

Научная статья
УДК 669.265:621.762.242
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.023

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ V И VI ГРУПП ПАРАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Валерий Николаевич Колосов¹, 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

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

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

Аннотация

Исследованы особенности формирования реакционной массы и структуры порошков тугоплавких металлов V (Ta, Nb) и VI (Cr, W, Mo, MoCr, MoW) групп, образующихся при восстановлении сложных оксидных соединений ($Mg_4Ta_2O_9$, $Mg_4Nb_2O_9$, $MgCr_2O_4$, $MgWO_4$, $CaWO_4$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgW_{0.3}Mo_{0.7}O_4$, $Cr_2(MoO_4)_3$, Cr_2WO_6) парами щелочноземельных металлов (Mg, Ca). Установлено, что после восстановления в определенных условиях соединений, содержащих металлы VI группы, имеет место пространственное разделение продуктов, заключающееся в том, что основная масса оксида металла-восстановителя располагается вне реакционной зоны. Показано, что порошки как чистых металлов, так и сплавов имеют мезопористую структуру. Удельная поверхность металлических порошков многократно превышает удельную поверхность порошков прекурсоров.

Ключевые слова:

порошок, оксидное соединение, восстановление, удельная поверхность, пористость

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., Орлов В. М. Особенности формирования реакционной массы и структуры металлических порошков при восстановлении сложных оксидных соединений тугоплавких металлов V и VI групп парами щелочноземельных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 128–132. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.023

Original article

FEATURES OF THE FORMATION OF THE REACTION MASS AND STRUCTURE OF METAL POWDERS DURING THE REDUCTION OF COMPLEX OXIDE COMPOUNDS OF REFRACTORY METALS OF V AND VI GROUPS BY VAPORS OF ALKALINE EARTH METALS

Valery N. Kolosov¹, Veniamin M. Orlov²

^{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>

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

Abstract

The features of the formation of the reaction mass and the structure of powders of refractory metals of group V (Ta, Nb) and group VI (Cr, W, Mo, MoCr, MoW) formed during the reduction of complex oxide compounds: $Mg_4Ta_2O_9$, $Mg_4Nb_2O_9$, $MgCr_2O_4$, $MgWO_4$, $CaWO_4$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgW_{0.3}Mo_{0.7}O_4$, $Cr_2(MoO_4)_3$, Cr_2WO_6 with alkaline earth metal vapors (Mg, Ca) was studied. It was determined that after reduction under certain conditions of compounds containing metals of group VI, a spatial separation of products takes place, which consists in the fact that the bulk of the oxide of the reducing metal is located outside the reaction zone. It was shown that powders of both pure metals and alloys have a mesoporous structure. The specific surface area of metal powders is many times greater than the specific surface area of precursor powders.

Keywords:

powder, oxide compound, reduction, specific surface area, porosity

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., Orlov V. M. Features of the formation of the reaction mass and structure of metal powders during the reduction of complex oxide compounds of refractory metals of V and VI groups by vapors of alkaline earth metals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 128–132. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.023

Введение

Тугоплавкие металлы V и VI групп характеризуются высокой температурой плавления. В результате при восстановлении соединений их получают в виде порошков [1]. Оксиды тантала и ниобия достаточно прочные соединения, и в качестве восстановителя могут быть использованы только магний или кальций. Поэтому более широко в качестве прекурсора применяют галогениды этих металлов, а в качестве восстановителя — щелочной металл (натрий). Так, в настоящее время основное количество металлического тантала получают восстановлением гексафторотанталата калия натрием:



При получении порошков в соответствии с реакцией (1) первоначально образуются зародышевые частицы, на которых происходит рост кристалликов металла. Последние могут соединяться между собой, образуя дендритообразные частицы. Чем меньше размер частицы, тем больше поверхность порошка. Необходимость миниатюризации электронной аппаратуры инициировала развитие способов восстановления, позволяющих получать порошки тантала и ниобия с большей удельной поверхностью, обеспечивающих производство конденсаторов с увеличенным удельным зарядом. Для этих целей перспективным является восстановление пентаоксидов тантала и ниобия магнием или кальцием [2]:



где Me — Mg или Ca.

Реакции (2), (3) протекают с большим выделением тепла, поэтому восстановление обычно ведут парами этих металлов. Порошки, полученные этим способом, характеризуются большой удельной поверхностью и мезопористой структурой частиц. Это объясняется специфическим механизмом образования частицы металла в процессе восстановления. Исследования, выполненные авторами работы [3], показали, что частица оксида тантала после восстановления парами магния характеризуется полосчатой структурой, представленной перемежающимися пластинчатыми частицами оксида магния и металлического тантала. Между ними имеется свободное пространство (зазор), размеры которого позволяют атомам магния или кальция проникать вглубь частицы к фронту реакции. После выщелачивания оксида магния растворами кислот остается губчатая металлическая частица, внешние контуры которой соответствуют частице исходного пентаоксида, а удельная поверхность порошка металла значительно превышает удельную поверхность порошка прекурсора.

Использование в качестве прекурсора танталата и ниобата магния состава $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, а в качестве восстановителя паров магния позволило многократно увеличить удельную поверхность порошков относительно полученных восстановлением пентаоксидов [4–6].

Исследования по восстановлению парами магния сложных оксидных соединений металлов VI группы с получением как отдельных металлов, так и бинарной смеси или сплавов металлов этой группы во многом подтвердили закономерности, выявленные при восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия [7–8].

В настоящей работе рассматриваются некоторые особенности характеристик порошков, полученных восстановлением парами магния и кальция.

Результаты и их обсуждение

Восстановление парами магния и кальция вели в интервале температуры 800–900 °С при постоянном вакуумировании или в статическом режиме и при остаточном давлении в реакторе 5–20 кПа. Подробно методика экспериментов изложена ранее [7, 8].

При восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия как парами магния, так и кальция образовавшаяся реакционная масса представляла собой однородную смесь тугоплавкого металла и побочных продуктов реакции. Кривые сорбции порошков соответствуют виду 4 по классификации IUPAC, характерному для веществ с мезопористой структурой. Однако в характеристиках магниетермических и кальциетермических порошков имелись некоторые отличия. Удельная поверхность порошков при использовании в качестве прекурсора пентаоксидов ниобия и тантала, в обоих случаях была на одном уровне. При этом средний размер пор кальциетермических порошков Ta и Nb меньше на 21 и 13 % соответственно. С другой стороны, удельная поверхность порошков, полученных в кальциетермическом процессе с использованием в качестве прекурсора ниобата или танталата магния, меньше в 2–3 раза, а средний размер пор больше на 75 и 50 % соответственно [9, 10].

Исследования по восстановлению сложных оксидных соединений металлов VI группы с получением как отдельных металлов, так и бинарной смеси и сплавов металлов этой группы во многом подтвердили закономерности, выявленные при восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия. Так, удельная поверхность порошков металлов и сплавов VI группы, полученных в кальциетермическом процессе с использованием одних и тех же прекурсоров, также меньше, чем в магниетермическом процессе. Использование в качестве прекурсора двойных оксидов с магнием или кальцием (MgWO_4 , CaWO_4 , MgMoO_4 , CaMoO_4 , MgCr_2O_4) или оксидов, содержащих два металла VI группы ($\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, Cr_2WO_6) при восстановлении парами магния позволило получить удельную поверхность порошков металлов на уровне 20–50 м²/г [11–13]. В то же время, при восстановлении парами кальция их поверхность не превышала 20 м²/г [8]. Удельной поверхности полученных порошков соответствует размер единичных частиц 15–35 нм. Однако, как можно оценить из СЭМ-изображений (рис. 1), порошки представлены достаточно крупными агломератами. Кривые сорбции порошков, так же как и порошков тантала и ниобия, соответствуют виду 4 по классификации IUPAC, характерному для веществ с мезопористой структурой.

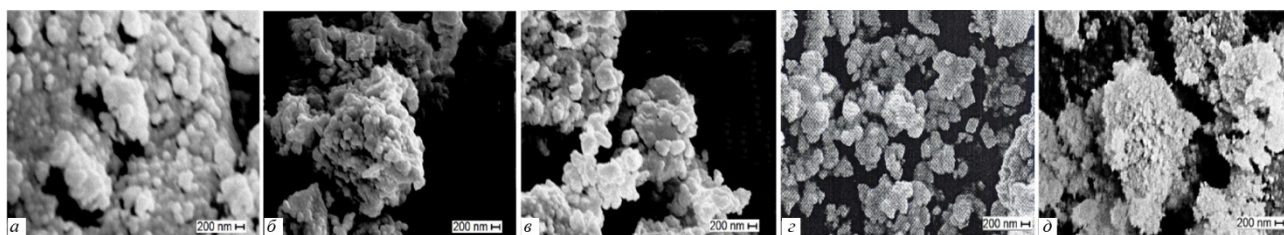


Рис. 1. SEM-избражение порошков хрома (а), вольфрама (б), молибдена (в), сплава MoW (г) и сплава MoCr (д), полученных восстановлением магнием соединений MgCr_2O_4 , MgWO_4 , MgMoO_4 , $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ и $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$. Удельная поверхность порошков, м²/г: а — 33; б — 21; в — 20; г — 21; д — 48

Однако при восстановлении оксидных соединений металлов VI группы наблюдались некоторые особенности по сравнению с восстановлением оксидных соединений ниобия и тантала. В случае восстановления при постоянном вакуумировании реактора продукты, как и при получении порошков Ta и Nb, представляли собой стехиометрическую смесь металла и оксида металла-восстановителя. При восстановлении CaMoO_4 , $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ и Cr_2WO_6 парами магния или кальция и при восстановлении MgWO_4 , MgMoO_4 , $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ парами магния в стационарном режиме при остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа и выше имеет место разделение продуктов реакции с образованием слоя оксида соответствующего металла-восстановителя на поверхности реакционной массы и на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня загрузки прекурсора (рис. 2). На рисунке 2, а рядом с тиглем виден плотный слой MgO , снятый с поверхности реакционной массы. При восстановлении MgWO_4 , MgMoO_4 и $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ парами кальция также имеет место пространственное разделение оксидной и металлической фаз. Однако на начальном этапе восстановления этих соединений в них происходит замещение магния кальцием. При этом образующийся в результате реакций металлический магний служит в качестве восстановителя, оксид которого в основном концентрируется на поверхности реакционной массы совместно с оксидом кальция (см. рис. 2, в).

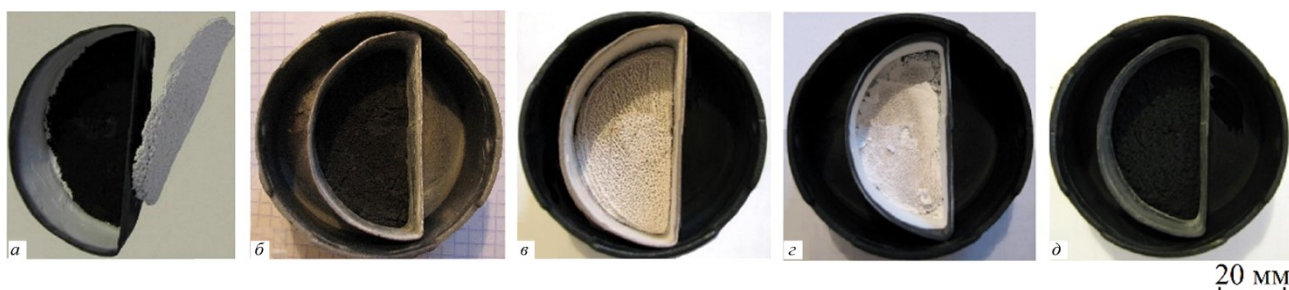


Рис. 2. Вид тиглей с реакционными массами после реакций. Прекурсоры: MgWO_4 (а), CaWO_4 (б), MgMoO_4 (в), CaMoO_4 (г), MgCr_2O_4 (д); восстановители: а, б, д — Mg; в, г — Ca; остаточное давление в реакторе 10 кПа; температура 850 °С

Для оксидов тантала и ниобия с повышением остаточного давления аргона в реакторе удельная поверхность порошков увеличивалась, как это показано на примере восстановления $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (рис. 3, *a*). Это логично, так как с ростом остаточного давления уменьшается скорость подачи восстановителя в зону реакции. Это приводит к уменьшению локальной температуры в зоне реакции, что способствует сохранению первоначальной структуры порошка [4]. При восстановлении оксидных соединений металлов VI группы зависимость удельной поверхности порошков от остаточного давления аргона в реакторе неоднозначна. Для одних повышение давления приводит к росту удельной поверхности, а для других — к уменьшению. Первое имеет место в случае, когда восстановление не сопровождается разделением продуктов реакции (см. рис. 3, *б*, графики 1, 3), второе — когда имеет место пространственное разделение продуктов реакции (см. рис. 3, *б*, кривая 2). С учетом низкой летучести MgO и CaO такое разделение возможно, если восстановление осуществляется по механизму электронно-опосредованных реакций (ЭОР) без непосредственного контакта между реагентами [14].

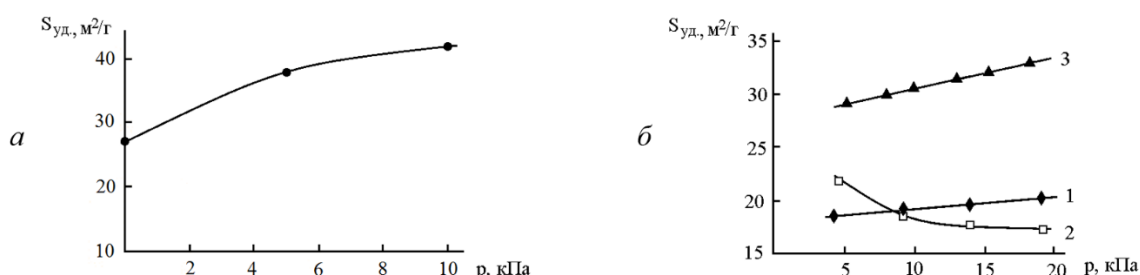


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности металлических порошков от остаточного давления аргона в реакторе при восстановлении оксидных соединений:

a — Ta; *б*, 1 — W; *б*, 2 — Mo; *б*, 3 — Cr; прекурсоры:
a — $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$; *б*, 1 — CaWO_4 ; *б*, 2 — CaMoO_4 ; *б*, 3 — MgCr_2O_4

Согласно механизму ЭОР при условии наличия электропроводящей среды, замкнутой внешней цепи, обеспечивающей перенос электронов, и выполнении локальных условий электронейтральности, реакции восстановления металла в оксиде и окисления восстановителя могут быть пространственно разделены. Перенос электронов от восстановителя, сконденсировавшегося на поверхности загрузки или на поверхности реакционного стакана, осуществляется цепью из металлических деталей реактора. Для поддержания нейтральности заряда диффузия ионов O^{2-} происходит при участии аргона, который играет роль проводящей среды. Подтверждением служит то, что при восстановлении тех же соединений в вакууме разделения продуктов реакции не происходит.

Выводы

Исследованы особенности формирования реакционной массы и структуры порошков тугоплавких металлов V и VI групп, образующихся при восстановлении сложных оксидных соединений парами магния и кальция. Установлено, что после восстановления при определенных условиях оксидных соединений, содержащих металлы VI группы, имеет место пространственное разделение продуктов, заключающееся в том, что основная масса оксида металла-восстановителя располагается вне реакционной зоны. Показано, что порошки металлов имеют мезопористую структуру. Их удельная поверхность многократно превышает удельную поверхность прекурсоров. Удельная поверхность порошков металлов, полученных в магнитоермическом процессе с использованием одних и тех же прекурсоров, значительно больше удельной поверхности порошков, полученных в кальциермическом процессе.

Список источников

1. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
2. Пат. 2397843 РФ, МПК В 22 F 9/22, 1/02, С 22 В 34/24 (2006.01). Способ получения ниобиевых и танталовых порошков / Х. Хаас, У. Бартманн, Т. Комея, Н. Сато; Х. К. Штарк ГмбХ унд Ко. КГ (DE), Х. К. Штарк Лтд. (JP). № 2006141282/02; заявл. 09.04.2005; опубл. 27.08.2010, Бюл. 24.
3. Müller, R., Bobeth M., Brumm H. et al. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide // Int. J. Mater. Res. 2007. Vol. 98, № 11. P. 1138–1145.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Магнитоермическое восстановление оксидных соединений тантала // Доклады АН. 2014. Т. 457, № 5. С. 555–558.

5. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Доклады АН. 2015. Т. 465, № 2. С. 182–185.
6. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Князева А. И., Осауленко Р. Н. Порошки ниобия с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54, № 5. С. 444–449.
7. Орлов В. М., Колосов В. Н. Магнитоермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // Доклады АН. 2016. Т. 468, № 3. С. 288–292.
8. Колосов В. Н., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н. Исследование восстановления кислородных соединений металлов V и VI групп парами кальция // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 37–43.
9. Орлов В. М., Осауленко Р. Н., Кузнецов В. Я. Синтез нитридов в процессе магнитоермического восстановления оксидных соединений тантала и ниобия // Неорган. материалы. 2019. Т. 55, № 11. С. 1183–1189.
10. Орлов В. М., Осауленко Р. Н., Кузнецов В. Я., Лобов Д. В. Синтез нитридов ниобия и тантала азотированием порошков в процессе восстановления их оксидных соединений кальцием // Неорган. материалы. 2022. Т. 58, № 7. С. 733–741.
11. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Орлов В. М. Магнитоермическое получение порошков хрома // Неорган. материалы. 2021. Т. 57, № 2. С. 137–143.
12. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю. Магнитоермическое получение порошков сплавов молибдена с хромом // Неорган. материалы. 2022. Т. 58, № 1. С. 37–43.
13. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Preparation of W-Cr powder via the magnesiothermic reduction of trirutile Cr_2WO_6 // JOP: Conf. Series. 2021. Vol. 1942. P. 012005.
14. Колосов В. Н., Орлов В. М. Электронно-опосредованные реакции при металлотермическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // Доклады АН. 2019. Т. 484, № 4. С. 288–292.

References

1. Zelikman A. N. *Metallurgia redkikh metallov* [Metallurgy of refractory rare metals]. Moscow, Metallurgia, 1986, 440 p. (In Russ.).
2. Pat. 2397843 RF, Int. Cl B22F9/22, 1/02, C22B34/24 (2006.01). *Sposob polucheniya niobievyyh i tantalovykh poroshkov* [Procedure for production of niobium and tantalum powders]. Khaas Kh., Bartmann U., Komeja T., Sato N., Stark H. K. Publ. 27.08.2010.
3. Müller R., Bobeth M., Brumm H., Gille G., Pompe W., Thomas J. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide. *Int. J. Mater. Res.*, 2007. vol. 98, no. 11, pp. 1138–1145.
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Kalinnikov V. T. Magnesium reduction of tantalum oxide compounds. *Doklady Chemistry*, 2014, vol. 457, no. 2, pp. 257–260.
5. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Kalinnikov V. T. Magnesium-vapor reduction of niobium oxide compounds. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 465, no. 2, pp. 160–163.
6. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Knyazeva A. I., Osaulenko R. N. Niobium powders of mesoporous structure. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, no 5, pp. 782–787.
7. Orlov V. M., Kolosov V. N. Magnesiothermic reduction of tungsten and molybdenum oxide compounds. *Doklady Chemistry*, 2016, vol. 468, pp. 162–166.
8. Kolosov V. N., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N. Calcium vapor reduction of group V and VI metal oxide compounds. *Inorg. Mater.*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 35–41.
9. Orlov V. M., Osaulenko R. N., Kuznetsov V. Y. Synthesis of nitrides via magnesiothermic reduction of tantalum and niobium oxide compounds. *Inorg. Mater.*, 2019, vol. 55, no. 11, pp. 1118–1124.
10. Orlov V. M., Osaulenko R. N., Kuznetsov V. Ya., Lobov D. V. Synthesis of niobium and tantalum nitrides via nitridation of powders during calcium reduction of their oxide compounds. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no.7, pp.706–714.
11. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M. Magnesiothermic preparation of chromium powders. *Inorg. Mater.*, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 130–135.
12. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Magnesiothermic preparation of molybdenum–chromium alloy powders. *Inorg. Mater.*, 2021, vol. 58, no. 1, pp. 33–39.
13. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Preparation of W-Cr powder via the magnesiothermic reduction of trirutile Cr_2WO_6 . *JOP: Conf. Series*, 2021, vol. 1942, p. 012005.
14. Kolosov V. N., Orlov V. M. Electronically Mediated reactions in metal thermal reduction of molybdenum and tungsten oxide compounds. *Doklady Physical Chemistry*, 2019, vol. 484, pp. 28–31.

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

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

V. M. Orlov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.