

Научная статья
УДК 669.293:621.762.242:539.217.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.026

КАЛЬЦИТЕРМИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ НИОБИЯ

Вениамин Моисеевич Орлов¹, Михаил Валентинович Крыжанов²

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

¹*v.orlov@ksc.ru*

²*m.kryzhanov@ksc.ru*

Аннотация

Исследовано восстановление соединений ниобия Nb_2O_5 и $Mg_4Nb_2O_9$ парами кальция в интервале температуры 750–850 °С. Установлены особенности пористой структуры полученных порошков ниобия и показано влияние крупности частиц используемого прекурсора на полноту восстановления, которая возрастает с уменьшением среднего размера частиц ниобата магния.

Ключевые слова:

ниобий, порошок, пористость, удельная поверхность, кальциетермическое восстановление, пентаоксид, ниобат, размер частиц

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:

Орлов В. М., Крыжанов М. В. Кальциетермические порошки тантала и ниобия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 140–144. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.026

Original article

CALCIOTHERMIC NIOBIUM POWDERS

Veniamin M. Orlov¹, Mikhail V. Kryzhanov²

^{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*

¹*v.orlov@ksc.ru*

²*m.kryzhanov@ksc.ru*

Abstract

The reduction of niobium compounds Nb_2O_5 and $Mg_4Nb_2O_9$ by calcium vapor in the temperature range of 750–850 °C has been studied. The features of the porous structure of the obtained niobium powders are established, and the effect of the $Mg_4Nb_2O_9$ particle size on the completeness of reduction, which increases with a decrease in the average particle size of magnesium niobate, is shown.

Keywords:

niobium, powder, porosity, specific surface area, calciothermic reduction, pentoxide, niobate, particle size

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 0040-2019-0016.

For citation:

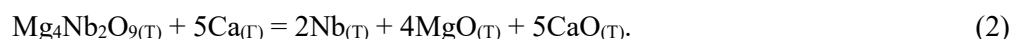
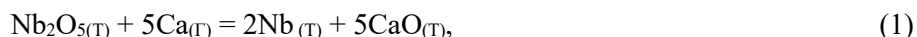
Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Calciothermic niobium powders // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 140–144. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.026

Введение

Потребность в порошках ниобия с большой удельной поверхностью обусловлена их применением для изготовления анодов высокоёмких конденсаторов, используемых в качестве альтернативы танталовым конденсаторам в ряде устройств бытового назначения. В качестве одного из вариантов для получения таких порошков рассматривается восстановление пентаоксида парами магния [1–3]. Ранее показано, что использование в качестве прекурсора для восстановления парами магния ниобата $Mg_4Nb_2O_9$ позволяет в несколько раз увеличить удельную поверхность порошков ниобия [4, 5], при этом удельная поверхность определяется мезопористой структурой их частиц [6]. Мезопористые порошки ниобия также являются перспективным прекурсором для синтеза его нитрида и оксинитрида с большой удельной поверхностью [7].

Наряду с магнием возможно использование в качестве восстановителя для оксидных соединений кальция или его паров. В работах [8–10] восстанавливали пентаоксид ниобия жидким кальцием в расплаве CaCl_2 в ниобиевом тигле в атмосфере аргона при температуре 880–950 °С в течение 0,28–20 ч [8–10]. Полученные порошки состояли из первичных частиц размером менее 1 мкм сферической формы, соединённых в кораллоподобные частицы. Удельная поверхность порошков $1,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; содержание кислорода и кальция соответственно 0,8 ($5,5 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$) и 0,16 мас. % [9]. При восстановлении реагентов, загруженных послойно различным образом, частицы порошков имели кораллоподобную или разветвлённую (branch) структуру [10], содержание кислорода в них составило 0,5–1,1 мас. %.

В данной работе исследованы характеристики порошков, полученных восстановлением пентаоксида ниобия и ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ парами кальция в соответствии с реакциями:



Материалы и методы

Исходными материалами для восстановления служили порошки Nb_2O_5 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» с удельной поверхностью $2,6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ с удельной поверхностью $0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, синтезированного методом твердофазного спекания при 1300 °С, а также ниобата, дополнительно измельченного в шаровой мельнице до удельной поверхности $11 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Рассчитанный по величине удельной поверхности средний размер частиц Nb_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ составил 0,50, 2,8 и 0,13 мкм соответственно. В качестве восстановителя использовали переплавленную в слиток стружку кальция производства АО «Чепецкий механический завод» (ТУ 95 824-88).

Восстановление проводили в герметичной реторте-реакторе из нержавеющей стали с крышкой, снабжённой рубашкой водяного охлаждения и оборудованной патрубками подключения вакуумной системы и ввода термодпары. Навеску исходного материала 2 (Nb_2O_5) или 3 ($\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) г помещали в ниобиевый контейнер (высота загрузки примерно 1 мм), который располагали в стальном реакционном стакане над ёмкостью с кальцием. Процесс вели при 750–850 °С в течение 1–6 ч при остаточном давлении 10 Па и непрерывном вакуумировании. Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления, последующей обработки реакционной массы и анализа полученных порошков изложены в работе [11].

Результаты и их обсуждение

Изменение удельной поверхности полученных порошков (S) в зависимости от температуры восстановления и времени выдержки (t) приведено на рис. 1.

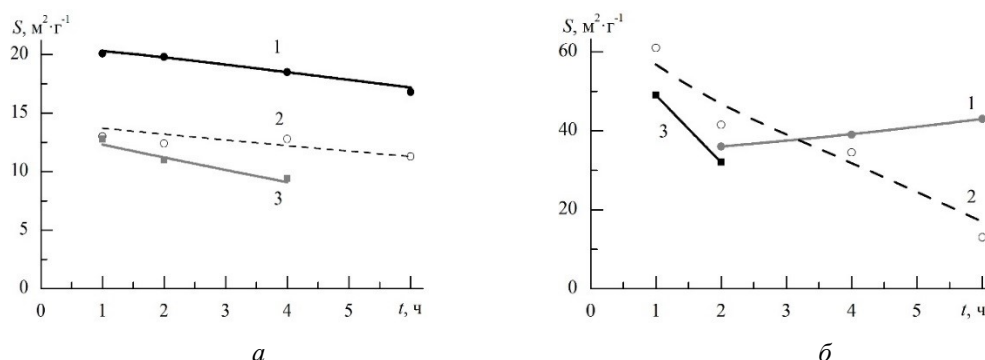


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности порошков ниобия от температуры и длительности выдержки: а — Nb_2O_5 ; б — $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (размер частиц 2,8 мкм). Температура восстановления, °С: 1 — 750; 2 — 800; 3 — 850

Видно, что при восстановлении пентаоксида Nb существенное влияние на удельную поверхность порошка оказало увеличение температуры восстановления с 750 до 800 °С (см. рис. 1, а, зависимости 1, 2). Наблюдаемый эффект, главным образом, является следствием ускорения диффузионных процессов с ростом температуры, а не локальным перегревом в зоне реакции. Это подтверждается тем, что

при восстановлении пентаоксида ниобия магнием в интервале температуры 600–680 °С при аналогичном давлении паров, позволяющем свести к минимуму влияние локального перегрева и диффузионных процессов, удельная поверхность полученного порошка достигала 80 м²·г⁻¹ [12]. Длительность выдержки существенное влияние на удельную поверхность порошков оказала лишь при температуре 850 °С; в данном случае с увеличением выдержки с 1 до 4 ч удельная поверхность уменьшилась примерно на 28 % (см. рис. 1, а, зависимость 3).

При восстановлении ниобата магния аномальный рост удельной поверхности при температуре 750 °С (см. рис. 1, б, зависимость 1) с увеличением длительности выдержки объясняется тем, что при выдержке в течение 2 и 4 ч оно было неполным. В порошке присутствовал оксид NbO. О росте степени восстановления можно судить также по изменению объёма пор в порошке с 0,051 до 0,073 см³·г⁻¹ с увеличением длительности выдержки от 1 до 6 ч. Использование в качестве прекурсора ниобата с размерами частиц 0,13 мкм позволило сократить время, необходимое для полного восстановления, до 1 ч.

Изотермы адсорбции — десорбции кальциетермических порошков соответствуют типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы. Зависимости суммарной поверхности пор (S_n) от их среднего диаметра (d_n) приведены на рис. 2.

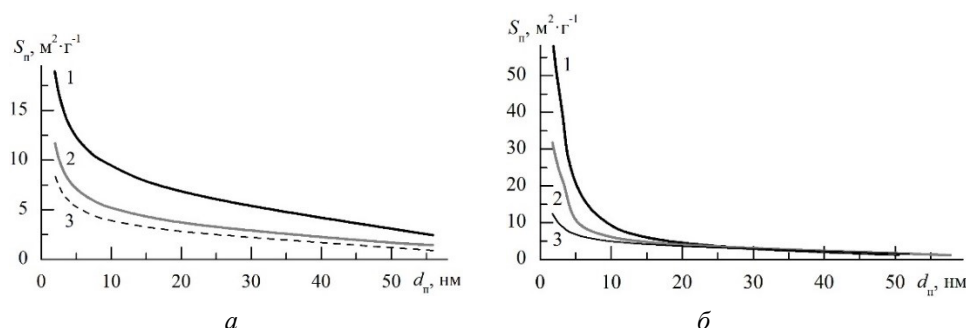


Рис. 2. Зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков, полученных восстановлением: а — Nb₂O₅, б — Mg₄Nb₂O₉ (размер частиц 2,8 мкм). Удельная поверхность, м²·г⁻¹: а: 1 — 20; 2 — 13; 3 — 9,4; б: 1 — 61; 2 — 32; 3 — 13

Видно, что, как и у магнетермических порошков ниобия, общая поверхность порошков определяется поверхностью пор. При этом в удельную поверхность порошков, полученных восстановлением пентаоксида, существенный вклад вносят поры размером более 10 нм, а у порошков, полученных восстановлением ниобата, вклад таких пор незначителен.

Распределение пор по размерам у порошков с разной удельной поверхностью приведено на рис. 3. Обращает на себя внимание существенное отличие в распределении пор по размерам в порошках из пентаоксида и ниобата. Видно, что уменьшение удельной поверхности порошков из Mg₂Nb₂O₉ обусловлено увеличением доли пор с размерами более 10 нм, при этом распределение пор в порошке, полученном восстановлении при 800 °С с выдержкой 6 ч (см. рис. 3, б, кривая 4), становится таким же, как в порошках, полученных восстановлением пентаоксида (см. рис. 3, а).

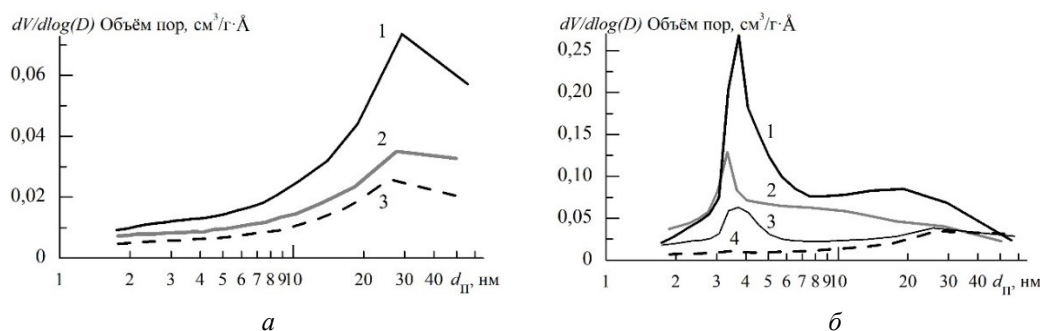


Рис. 3. Распределение пор по размерам в порошках ниобия, полученных восстановлением Nb₂O₅ (а) и Mg₄Nb₂O₉ (б) (размер частиц 2,8 мкм) парами магния (1) и кальция (2–4). Удельная поверхность, м²·г⁻¹: а: 1 — 20; 2 — 13; 3 — 9,4; б: 1 — 73; 2 — 61; 3 — 32; 4 — 13

Сравнение характеристик порошков ниобия, полученных восстановлением $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ с размерами частиц 2,8 мкм и 0,13 мкм, показало, что при отличии в величине удельной поверхности всего на 14 % средний размер пор отличается практически в 2 раза. Зависимости объёма (V_p) и удельной поверхности пор от их среднего диаметра приведены на рис. 4.

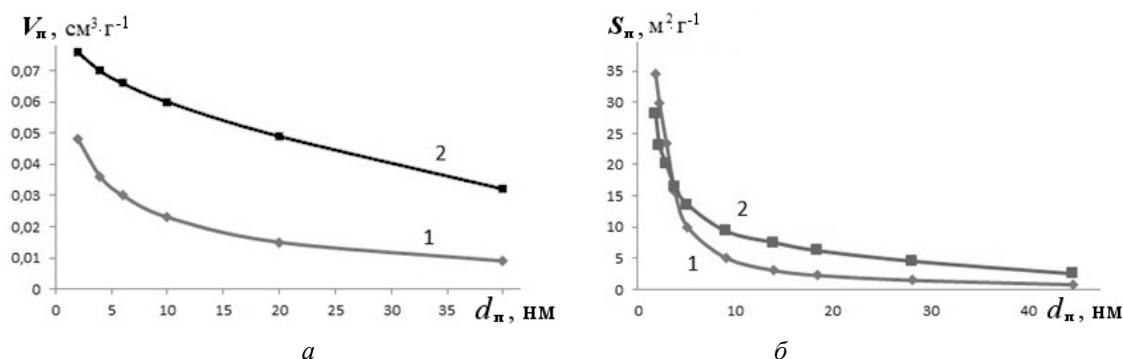


Рис. 4. Зависимость объёма (а) и удельной поверхности пор (б) от их среднего диаметра в порошках, полученных восстановлением $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ с размером частиц 2,8 (1) и 0,13 мкм (2)

Выводы

Выполненное исследование показало, что меньшее, по сравнению с магнием, давление паров кальция в исследованном интервале температуры 750–850 °С приводит к изменению пористой структуры порошков ниобия в сторону снижения доли объёма пор менее 5 нм, по сравнению с магниетермическими порошками. В результате максимальная удельная поверхность порошка ниобия, полученного с использованием в качестве прекурсора ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, в 2,5 раза меньше, чем при восстановлении парами магния при такой же температуре.

Показано, что, несмотря на снижение температуры и сокращение времени выдержки, необходимых для полного восстановления ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ при уменьшении среднего размера частиц с 2,8 до 0,13 мкм, полученный порошок ниобия характеризуется увеличенным размером пор. Это может быть использовано для получения мезопористых порошков с пористой структурой, наиболее благоприятной при разработке функциональных материалов на их основе.

Список источников

1. Pat. 6171363 US Int. Cl. B22F 009/22 (2006/01). Method for producing tantalum/niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium / Shekhter L. N., Tripp T. B., Lanin L. L.; H.C. Stark GMBH. № 09073488; appl. 06.05.1998; publ. 01.09.2001.
2. Okabe T. H., Iwata S., Imagunba M., Mitsuda Y., Maeda M. Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant // ISIJ International. 2004. Vol. 44, № 2. P. 285–293.
3. Kumar T. S., Kumar R., Rao L., Prakash T. L. Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide // Journal of Metallurgy. 2013. Vol. 2013. ID 629341. 6 p.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // ДАН. 2015. Т. 465, № 2. С. 182–185.
5. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магниетермических порошков ниобия // Металлы. 2016. № 4. С. 20–26.
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., Осауленко Р. Н. Свойства нитридов, полученных аммонолизом магниетермических порошков ниобия // Неорганические материалы. 2018. Т. 54, № 7. С. 675–680.
8. Baba M., Ono Y., Suzuki R. O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. Vol. 66, № 2–4. P. 466–470.
9. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R. O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2015. Vol. 78. P. 101–109.
10. Suzuki N., Suzuki R. O., Natsui Sh., Kikuchi T. Branched morphology of Nb powder particles fabricated by calciothermic reduction in CaCl_2 melt // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2017. Vol. 110. P. 58–63.
11. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
12. Орлов В. М., Киселев Е. Н. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния в интервале 540–680 °С // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 12. С. 829–835.

References

1. Pat. 6171363 US Int. Cl. B22F 009/22 (2006/01). Method for producing tantalum/niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium / Shekhter L. N., Tripp T. B., Lanin L. L.; H. C. Stark GMBH. No. 09073488; appl. 06.05.1998; publ. 01.09.2001.
2. Okabe T. H., Iwata S., Imagunba M., Mitsuda Y., Maeda M. Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, no. 2, pp. 285–293.
3. Kumar T. S., Kumar R., Rao L., Prakash T. L. Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide. *Journal of Metallurgy*, 2013, vol. 2013, ID 629341, 6 p.
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Kalinnikov V. T. Magnesium Vapor Reduction of Niobium Oxide Compounds. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 465, Part 1, pp. 257–260.
5. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Influence of the Precursor Composition and the Reduction Conditions on the Characteristics of Magnesium-Thermic Niobium Powders. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2016, no. 7, pp. 596–601.
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., Osaulenko R. N. Properties of Nitrides Prepared by the Ammonolysis of Magnesiothermic Niobium Powders. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, no. 7, pp. 639–644.
8. Baba M., Ono Y., Suzuki R. O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol. 66, no. 2–4, pp. 466–470.
9. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R. O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, vol. 78, pp. 101–109.
10. Suzuki N., Suzuki R. O., Natsui Sh., Kikuchi T. Branched morphology of Nb powder particles fabricated by calciothermic reduction in CaCl_2 melt. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, vol. 110, pp. 58–63.
11. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Production of Tantalum Powders by the Magnesium Reduction of Tantalates. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2015, no. 7, pp. 590–593.
12. Orlov V. M., Kiselev E. N. Magnesium Vapor Reduction of Niobium Oxide Compounds in the Range 540–680 °C. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 12, pp. 1266–1273.

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 — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.