

УДК 669.293: 621.762.242

В.В. Малышев ^(1,2), профессор, д.т.н.

Б.С. Мраморнов ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

А.И. Габ ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

Т.Н. Гладкая ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

Г. Науэр ⁽³⁾, профессор

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НИОБИЕВЫХ ПОРОШКОВ

⁽¹⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, г. Киев,*

⁽²⁾ *Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,*

⁽³⁾ *Венский университет, г. Вена, Австрия*

Досліджено два варіанти процесу натрієтермічного відновлення ніобію з гептафторніобату калію: «рідиннофазне» відновлення (подавання рідкого натрію на поверхню розплаву, що містить K_2NbF_7), та «гетерофазне» відновлення (подавання твердого K_2NbF_7 на поверхню рідкого натрію). Вивчено вплив умов відновлення на величину питомої поверхні та морфологію одержаних ніобієвих порошоків.

Ключові слова: ніобій, металотермічне відновлення, гептафторніобат калію, натрій, питома поверхня

Исследованы два варианта процесса натриетермического восстановления ниобия из гептафторониобата калия: «жидкофазное» восстановление (подача жидкого натрия на поверхность расплава, содержащего K_2NbF_7) и «гетерофазное» восстановление (подача твердого K_2NbF_7 на поверхность жидкого натрия). Изучено влияние условий восстановления на величину удельной поверхности и морфологию полученных ниобиевых порошков.

Ключевые слова: ниобий, металлотермическое восстановление, гептафторониобат калия, натрий, удельная поверхность

Two variants for process of recreation of niobium from potassium heptafluoroniobate by sodium metal have been studied: «liquid-phase» recreation (supply of liquid sodium on the surface of the melt containing K_2NbF_7), and «heterophase» recreation (supply of solid K_2NbF_7 onto the surface of the liquid sodium). The influence of recreation conditions on the specific surface and on the morphology of the niobium powder has been investigated.

Key words: niobium, metallothermic recreation, potassium heptafluoroniobate, sodium, specific surface

Введение. Наряду с развитием производства танталовых конденсаторов постоянно ведутся исследования, связанные с определением возможности использования в качестве материала анодов порошка ниобия. Особый интерес к созданию конденсаторов на основе ниобия проявился с развитием миниатюрной бытовой техники, в частности средств мобильной связи, где не требуется применение изделий особой надежности, а главную роль играют стоимость и возможность снижения массогабаритных параметров изделий [1,2]. Одним из перспективных способов получения необходимых для этих целей ниобиевых порошков с высокоразвитой поверхностью, наряду с электролизом ионных расплавов [3,4], является натриетермическое восстановление ниобия из расплава, содержащего гептафторониобат калия.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий восстановления гептаф-

торониобата калия на характеристики получаемых порошков.

Методика эксперимента. Для получения порошков могут быть использованы различные варианты натриетермического восстановления гептафторниобата калия, отличающиеся как агрегатным состоянием реагентов, так и способом их подачи в зону реакции. Ранее авторами [5] при исследовании натриетермического восстановления тантала было показано, что указанные факторы оказывают значительное влияние на морфологию частиц, гранулометрический состав порошка и, тем самым, определяют его удельную поверхность и насыпную плотность.

В настоящей работе исследовали два варианта процесса восстановления:

– подачу жидкого натрия на поверхность расплава, содержащего гептафторниобат калия и флюс («жидкофазное» восстановление);

– подачу твердого гептафторниобата калия на поверхность жидкого натрия («гетерофазное» восстановление).

Исследования выполняли на специальной установке. Реактор представлял собой реторту из нержавеющей стали, помещенную в шахтную печь. В реторте размещали никелевый тигель и герметизировали ее водоохлаждаемой крышкой. Необходимое количество натрия размещали в дополнительном контейнере. Наличие грузочного устройства с дозатором, мешалки, термопары, подсоединения к вакуумно-газовой системе позволяло проводить дозированную добавку солей в реактор после расплавления исходной шихты и вести процесс в заданных контролируемых условиях. В работе использовали K_2NbF_7 (х.ч.), а в качестве солей-разбавителей (флюсов) для регулирования концентрации K_2NbF_7 и температуры плавления – хлориды натрия и калия (х.ч.), которые обезвоживали, прокаливая на воздухе, и для предотвращения сорбции влаги сразу загружали в реактор.

Для осуществления процесса «жидкофазного» восстановления после сборки реактор с шихтой помещали в печь и нагревали в вакууме. При достижении температуры 723...773 К и давления 6...8 Па реторту заполняли аргоном, расплавляли соли, опускали мешалку в расплав и перемешивали его для усреднения состава, плавно повышая температуру печи. После достижения требуемой температуры устанавливали необходимый перепад давления между контейнером с восстановителем и реактором, а затем осуществляли подачу жидкого натрия в реактор перемешивания расплава.

При «гетерофазном» восстановлении натрия в количестве, превышающем на 10...12 % стехиометрически необходимую величину по реакции, заливали на поверхность расплава, в качестве которого использовали эвтектическую смесь $NaCl-KCl$. Затем в реактор на слой жидкого натрия с определенной скоростью засыпали предварительно термообработанный твердый гептафторниобат калия или смесь $NaCl : K_2NbF_7$ с мольным отношением (3...4) : 1.

По окончании процесса восстановления расплав выдерживали при перемешивании еще около 10...15 мин, охлаждали реактор, извлекали никелевый тигель и реакционную массу, а затем измельчали ее до крупности -5 мм. Порошок отмывали от солей дистиллированной водой, обрабатывали 10 %-ным раствором соляной кислоты и снова промывали дистиллированной водой до pH 7 с последующей сушкой на воздухе при температуре 348...378 К (в зависимости от крупности порошка).

Насыпную плотность порошков γ определяли по ГОСТ 19440. Удельную поверхность S измеряли методом тепловой десорбции аргона по ГОСТ 23401. Морфологический анализ порошков выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi-800».

Для определения удельного заряда Q использовали аноды диаметром $d =$

2,5 мм, спеченные в вакуумной печи сопротивления при остаточном давлении не более $(5...7) \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 1523...1623 К, выдержка при максимальной температуре составляла 30...45 мин. Плотность анодов в зависимости от насыпной плотности порошка составляла 1,45...2,57 г/см³. Оксидирование анодов осуществляли при температуре 333...343 К в 1,5 %-ном растворе ортофосфорной кислоты до максимального напряжения 50...80 В при постоянной плотности тока 70...1000 мА/г, а затем при постоянном напряжении в течение 3...4 ч.

Результаты и их обсуждение. «Жидкофазное» восстановление проводили в расплавах с исходным мольным отношением «флюс : K_2NbF_7 » = 4...10 = 1. В качестве флюса применяли $NaCl$, KCl или их эвтектическую смесь. Начальная температура плавления расплава в зависимости от используемого флюса и его количества составляла 933...993 К, конечная – 1023...1123 К. Рост температуры плавления обусловлен изменением состава расплава: концентрация гептафторниобата калия снижается, а содержание фторидов калия и натрия в расплаве возрастает. Соответственно процесс восстановления осуществляли в интервале 1003...1113 К. Характеристики порошков, полученных при «жидкофазном» восстановлении, представлены в табл. 1. Видно, что из расплавов с различными флюсами, но одинаковой мольной концентрацией гептафторниобата калия, получены порошки с близкими значениями удельной поверхности и заряда. Снижение начальной концентрации гептафторниобата калия в расплаве позволяет получить порошок с большей удельной поверхностью. Меньшая величина поверхности порошка при более высокой концентрации K_2NbF_7 в исходном расплаве обусловлена локальным ростом температуры в реакционной зоне при увеличении массы реагентов, взаимодействующих в единицу времени.

Таблица 1 – Характеристики порошков, полученных «жидкофазным» восстановлением

Температура восстановления, К	Состав флюса	Мольное соотношение флюс : K_2NbF_7	S , м ² /г	γ , г/см ³	Q , мкКл/г
1013...1113	$NaCl$	5	0,42	1,31	19000
953...1083	$NaCl$	8	0,58	1,05	21100
993...1073	KCl	8	0,52	1,08	20050
1033...1143	$NaCl + KCl$	8	0,56	1,10	21150
993...1103	$NaCl$	10	0,78	0,85	27100
993...1123	$NaCl$	12	0,96	1,06	34200

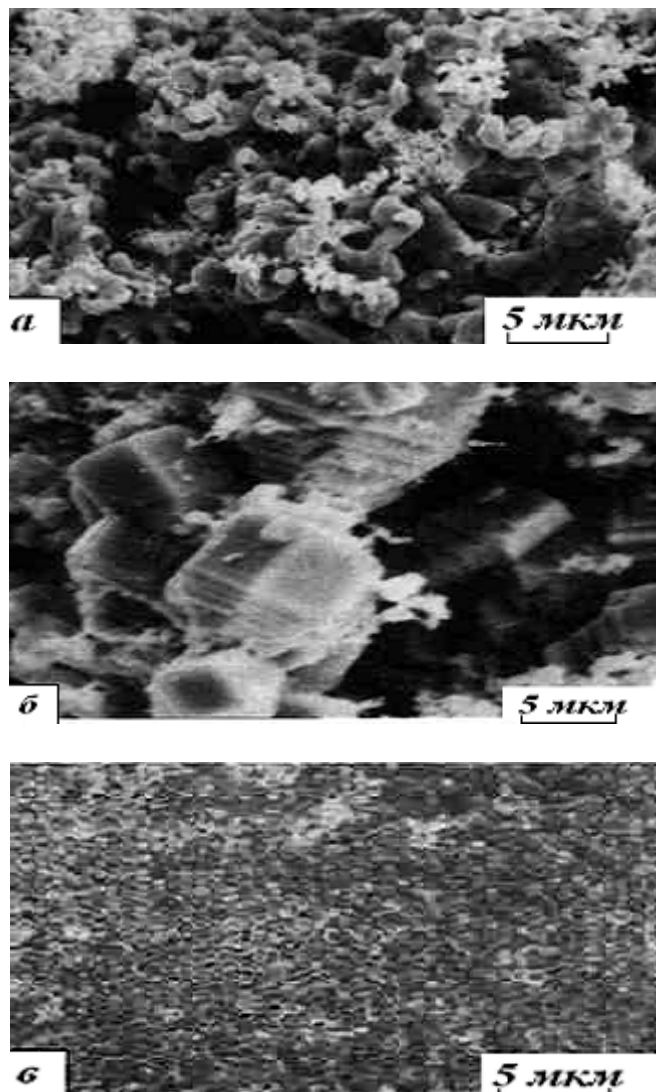
Характеристики порошков, полученных «гетерофазным» восстановлением, представлены в табл. 2. По сравнению с порошками, полученными в процессе «жидкофазного» восстановления, удельная поверхность порошков «гетерофазного» восстановления значительно выше. Кроме того, характерной особенностью таких порошков является значительно более низкая (в три-четыре раза) насыпная плотность, которая составляла 0,28...0,40 г/см³.

Таблица 2 – Характеристики порошков, полученных «гетерофазным» восстановлением

Температура восстановления, К	Состав флюса	S , м ² /г	γ , г/см ³	Q , мкКл/г
1003...1113	K_2NbF_7	1,8	0,40	42100
1003...1073	$NaCl + K_2NbF_7$	2,4	0,31	57800
1024...1143	K_2NbF_7	2,6	0,37	66300
1003...1083	$NaCl + K_2NbF_7$	2,9	0,28	68800

Исследование морфологии порошков показало, что при «жидкофазном» восстановлении основная масса порошка представлена практически равноосными дендри-

тами, состоящими из отдельных фрагментов (рис. 1,а). Фрагменты, составляющие частицу, соединены между собой перешейками. Наряду с частицами такой формы встречаются еще две морфологические разновидности: правильно ограниченные кристаллы, на которых отчетливо проявляются ступени роста (рис. 1,б), и частицы пластинчатой формы (рис. 1,в). Однако их количество незначительно. Поэтому вклад частиц дендритной формы, характеризующихся наиболее развитой поверхностью, в величину поверхности порошков является определяющим.



а) равноосные дендриты; б) правильно ограниченные кристаллы;
в) частицы пластинчатой формы

Рисунок 1 – Морфология порошков, полученных «жидкофазным» вариантом натриетермического восстановления

При подаче твердого гептафторниобата калия на поверхность расплавленного натрия реакция начинается на поверхности частиц K_2NbF_7 до их расплавления, что приводит к существенному изменению морфологии порошков. Основная масса порошка представлена тонкими пластинчатыми частицами с развитой поверхностью (рис. 2), отчасти повторяющими форму кристаллов K_2NbF_7 .

Сравнение характеристик порошков показывает, что порошки с более развитой поверхностью получены путем подачи твердого K_2NbF_7 на поверхность жидкого натрия. Величина удельной поверхности ниобиевого порошка в этом случае достигала

2,9 м²/г. Соответственно возрастает величина удельного заряда анодов (табл. 2). Легирование порошков фосфором, являющимся в данном случае ингибитором спекания, в количестве 0,005...0,01 % позволило снизить усадку анодов на 15...20 % и повысить их удельный заряд на 20...25 %.

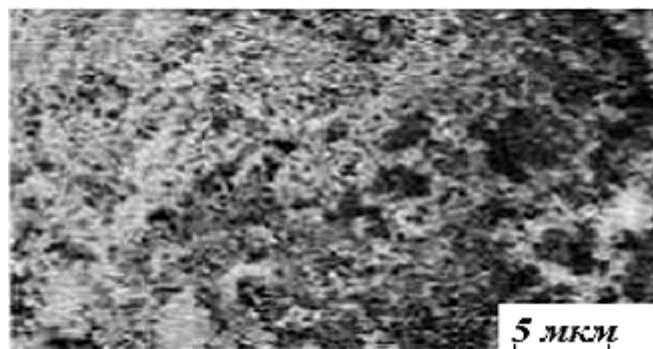


Рисунок 2 – Морфология порошков, полученных «гетерофазным» вариантом натриетермического восстановления

Выводы.

1. Изучено влияние условий натриетермического восстановления гептафторо-ниобата калия на характеристики образующихся порошков ниобия.
2. Реализовано два варианта процесса натриетермического восстановления.
3. Показано, что наиболее эффективным способом получения порошков с высокой удельной поверхностью является «гетерофазное» восстановление.

Работа выполнена в рамках программы австрийско-украинского сотрудничества (проект M/238-2012 «Хімія та електрохімія Nb, Ta в низькотемпературних розплавах»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niobium, a new material for capacitors / *W. A. Serjak, L. Schechter, T. B. Tripp [et al.]* // Passive Component Industry. – 2000. – Vol. 2, No. 6. – P. 17-20.
2. *Tagusagawa, S. Y.* Niobium compounds for capacitors applications / *S. Y. Tagusagawa, M. Imagumbai, A. Ono* // Tantalum-Niobium International Study Center Bulletin. – 2004. – Vol. 117. – P. 1-4.
3. *Lovering, D. G.* Molten Salt Technology / *D.G. Lovering* – New York : Plenum Press. 1982. – 533 с. – Bibliogr. : с. 514-530. – ISBN 9780306410765.
4. *Малишев, В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах / *В. В. Малишев*. – Київ : Вид-во Університету «Україна», 2004. – 326 с. – Библиогр. : с. 293-323. – ISBN 966-7979-52-0.
5. Влияние условий натриетермического восстановления на морфологию и гранулометрические характеристики танталовых порошков / *В. М. Орлов, К. Ю. Беляев, Т. Ю. Прохорова [и др.]* // Перспективные материалы. – 2002. – № 3. – С. 74-78.

Стаття надійшла до редакції 12.03.2013 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа