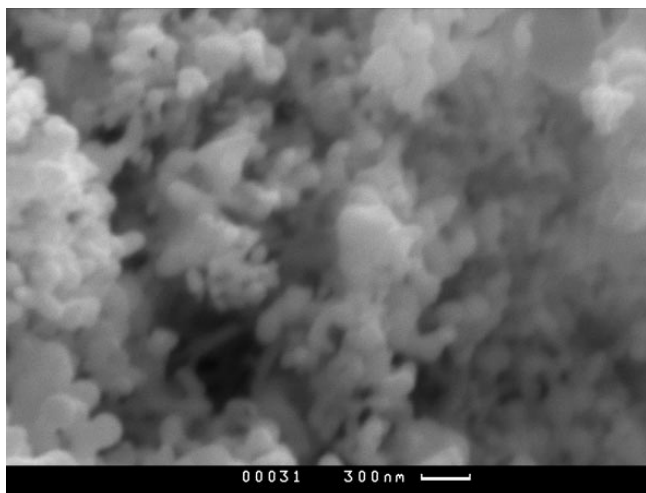


Рис. 8. Изображение конденсаторного порошка тантала. Удельная емкость 96000 мкКл/г. («Camscan-S2» Link Analytical)
Tantalum powder of capacitor applications. Specific capacity is 96000 mkC/g («Camscan-S2» Link Analytical)

имеющих пористую структуру, сформированную кристаллитами размером от 10 до 100 нм.

Из первичных нанокристаллических порошков тантала, изменяя режимы агломерации и деоксидирования, получили порошки конденсаторного класса с удельной емкостью от 10 тыс. до 150 тыс. мкКл/г. Таким образом, установлено, что нанокристаллические исходные порошки тантала, изготовленные по технологии АО «ВНИИИМ», являются универсальными для получения высокоемких конденсаторных порошков всех классов.

Библиографический список

1. Хейг Дж. Р., Линч Дж.Ф., Рудник А. и др., *Огнеупоры для космоса. Справочник, пер. с англ.* – М.: Металлургия, 1967. – 266 с.
2. А.Л. Небера, А.В. Лизунов, А.А. Семенов. *Танталовые нанокристаллические порошки в применении к задачам медицины.* Сборник тезисов Российской научной конференции «МАЯТ-2014» – Звенигород, 2014. – С 91.
3. *Новые металлургические процессы и материалы:* Сб. науч. тр., отв. ред. Лякишев Н.П. – М.: Наука, 1991. – 295 с.
4. Гусев А.И., *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* – М.: Физматлит, 2005. – 410 с.
5. Патент США № 6379419, опублик. 30 апр. 2002.
6. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., *Металлургия редких металлов.* – М.: Металлургиздат, 1991. – 456 с.
7. Патент США № 6193779 В1, опублик. 27.02. 2001.
8. Патент США № 6171363 В1, опублик. 09.01.2001.
9. Патент США № 6238456 В1, опублик. 29.05.2001.
10. Патент США № 5442978 В1, опублик. 22.08.1995.
11. Пат. № 2242329 РФ, В 22 F 9/18. Способ получения порошка тантала // Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, Н.М. Ермолаев, А.Л. Небера. – Опублик. 20.12.2004.
12. Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера и др. Танталовые порошки для электролитических конденсаторов – *Цветные металлы*, 2005. – №7 – С.89-90.
13. А.Л. Небера, А.В. Лизунов, Ю.Е. Маркушкин., Исследование порошков тантала с нанокристаллической структурой – *Вопросы атомной науки и техники., сер. Материаловедение и новые материалы*, вып. 2(73) - 2012. - С.114-122.

3. Заключение

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии установлено, что нанокристаллические порошки тантала с различной удельной поверхностью, полученные по технологии АО «ВНИИИМ», состоят из частиц величиной от 1 до 100 мкм,

имеющих пористую структуру, сформированную кристаллитами размером от 10 до 100 нм.

Из первичных нанокристаллических порошков тантала, изменяя режимы агломерации и деоксидирования, получили порошки конденсаторного класса с удельной емкостью от 10 тыс. до 150 тыс. мкКл/г. Таким образом, установлено, что нанокристаллические исходные порошки тантала, изготовленные по технологии АО «ВНИИИМ», являются универсальными для получения высокоемких конденсаторных порошков всех классов.

References

1. J.R Hage, J.F. Linch, A. Rudnik et al. *Ogneupory dlya kosmosa* [Refractories for space] : handbook, transl. from engl. – Moscow, Metallurgiya, 1967. – 266 p.
2. A.L. Nebera, A.V. Lizunov, A.A. Semenov. [Tantalum nanocrystalline powders related to medicine applications]. *Sbornik tezisev Rossijskoj nauchnoj konferencii MAYaT-2014*»-[Proc. Of Russian scientific conference «MAYaT-2014»]. Zvenigorod, 2014, p.91 (In Russian).
3. *Novye metallurgicheskiye processy i materialy: sbornik nauchnykh trudov* [New metallurgical processes and materials: proceedings]. – Moscow, Nauka, 1991. – 295 p.
4. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotechnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Fizmatlit, 2005. – 410 p.
5. United States Patent № 6379419 B1 Apr. 30 2002.
6. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Rare metals metallurgy]. – Moscow, Metallurgizdat, 1991. – 456 p.
7. United States Patent № 6193779 B1 Feb. 27 2001.
8. United States Patent № 6171363 B1 Jan. 09 2001.
9. United States Patent № 6238456 B1 May 29 2001.
10. United States Patent № 5442978 B1 Aug. 22 1995.
11. RU Patent № 2242329 РФ, В 22 F 9/18. Dec. 20 2004.
12. Yu.E. Markushkin, V.D. Azarov, A.L. Nebera i dr. Tantalum powders for electrolyte capacitors.– *Tsvetnyye metally – Non-ferrous metals*, 2005, №7 , p.89-90. (in Russian).
13. A.L. Nebera, A.V. Lizunov, Yu.E. Markushkin. Investigation of nanocrystalline tantalum powders. *Voprosy atomnoy nauki i tehniki, seriya: Materialovedeniye I novye materialy – Problems of nuclear science and engineering, series: Materials science and new materials*, 2012, is. 2(73), p.114-122 (in Russian).

Сведения об авторах

А.Л. Небера¹: научный сотрудник Высokотехнологического научно-исследовательского института неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия, AVLizunov@bochvar.ru, тел +7(499) 190-80-07;

А.В. Лизунов: канд. техн. наук, старший научный сотрудник Высokотехнологического научно-исследовательского института неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия, AVLizunov@bochvar.ru, тел +7(499) 190-88-72;

А.А. Семенов: канд. хим. наук, главный эксперт Высokотехнологического научно-исследовательского института неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара (АО «ВНИИНМ») Россия, AASemenov@bochvar.ru, тел +7(499) 190 80 59.

¹ Контактное лицо