

Научная статья
УДК 669.294:621.762.2.242
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.026

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА МАГНИЕМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

**Вениамин Моисеевич Орлов¹, Евгений Николаевич Киселев²,
Кирилл Андреевич Яковлев³, Надежда Анатольевна Яковлева⁴**

^{1–4} Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²e.kiselev@ksc.ru

³k.iakovlev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3338-1802>

⁴n.iakovleva@ksc.ru

Аннотация

Исследован фазовый состав продуктов магниетермического восстановления в смеси компонентов $Ta_2O_5 - Mg$ и $Ta_2O_5 - Mg - NaCl$. Установлено, что в ходе выдержки продуктов восстановления при температуре 800–830 °С происходит упорядочивание кристаллической решетки тантала. Период элементарной ячейки уменьшился с 3,379 до 3,301 Å, что соответствует металлу с низким содержанием кислорода.

Ключевые слова:

тантал, пентаоксид тантала, магниетермическое восстановление, 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-2022-0058.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0058.

Для цитирования:

Влияние условий восстановления пентаоксида тантала магнием на фазовый состав получаемых продуктов / В. М. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 144–148. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.026.

Original article

EFFECT OF TANTALUM PENTOXIDE MAGNESIUM-THERMIC REDUCTION CONDITIONS ON THE PRODUCTS PHASE COMPOSITION

Veniamin M. Orlov¹, Eugene N. Kiselev², Kirill A. Yakovlev³, Nadezhda A. Yakovleva⁴

^{1–4}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²e.kiselev@ksc.ru

³k.iakovlev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3338-1802>

⁴n.iakovleva@ksc.ru

Abstract

The phase composition of magnesium-thermal reduction products in the mixture of components $Ta_2O_5 - Mg$ and $Ta_2O_5 - Mg - NaCl$ was studied. It has been found that tantalum crystal lattice ordering occurs during holding of reduction products at a temperature of 800–830 °C. The unit cell period decreased from 3.379 to 3.301 Å corresponding to a low oxygen metal.

Keywords:

tantalum, tantalum pentoxide, magnesium-thermic reduction, 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-2022-0058.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0058.

For citation:

Effect of tantalum pentoxide magnesium-thermic reduction conditions on the products phase composition / V. M. Orlov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 144–148. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.026.

Введение

Тантал, благодаря сочетанию уникальных свойств, нашел применение во всех ведущих отраслях техники [1]. Основными продуктами при переработке танталсодержащего сырья являются гептафторотанталат калия (K_2TaF_7) и пентаоксид тантала (Ta_2O_5). Металл получают восстановлением этих соединений [2]. При этом на долю натриетермического восстановления гептафторотанталата калия приходится более 90 % производимого металлического тантала [3]. При получении порошка тантала, служащего прекурсором для производства компактного металла, обычно используют простой в аппаратном оформлении способ [4]. Восстановление ведут на воздухе в стальном коническом тигле с негерметичной крышкой. В тигель послойно загружают K_2TaF_7 и натрий с избытком последнего не менее 15 %. Реакционную массу дробят и отмывают от солей. Содержание кислорода в полученном таким способом порошке тантала составляет от 1,5 до 3 % [1]. Такой порошок служит основой для получения компактного металла методами спекания и плавки [2]. Для получения компактного металла из Ta_2O_5 применяют алюминотермическое восстановление [5]. Полученный сплав рафинируют электронно-лучевой плавкой. Такой способ получения слитков высокочистого тантала не нашел широкого промышленного применения из-за низкого прямого извлечения тантала.

В последние десятилетия развивается получение порошка тантала восстановлением пентаоксида магнием. Процесс осуществлялся либо в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6; 7], либо парами магния [8; 9]. Хотя процесс натриетермического восстановления не идеален и имеет ряд недостатков [10], использование магниетермического восстановления для получения порошка металлического тантала как прекурсора компактного металла в мировой практике неизвестно. В то же время магниетермическое восстановление пентаоксида, по сравнению с натриетермией, более экологичный и экономически целесообразный процесс. Объем растворов, образующихся при выщелачивании оксида магния из продуктов реакции, в 3–4 раза меньше. Расход реагентов на получение 1 кг порошка Ta практически в 2 раза меньше.

В простейшем варианте магниетермическое восстановление можно реализовать в смеси реагентов. После инициирования процесс протекает с большой скоростью, но для полного завершения требует последующей выдержки при высокой температуре.

Целью настоящей работы было исследование влияния состава шихты и условий восстановления на изменение фазового состава продуктов восстановления и характеристики полученных порошков тантала.

Материалы и методы

В качестве прекурсора для восстановления использовали пентаоксид, полученный окислением металлического порошка тантала на воздухе при температуре 800 °С в течение 2 ч. Пентаоксид тщательно смешивали с порошком магния марки МПФ-3 и нейтральными солями (KCl, NaCl марки «х. ч.»), предварительно прокаленными в течение 2 ч при температуре 600 °С. Подготовленную таким образом шихту загружали в стальной реакционный стакан, закрывали крышкой, в отверстие которой проходил чехол термопары. Стакан помещали в реторту-реактор, ее герметизировали, вакуумировали до остаточного давления 10 Па. Реторту заполняли аргоном и температуру в печи поднимали до требуемой. Выдержка при заданной температуре составляла 1 и 3 ч, после чего температуру снижали до 700 °С и вакуумировали реактор в течение 0,5 ч для удаления остатков магния из продуктов реакции. Для того чтобы проследить изменения, происходящие в шихте на разных стадиях процесса восстановления и ее термообработки, в ряде опытов нагрев периодически прерывали. После охлаждения реактора брали пробу продуктов реакции для РФА. Для выделения порошка тантала продукты реакции дважды обрабатывали 15 %-м раствором HNO_3 в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Затем порошок тантала отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при 85 °С.

Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью порошкового дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония), оснащенного трубкой с медным анодом и графитовым монохроматором

(рентгенофазовый анализ, РФА). Качественный анализ дифрактограмм и оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли с использованием пакета программного обеспечения базы данных PDF-4+ 2021 (ICDD, США). Расчет размеров элементарной ячейки тантала выполняли методом полнопрофильного анализа в программном обеспечении SmartLab Studio II (Rigaku, Япония).

Результаты

В процессе нагрева шихты реакция начиналась в интервале температуры 550–600 °С и сопровождалась кратковременным резким скачком температуры. В дальнейшем температура в течение 300 °С снижалась до 700–800 °С. Температурные режимы и характеристики полученных в разных условиях восстановления порошков тантала приведены в таблице.

Влияние состава шихты на характеристики полученных порошков тантала

№	Шихта					Восстановление				Порошок	
	Ta ₂ O ₅ , г	Mg		KCl, %	NaCl, %	Тн, °С	Тм, °С	Тв, °С	t, ч	S, м ² /г	C _O , %
		г	изб, %								
1	50	28	100	—	—	546	890	830	1	12,5	5,1
2	50	28	100	—	—	560	877	830	3	16,9	3,5
3	50	34	150	—	—	565	936	860	3	12,8	1,7
4	50	22	60	30	—	570	962	830	1	12,6	3,0
5	50	22	60	30	—	595	1000	830	3	5,7	1,2
6	50	24	75	—	30	—	—	860	3	7,6	1,5
7	100	42	50	—	40	590	1091	850	3	5,7	2,2
8	100	42	50	—	68	444	1042	800	3	—	—
9	100	56	100	—	—	432	936	800	3	—	—

Примечание. Тн, Тм, Тв — температура начала реакции, максимальная и выдержки; t — длительность выдержки; S — удельная поверхность; C_O — содержание кислорода

Следует обратить внимание на то, что температура начала реакции и максимальная температура при использовании шихты с нейтральными солями несколько выше (опыты 1, 2 и 4, 5). Уменьшение избытка магния в шихте и увеличение массы пентаоксида сопровождается увеличением максимальной измеренной температуры реакции. Несмотря на то, что максимальная температура превышала температуру плавления NaCl, продукты реакции представляли собой рассыпчатую массу черного цвета.

Дифрактограммы реакционной массы, полученной при восстановлении шихты Ta₂O₅-Mg и Ta₂O₅-Mg-NaCl после первых 180–240 с от начала восстановления, а также после разной длительности выдержки и отгонки избытка магния, приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

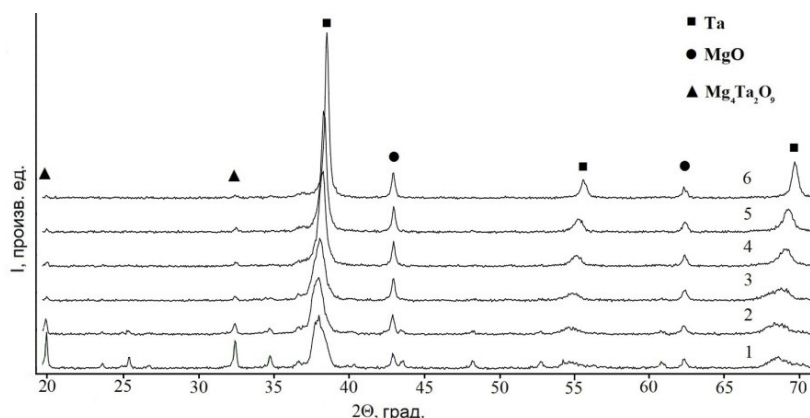


Рис. 1. Фазовый состав продуктов восстановления шихты Ta₂O₅ – Mg на разных стадиях процесса:
1 — после скачка температуры и после выдержки, с: 2 — 1 800, 3 — 3 600, 4 — 7 200; 5 — 10 800;
6 — после отгонки Mg

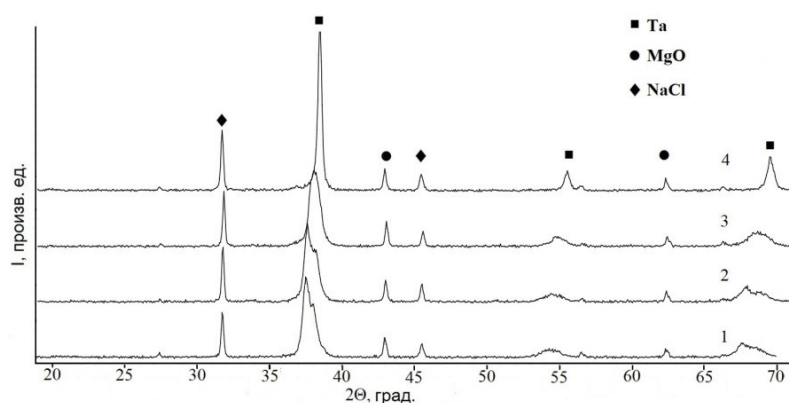


Рис. 2. Фазовый состав продуктов восстановления шихты Ta₂O₅ – Mg – NaCl на разных стадиях процесса:
1 — после скачка температуры и после выдержки, 2 — 1 800, 3 — 3 600; 4 — после отгонки Mg

Сравнение приведенных на рисунках дифрактограмм показывает, что начальная стадия процесса восстановления в этих системах протекает по-разному. При восстановлении шихты Ta₂O₅-Mg-NaCl восстановление пентаоксида проходит сразу до металла без образования промежуточных фаз. При отсутствии добавки NaCl в шихту на первой стадии одновременно протекают два процесса: восстановление пентаоксида до металла и синтез танталата магния Mg₄Ta₂O₉ (ICDD № 00-038-1458) при взаимодействии образовавшегося оксида магния и пентаоксида тантала. Содержание Mg₄Ta₂O₉ на этой стадии процесса, по данным РФА, составляло до 30 %. Аналогичное явление наблюдалось при восстановлении таких шихт в режиме СВС [6; 7]. С увеличением длительности выдержки содержание танталата уменьшалось. При оптимальных условиях восстановления эта фаза в порошках тантала отсутствовала, а содержание кислорода было менее 2 %.

Рефлексы, соответствующие металлическому танталу, наблюдаемые на дифрактограммах продуктов реакции после первых 180–240 с от начала восстановления (дифрактограммы 1 на рис. 1 и 2) имеют значительное уширение. Это может быть следствием нескольких факторов: неупорядоченности образующейся решетки металла, малых размеров зерен фазы тантала (ОКР в пределах 10÷12 нм). Влияние содержания кислорода в металле на этой стадии вряд ли существенно. При содержании кислорода, соответствующего пределу растворимости в тантале, 0,34 % параметр решетки составляет 3,316 Å [11]. При более высокой концентрации будет выделяться фаза Ta₂O₅, которую мы не наблюдали. В ходе последующей выдержки при температуре 800 °С уширение уменьшается как за счет упорядочивания решетки, так и за счет роста ОКР тантала до 18÷23 нм. Одновременно уменьшается размер элементарной ячейки тантала с 3,379 до 3,315 Å. Дополнительная очистка от кислорода за счет восстановления парами магния при его отгонке привела к уменьшению параметра решетки тантала до 3,301 Å, что близко к значению для высокочистого металла — 3,295 Å (ICDD № 04-003-6604).

Выводы

Исследован процесс восстановления пентаоксида тантала магнием в смеси реагентов Ta₂O₅ – Mg и Ta₂O₅ – Mg – NaCl. Получены порошки тантала с содержанием кислорода менее 2 %, которые могут служить прекурсором для выплавки слитков.

Установлено, что в ходе восстановления шихты Ta₂O₅ – Mg на начальной стадии процесса возможно образование промежуточного продукта Mg₄Ta₂O₉, содержание которого снижается с увеличением длительности выдержки.

Уменьшение периода элементарной ячейки кристаллической решетки тантала от 3,379 до 3,315 Å с увеличением длительности выдержки обусловлено ее упорядочиванием и ростом кристаллитов металла.

Список источников

1. Agrawal M., Jha R., Singh R. et al. Flow and stock estimation of tantalum for sustainable supply chain // T.I.C. Bulletin. 2023. № 190. P. 18–31.
2. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

3. Bose D. K., Gupta C. K. Extractive Metallurgy of Tantalum // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*. 2002. V. 22, № 4–6. P. 389–412.
4. Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий. М.: ГНТИЛЧЦМ, 1959. 265 с.
5. Munter R., Parshin A., Yamshchikov L. et al. Reduction of tantalum pentoxide with aluminium and calcium: Thermodynamic modelling and scale skilled tests // *Proc. Est. Acad. Sci., Chem*. 2010. V. 59, № 3. P. 243–252.
6. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // *Combust. Flame*. 2003. V. 135, № 4. P. 539–545.
7. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магнито-термическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Металлы*. 2010. № 3. С. 18–23.
8. Haas H., Schnitter Ch. Production of Capacitor Grade Tantalum And Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // *Proceed. of EMC*. 2005. P. 1–8.
9. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2021. V. 100. November. 105620.
10. Wei X., Xia L.-g., Liu Z.-h. et al. A review of tantalum resources and its production // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2023. V. 33 P. 3132–3156.
11. Pozdeev-Freeman Y., Rozenberg Y., Gladkikh A. et al. Critical oxygen content in porous anodes of solid tantalum capacitors // *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics*. 1998. V. 9, Iss. 4. P. 309–311.

References

1. Agrawal M., Jha R., Singh R. et al. Flow and stock estimation of tantalum for sustainable supply chain. *T.I.C. Bulletin*, 2023, No 190, pp. 18–31.
2. Zelikman A. N. *Metallurgiya tugoplavkikh redkih metallov* [Metallurgy of Refractory Rare Metals]. Moscow, Metallurgy, 1986, 440 p. (In Russ.).
3. Bose D. K., Gupta C. K. Extractive Metallurgy of Tantalum. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 2002, Vol. 22, No 4–6, pp. 389–412.
4. Samsonov G. V., Konstantinov V. I. *Tantal i niobij* [Tantalum and Niobium]. Moscow, GNTILCHCM, 1959, 265 p. (In Russ.).
5. Munter R., Parshin A., Yamshchikov L. et al. Reduction of tantalum pentoxide with aluminium and calcium: Thermodynamic modelling and scale skilled tests. *Proc. Est. Acad. Sci., Chem*, 2010, Vol. 59, no. 3, pp. 243–252.
6. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder. *Combust. Flame*, 2003, Vol. 135, No 4, pp. 539–545.
7. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnietermicheskoe vosstanovlenie oksida tantala v rezhime samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Magnesium-Thermic Reduction of Tantalum Oxide by Self-Propagating High Temperature Synthesis]. *Metally* [Metals], 2010, no. 3, pp. 18–23. (In Russ.).
8. Haas H., Schnitter Ch. Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process. *Proceed of EMC*, 2005, pp. 1–8.
9. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 2021, Vol. 100, November, 105620.
10. Wei X., Xia L.-g., Liu Z.-h. et al. A review of tantalum resources and its production. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2023, Vol. 33, pp. 3132–3156.
11. Pozdeev-Freeman Y., Rozenberg Y., Gladkikh A. et al. Critical oxygen content in porous anodes of solid tantalum capacitors. *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics*, 1998, Vol. 9, Iss. 4, pp. 309–311.

Информация об авторах

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Е. Н. Киселев — ведущий технолог;
К. А. Яковлев — ведущий инженер;
Н. А. Яковлева — ведущий инженер.

Information about the authors

V. M. Orlov — DSc (Engineering), Principal Researcher;
E. N. Kiselev — Leading Technologist;
K.A. Yakovlev — Leading Engineer;
N. A. Yakovleva — Leading Engineer.

Статья поступила в редакцию 28.05.2025; одобрена после рецензирования 18.06.2025; принята к публикации 02.07.2025.
The article was submitted 28.05.2025; approved after reviewing 18.06.2025; accepted for publication 02.07.2025.