

还原氧化钽制备钽粉工艺研究进展

王东新^{1,2}, 李军义^{1,2}, 孙本双^{1,2}, 任晓³, 何季麟¹

(1. 国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心, 宁夏 石嘴山 753000)

(2. 西北稀有金属材料研究院, 宁夏 石嘴山 753000)

(3. 宁夏东方钽业股份有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)



王东新

摘要: 评述了几种由氧化钽还原制取钽粉的新工艺。并阐述了不同方法的工艺原理、特点和产品特性。钠还原法反应时间短, 还原温度范围广, 能过得到高纯度高比表面的钽粉。FFC法具有工艺简单, 污染小, 成本低的特点, 可以用来制备电容器级粉末。SOM法电解速度快, 具有很好的发展前景。采用镁蒸汽还原能够得到性能好的钽粉, 但是还原时间长, 还原装置复杂。

关键词: Ta₂O₅; 钽粉; 生产工艺; 氧化钽还原

中图分类号: TG146.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)10-0054-05

Research Progress on Tantalum Powder Production Technology by Reducing Ta₂O₅

WANG Dongxing^{1,2}, LI Junyi^{1,2}, SUN Benshuang^{1,2}, REN Xiao³, HE Jilin¹

(1. National Engineering Research Center of Tantalum and Niobium, Shizuishan 753000, China)

(2. Northwest Rare Metal Materials Research Institute, Shizuishan 753000, China)

(3. Ningxia Orient Tantalum Industry Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: This paper introduces the methods of tantalum powder production technology by reducing Ta₂O₅ are described, as well as different methods of principle, features and product quality. The sodium reduction method can obtain high purity, high surface area powder in wide temperature range and short reaction period. The characteristic of FFC process are craftwork simple, non-pollution and low cost and can be applying to make the electrolytic Ta powder. The SOM process can get the great electrolysis speed and has a pleasant future. The process of reduction with gaseous magnesium can preparing high performance tantalum powder, but the reaction list long and need complicated equipments.

Key words: Ta₂O₅; tantalum powder; technology of produce; reducing Ta₂O₅

1 前言

钽是一种具有高熔点、高密度、耐腐蚀、高热导率、优异的高温强度、好的冷加工性能、高介电常数的金属, 在电子工业、钢铁工业、机械工业、化学工业、航空和宇航工业、计算机和超导技术方面得到了广泛的应用, 其中电容器行业一直是钽的最大应用领域, 约占世界钽总销量的55%~70%。近年来, 随着计算机和电子工业的迅速发展, 全球钽工业预计将以每年12%以上的速度增长^[1-3]。目前, 制备钽粉的主流工艺仍采

用由赫里奥等开发的钠还原氟钽酸钾(K₂TaF₇)技术^[4], 该方法存在能耗大、工艺复杂、环境污染大等问题, 使钽粉难以得到广泛应用。

多年来, 钽粉生产者对由钽氧化物直接制备钽粉进行了一系列的研究, 希望获得成本低、污染小、性能优的钽粉制备工艺。本文通过分析近年来各种氧化钽制备钽粉工艺, 总结了它们的工艺特点、技术关键和产品特性, 同时指出了它们的发展前景和应用方向。

2 钠还原法

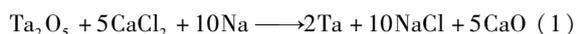
随着钽粉高比电容化的发展趋势, 何季麟院士近年来开发了一种以氧化钽为原料, 利用碱金属和CaCl₂还原Ta₂O₅制取高比表面积钽粉的新方法^[5-6]。研究者通

收稿日期: 2011-03-29

基金项目: 宁夏自然科学基金资助项目(NZ10216)

通信作者: 王东新, 1973年生, 男, 博士, 高级工程师

过计算氧化物和氯化物吉布斯自由能，发现在有 Mg, Ca, Sr, Ba 卤化物存在下，碱金属 Na, K 可以还原氧化钽。反应式如下。



用氯化钙和金属钠还原氧化钽，其基本工艺路线是：备料、装炉→升温、热还原→破碎→水洗、酸洗→钽粉（原粉）→热团化处理→降氧→分析→团化钽粉。整个反应过程在 600 ~ 1 000 °C 耐高温容器下进行，同时通入保护性气体。通过控制金属钠的加入速度，可以控制粉末的平均粒度。

在还原时，为加速反应均匀进行，吸收反应放出的热，减少颗粒长大，通常在反应时加入 NaCl, KCl 稀释剂^[6-9]。

采用该方法还原得到的原粉比表面积为 7 ~ 27 m²/g，经过球化造粒热团化处理，然后镁还原降氧，得到的钽粉杂质元素成分范围是：O, C ≤ 0.013%；Ca < 10.01%；(Fe + Ni + Cr) < 0.01%。钽粉在 1 200 °C 烧结 20 min，比容达到 155 800 μFv/g。用本方法还原氧化钽制取钽粉，钽金属的获得率一般可以达到 90% 以上。钽粉的粒子小，比表面积大，对温度敏感性大，在热处理中表面积损失大，只适合较低的赋能电压。

由于该工艺采用 Ta₂O₅ 而不是 K₂TaF₇ 作原料，因此反应过程及产物中不含氟离子，有利于环境保护。此外，该工艺设备简单，还原过程可控，有利于工业化生产，且生产的钽粉比电容高。可以开发除电容器以外要求钽粉比表面积大的应用领域。

3 FFC 电解法

FFC 电解法^[10-13]是由英国剑桥大学冶金材料化学系的 Fray, Farthing 和 Chen 等发明的一种由金属氧化物直接制备金属的方法，此方法具有流程短，能耗低，环境友好等特点。其核心是将固态氧化物制成阴极，并在低于金属熔点温度和熔盐分解电压的条件下电解，其间金属氧化物被电解还原，氧离子进入熔盐并迁移至阳极放电，在阴极则留下纯净的金属或合金。其原理如图 1^[14]。

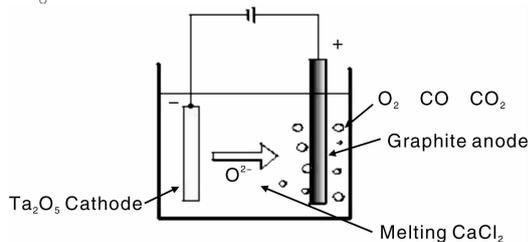


图 1 电解法电解原理图

Fig. 1 Schematic of electrolysis method

西北稀有金属材料研究院已经利用该方法制备出了金属钽粉^[15]，工艺过程是以烧结后的 Ta₂O₅ 片体作为阴极，石墨作为阳极，以 CaCl₂, NaCl 混合熔盐为电解质，采用 3.1V 的电解电压，在 800 °C 温度下，进行脱氧反应。整个反应是在通有保护气体下的反应容器中进行。

电解完成后，产物经粉碎、酸洗除杂、水洗、烘干后得到钽粉。用该方法制备的钽粉氧含量为 0.369%，原始钽粉比容为 106 175 μFv/g，SEM 观察该粉末为珊瑚状（图 2），与钠还原钽粉相似，适合做高比容电容器。

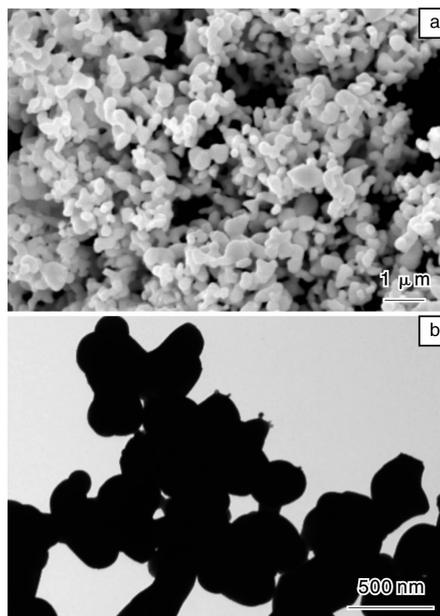


图 2 电解钽粉 SEM 照片 (a) 和 TEM 照片 (b)

Fig. 2 SEM image (a) and TEM image (b) of Electrolytic Ta Powder

在国内还有东北大学许茜教授领导的实验小组^[16-17]和武汉大学陈政教授^[18]带领的课题组都利用该方法进行钽粉制备研究。其中东北大学主要进行钽粉电脱氧阴极改性研究，以期获得较高的电脱氧效率。武汉大学制备出的钽粉氧含量为 0.15%，纯度为 99.5%，电解效率可达 70%。

FFC 电解工艺是一项崭新的课题，与传统的钠还原钽酸钾相比具有生产设备简单，工艺流程短，能耗小，所用熔盐价廉、易得且对环境无污染，产品可以用来制作高比容电容器。但是该方法要实现工业化生产，还需要解决不少难题。第一，目前对整个电解过程的动力学机理研究不够深入，如电子在金属与金属氧化物之间转移的化学和电化学过程，氧的离子化及其在金属氧化物相、孔隙内以及氧化物/熔盐界面的迁移，金属/金属氧化物/熔盐三相界域的发展变化及其特殊的传质、

传荷规律不够清楚。第二,该方法目前仍处于实验研究阶段,离工业化生产还有很长的距离。但是作为一种全新的金属制备方法,FFC法生产金属钽还是具有广阔的发展前景。

4 SOM法

SOM方法是一种利用固体透氧膜制备金属的新工艺。在电解氧化镁制备金属镁方面取得了成功。其原理是利用透氧膜将熔盐和阳极隔离开,在电压控制下,氧离子和金属离子定向迁移,达到制备金属的目的。上海大学成功地利用该技术制取了金属钽粉^[19-23]。

SOM法制备钽粉过程是将Ta₂O₅粉末压制、烧结成型,用钼丝穿过作为阴极系统;阳极为氧化钇稳定氧化锆管内的碳饱和铜液。实验时将阴极片插入装有混合熔盐MgF₂→CaF₂的石墨坩埚中,电解池装置如图3所示。整个电解实验体系采用高纯氩气作为保护气体。电解温度为1150℃,电解时间2~3h。

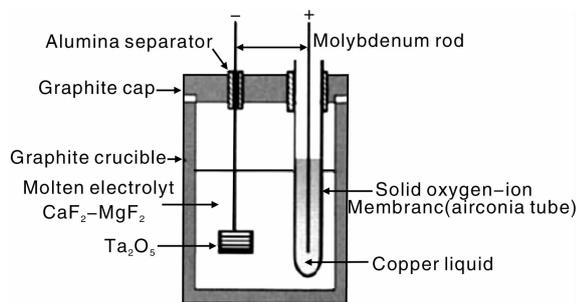


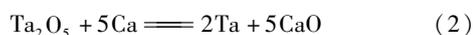
图3 SOM法电解装置简图

Fig. 3 Cell schematic illustration of SOM process

SOM法由于使用了固体透氧膜只传导氧离子,可有效隔离阴阳两极,避免副反应的发生,与FFC法相比,SOM法可施加较高的电解电压,故具有更大的过电位,提高了反应速度。氧离子定向迁移去除,可阻止待还原金属中间价态离子的再次氧化。该方法制备钽粉具有杂质含量低、电解效率高的特点,具有很好的研究价值。

5 钙还原法

日本京都大学的马场正彦等研究了在熔融的CaCl₂中钙还原氧化钽制取钽粉的方法^[24-26]。还原反应是在氩气等惰性气体保护下,在800~1000℃进行。反应方程式为:



由于该反应为放热反应,使得粉末烧结时反应生成物CaO存在于氧化物和Ca中间,阻碍Ca进入氧化物,抑制了反应进行。反应选择在CaCl₂融盐中进行是因为

CaCl₂能与金属Ca稳定共存,在950℃时它溶解百分之几的Ca(物质的量分数下同)和大约20%的CaO。Ca, CaO, CaCl₂即不与钽反应也不与Ca反应。还原剂Ca将氧带入熔盐中,反应产物CaO从氧化物和Ca反应界面消失,溶解于盐中。还原金属中残留的氧通过溶解Ca去除。除此之外,由于溶剂CaCl₂存在使放热反应变得温和均匀。

用该方法所获得的钽粉形状像椰菜(图4),由细粉和枝状粉组成,这种形貌的钽粉主要形成于CaO富集区^[25]。这种粉在经过热处理控制粒度和脱气时不会收缩。作为电容器烧结阳极,颗粒连接紧密。由于形成了枝状骨架,烧结后的大孔有利于电解液的浸入。烧结后的椰菜状粉比具有相同比表面积的钠还原氟钽酸钾钽粉具有更高的电容值。

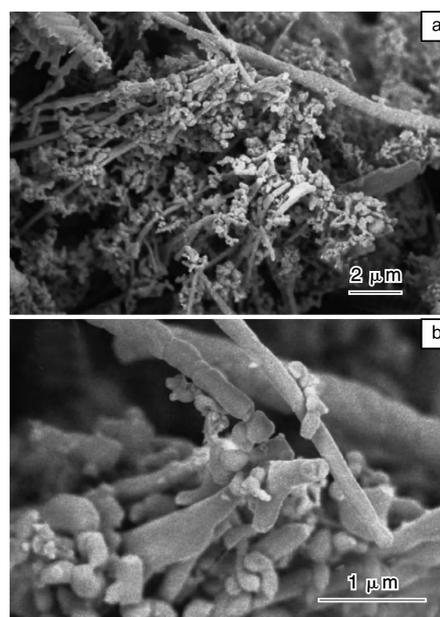


图4 钙还原钽粉SEM照片

Fig. 4 SEM image of Ca reduces Ta powder

6 镁还原法

德国的施塔克公司采用碱土金属或稀土金属还原氧化钽制备金属钽粉^[27-28]。其过程是在750~950℃用镁还原氧化钽后经酸洗,得到TaO_x, x=0.5~1.5,然后再次进行镁还原,酸洗,得到钽粉。这种方法制备的钽粉氧含量、镁含量高,其他金属杂质,如铁、镍、铬等比钠还原氟钽酸钾的钽粉低。这种方法反应速度快,产生大量的热,因而得不到微细金属粉末。

在800℃以上,镁有较高的蒸汽压,如果采用气态镁还原氧化钽可以得到微细粉末。德国施塔克公司采用气态镁还原氧化钽制取微细钽粉^[29-30],还原后产物经

稀酸洗涤, 进一步脱氧团化处理, 可制得比表面达 $5 \sim 13 \text{ m}^2/\text{g}$ 的电容器级钽粉。将钽粉压制成坯块, 在 1200°C 烧结 20 min , 得到的烧结体在硫酸溶液里阳极氧化形成阳极, 其比容最高达到 $194469 \mu\text{FV}/\text{g}$ 。粉末粒度分布为: D10 为 $3 \sim 80 \mu\text{m}$; D50 为 $20 \sim 250 \mu\text{m}$; D90 为 $30 \sim 400 \mu\text{m}$, 有很好的流动性。

作为电容器用钽粉该方法具有一定的工业前景。该方法不足之处是对还原设备要求较高, 设备复杂, 需要进一步研究还原效果好、不污染产品的还原装置。

7 稀土金属/稀土金属氢化物还原法

宁夏东方钽业施文峰教授研发出一种稀土金属或稀土金属氢化物多步还原制取高比容钽粉的方法^[32]。该方法采用三步还原法, 避免了一步和两步法过程中还原剂加入过多, 放热量大, 还原温度高现象, 制备出了高比容的钽粉。为获得流动性好的钽粉, 需要在第一步还原反应之前对氧化钽粉末进行团化和掺杂处理。该方法获得的钽粉具有 $20 \text{ nm} \sim 8 \mu\text{m}$ 的初级颗粒和 $2 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 氧含量在 $0.4\% \sim 1.4\%$ 之间。将粉末压制成坯块, 在 1300°C 烧结 20 min 得到烧结块, 得到的烧结体在 0.1% 磷酸中施加 20 V 电压形成钽阳极, 其比容最高可达 $400000 \mu\text{FV}/\text{g}$ 。该方法生产的钽粉特别适合制作超高比容电容器。

8 结 语

随着电子工业的发展, 人们对钽电容的需求会越来越多, 采用氧化钽直接制备钽粉工艺可以实现钽粉的低成本、高比容、无污染, 得到了人们的广泛研究。在现有的几种方法中, 钠还原法能够得到高纯度、高比表面的钽粉, 作为电容器只适合较低的赋能电压。FFC 法生产钽粉具有许多优点, 但要实现工业化生产还有很长一段路。SOM 法具有电解效率高、电解副反应少, 在电解制取钽粉工艺中具有一定的发展潜力。钙还原法还原温度高, 得到的金属粉末比表面积小, 杂质高, 研究工作还不够深入。镁还原法得到的钽粉比表面大, 工艺条件较成熟, 发展前景看好。稀土金属还原法适合用来制备高比容钽粉, 要实现工业化还需要进一步降低成本。

参考文献 References

- [1] He Jilin(何季麟). New Development of Tantalum and Niobium Electronic Materials(钽铌电子材料新进展)[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2004, 14(S1): 291-300.
- [2] Huang Boyun(黄伯云), Li Chenggong(李成功). China Materials Engineering Canon(中国材料大典)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1658-1663.
- [3] He Jilin(何季麟). The Development of World Tantalum Powder Technology(世界钽粉生产工艺的发展)[J]. *Engineering Science*(中国工程科学), 2001, 3(12): 85-89.
- [4] Hellier Edward G, Martin George L. *Production of Tantalum Powder*: USA, US2950185[P]. 1960-8-23.
- [5] He Jilin(何季麟), Pan Luntao(潘伦桃), Zheng Aiguo(郑爱国), et al. A New Method for Making Tantalum/Niobium Powder by Reducing Ta/Nb Oxide(氧化钽(铌)还原制取钽(铌)粉的新方法)[C]//Changsha Institute of Mining Research eds. *Research and Development of Mining Industry*(矿业研究与发展). Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 6-8.
- [6] He Jilin(何季麟). New Development of Tantalum and Niobium Electronic Materials(钽铌电子材料新进展)[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2004, 14(S1): 291-300.
- [7] Xia Minoxing(夏明星), Zhen Xin(郑欣), Li Zhongkui(李中奎), et al. Advance in Tantalum and Niobium Powder for Condensers(电容器用钽铌粉的研究进展)[J]. *Materials Review*(材料导报), 2009, 23(S114): 109-110.
- [8] Li Haijun(李海军), Li Hui(李慧), Pan Luntao(潘伦桃). Evaluation of Processes for Preparation Tantalum/Niobium Powder for Capacitor by Reducing $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (还原氧化钽和氧化铌制备电容器用粉末的方法评述)[J]. *Rare Metals Letters*(稀有金属快报), 2007, 26(14): 7-13.
- [9] He Jilin(何季麟), Pan Luntao(潘伦桃), Yuan Ningfeng(袁宁峰), et al. *Production, Method of Titanium and Niobium Powder with High Specific*(高比表面积钽和/或铌粉末的制造方法): China, 03/068435[P]. 2003-8-21.
- [10] Yan X Y, Fray D J. Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of Nb_2O_5 in a Eutectic $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ Melt[J]. *Metal Trans B*, 2002, 33: 685-693.
- [11] Chen G Z, Fray D J. Volta Metric Studies of the Oxygen-Titanium Binary System in Molten Calcium Chloride[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(11): E455-E467.
- [12] Fray D J, Farthing T W, Chen G Z. *Removal of Oxygen from Metal Oxides and Solid Solutions by Electrolysis in a Fused Salt*: WO Pat, 9964638[P]. 1999-6-7.
- [13] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct reduction of TiO_2 in Molten Calcium Dichloride[J]. *Nature*, 2000, 407: 361-369.
- [14] Li Junyi(李军义), Liu Weiguo(刘卫国), Zhao Hongyun(赵红运), et al. Investigation on Tantalum Powder Preparation by Electrolysis Method(电解法制备钽粉工艺研究)[J]. *Ningxia Engineering Technology*(宁夏工程技术), 2008, 7(2): 124-128.
- [15] Li Junyi(李军义), Sun Benshuang(孙本双), Liu Weiguo(刘卫国), et al. Sintering Temperature of Cathode Blocks versus Oxygen Concentration in Electrolytic Tantalum Powders(阴极块烧结温度与电解钽粉氧含量的关系)[J]. *Hunan Nonferrous*

- Metals*(湖南有色金属), 2009, (4): 41-45.
- [16] Hu Xiaofeng(胡小峰), Xu Qian(许茜). Research Progress Tantalum Powder Production Technology(钽粉制备工艺研究进展)[J]. *Materials Review*(材料导报), 2005, 19(10): 97-99.
- [17] Hu Xiaofeng(胡小峰), Xu Qian(许茜), Li Haibin(李海滨), et al. Analysis of Factors Affecting Direct Electro-Deoxidation of Solid Ta₂O₅(电脱氧法制备金属钽的影响因素分析)[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报), 2006, 24: 261-267.
- [18] Wu Tian, Jin Xian-bo. Thin Pellets; Fast Electrochemical Preparation of Capacitor Tantalum Powders[J]. *Chem Mater*, 2007, 20: 4 324-4 331.
- [19] Cheng Hongwei(程红伟), Lu Xionggang(鲁雄刚), Li Qian(李谦), et al. Preparation of metal tantalum by solid oxygen-ion membrane(固体透氧膜法制备金属钽)[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2006, 42(5): 500-505.
- [20] Chen Chaoyi(陈朝轶), Lu Xionggang(鲁雄刚), Li Qian(李谦), et al. Tantalum Preparation by SOM process(利用 SOM 法制备金属钽)[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2007, 36(11): 1 991-1 995.
- [21] Chen Chaoyi(陈朝轶), Lu Xionggang(鲁雄刚), Li Qian(李谦), et al. 三相界面反应机制在 SOM 法制备金属钽中的应用[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2009, 19(3): 583-588.
- [22] Chen Chaoyi(陈朝轶), Lu Xionggang(鲁雄刚), Li Qian(李谦), et al. Tantalum Production Directly from Ta₂O₅(Ta₂O₅ 直接制备金属钽的研究)[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属), 2007, 31(3): 306-309.
- [23] Chen Chaoyi(陈朝轶), Lu Xionggang(鲁雄刚), Li Qian(李谦), et al. A New Technique Study of Metal Preparation by SOM Method(SOM 法金属氧化物制取金属新技术)[J]. *Journal of Material and Metallurgy*(材料与冶金学报), 2007, 6(3): 204-208.
- [24] Baba Masahiko, Ono Youhei, Suzuki Ryosuke O. Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Ca Reduction in the Molten CaCl₂[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66: 466-470.
- [25] Suzuki Ryosuke O, Baba Masahiko, Ono Youhei. Formation of Broccoli-Like Morphology of Tantalum Powder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 389: 10-16.
- [26] Baba Masahiko, Suzuki Ryosuke O. Dielectric Properties of Tantalum Powder with Broccoli-Like Morphology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 392: 225-230.
- [27] Shekhter L, Lanin L, Tripp T, et al. A New Process for the Production of Tantalum and Niobium Powder from Oxide[C]//*Drew RAL, Pugh M, Brochum eds. 41 TIC Symposium*. San Francisco: Tantalum-Niobium International Study Center Press, 2000: 87-101.
- [28] Loffelbohlz Josua, Behrens Frank. *Niobium Powder and a Process for the Production of Niobium and/or Tantalum Powder*; US, 6136062[P]. 2000-4-26.
- [29] Shekhter Leonid N, Tripp Terrance B. *Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Oxides with Gaseous Magnesium*; US, 6171363[P]. 2001-1-9.
- [30] Shekhter Leonid N, Tripp Terrance B. *Metal Powders Produced by the Reduction of the Oxides with Gaseous Magnesium*; US, 6558447B1[P]. 2003-5-5.
- [31] Shi Weifeng(施文峰), Chen Xueqin(陈学清), Li Yong(李勇), et al. *Production Method of Titanium for Condensers*(电容器用钽粉的制备方法); China, 101574741A[P]. 2009-11-11.

中科院宁波材料技术与工程研究所在铁磁性块体非晶合金研究方面取得重要进展

铁基非晶软磁合金已被广泛应用于各类变压器铁芯材料, 而铁磁性块体非晶合金因其兼具优异软磁性能和超高断裂强度, 是潜在的结构和功能材料, 正受到越来越多的关注。其中, 采用非晶磁性合金材料作为芯体的传感器具有灵敏度高、频响好、功耗低和直流测量稳定性好等特点, 而铁基磁致伸缩非晶合金传感器除了上述优点外, 还可以测量物体位置的瞬间微小变化, 因而可用于微位移和液面高度等的测控。但是传统铁基非晶合金饱和磁致伸缩低(小于 40×10^{-6}), 且受非晶形成能力的影响, 只能制备出带材和丝材, 应用领域受到限制。

中科院宁波材料技术与工程研究所沈宝龙课题组通过大量实验研究, 选择合适的铁基非晶合金体系和适量的稀土元素掺杂, 成功探索发现具有大非晶形成能力和高饱和磁致伸缩的铁磁性块体非晶合金。该合金可制备出直径为 4 毫米的非晶合金棒材, 其饱和磁致伸缩系数达到 65×10^{-6} (图 1), 超过了任何已知铁基非晶合金所具有的最大磁致伸缩值。此外, 该铁基块体非晶合金体系具有 100 K 的大过冷液相区(图 2), 因此可在该温度区间内像塑料一样进行形状复杂的超塑性加工。同时, 该铁磁性块体非晶合金体系还具有 0.65~0.86 T 的饱和磁感应强度, 超过 7 000 的初始磁导率, 以及 3 800~4 000 MPa 的超高强度。其优良的综合性能使之有望成为磁致伸缩传感器芯体材料。

(摘自: 中科院宁波材料技术与工程研究所)