

Научная статья
УДК 669.293'294:621.762.242:539.217.1
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.023

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ И КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПРЕКУРСОРА

Михаил Валентинович Крыжанов¹, Вениамин Моисеевич Орлов²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

²v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

Аннотация

Исследовано влияние размера частиц прекурсора (Me_2O_5 или $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$, Me — Ta, Nb) на характеристики пористой структуры порошков тантала и ниобия, полученных восстановлением парами магния или кальция. Уменьшение размеров частиц $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$ приводит к уменьшению удельной поверхности порошков металла и величины общего объема пор. Для порошков ниобия, полученных восстановлением парами магния пентаоксида, в сравнении с восстановлением Ta_2O_5 характерна обратная зависимость.

Ключевые слова:

тантал, ниобий, порошок, пористость, размер частиц, удельная поверхность

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0017.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Крыжанов М. В., Орлов В. М. Исследование зависимости параметров пористой структуры магнетермических и кальциетермических порошков тантала и ниобия от размера частиц прекурсора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 125–129. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.023.

Original article

STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE PARAMETERS OF THE POROUS STRUCTURE OF MAGNESIOTHERMIC AND CALCIOTHERMIC POWDERS OF TANTALUM AND NIOBIUM ON THE SIZE OF PRECURSOR PARTICLES

Mikhail V. Kryzhanov¹, Veniamin M. Orlov²

^{1, 2}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

²v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

Abstract

The effect of the precursor particle size (Me_2O_5 or $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$, Me—Ta, Nb) on the characteristics of the porous structure of tantalum and niobium powders obtained by reduction with magnesium or calcium vapors was studied. Reducing the particle size of $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$ leads to a decrease in the specific surface area of the metal powders and the total pore volume. For niobium powders obtained by reduction of magnesium pentoxide with vapor, an inverse relationship is characteristic in comparison with the reduction of Ta_2O_5 .

Keywords:

tantalum, niobium, powder, porosity, particle size, specific surface area

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0017.

Funding:

State task on the topic of research No. FMEZ-2022-0017.

For citation:

Kryzhanov M. V., Orlov V. M. Study of the dependence of the parameters of the porous structure of magnesiothermic and calciothermic powders of tantalum and niobium on the size of precursor particles // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 125–129. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.023.

Введение

Характеристики металлотермических порошков Ta и Nb во многом определяются параметрами используемого прекурсора, например морфологией его частиц [1; 2]. В некоторых случаях размер частиц прекурсора влияет не только на параметры процесса [3], но и на возможность реализации взаимодействия между реагентами в выбранных условиях [4–7]. Так, уменьшение размера частиц $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ позволяет осуществить магниетермическое восстановление в режиме горения [4; 5] или способствует полному восстановлению парами кальция при 750 °С [6; 7]. В настоящей работе исследовано влияние размера частиц прекурсора (Me_2O_5 или $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$, Me — Ta, Nb) на характеристики пористой структуры порошков Ta и Nb, восстановленных парами Mg или Ca.

Материалы и методы

Восстановлению подвергали порошки Nb_2O_5 или Ta_2O_5 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» в состоянии поставки с удельной поверхностью 2,6–8,4 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и подвергнутые предварительной термообработке при 1100–1300 °С с удельной поверхностью 0,5–1,4 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$; а также порошки $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ с удельной поверхностью 0,2–0,6 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, синтезированные методом твердофазного спекания при 1300–1450 °С, и после дополнительного измельчения в шаровой мельнице до удельной поверхности 2,5–11 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Рассчитанный по величине удельной поверхности средний размер частиц Nb_2O_5 и Ta_2O_5 составил 0,32–1,5 и 0,09–1,4 мкм соответственно; $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ — 0,13–6,0 и 0,41–5,1 мкм соответственно.

В качестве восстановителя использовали слиток магния МГ 95 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» и переплавленную в слиток стружку кальция производства АО «Чепецкий механический завод».

Восстановление осуществляли в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали, оборудованную герметично закрывающейся крышкой с патрубками вакуумирования/подачи аргона и ввода термпары. Процесс вели при 750–850 °С в течение 1–4 ч в вакууме 10 Па с непрерывным вакуумированием реторты или при остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа. Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления, последующей обработки реакционной массы и анализа полученных порошков изложены в работе [8].

Результаты

Зависимости суммарного объема пор (V_n) от их диаметра (d) для порошков Ta, полученных восстановлением пентаоксида приведены на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют, что с уменьшением размера частиц (d_n) Ta_2O_5 как в магниетермических (рис. 1, а), так и в кальциетермических порошках (рис. 1, б), полученных при одинаковых условиях, общий объем пор возрастает. Кроме того, возрастает также средний диаметр пор (d_n). В случае восстановления при 800 °С с уменьшением размера частиц прекурсора от 0,28 до 0,09 мкм средний диаметр пор магниетермических и кальциетермических порошков увеличился с 16 до 28 и от 14 до 19 нм соответственно. Огрубление пористой структуры первичных частиц металла, вероятно, обусловлено ростом локальной температуры в зоне реакции при восстановлении прекурсора с меньшим размером частиц.

При этом с уменьшением d_n от 1,4 до 0,09 мкм удельная поверхность (S) магниетермических порошков увеличилась от 10 до 13 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Изменение размера частиц пентаоксида от 0,28 до 0,09 мкм способствовало увеличению S кальциетермических порошков от 15 до 22 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Аналогично порошкам из Ta_2O_5 , уменьшение размера частиц танталата привело к увеличению общего объема пор в порошке металла (рис. 2). При этом удельная поверхность магниетермических

порошков уменьшилась более чем в 2 раза — от 78 до 34 м²·г⁻¹ — с уменьшением размера частиц Mg₄Ta₂O₉ от 5,1 до 0,11 мкм; а *S* кальциетермических порошков уменьшилась от 41 до 14 м²·г⁻¹ при уменьшении *d_n* танталата с 2 до 0,15 мкм (температура восстановления 800 °С, выдержка 2 ч). Наблюдаемый эффект является следствием увеличения среднего диаметра пор за счет роста доли пор диаметром более 10 нм. Вид зависимостей для магниетермических и кальциетермических порошков аналогичен (см. рис. 2), а с увеличением температуры восстановления отличия в пористой структуре уменьшаются.

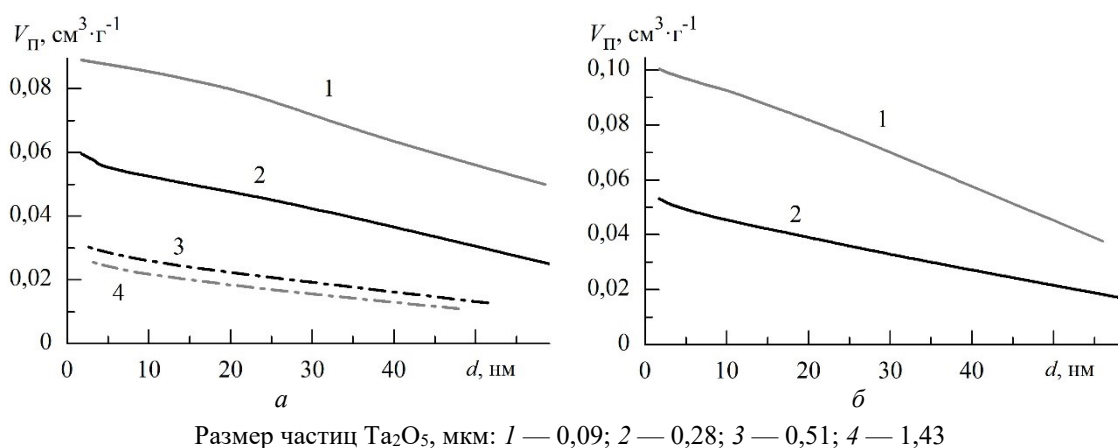


Рис. 1. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков тантала, полученных восстановлением Ta₂O₅ парами: *a* — Mg; *б* — Ca, температура процесса, °С: *a* — 830; *б* — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: *a* — 10; *б* — 0,01

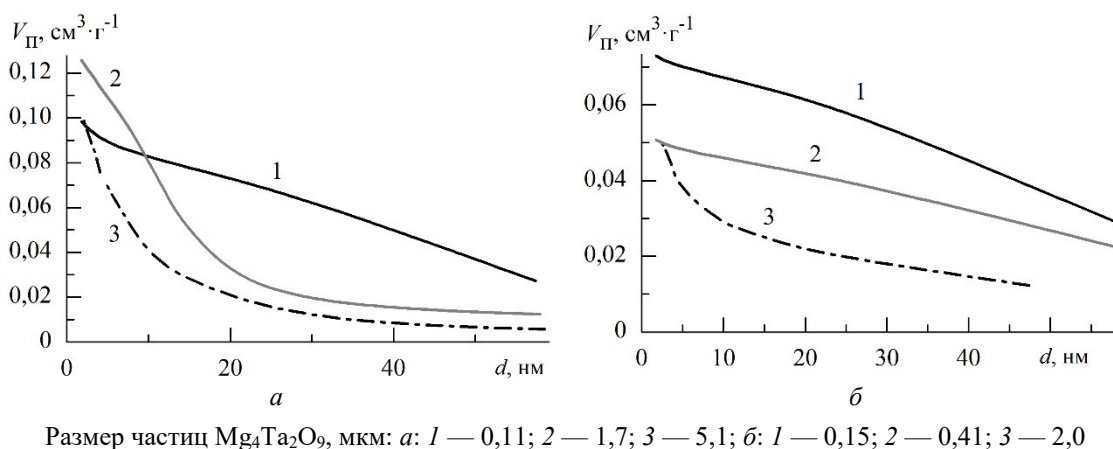


Рис. 2. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков тантала, полученных восстановлением танталата Mg₄Ta₂O₉ парами: *a* — Mg; *б* — Ca; температура процесса, °С: *a* — 830; *б* — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: *a* — 10; *б* — 0,01

Сравнение характеристик порошков, полученных восстановлением парами магния пентаоксида тантала (см. рис. 1, *a*) и пентаоксида ниобия (рис. 3, *a*), показало существенную разницу во влиянии размера частиц прекурсора на пористую структуру образующихся частиц металла и, следовательно, на удельную поверхность порошка. При восстановлении Nb₂O₅ с уменьшением частиц прекурсора наблюдали уменьшение *V_n* (см. рис. 3, *a*), а также среднего размера пор от 17 до 7 нм при изменении *d_n* с 1,5 до 0,32 мкм и значительное увеличение *S* порошков от 32 до 47 м² г⁻¹ соответственно (примерно на 47 %). В случае восстановления парами кальция закономерности

изменения характеристик порошков из пентаоксидов идентичны (см. рис. 1, б, 3, б): с уменьшением размера частиц прекурсора увеличиваются общий объем пор и удельная поверхность порошков, которая для порошков ниобия возросла от 12 до 16 м²·г⁻² при уменьшении $d_ч$ с 0,5 до 0,32 мкм.

При восстановлении $Mg_4Nb_2O_9$ аналогично восстановлению танталата с уменьшением $d_ч$ прекурсора от 6 до 0,13 мкм наблюдали уменьшение общего объема пор, возрастание среднего размера пор от 4 до 5 нм и соответствующее уменьшение S порошков с 160 до 116 м²·г⁻¹. Зависимость суммарного объема пор от их диаметра и размера частиц ниобата при восстановлении парами магния приведена на рис. 4, а, кальциетермических порошков — на рис. 4, б. В случае кальциетермических порошков изменение характеристик протекает аналогично.

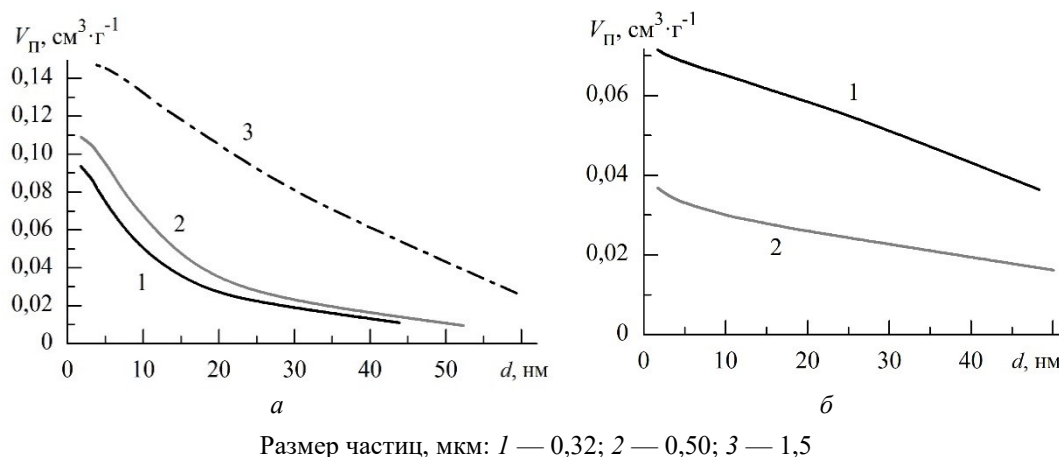


Рис. 3. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков ниобия, полученных восстановлением Nb_2O_5 парами: а — магния; б — кальция; температура процесса, °С: а — 830; б — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: а — 10; б — 0,01

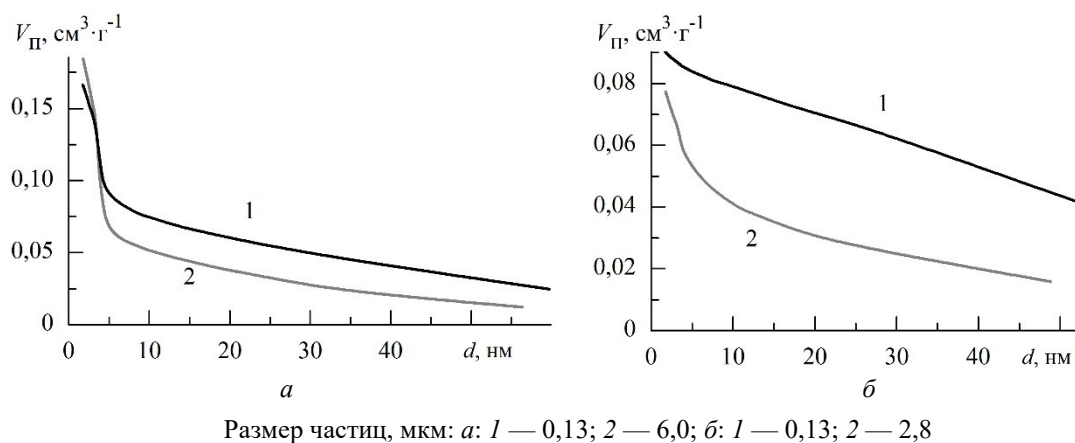


Рис. 4. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков ниобия, полученных восстановлением $Mg_4Nb_2O_9$ парами: а — магния; б — кальция; температура процесса, °С: а — 830; б — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: а — 10; б — 0,01

Выводы

Исследовано влияние размера частиц прекурсора на величину удельной поверхности и пористую структуру порошков тантала и ниобия, полученных восстановлением их оксидных соединений парами магния и кальция.

При восстановлении танталата и ниобата магния с уменьшением размеров частиц прекурсора наблюдается уменьшение общего объема и среднего размера пор, одновременно с этим удельная поверхность образовавшихся порошков металла уменьшается.

Для порошков ниобия, полученных восстановлением пентаоксида парамагния, характерна обратная зависимость по сравнению с восстановлением Ta_2O_5 : при уменьшении размера частиц Nb_2O_5 общий объем и средний диаметр пор уменьшаются.

Список источников

1. Орлов В. М., Колосов В. Н., Беляевский А. Т. и др. Морфология натриетермических порошков тантала и ниобия в зависимости от способа восстановления // Перспективные материалы. 2013. № 4. С. 13–20.
2. Орлов В. М., Прохорова Т. Ю., Беляевский А. Т. Влияние морфологии прекурсора Ta_2O_5 на характеристики магниетермических танталовых порошков // Неорг. материалы. 2021. Т. 57, № 3. С. 271–277.
3. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металлы. 2010. № 3. С. 18–23.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магниетермическое восстановление $Mg_4Ta_2O_9$ в режиме горения // Неорганические материалы. 2018. Т. 54, № 9. С. 961–965.
5. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Восстановление оксидных соединений ниобия магнием в режиме горения // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 6. С. 604–608.
6. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Восстановление оксидных соединений тантала парамагния // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 5. С. 501–507.
7. Крыжанов М. В., Орлов В. М. Восстановление оксидных соединений ниобия парамагния // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 11. С. 1292–1302.
8. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.

References

1. Orlov V. M., Kolosov V. N., Belyaevskii A. T. et al. Morphology of sodium thermic powders of tantalum and niobium depending on the method of restoration. *Perspektivnye materialy*, 2013, No. 4, pp. 13–20. (In Russ.).
2. Orlov V. M., Prokhorova T. Yu., Belyaevskii A. T. Effect of Ta_2O_5 Precursor Morphology on Characteristics of Magnesium Thermic Tantalum Powders. *Inorg. Mater.*, 2021, Vol. 57, No. 3, pp. 255–261. (In Russ.).
3. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesium-thermic reduction of tantalum oxide by self-propagating high-temperature synthesis. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010, No. 5, pp. 384–388. (In Russ.).
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesium Thermic Reduction of $Mg_4Ta_2O_9$ in the Combustion Regime. *Inorg. Mater.*, 2018, Vol. 54, No. 9, pp. 910–914. (In Russ.).
5. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesium Reduction of Niobium Oxide Compounds in the Combustion Regime. *Inorg. Mater.*, 2019, Vol. 55, No. 6, pp. 563–567. (In Russ.).
6. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Calcium Vapor Reduction of Tantalum Oxide Compounds. *Inorg. Mater.*, 2023, Vol. 59, No. 5, pp. 481–486. (In Russ.).
7. Kryzhanov M. V., Orlov V. M. Calcium Vapor Reduction of Niobium Oxide Compounds. *Inorg. Mater.*, 2023, Vol. 59, No. 11, pp. 1250–1260. (In Russ.).
8. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Production of Tantalum Powders by the Magnesium Reduction of Tantalates. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, No. 7, pp. 590–593. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Крыжанов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Kryzhanov — PhD (Engineering), Researcher;
V. M. Orlov — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 22.05.2022; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.