

УДК 621.762
МРНТИ 53.39.31
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.38>

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

Г. А. КОКАЕВА^{1*}, А. В. РЕВУЦКИЙ², С. А. АБДУЛИНА³, М. А. АДЖИКАНОВА³

¹Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан,
*e-mail: gakokaeva@mail.ru

²Ульбинский металлургический завод, Усть-Каменогорск, Казахстан

³Восточно-Казахстанский государственный технический университет имени Д. Серикбаева,
Усть-Каменогорск, Казахстан

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОНДЕНСАТОРНОГО АГЛОМЕРИРОВАННОГО ПОРОШКА ТАНТАЛА

Received: 10 May 2018 / Peer reviewed: 21 August 2018 / Accepted: 21 September 2018

Резюме. Актуальность проблемы обусловлена тем, что развитие современной техники, в частности производство конденсаторов, невозможно без создания новых материалов, обеспечивающих улучшение параметров изделий. Работа направлена на решение прикладной технической задачи – создания конденсаторов с улучшенными электрическими характеристиками. Исследованы технологическая схема производства модифицированных конденсаторных порошков, химический состав и электрические характеристики конденсаторного порошка тантала. Изучено влияние температур спекания (1500-1600 °С) на физические и электрические характеристики указанного порошка, основными из которых являются заряд, насыпная плотность, размер частиц по Фишеру и прочность неспеченного анода. Для получения продукции, удовлетворяющей современным требованиям, существующая технология производства агломерированного порошка усовершенствована путем введения дополнительных операций, таких как: уплотнение материала перед загрузкой в печь, а также повторное спекание. Исследованы несколько вариантов подготовки первичного конденсаторного порошка тантала к термической обработке при температурах 1500-1600 °С. Установлено благоприятное влияние предварительной химической обработки исходных порошков тантала растворами соляной и фтористоводородной кислот с добавкой пероксида водорода на увеличение удельного заряда готового агломерированного порошка. Для получения агломерированного порошка с оптимальными свойствами необходимо использовать при дегидрировании первичного конденсаторного порошка танталовые контейнеры с крышками. Полученный при свободной засыпке гидрида в садки агломерированный порошок, имеет меньшую насыпную плотность и средний размер зерна по Фишеру, а также большую прочность неспеченных анодов по сравнению с порошком, полученным уплотнением. Тем не менее агломерированный порошок, полученный при уплотнении гидрида перед агломерацией, позволяет получить агломерированный порошок с характеристиками, удовлетворяющими всем современным требованиям, а именно заряд в пределах 4000–4500 мкКл/г, ток утечки не более 0,23 нА/мкКл, насыпную плотность в диапазоне 3,5-4,0 г/см³, размер частиц по Фишеру в диапазоне 8–11 мкм, прочность неспеченного анода более 30 Н, содержание магния менее 3 ppm.

Ключевые слова: конденсатор, танталовый порошок, агломерация, дегидрирование, спекание, уплотнение, текучесть порошка

Введение. Особое место среди тугоплавких металлов занимает тантал и сплавы на его основе. Благодаря ряду уникальных свойств тантал нашел широкое применение в промышленности [1]. Области применения тантала определяются такими свойствами как тугоплавкость, высокая пластичность (ковкость), прочность, химическая и термическая устойчивость, коррозионная стойкость, легирующие свойства, низкое давление паров и малая скорость испарения, высокая эмиссионная способность. Потребление тантала в различных областях промышленности составляет: 60-70 % порошки для конденсаторов, 15 % прокат, 10 % сплавы, 6 % химические соединения. Однако основным потребителем

является электронная техника, где он используется главным образом в производстве электролитических конденсаторов [2]. Танталовые объемно-пористые конденсаторы отличаются большой величиной удельного заряда, малыми токами утечки, стабильностью характеристик и высокой надежностью [3]. На изготовление конденсаторов в среднем идет 50-60 % производимого тантала [4]. Рост потребления танталовых порошков для конденсаторов обусловлен их широким использованием в переносных портативных компьютерах, видеокамерах, игровых приставках, мобильных телефонах, в отрасли автомобилестроения (системах управления двигателем).

Таблица 1 – Потребление порошков тантала мировыми компаниями

| Класс порошков | Объем потребления, т/год | | | | | | | | | |
|----------------|--------------------------|--------|-------|------|------|-------|--------|-----|---------|---------|
| | Kemet | Vishay | AVX | NEC | Rohm | Sanyo | Matsuo | PML | Nichkon | Итого |
| Осколочный | 12,042 | 28 | - | - | - | - | - | 1,2 | 1,5 | 42,742 |
| до 30 kCV | 61,53 | 20 | 40 | 2,4 | 1,35 | 6 | 2 | 1 | 7 | 141,28 |
| до 50 kCV | 102,416 | 45 | 115,5 | 48 | - | 36 | 7,4 | 3 | 12 | 369,316 |
| до 80 kCV | 30,3 | 25 | 36 | 48 | 4,5 | 48 | 9,4 | 1,5 | 12 | 214,7 |
| Всего | 206,288 | 118 | 191,5 | 98,4 | 5,85 | 90 | 18,8 | 6,7 | 32,5 | 768,038 |

В настоящее время производством конденсаторов занимаются компании Panasonic, Kemet, AVX, Murata, Epcos, Vishay. В таблице 1 представлен объем потребления конденсаторных порошков компаниями – мировыми лидерами производства конденсаторов (по материалам ТПС).

В данный момент на конденсаторном рынке признание получила компания Kemet. Танталовые конденсаторы компании Kemet обладают высочайшими техническими характеристиками и высокой надежностью. Продукция этой фирмы состоит из стандартного ряда высокотемпературных и высоковольтных танталовых конденсаторов, а также из конденсаторов специального применения, которые по своим характеристикам превосходят продукцию прочих производителей, и в то же время являются недорогими и доступными [5].

Современные конденсаторы должны иметь низкий уровень энергетических потерь, который достигается за счет более высокой чистоты танталовых порошков. Требования, предъявляемые к современным конденсаторам, заключаются в миниатюризации, существенному уменьшению массы и достижению высокой надежности. Перечисленные факторы позволяют повысить энергоэффективность электронной техники: сократить количество конденсаторов на печатной плате, упростить конструкцию, снизить стоимость электронной техники [6]. Отечественная промышленность для изготовления таких конденсаторов применяет конденсаторные порошки, выпускаемые АО «Ульбинский металлургический завод», Казахстан (АО «УМЗ»).

Создание конденсаторов нового поколения из материалов с высокой удельной поверхностью и контролируемыми свойствами – актуальная задача порошкового материаловедения.

Высокоемкие конденсаторные порошки тантала должны быть высокочистыми и с большой удельной площадью поверхности (чем больше удельная площадь поверхности порошка,

тем выше емкость конденсатора). В ФГУП «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов» им. А.А. Бочвара (Россия) разработан способ получения порошка тантала путем восстановления фторотантала калия натрием, позволяющий получать микро- и нанокристаллические порошки тантала с удельной поверхностью от 2,0 до 12,0 м²/г [7].

К сожалению, несмотря на достаточно большой научный задел по всем вышеупомянутым направлениям, номенклатура отечественных конденсаторных порошков по ряду параметров существенно отстает от номенклатуры зарубежных фирм [8]. Наиболее существенным, на наш взгляд, является отставание в величине удельных зарядов конденсаторов, т.к. помимо миниатюризации изделий, что само по себе имеет большое значение, увеличение удельных зарядов позволяет уменьшить расход дефицитного тантала и увеличить производство конденсаторов.

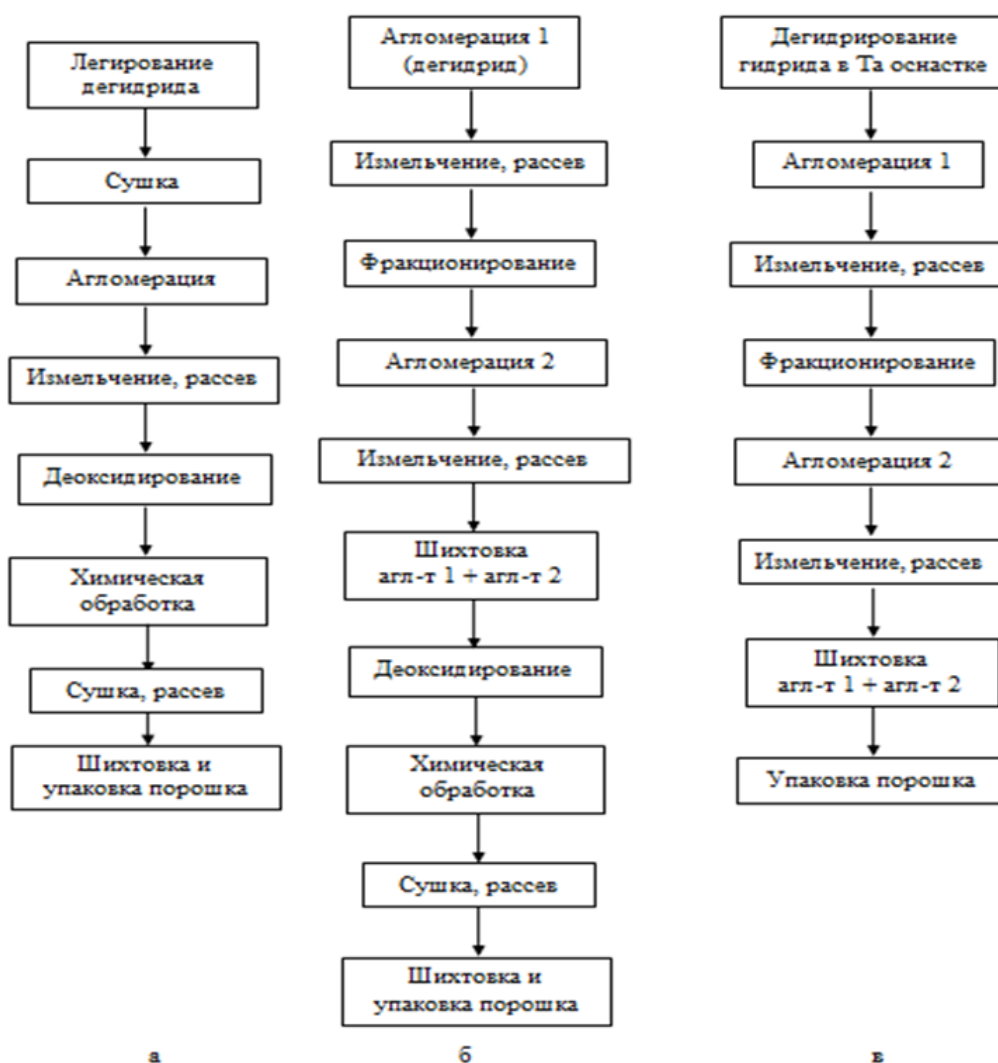
Решением задачи увеличения удельного заряда порошков с осколочной формой частиц является применение агломерированных порошков. Такие порошки могут быть получены в результате термообработки исходного порошка (дегидридов), обладающего гранулометрией, характеризующейся большой величиной удельной поверхности, с последующим размолотом образовавшегося спека до оптимальной крупности [9]. Наличие гранул обеспечивает хорошую текучесть агломерированных порошков, а благодаря сочетанию крупных и мелких пор аноды из этих порошков, при повышенной емкости, характеризуются хорошими частотными характеристиками [10].

С целью удовлетворения потребностей заказчиков в танталовых конденсаторных порошках, была поставлена цель по отработке технологических параметров производства конденсаторных порошков тантала класса

3,5 кСV. Существующая на данный момент технология производства агломерированного порошка (АГП) на АО «УМЗ» не позволяет выпускать продукцию, соответствующую требованиям, заявленным потребителями по ряду характеристик готовой продукции: на данный момент в АГП повышенное содержание кислорода и отсутствие текучести.

С целью исключения данных несоответствий предлагается ввести в технологию дополнительные операции такие как: фракционирование – отделение мелкой фракции для повторного спекания; повторное высокотемпературное вакуумное спекание (агломерация); измельчение спека; шихтование.

Экспериментальная часть. Объектом исследования является порошок тантала. Эксперименты проводились как на лабораторном оборудовании, так и в производственном цехе. Основные температурно-временные параметры процессов агломерации порошков тантала, количество повторов (агломерация одна или несколько), параметры легирования, режимы измельчения и фракционирования, деоксидирования, химической обработки и др., позволяющие в необходимой мере добиться и сформировать химические, физические и электрические характеристики порошка тантала, для каждого класса порошков были подобраны отдельно. (рисунок 1).



производство порошков: а – 6 класса; б – классов 2,5–4,4 кСV с пониженным кислородом;
в – классов 2,5–4,4 кСV с оптимизированным кислородом

Рисунок 1 – Схема производства модифицированных осколочных порошков тантала (АГП)

Схема, представленная на рисунке 1 а, применима для производства порошка тантала 6 класса. Данная схема предусматривает, что в качестве исходного материала используется дегидрид тантала. Данный порошок в процессе модификации легируется раствором ортофосфорной кислоты. Легирование проводится с целью предотвращения чрезмерного спекания порошка в процессе дальнейшей термической обработки. После сушки легированного порошка, материал подвергается агломерации с последующим измельчением на валковых мельницах с контрольным просевом на вибросите. Далее, с целью снижения содержания кислорода в полученном порошке, проводится технологическая операция деоксидирования, где в инертной атмосфере проводится обескислороживание порошка тантала парами магния. Далее с целью снижения содержания примесей магния в порошке тантала, проводится химическая обработка в растворе соляной и плавиковой кислот. После завершения химической обработки и сушки порошка, проводится контрольный рассев и пробоотбор. После этого материал направляется на упаковку и отправку потребителю. Данная схема не позволяет получать материал классов 2,5 – 4,4 кСV по причине наличия следов магния в порошке тантала и низкой текучести порошка.

Схема, представленная на рисунке 1 б, применима для производства порошка тантала класса 2,5 – 4,4 кСV, и предусматривает, что в качестве исходного материала используется также дегидрид тантала. Операция легирования исключена, так как агломерация идет при пониженных температурах по сравнению с получением порошком тантала 6 класса. Порошок тантала подвергается агломерации (первая стадия) с последующим измельчением и просевом спеченного порошка. На повторное спекание направляется фракция -30 мкм после измельчения и просева порошка первой стадии агломерации, это проводится с целью увеличения выхода в годную продукцию, а также улучшения текучести готового порошка. После повторной агломерации спеченная фракция -30 мкм, измельчается, просеивается и шихтуется с порошком тантала после первого спекания. Далее порошок тантала аналогично с технологией производства порошка 6 класса отправляется на операцию деоксидирования, с целью снижения содержания кислорода. Далее аналогично с производством порошка 6 класса проводится

химическая обработка, просев, пробоотбор и упаковка готовой продукции. Данная схема позволяет получать материал классов 2,5 – 4,4 кСV для узкого круга потребителей, так как в данном материале присутствуют следы магния.

Схема, представленная на рисунке 1 в, применима для производства порошка тантала классов 2,5–4,4 кСV без следов магния и содержанием кислорода в пределах требуемых значений (не более 2300 ppm), эта схема предусматривает, что в качестве исходного материала используется гидрид тантала. Дегидрирование порошка тантала проводится в вакуумных печах в специальных контейнерах, которые по завершении дегидрирования при развакуумировании печи, заполняются аргоном. В данных контейнерах порошок тантала, в атмосфере аргона, перемещается в вакуумную высокотемпературную печь для проведения режима первой агломерации. Таким образом исключается контакт порошка тантала после операции дегидрирования с кислородом, что благоприятно влияет на снижение содержания кислорода в готовой продукции. Далее после первой агломерации порошок тантала измельчается и просеивается, фракция -30 мкм направляется на повторную агломерацию, с целью увеличения выхода в готовую продукцию, а также для улучшения текучести готового порошка. После повторной агломерации спеченная фракция -30 мкм, измельчается, просеивается и шихтуется с порошком тантала после первого спекания. Далее проводится пробоотбор и упаковка готовой продукции. Данная схема позволяет получать материал классов 2,5–4,4 кСV с улучшенными характеристиками текучести и низким содержанием примесей.

В лабораторных условиях проведены исследования, направленные на определение влияния удельной поверхности гидридов тантала при различных температурах агломерации на значения химических, физических и электрических характеристик АГП класса 3,5 кСV, которыми являются: содержание металлических и неметаллических примесей, насыпная плотность, размер частиц по Фишеру, прочность неспеченного анода, ток утечки и заряд.

Производство гидридов тантала производилось согласно технологической схеме производства осколочных порошков тантала (рисунок 1) минуя стадии дегидрирования и химической обработки. Шихта №1 химической обработке не подвергалась. Шихты № 2, № 3,

№ 4 и № 5 были обработаны раствором, состав которого приведен в таблице 3. Некоторые физико-химические характеристики полученных гидридов тантала приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики гидридов тантала

| № шихты | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|-----------------|------|------|------|------|
| Содержание примесей, ppm | Si | <7 | <7 | <7 | <7 |
| | Fe | 7,8 | 5,8 | 7,0 | 6,2 |
| | Mn | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| | Mg | <1,7 | <1,7 | <1,7 | <1,7 |
| | Ni | 0,7 | 0,7 | 0,5 | 0,5 |
| | Cr | 1,0 | 0,8 | 1,5 | 1,1 |
| | Ti | <0,8 | <0,8 | <0,8 | <0,8 |
| | Sn | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| | Cu | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,7 |
| | Nb | <30 | <30 | <30 | <30 |
| | Zr | <5 | <5 | <5 | <5 |
| | Al | <2 | <2 | <2 | <2 |
| | Ca | <3 | <3 | <3 | <3 |
| | W | <3 | <3 | <3 | <3 |
| | Mo | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Co | <1 | <1 | <1 | <1 | |
| O | 1700 | 1800 | 1700 | 1800 | |
| C | <50 | <50 | 13 | 10 | |
| Удельная поверхность, | | 1020 | 1030 | 930 | 970 |
| Насыпной вес, г/см ³ | | 4,38 | 4,26 | 4,54 | 4,29 |
| Фракционный состав, % | менее | 7,9 | 5,2 | 3,2 | 3,2 |
| | от 3 до | 46,1 | 51,2 | 40,2 | 46,3 |
| | от 10 до 20 мкм | 34,9 | 34,3 | 40,3 | 41,6 |
| | от 20 до 30 мкм | 8,3 | 6,4 | 7 | 8,9 |
| | более 30 мкм | 2,8 | 2,9 | 5,0 | 0 |

Гидриды были подвергнуты различным видам модифицирующей обработки согласно схеме, представленной на рисунке 1 в.

Операции агломерации проводились в лабораторной вакуумной печи Forh [11]. Загрузка гидридов тантала производилась непосредственно в печь агломерации. Каждый материал загружался на агломерацию в количестве 150 г. Удаление водорода проводилась на низком вакууме в интервале значений от 5×100 до 5×10^{-2} мбар.

С повышением температуры агломерации в АГП снижается содержание кислорода и увеличивается содержание железа, предположительно, в результате «натира» при увеличении прочности агломерата. При суммарной температуре агломерации 2910 °С и 3050 °С получен АГП с пониженной текучестью, насыпной плотностью и средней крупностью частиц по Фишеру. При повышении суммарной температуры до 3190 °С получен порошок с повышенной насыпной плотностью.

С повышением температуры суммарной агломерации тангенс угла наклона удельного заряда ($\Delta Q/\Delta t$) уменьшается. Зависимости тангенса угла наклона удельного заряда от удельной поверхности первичного конденсаторного порошка (ПКП) не установлено.

Порошки, полученные при суммарной температуре агломерации 3190 °С, имеют требуемые значения удельного заряда при температурах спекания анодов 1800 °С и 2050 °С. АГП с удельным зарядом, наиболее приближенным к середине диапазона допуска, был получен при использовании гидрида тантала с удельной поверхностью 970 см²/г. Порошки, полученные при суммарных температурах агломерации 3050 °С и 2910 °С имеют повышенные значения удельного заряда при обеих температурах спекания анодов. Порошки, полученные при суммарной температуре агломерации 2910 °С, имеют несоответствие требованиям по величине усадки анодов (2050 °С), независимо от величины удельной поверхности исходного гидрида – больше 10 %.

По содержанию контролируемых примесей и физическим характеристикам шихты ПКП, пригодны для производства АГП [12-15]. Для достижения заданных свойств ПКП в состав шихт гидрированных порошков допускалось вводить гидрированный материал смежных классов. При этом смешиваемые ПКП отличались по удельной поверхности не более чем на 300 см²/г.

С целью предотвращения взаимодействия дегидрированного порошка с атмосферным воздухом при выгрузке, дегидрирование ПКП проводилось в танталовых контейнерах с крышкой, следующим образом. На противень печи дегидрирования устанавливались танталовые контейнеры (от 1 до 3 штук) с установленными танталовыми садками (от 1 до 3 штук на контейнер). Садки наполнялись порошком гидрида тантала массой от 3 до 3,5 кг. Заполненные садки устанавливались в контейнер одна на другую, контейнер закрывался крышкой.

Противень с контейнерами загружался в печь и проводилось дегидрирование.

В таблице 3 приведены данные, касающиеся режимов проведения экспериментов и предварительной подготовки к спеканию и спекания порошков гидрида тантала, а также состава раствора для химической обработки шихт.

Таблица 3 – Условия проведения модификации порошка тантала и спекания шихт

| № образца | Химическая обработка | Рассев, размер сетки, мкм | Подготовка к спеканию | Спекание, °С/мин |
|-----------|---|---------------------------|-----------------------|------------------|
| Шихта № 1 | Химическая обработка не проводилась | Нет | Нет | 1500/60 |
| Шихта № 2 | 5 % HCl, 1,1 % H ₂ O ₂ , 0,3 % HF, Ж:Т от 5 до 7 в течение 1 ч. До приготовления шихты | Нет | Нет | 1500/60 |
| Шихта № 3 | 5 % HCl, 1,1 % H ₂ O ₂ , 0,3 % HF, Ж:Т от 5 до 7 в течение 1 ч. После приготовления шихты | 250 | Нет | 1500/60 |
| Шихта № 4 | 5 % HCl, 1,1 % H ₂ O ₂ , 0,3 % HF, Ж:Т от 5 до 7 в течение 1 ч. До приготовления шихты | 250 | Нет | 1500/60 |
| Шихта № 5 | 5 % HCl, 1,1 % H ₂ O ₂ , 0,3 % HF, Ж:Т от 5 до 7 в течение 1 ч. До приготовления шихты | 250 | Утряска | 1500/60 |

После окончания процесса дегидрирования в печь напускался очищенный аргон со скоростью не более 1,2 м³/ч до выравнивания давления в печи с атмосферным (0,0 кгс/см² по шкале мановакуумметра). Пассивация не проводилась. Реторта вскрывалась и из нее выгружались контейнеры с дегидрированным порошком. Крышки с контейнеров не снимались

Таблица 4 – Физико-химические и механические характеристики АПГ тантала, полученных из шихт, модифицированных различными способами

| № образца | Спекание, °С/мин | Характеристики готовой продукции | | | | |
|-----------|------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| | | Удельный заряд, мкКл/г | Ток утечки, нА/мкКл | Насыпная плотность, г/см ³ | Размер частиц по Фишеру, мкм | Прочность не спеченного анода, Н |
| Шихта № 1 | 1500/60 | 4420 | 0,24 | 3,54 | 8,0 | 34,3 |
| Шихта № 2 | 1500/60 | 4620 | 0,20 | 3,50 | 7,6 | 33,3 |
| Шихта № 3 | 1500/60 | 4460 | 0,22 | 3,45 | 7,3 | 34,3 |
| Шихта № 4 | 1500/60 | 4740 | 0,19 | 3,47 | 7,3 | 34,3 |
| Шихта № 5 | 1500/60 | 4430 | 0,20 | 3,59 | 8,9 | 31,4 |

Закрытые контейнеры с дегидрированным порошком без задержки перемещались в помещение для агломерации и загружались в заранее подготовленную печь агломерации. Далее, печь агломерации незамедлительно откачивалась и проводился агломерационный отжиг.

Таким образом, с момента выгрузки материала из печи дегидрирования и до загрузки в печь агломерации материал постоянно находится в инертной среде, что исключало его взаимодействия с кислородом воздуха.

В целях придания АПГ требуемых физических характеристик спеченный материал, прошедший операцию последовательного измельчения на валковых дробилках, направлялся на фракционирование. Операция фракционирования проводилась на вибросите или вручную.

Подрешетная фракция порошка АПГ после первой стадии высоковакуумного спекания направлялась на вторую стадию высоковакуумного спекания.

После завершения просева и измельчения порошки после всех стадий высоковакуумного спекания объединялись и усреднялись методом шихтования.

Обсуждение результатов. По окончании экспериментов был проведен анализ порошков тантала, полученных из модифицированных различными способами шихт, результаты которого представлены в таблице 4.

В результате проведенных исследований показано, что:

- снижение удельного заряда, увеличение величины зерна по Фишеру связаны с повышенной загрузкой гидридов тантала на химическую обработку и, как следствие, с растравлением материала или его сильным уплотнением во время операции фильтрации;

- АГП, полученный из гидрида, не подвергнутого химической обработке, имеет значительно более высокое содержание железа, чем АГП, полученный из гидрида, подвергнутого химической обработке, а также отличается повышенными токами утечки и более низким удельным зарядом.

- увеличение удельного заряда связано с просеиванием гидрида через сито 250 мкм после высушивания («распушением»). Сравнивая данные шихты № 2 и шихты № 4 (одинаковые условия химической обработки) в таблицах 3 и 4, соответственно, можно увидеть, что шихта № 2 без просева имеет заряд 4620, а шихта № 4 после просева через сито 250 мкм имеет заряд 4740.

В целях проверки влияния уплотнения исходного гидрида в танталовых садках на операции дегидрирования-агломерации на величину удельного заряда в качестве исходного материала использовалась шихта гидрида № 5, которая была сформирована после химической обработки. Уплотнение гидрида осуществлялось путем утряски. Остальные параметры были оставлены без изменения.

Порошок АГП, полученный при свободной засыпке гидрида в садки, имеет меньшую насыпную плотность и средний размер зерна по Фишеру, а также большую прочность неспеченных анодов по сравнению с АГП, полученным уплотнением. Также отмечено, что АГП, полученный при свободной засыпке гидрида на агломерации, имеет повышенное значение удельного заряда при спекании анодов. Разница в величинах удельного заряда составила от 160 до 210 мкКл/г.

В результате уплотнения гидрида путем утряски можно сделать вывод, что порошок АГП, полученный при свободной засыпке гидрида в садки, имеет меньшую насыпную плотность и средний размер зерна по Фишеру, а также большую прочность неспеченных анодов по сравнению с АГП, полученным при уплотнении гидрида; АГП, полученный при свободной засыпке гидрида в садки, имеет повышенное значение удельного заряда.

Выводы. Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что:

– проведение предварительной химической обработки в растворе кислот, перед шихтованием исходных порошков с последующим просеиванием материала после просушивания благоприятно влияет на увеличение удельного заряда готового АГП.

– использование для дегидрирования ПКП танталовых контейнеров с крышками позволяет получать АГП с оптимальными электрическими, физическими и химическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1 Орлов В.М. Исследование и разработка материалов на основе тантала и ниобия для электронной техники: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.03 / Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова – Санкт-Петербург: 2000. – 47 с.

2 Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Небера А.Л. Танталовые порошки для электролитических конденсаторов // Цветные металлы. – 2005. – № 7 – С. 89-90.

3 Anderson K. Die Bedeutung des Tantals in der Kondensatorindustrie // Erzmetall. – 1995. – N. 48, 6/7. – P. 430-434.

4 Старостин С.П. Физико-химические основы технологии производства танталовых анодов и катодов конденсаторов из агломерированных нанокристаллических порошков: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Институт металлургии УрО РАН – Екатеринбург: 2016. – 94 с.

5 Jones A. The tantalum and niobium markets: trends in supply, demand and applications // Internation. Symp. on Tantalum and Niobium: proceedings of the symp. – Orlando, USA, 1988. – P. 19-41.

6 Небера А.Л., Лизунов А.В., Семенов А.А. Танталовые порошки с нанокристаллической структурой: получение, свойства, перспективы использования // Композиты и наноструктуры. – 2015. – Т. 7. № 3. – С. 121-126.

7 Пат. 2242329 РФ. Способ получения порошка тантала / Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Ермолаев Н.М., Небера А.Л.; опубл. 20.12.2004, Бюл. № 35 – 7 с.

8 Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. Исследования по технологии высокочастотных танталовых конденсаторных порошков // Цветные металлы. – 2011. – № 11 – С. 30-35.

9 Kim Y., Lee D., Hwang J., Ryu H.J., Hong S.H. Fabrication and characterization of powder metallurgy tantalum components prepared by high compaction pressure technique // Materials characterization. – 2016. – № 114 – P. 225-233. DOI:10.1016/j.matchar.2016.03.005.

10 Kim Y., Kim E.P., Noh J.W., Lee S.H., Kwon Y.S., Oh I.S. Fabrication and mechanical properties of powder metallurgy tantalum prepared by hot isostatic pressing // International journal of refractory metals&hard materials – 2015. – № 48 – P. 211-216. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2014.09.012.

11 Efe M., Kim H.J., Chandrasekar S., Trumble K.P. The chemical state and control of oxygen in powder metallurgy tantalum // Materials science and engineering a-structural materials properties microstructure and

processing. – 2012. – № 544 – P. 1-9. DOI:10.1016/j.msea.2012.01.100.

12 Трещёв С.Ю., Старостин С.П., Михайлова С.С., Канунникова О.М., Пушкарев Б.Е., Гильмутдинов Ф.З., Собенникова М.В., Ладьянов В.И., Лебедев В.П. Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – № 16 – С. 609-615.

13 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов* – М.: *Металлургия*, 1991. – 430 с.

14 Сонгина О.А. *Редкие металлы*. – М.: *Литер. по черн. и цвет. металл.*, 1955. – 384 с.

15 Пат. 2210463 РФ. Способ получения порошка металлического тантала с контролируемым распределением размеров и продукты, получаемые из него / Патхар В.М., Рао Бхамидипати К.Д., Файф Д.А.; опубл. 20.08.2003, Бюл. № 23. – 16 с.

REFERENCES

1 Orlov V.M. *Issledovaniye i razrabotka materialov na osnove tantala i niobiya dlya elektronnoy tekhniki* (Research and development of materials based on tantalum and niobium for electronic technology): *avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk* (Abstract of a thesis for Doctor of Tech. Sci.): 05.16.03 / Sankt-Petersburg state mining institute of G.V. Plekhanov. Sankt-Petersburg, **2000**. 47. (in Russ.)

2 Markushkin Yu.E., Azarov V.D., Nebera A.L. *Tantalovyie poroshki dlya ehlektroliticheskikh kondensatorov* (Tantalum powders for electrolytic capacitors). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. **2005**. 7, 89-90. (in Russ.)

3 Anderson K. Die Bedeutung des Tantals in der Kondensatorindustrie. *Erzmetal*. **1995**. 48, 430-434. (in Germ.)

4 Starostin S.P. *Fiziko-khimicheskiye osnovy tekhnologii proizvodstva tantalovykh anodov i katodov kondensatorov iz aglomerirovannykh nanokristallicheskikh poroshkov* (Physicochemical foundations of the technology for the production of tantalum anodes and cathodes of capacitors made from sintered nanocrystalline powders). *Diss. ... kand. tekhn. nauk* (Thesis for cand. of Tech. Sci.): 05.16.06 / Institute of metallurgy UrB of RAS. Ekaterinburg, **2016**. 94. (in Russ.)

5 Jones A. The tantalum and niobium markets: trends in supply, demand and applications. *Internation. Symp. on Tantalum and Niobium: proceedings of the symp.* Orlando, USA. **1988**. 19-41. (in Eng.)

6 Nebera A.L., Lizunov A.V., Semenov A.A. *Tantalovyie poroshki s nanokristallicheskoy strukturoy:*

polucheniye. svoystva. perspektivy ispolzovaniya (Tantalum powders with a nanocrystalline structure: production, properties, prospects of use). *Kompozity i nanostruktury=Composites and nanostructures*. **2015**. 3, 121-126. (in Russ.)

7 Pat. 2242329 RU. *Sposob polucheniya poroshka tantala* (The method for producing tantalum powder). / Markushkin Yu.E., Azarov V.D., Ermolayev N.M., Nebera A.L. publ. 20.12.2004. *Bul.* 35. 7. (in Russ.)

8 Orlov V.M., Kolosov V.N., Prokhorova T.Yu., Miroshnichenko M.N. *Issledovaniya po tekhnologii vysokoyemkikh tantalovykh kondensatornykh poroshkov* (Research on the technology of high-capacity tantalum capacitor grade powders). *Tsvetnye metally=Non-ferrous metals*. **2011**. 11, 30-35. (in Russ.)

9 Kim Y., Lee D., Hwang J., Ryu H.J., Hong S.H. Fabrication and characterization of powder metallurgy tantalum components prepared by high compaction pressure technique. *Materials characterization*. **2016**, 114, 225-233. DOI:10.1016/j.matchar.2016.03.005. (in Eng.)

10 Kim Y., Kim E.P., Noh J.W., Lee S.H., Kwon Y.S., Oh I.S. Fabrication and mechanical properties of powder metallurgy tantalum prepared by hot isostatic pressing. *International journal of refractory metals & hard materials*. **2015**. 48, 211-216. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2014.09.012. (in Eng.)

11 Efe M., Kim H.J., Chandrasekar S., Trumble K.P. The chemical state and control of oxygen in powder metallurgy tantalum. *Materials science and engineering a-structural materials properties microstructure and processing*. **2012**. 544, 1-9. DOI:10.1016/j.msea.2012.01.100. (in Eng.)

12 Treshchev S.Yu., Starostin S.P., Mikhaylova S.S., Kanunnikova O.M., Pushkarev B.E., Gilmudinov F.Z., Sobennikova M.V., Ladianov V.I., Lebedev V.P. *Sravnitel'nyj analiz sostava i struktury kondensatornykh poroshkov tantala* (Comparative analysis of the composition and structure of condenser tantalum powder). *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya=Chemical physics and mesoscopy*. **2014**. 16, 609-615. (in Russ.)

13 Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* (Metallurgy of Rare Metals). Moscow: Metallurgy. **1991**. 430. (in Russ.)

14 Songina O.A. *Redkiye Metally* (Rare Metals). Moscow: Literature on ferrous & non-ferrous metallurgy. **1955**. 384. (in Russ.)

15 Pat. 2210463 RU. *Sposob polucheniya poroshka metallichesкого tantala s kontroliruyemym raspredeleniyem razmerov i produkty, poluchayemye iz nego* (Method for obtaining dust of metal tantalum by controlled size distribution and products from it) / Patkhar V.M., Rao Bkhamidipati K.D., Fayf D.A.; publ. 20.08.2003. *Bul.* 23. 16. (in Russ.)

Г. А. КОКАЕВА¹, А. В. РЕВУЦКИЙ², С. А. АБДУЛИНА³, М. Ә. ӘДІЛҚАНОВА³

¹С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Астана, Қазақстан *e-mail: GAKokaeva@mail.ru

²«Үлбі металлургиялық зауыты» АҚ, Өскемен, Қазақстан

³Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

КОНДЕНСАТОРЛЫ АГЛОМЕРАТТАЛҒАН ТАНТАЛ ҰНТАҒЫ ӨНДІРІСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Түйіндеме. Тақырыптың өзекті мәселесі, заманауи техниканың дамуында, сол сияқты конденсатор өндірісінде, бұйым параметрлерін жақсарту қасиеттерін қамтамасыз ететін, жаңа материалдарды шығару мүмкін еместігімен түсіндіріледі. Берілген жұмыстың бағыты электрлік сипаттамаларын жақсартумен конденсаторларды шығару аймағындағы мамандармен шешілетін, қолданбалы техникалық шешімге бағытталған. Жұмысты орындау барысында модифицирленген конденсаторлы ұнтақтар өндірісінің технологиялық сұлбасы зерттелген және сынап көрілген, алынған заттың электрлік сипаттамалары және химиялық құрамының анализі жүргізілген, дайын өнімнің электрлік және физикалық сипаттамаларына (1500-1600 °С) күйжентектеу температураларының әсері анықталған. Алынған өнімді, тапсырыс берушінің талабын қанағаттандыру үшін, қосымша операцияларды қосу арқылы, қазіргі кездегі агломерленген ұнтақты өндіру технологиясы жетілдірілген. Термиялық өңдеуде біріншілік конденсаторлы ұнтақты дайындаудың бірнеше нұсқалары зерттелді және сынақтан өтті. Зерттеу кезінде дайын агломерленген ұнтақтың салыстырмалы зарядының ұлғайюына бастапқы ұнтақтарды алдын ала химиялық өңдеу қолайлы екені байқалды. Агломерленген ұнтақты алу үшін оптималды сипаттамаларымен дегидрирлеу кезінде қапақтарымен контейнерлер біріншілік танталды конденсаторлы ұнтақты қолдану. Гидридті садқаға бос себу кезінде алынған агломерленген ұнтақ, Фишер бойынша ұнтақ өлшемі орташа және кіші сеппелі тығыздықты, сол сияқты тығыздатып алынған ұнтақпен салыстырғанда пыспаған анодтардың үлкен беріктілігі бар. Дегенмен, агломерацияның алдында гидритті тығыздату кезінде алынған АГҰ, қазіргі заманға сай барлық талаптармен сипатталатын АГҰ алуға мүмкіндік етеді, 4000-4500 мкКл/г аралығындағы заряд, 0,23нА/мкКл аспайтын ток, 3,5-4,0 г/см³ диапазонындағы сеппелі тығыздық, 8-1 диапазонындағы Фишер бойынша түйіршік өлшемдері.

Түйін сөздер: конденсатор, тантал ұнтағы, агломерация, дегидрирлеу, күйжентектеу, нығыздату, ұнтақтың аққыштығы

G. A. KOKAYEVA¹, A. V. REVUTSKIY², S. A. ABDULINA³, M. A. ADILKANOVA³

¹S. Seifullin Kazakh Agro Technical University, Astana, Kazakhstan *e-mail: GAKokaeva@mail.ru

²Ulba Metallurgical Plant, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

³D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF CONDENSER AGGLOMERATED TANTALUM POWDER

Abstract. The urgency of the problem specifies the development of modern technology, in particular the production of capacitors, which is impossible without the creation of new materials to improve the parameters of products. The work aim is solving an applied technical problem – the creation of capacitors with improved electrical characteristics. The technological scheme of production of modified condenser powders, the chemical composition and electrical characteristics of the capacitor tantalum powder are investigated. The effect of sintering temperatures (1500-1600 °C) on the physical and electrical characteristics of the capacitor tantalum powder is studied. Main characteristics of the powder are charge, bulk density, particles size according to Fisher, strength of unsintered anode. To obtain products that meet modern requirements, the existing technology for the production of agglomerated powder (AGP) is improved by introducing additional operations, such as compacting the material before loading into the furnace, as well as re-sintering. Several variants of preparation of the primary condenser tantalum powder for thermal treatment at temperatures 1500-1600 °C are studied. The favorable effect of preliminary chemical treatment with solutions of hydrochloric and hydrofluoric acids with the addition of hydrogen peroxide of the initial tantalum powders on the increase of the specific charge of the finished AGP was established. To obtain AGP with the optimum properties, it is necessary to use tantalum containers with lids for the dehydration of the primary condenser powder. Obtained with the free filling of the hydride into the box agglomerate of the AGP has a lower bulk density and an average grain size according to Fisher, as well as a greater strength of the unsintered anodes compared to the powder obtained by compaction. Nevertheless, the AGP obtained by compacting the hydride before agglomeration allows obtaining AGP with characteristics meeting all modern requirements. This characteristics are charge in the range of 4000-4500 μC/g, the leakage current is not more than 0.23 nA/μC, the bulk density in the range 3.5-4.0 g/cm³, Fischer particle size in the range of 8-1 micrometer, strength of the unsintered anode more than 30 H, magnesium content less than 3 ppm.

Keywords: condenser, tantalum powder, agglomeration, dehydrogenation, sintering, ramming, powder flow rate

Поступила 10.05.2018.