

Научная статья
УДК 621.762.242:669.293/94:661.665.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.022

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТОНА В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА

Валерий Николаевич Колосов¹, Марина Николаевна Мирошниченко²

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

¹v.kolosov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Аннотация

Исследован процесс получения порошков карбидов тантала и ниобия при использовании в качестве прекурсоров металлических порошков этих металлов, а в качестве источника углерода паров ацетона. В температурном интервале 700–850 °С при использовании магния в качестве *in situ*-раскислителя металлов получены порошки карбидов TaC, Ta₂C и NbC. Удельная поверхность порошков находится на уровне 8–26 м²·г⁻¹. Порошки характеризуются мезопористой структурой. Средние размеры кристаллитов составляют 10–16 нм.

Ключевые слова:

карбид, удельная поверхность, тантал, ниобий

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.

Для цитирования:

Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н. Получение порошков карбидов тантала и ниобия с использованием ацетона в качестве источника углерода // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 123–127. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.022

Original article

OBTAINING POWDERS OF TANTALUM AND NIOBIUM CARBIDES USING ACETONE AS A SOURCE OF CARBON

Valery N. Kolosov¹, Marina N. Miroshnichenko²

^{1, 2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹v.kolosov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Abstract

The process of obtaining powders of tantalum and niobium carbides using metal powders of these metals as precursors, and vapors of acetone as a source of carbon has been studied. In the temperature range of 700–850 °C, using magnesium as *in situ* metal deoxidizers, TaC, Ta₂C, and NbC carbide powders were obtained. The specific surface area of the powders is at the level of 8–26 m²/g. The powders are characterized by a mesoporous structure. The average size of crystallites is 10–16 nm.

Keywords:

carbide, specific surface area, tantalum, niobium

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget 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.

For citation:

Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. Obtaining powders of tantalum and niobium carbides using acetone as a source of carbon // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 123–127. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.022

Введение

Карбиды тантала и ниобия имеют высокую температуру плавления ($T_{\text{пл. TaC}} = 3990$ °С, $T_{\text{пл. NbC}} = 3613$ °С), высокую твердость (16,7–19,6 ГПа), большой модуль Юнга (338–580 ГПа), хорошую электропроводность при комнатной температуре (25–35 мкОм·см), являются износостойкими, химически стабильными материалами и проявляют каталитическую активность [1]. Благодаря этим характеристикам они широко используются в различных областях техники. В промышленных масштабах их получают с использованием графита

или аморфного углерода твердофазной реакцией науглероживания между оксидами металлов и углеродом [2]. Процесс идет при температурах 1550–1750 °С в атмосфере водорода или в вакууме. Метод является энергоемким, а размеры частиц карбидов находятся на уровне десятков микрон. Снижение размера частиц до субмикронного или нанометрового диапазонов упрощает обработку порошка, а при получении на его основе керамических материалов обеспечивает повышение прочности и пластичности. Для получения мелкодисперсных порошков карбидов используют механосинтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), сольвотермальный синтез, температурно-программируемые реакции (ТПР) и другие методы. Каждый из них наряду с достоинствами имеет определенные недостатки с точки зрения технологичности, стоимости и качества конечного продукта. Недостатком механосинтеза является длительное потребление энергии. СВС предполагает быстрый процесс и основан на системах, способных реагировать экзотермически при воспламенении и поддерживать реакции, образуя волну горения. Однако он имеет ограничения, обусловленные характером периодического процесса и сложностью управления из-за слишком короткого времени реакций, протекающих при высоких температурах. При получении карбида методом ТПР необходимо контролировать много параметров процесса и использовать сжатые горючие и взрывоопасные газы. Сольвотермальный синтез осуществляется при высоких давлениях. Авторами [3] была показана возможность получения карбида TaC науглероживанием порошков тантала продуктами пиролиза органической жидкости (ОЖ). В качестве ОЖ использовали гексан. По сравнению с синтезом карбидов твердофазной реакцией с углеродом, при использовании в качестве источника углерода ОЖ температура процесса может быть значительно снижена. Способ является простым и безопасным.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения карбидов тантала и ниобия науглероживанием порошка с использованием в качестве ОЖ ацетона (CH_3COCH_3), который является недорогим и доступным реагентом.

Материалы и методы

При проведении исследований использовали технический ацетон (ТУ 2319-008-71371272-2006). Прекурсорами служили мезопористые порошки Ta и Nb, полученные восстановлением оксидных соединений этих металлов парами магния. Удельные поверхности порошков тантала составляли 19 и 63 м²/г, порошков ниобия — 12 и 111 м²·г⁻¹. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

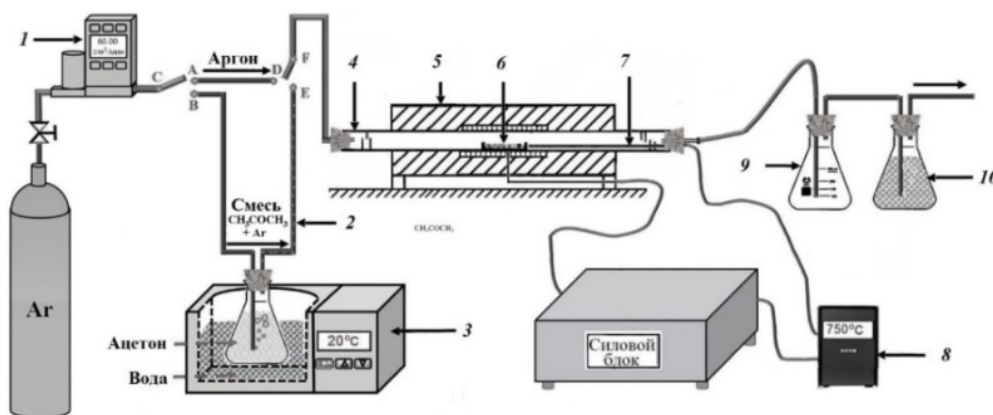


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — ротаметр; 2 — трубопровод ацетона; 3 — термостат для ацетона; 4 — трубка-реактор; 5 — трубчатая печь; 6 — кварцевый тигель; 7 — термопара; 8 — термодат; 9 — буферная емкость; 10 — водяной затвор

Она представляет собой кварцевую трубку-реактор 4, в которую помещают кварцевую лодочку с порошком тантала или ниобия 6. Аргон («вч»), несущий пары ацетона в зону реакции, подается из баллона через трубопровод 2. Процесс науглероживания металлов вели при температуре (T) 700–850 °С в течение времени (t) 1,5–4 ч. Масса загружаемого прекурсора составляла 0,5 г. Порошок науглероживаемого металла (или его смесь с магнием) нагревали в проточной атмосфере аргона (40 см³·мин⁻¹) до температуры науглероживания, а затем поток аргона направляли в колбу с жидким ацетоном. Скорость потока аргона в процессе науглероживания составляла 60 см³·мин⁻¹. Температуру ацетона поддерживали на уровне

$10,0 \pm 0,3$ °С. Реакции, протекающие при пиролизе CH_3COCH_3 , были исследованы в [4]. При температуре выше 500 °С ацетон разлагается на метан (CH_4) и кетен (CH_2CO). При более высокой температуре CH_2CO подвергается разложению на CH_4 , этилен (C_2H_4) и оксид углерода (CO). Таким образом, непосредственными источниками углерода при формировании карбидов будут CH_4 , C_2H_4 и CO .

Результаты

На рисунке 2, *а* и *б* приведены дифрактограммы порошков Ta и Nb до после науглероживания. Видно, что конечные продукты представляет собой оксиды Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . Они являются единственными продуктами реакций при варьировании температуры науглероживания в интервале 700–850 °С. Образование оксидов обусловлено наличием значительного количества кислорода в исходных порошках. Известно, что на воздухе поверхность металлического тантала и ниобия покрывается слоем естественного аморфного оксида Ta_2O_5 и Nb_2O_5 толщиной около 2 нм [5]. На присутствие большого количества поверхностного оксида указывают аморфные составляющие в области углов 2θ от 10 до 70 ° (рис. 2, *а* и *б*, дифрактограммы 1). Кроме того, количество сорбированного молекулярного кислорода на поверхности порошков тантала и ниобия может достигать 30 % от его содержания в поверхностном оксиде. В процессе нагрева порошков до температуры науглероживания происходит окисление металлов. Они полностью превращаются в соответствующие оксиды, которые не восстанавливаются газами, образующимися при пиролизе ацетона (рис. 2, *а* и *б*, дифрактограммы 2).

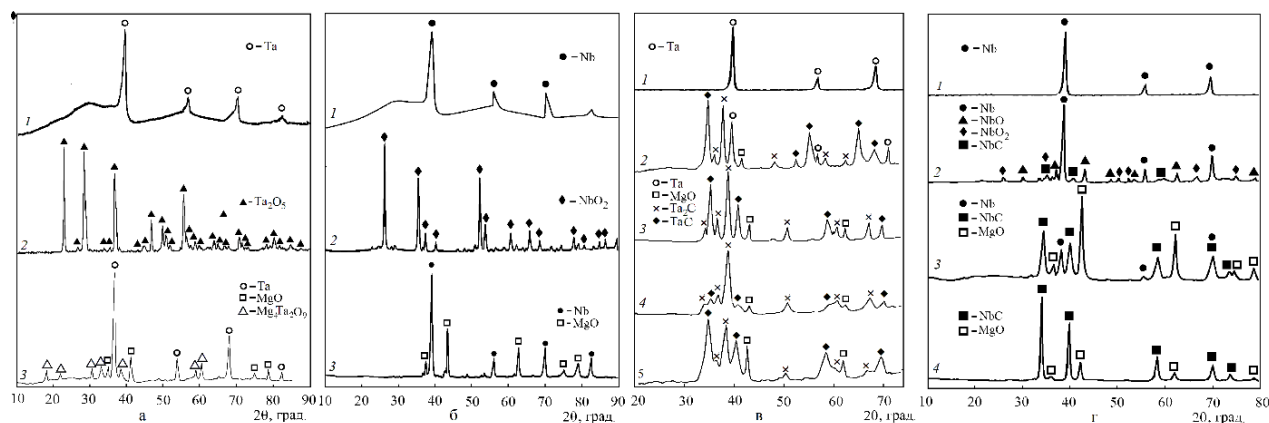
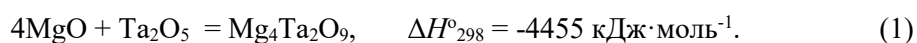


Рис. 2. Дифрактограммы исходных порошков Ta и Nb до (*а* — 1, *б* — 1) и после науглероживания без Mg (2, *а*, 2, *б*) и в смеси с Mg (3, *а*, 3, *б*, 2, *в*, 2, *г* — 4, *г*). Удельная поверхность порошков, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$: 1, *а* — 63; 1, *б* — 111; 1, *в* — 19; 1, *г* — 12. Условия реакций: 2, *в* — $T = 800$ °С, $t = 1,5$ ч; 3, *в* — $T = 750$ °С, $t = 2$ ч; 4, *в* — $T = 700$ °С, $t = 3$ ч; 5, *в* — $T = 850$ °С, $t = 2,5$ ч; 2, *г* — $T = 750$ °С, $t = 1,5$ ч; 3, *г* — $T = 800$ °С, $t = 2$ ч; 4, *г* — $T = 850$ °С, $t = 2,5$ ч

Для обеспечения возможности науглероживания металлов следовало провести их *in situ* раскисление до подачи паров ацетона в реактор. С целью раскисления порошки металлов перед загрузкой в установку смешивали с порошком магния («МГ95»). Массу магния брали с избытком 50 % по отношению к расчетному количеству, необходимому для полного раскисления металла. Однако раскисление порошков металлов с высокой удельной поверхностью не привело к формированию карбидов. Дифрактограммы продуктов реакции после науглероживания их в смеси с магнием приведены на рис 2, *а* и *б* (дифрактограммы 3). Видно, что после науглероживания тантала конечный продукт представляет собой смесь Ta, MgO и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. При науглероживании этого порошка при различных температурах из интервала 750–850 °С фазовый состав продуктов не изменялся. Образования карбидов не происходило. Полученный результат обусловлен особенностью раскисления порошка тантала с высокой удельной поверхностью. На начальном этапе его нагрева в результате раскисления образуется MgO. При более высоких температурах образовавшийся на начальном этапе раскисления оксид магния взаимодействует с Ta_2O_5 по реакции:



Возможность протекания реакции (1) обусловлена наличием значительного количества аморфного оксида Ta_2O_5 в исходном металле. Образования карбидов не происходит также и при науглероживании

ниобия. Продукты реакции состоят из Nb и MgO. По-видимому, это обусловлено тем, что из-за высокого содержания кислорода в ниобии при его раскислении вокруг частиц металла образуется плотный слой MgO. Он изолирует металл от контакта с углеродсодержащими газами, образующимися при разложении ацетона.

На рисунке 2, в и г приведены дифрактограммы исходных порошков тантала и ниобия с удельной поверхностью соответственно 19 и 12 м²·г⁻¹ и после их науглероживания в смеси с магнием в различных условиях. В отличие от порошков с более высокой поверхностью, количества поверхностного оксида в них существенно меньше, и поэтому отсутствуют аморфные составляющие в области малых углов (рис. 2, в и г, дифрактограммы 1). При науглероживании порошка тантала с поверхностью 19 м²·г⁻¹ в смеси с магнием из оксидных соединений образуется только MgO и не происходит синтеза танталата магния Mg₄Ta₂O₉. При исследованных режимах науглероживания формируются карбиды TaC и Ta₂C соответственно с кубической (*Fm* $\bar{3}$ *m*) и тригональной (*Pm* $\bar{3}$ *l*) кристаллическими структурами. При времени науглероживания $t \leq 1,5$ ч реакционная масса содержала значительное количество тантала (рис. 2, дифрактограмма 1). Для удаления оксида магния продукты восстановления, содержащие карбиды тантала, обрабатывали 15%-м раствором соляной кислоты («х. ч.»), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе. Дифрактограммы продуктов реакций, полученных при науглероживании порошка с удельной поверхностью 19 м²·г⁻¹, приведены на рис. 2 (дифрактограммы 2–4). Видно, что при использовании этого прекурсора в зависимости от режимов получения содержание карбида TaC в смеси карбидов изменялось от 5 до 53 мас. %. Удельная поверхность отмытых порошков составляла 8–25 м²·г⁻¹ (рис. 3).

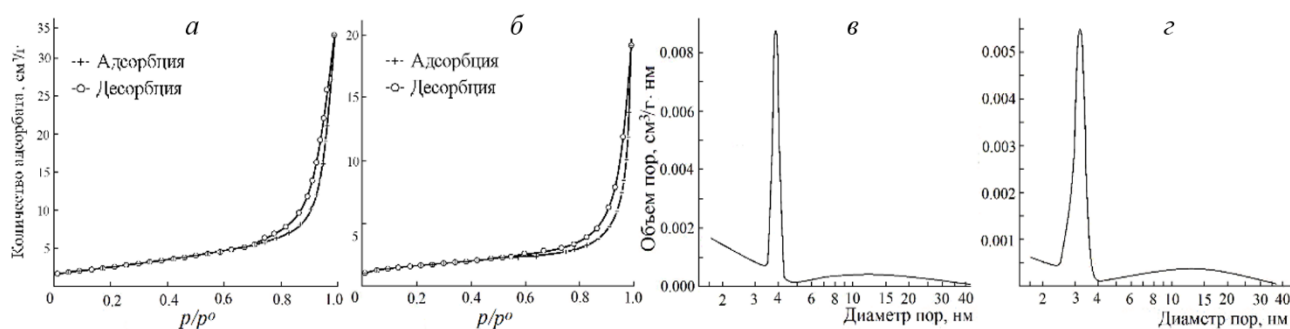


Рис. 3. Изотермы адсорбции — десорбции азота (а, б) и кривые распределения объема пор в зависимости от их диаметра (в, г) порошков карбидов тантала (а, в) и ниобия (б, г). Удельная поверхность порошков, м²·г⁻¹: а — 24, б — 15

При науглероживании порошка ниобия с поверхностью 12 м²·г⁻¹ карбидная фаза формируется без смешивания его с магнием. Однако количество образующегося карбида незначительно и очень медленно растет при увеличении времени реакции. При этом в конечном продукте присутствуют оксиды ниобия составов NbO₂ и NbO (см. рис. 2, дифрактограмма 2). При смешивании этого прекурсора с магнием происходило значительное улучшение условий образования карбида. Наиболее оптимальная масса магния составляла избыток 30–40 % по отношению к расчетному количеству, необходимому для полного раскисления металла. При этом в зависимости от температуры ниобий полностью науглероживался в течение 2,5–4 ч. Для всех исследованных режимов науглероживания формируется карбид NbC с кубической кристаллической структурой *Fm* $\bar{3}$ *m*. Карбидов с другими кристаллическими структурами в отмытых продуктах не обнаружено. Полученные порошки карбида NbC показывают незначительное уменьшение значений параметра кристаллической решетки *a* при снижении температуры науглероживания. Это, по-видимому, обусловлено вакансиями в кристаллической решетке, образующимися при недостатке углерода [6]. За счет их образования может быть скомпенсирована потеря некоторого количества углерода при сохранении кристаллической структуры *Fm* $\bar{3}$ *m*. Были получены порошки карбида с величинами *a* в интервале от $0,4466 \pm 0,0002$ до $0,4470 \pm 0,0002$ нм. Согласно зависимости параметра кристаллической решетки NbC от состава, приведенной в [7], этим значениям соответствует NbC_x, где $0,87 \leq x \leq 0,98$.

Изотермы адсорбции — десорбции азота порошков карбидов тантала и ниобия демонстрируют гистерезис (рис. 3, *а* и *б*) и содержат микро- и мезопоры, которые описываются эмпирической классификацией IUPAC IV типа, определяющей текстуру адсорбента.

Удельная поверхность порошков NbC в зависимости от температуры науглероживания составляла 9–26 м²·г⁻¹. На рис. 3, *в* и *г* представлены кривые десорбции ВН распределения объема пор в зависимости от их диаметра. Видно, что они имеют узкий пик в области 3–4 нм. Согласно расчетам по формуле Шерера, в зависимости от температуры науглероживания средний размер кристаллитов карбидов изменяется в интервале 10–16 нм.

Выводы

1. При температуре 700–850 °С с использованием в качестве источника углерода газов, образующихся при пиролизе ацетона, а магния в качестве *in situ*-раскислителя тантала и ниобия, показана возможность получения порошков TaC с кубической (*Fm $\bar{3}m$*) и Ta₂C с тригональной (*Pm $\bar{3}l$*) структурами, а также NbC с кубической (*Fm $\bar{3}m$*) структурой. Удельная поверхность порошков карбидов тантала и ниобия составляет 8–26 м²·г⁻¹. Средние размеры кристаллитов, определенные рентгеновским методом, находятся на уровне 10–16 нм.

2. По сравнению с традиционным методом синтеза карбидов путем твердофазных реакций с углеродом температура процесса снижена на 800–900 °С. По отношению к методам получения карбидов тантала и ниобия с использованием сжатых горючих газов способ является более простым и безопасным.

Список источников

1. Pierson H. O. Carbides of Group V: vanadium, niobium and tantalum carbides. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Westwood: William Andrew Publ. 1996. P. 81–99. doi:10.1016/b978-081551392-6.50006-4
2. Kosolapova T. Y. Carbides. Properties, production, and applications. New York: Plenum Press, 1971. 298 p. doi: 10.1007/978-1-4684-8006-1.
3. Seon-Min Hwang, Ji-Won Hong, Dong-Won Lee. Synthesis of tantalum carbide using purified hexane by titanium powder. *Materials*. 2022. V. 15, № 21. P. 7510(1)–7510(11). doi: 10.3390/ma15217510.
4. Yu D., Tian Z.-Y., Wang Z., et al. Experimental and theoretical study on acetone pyrolysis in a jet-stirred reactor // *Fuel*. 2018. V. 234, № 6. P. 1380–1387. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.020
5. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
6. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Heidelberg: Springer, 2010. 623 p.
7. Kempter C. P., Storms E. K., Fries R. J. Lattice dimensions of nbc as a function of stoichiometry. *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 43, № 6. P. 1873–1874. doi: 10.1063/1.1731528

References

1. Pierson H. O. *Carbides of Group V: Vanadium, Niobium and Tantalum Carbides*. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Westwood, William Andrew Publ., 1996, pp. 81–99. doi:10.1016/b978-081551392-6.50006-4
2. Kosolapova T. Y. Carbides. Properties, Production, and Applications. New York, Plenum Press, 1971, 298 p. doi: 10.1007/978-1-4684-8006-1
3. Seon-Min Hwang, Ji-Won Hong, Dong-Won Lee. Synthesis of tantalum carbide using purified hexane by titanium powder. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 21, pp. 7510(1)–7510(11). doi: 10.3390/ma15217510
4. Yu D., Tian Z.-Y., Wang Z., et al. Experimental and theoretical study on acetone pyrolysis in a jet-stirred reactor. *Fuel*, 2018, Vol. 234, No. 6, pp. 1380–1387. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.020
5. Odynets L. L., Orlov V. M. *Anodnye oksidnye plenki* [Anode oxide films]. Leningrad, Nauka, 1990, 200 p. (In Russ.).
6. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Heidelberg, Springer, 2010, 623 p.
7. Kempter C. P., Storms E. K., Fries R. J. Lattice dimensions of nbc as a function of stoichiometry. *J. Chem. Phys.*, 1960, vol. 43, no. 6, pp. 1873–1874. doi: 10.1063/1.1731528

Информация об авторах

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

М. Н. Мирошниченко — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

V. N. Kolosov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.