

На правах рукописи



КРЫЖАНОВ Михаил Валентинович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА
МАГНИЕМ**

Специальность
05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Научный руководитель: **Орлов Вениамин Моисеевич**,
доктор технических наук, старший научный сотрудник,
ИХТРЭМС КНЦ РАН, заведующий лабораторией,
заслуженный металлург Российской Федерации

**Официальные
оппоненты:** **Красиков Сергей Анатольевич**,
доктор технических наук, старший научный сотрудник,
Институт металлургии УрО РАН, заведующий лабораторией

Юхвид Владимир Исаакович,
доктор технических наук, профессор, Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
заведующий лабораторией

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
РАН

Защита состоится « 15 » апреля 2016 г. в 14:30 ч. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок, 26а.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (адрес сайта: chemy.ksc.ru).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.105.01,
кандидат технических наук



П.Б. Громов

ПРИНЯТЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- C_C – содержание углерода в порошке, %;
- C_H – содержание водорода в порошке, %;
- C_{Mg} – содержание магния в порошке, %;
- $C_{Mg_{кон}}$ – содержание магния в порошке после его обработки, %;
- C_O – содержание кислорода в порошке, %;
- $C_{P_{298}}^0$ – стандартная теплоёмкость, Дж·(моль·К)⁻¹;
- C_{TaM} – концентрация в порошке танталата магния $Mg_4Ta_2O_9$, %;
- $d_{пор}$ – средний диаметр пор, нм;
- $f_1, f_2, f_3...$ – коэффициенты температурной зависимости приведённой энергии Гиббса, Дж·(моль·К)⁻¹;
- h_T – высота таблетки, мм;
- S – удельная поверхность материала, м²·г⁻¹;
- S_{Ta} – удельная поверхность порошка тантала, м²·г⁻¹;
- $S_{Ta_2O_5}$ – удельная поверхность пентаоксида тантала, м²·г⁻¹;
- S_{298}^0 – стандартная энтропия, Дж·(моль·К)⁻¹;
- $S_{исх}$ – удельная поверхность исходного порошка, м²·г⁻¹;
- $S_{кон}$ – удельная поверхность порошка после обработки, м²·г⁻¹;
- $S_{пор}$ – суммарная поверхность пор, м²·г⁻¹;
- t_r – интервал времени между сигналами от термопар, соответствующими началу реакции, с;
- t – время выдержки, ч;
- T – температура, К;
- T_0 – начальная температура, К;
- $T_{ад}$ – адиабатическая температура, К;
- $T_{эксп}$ – температура, измеренная в ходе эксперимента, К;
- $T_{ш}$ – температура шихты, К;
- $T_{г}$ – температура горения, К;
- $T_{сп}$ – температура спекания, К;
- $v_{г}$ – скорость горения, мм·с⁻¹;
- γ – насыпная плотность, г·см⁻³;
- ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия образования, Дж·моль⁻¹;
- Δm_{Mg} – избыток магния относительно стехиометрического количества, %;
- $\rho_{отн}$ – относительная плотность таблетки, %;
- $\Phi(T)$ – приведённая энергия Гиббса, Дж·(моль·К)⁻¹;
- СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп.

Все приводимые в работе концентрации веществ указаны в мас. %.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Получение наноразмерных порошков металлов, часто обладающих уникальными свойствами, неприсущими порошкам с размерами частиц в микрометровом диапазоне, является одним из важных направлений постоянно развивающейся нанотехнологии.

В частности, миниатюризация радиоэлектронных устройств делает актуальной разработку новых способов получения порошков тантала с развитой поверхностью для анодов высокоёмких танталовых конденсаторов. Такие порошки обеспечивают высокий удельный заряд конденсатора при малой массе и габаритах. До настоящего времени наиболее распространённым способом получения танталовых порошков с развитой поверхностью является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия. Данный способ позволяет получать танталовые порошки с удельной поверхностью до $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и удельным зарядом на уровне $90000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$, причём на этом возможности данного способа для получения порошков с большей поверхностью ограничены физико-химическими особенностями процесса. Один из вариантов увеличения удельной поверхности порошков связан с разработкой способа магниетермического восстановления пентаоксида тантала.

Процесс относительно мало изучен, при этом параметры восстановления отражены в основном в патентной литературе и не дают чёткого представления о влиянии условий процесса на удельную поверхность и размеры частиц порошков.

Поскольку магниетермическое восстановление пентаоксида тантала сопровождается выделением большого количества тепла, в качестве восстановителя обычно применяют пары магния. В то же время значительный тепловой эффект позволяет проводить восстановление в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Данный процесс исследован только при высоком давлении аргона в системе (0.5 и 2.5 МПа), что накладывает определённые ограничения на используемую аппаратуру.

В отличие от порошков, полученных натриетермическим восстановлением гептафторотанталата калия, магниетермические танталовые порошки характеризуются высокой насыпной плотностью, что обусловлено особенностями механизма их образования.

Анализ этого механизма позволил предположить возможность увеличения удельной поверхности магниетермических порошков путём использования в качестве прекурсора танталатов, в состав которых входят тугоплавкие оксиды.

Перед нами стояла задача систематического исследования влияния условий различных вариантов магниетермического восстановления на характеристики образующихся порошков тантала.

Работа выполнена по плановой тематике ИХТРЭМС КНЦ РАН, проектам РФФИ № 08-03-98810 p_север_a, № 12-03-98802 p_север_a; программе Президиума РАН

«Поддержка инноваций и разработок» 2012 г. и программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», направление «Физико-химические основы создания новых неорганических материалов, включая наноматериалы» 2012-2014 гг.

Цель работы – исследование влияния условий различных вариантов магнетермического восстановления оксидных соединений тантала на характеристики танталовых порошков.

Задачи работы:

- термодинамический анализ взаимодействия оксидных соединений тантала с магнием для определения адиабатической температуры и равновесного состава продуктов реакций;
- определение параметров процесса восстановления пентаоксида в режиме СВС (при давлении 0.1 МПа) и характеристик порошка тантала в зависимости от температуры и состава шихты, её плотности и гранулометрического состава реагентов;
- исследование влияния условий восстановления на характеристики порошков, полученных с использованием в качестве прекурсора пентаоксида тантала и танталатов магния.

Методы исследования. В работе использованы стандартные методы определения характеристик порошков (гранулометрического состава, удельной поверхности (метод ВЕТ), насыпной плотности) и изготовленных из них анодов конденсаторов, а также метод исследования пористости – ВЖ, рентгенофазовый и химический анализы, атомно-эмиссионная масс-спектрометрия, электронная микроскопия, газоадсорбционная хроматография.

Научная новизна.

- Впервые получены расчётные значения стандартных энтальпии образования и энтропии танталатов $MgTa_2O_6$, $Mg_3Ta_2O_8$, $Mg_4Ta_2O_9$ и $Mg_5Ta_4O_{15}$. Определена зависимость адиабатической температуры взаимодействия оксидных соединений тантала с магнием от температуры и состава шихты.
- Впервые определены параметры горения при восстановлении пентаоксида тантала магнием в режиме СВС при давлении 0.1 МПа в зависимости от плотности, состава и температуры шихты.
- Обоснована и экспериментально подтверждена возможность существенного увеличения удельной поверхности магнетермических порошков тантала при использовании в качестве прекурсора танталатов магния; определена зависимость удельной поверхности от состава танталатов и скорости поступления паров магния в зону реакции.

Практическая значимость работы.

- Разработаны условия получения мезопористых порошков тантала с удельной поверхностью до $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (расчётный размер частиц 5 нм) при насыпной

плотности на уровне $1.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, не имеющих аналогов в мировой практике. Это открывает пути к получению нового класса материалов – мезопористых порошков тугоплавких редких металлов.

- Получены порошки тантала, обеспечивающие удельный заряд анодов конденсаторов до $180000 \text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамического анализа взаимодействия оксидных соединений тантала с магнием;
- зависимость параметров процесса магнетермического восстановления в режиме СВС и характеристик порошков тантала от плотности прессовки, состава и температуры шихты;
- влияние состава оксидных соединений тантала и условий восстановления парами магния на характеристики порошков.

Личный вклад автора заключается в проведении термодинамического анализа, осуществлении экспериментов по исследованию влияния условий восстановления на характеристики порошков, в обработке и систематизации полученных результатов. Постановка задачи и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация результатов. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на следующих совещаниях и конференциях:

V, VII, VIII, X, XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», (г. Москва, 2008, 2010, 2011, 2013, 2014 гг.); XIX «Международная конференция по химической термодинамике в России» RCCT-2013, (г. Москва, 2013 г.); IV, V, VII Молодежная научно-техническая конференция «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», (г. Апатиты, 2010, 2011, 2013 гг.); Международная научная конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (НПМ-2010, 2014; г. Волгоград, 2010, 2014 гг.); Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», (г. Апатиты, 2010 г.); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (г. Волгоград, 2011 г.); XI Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии», (г. Санкт-Петербург, 2011 г.); Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», (г. Москва, 2012 г.); III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2012: Россия – Украина – Беларусь НАНО-2012», (г. Санкт-Петербург, 2012 г.); Всероссийская молодёжная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», (г. Москва, 2013 г.); 2-я Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции», (г. Санкт-Петербург, 2013 г.); Международная

научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'14; г. Санкт-Петербург, 2014 г.).

Публикации. Материалы диссертации отражены в 31 публикации, в том числе 8 статей опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК; получен 1 патент РФ на изобретение.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов и списка использованных источников. Текст изложен на 116 страницах, содержит 21 рисунок, 27 таблиц. Список использованных источников включает 75 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён критический анализ литературных данных по современным методам получения танталовых порошков с развитой поверхностью. Показана перспективность магнетермического восстановления пентаоксида тантала для получения порошков с большой удельной поверхностью. Отсутствие данных по систематическому исследованию процесса не позволяет оценить влияние различных параметров на характеристики порошков. Анализ возможного механизма образования частиц порошка позволил предположить, что удельная поверхность может быть значительно увеличена при использовании в качестве прекурсора танталатов магния.

Определены цель и направление исследований.

Во второй главе приведены результаты термодинамического исследования взаимодействия пентаоксида тантала и танталатов $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$ с магнием по реакциям:



Определены адиабатическая температура ($T_{ад}$) и равновесный состав продуктов в зависимости от начальной температуры (T_0) и состава шихты.

Вычисления осуществляли с использованием программного комплекса АСТРА с базой данных термодинамических свойств веществ АСТРА.BAS. Адиабатическую температуру определяли из равенства энтальпий исходных веществ при начальной температуре и конечных веществ при адиабатической. Базу данных АСТРА.BAS дополнили расчётными характеристиками танталатов $MgTa_2O_6$, $Mg_3Ta_2O_8$, $Mg_4Ta_2O_9$ и $Mg_5Ta_4O_{15}$ (таблицы 1 и 2).

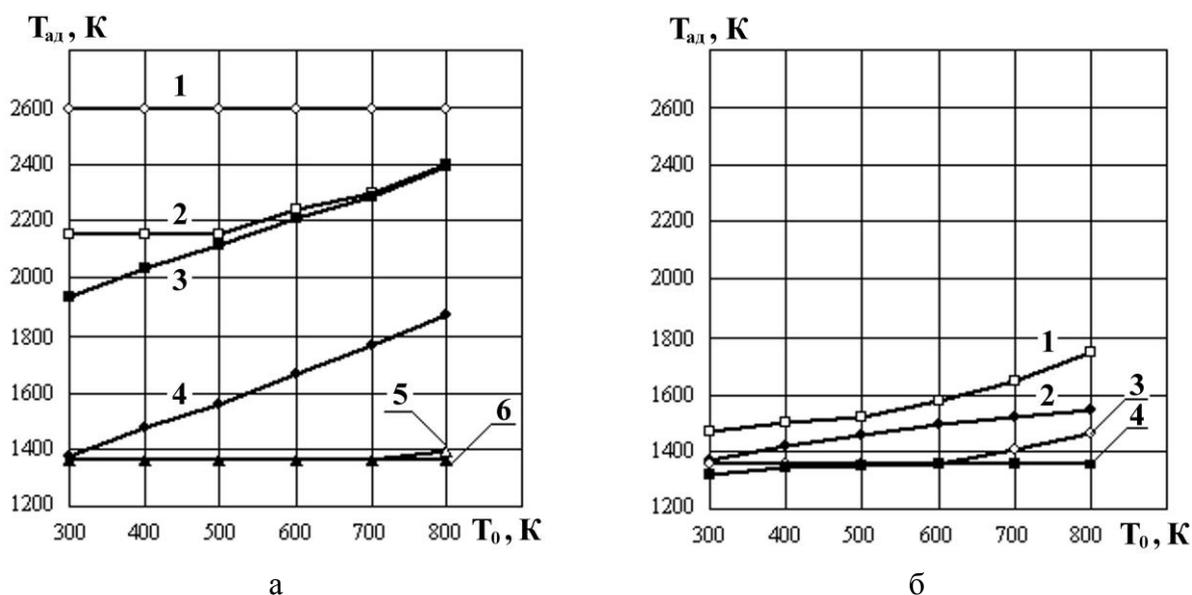
Таблица 1 – Расчётные значения стандартных энтальпии образования ΔH_{298}^0 , энтропии S_{298}^0 и теплоёмкости C_{p298}^0 танталатов магния

Танталат	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·(моль·К) ⁻¹	C_{p298}^0 , Дж·(моль·К) ⁻¹
MgTa ₂ O ₆	-2651	169	172
Mg ₃ Ta ₂ O ₈	-3854	223	247
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	-4455	250	284
Mg ₅ Ta ₄ O ₁₅	-7106	419	456

Таблица 2 – Расчётные коэффициенты температурной зависимости приведённой энергии Гиббса $\Phi(T)$, Дж·(моль·К)⁻¹ в интервале температуры 298-3000 К

Танталат	$\Phi=f_1+f_2\cdot\ln x+f_3\cdot x^{-2}+f_4\cdot x^{-1}+f_5\cdot x+f_6\cdot x^2+f_7\cdot x^3$ ($f_7=0$; $x=T\cdot 10^{-4}$, К)					
	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6
MgTa ₂ O ₆	599.948	183.719	-0.011960	6.53136	294.219	-138.239
Mg ₃ Ta ₂ O ₈	895.635	285.370	-0.024231	10.3874	287.792	-82.1319
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	1043.48	336.196	-0.030501	12.3155	284.575	-54.0991
Mg ₅ Ta ₄ O ₁₅	1643.43	519.912	-0.042463	18.8468	578.773	-192.422

Зависимость адиабатической температуры взаимодействия пентаоксида тантала с магнием от температуры шихты и количества теплового балласта (NaCl) приведена на рисунке 1.



а – содержание магния: 1 – стехиометрическое; 2 – недостаток 50 %; избыток, %: 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100; 6 – 150;

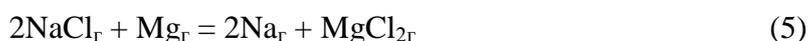
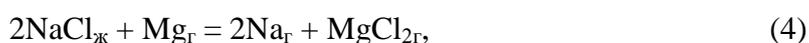
б – избыток магния 50 %, мольное отношение NaCl:Ta₂O₅: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6

Рисунок 1 – Зависимость адиабатической температуры ($T_{ад}$) от начальной (T_0) в системах: а – Ta₂O₅-Mg; б – Ta₂O₅-Mg-NaCl

Адиабатическая температура восстановления MgTa_2O_6 , так же как $T_{\text{ад}}$ взаимодействия пентаоксида тантала с магнием, практически не зависит от температуры реагентов и при комнатной температуре шихты составляет 2581 К. Для реакции (3) с увеличением температуры шихты от 300 до 1200 К $T_{\text{ад}}$ возрастает от 2148 до 2588 К. При начальной температуре выше 1000 К разница между адиабатическими температурами магнетермического восстановления Ta_2O_5 и танталатов магния составляет всего 12 К.

Согласно расчётным зависимостям равновесных концентраций веществ от температуры, рассматриваемые реакции должны протекать без образования в качестве промежуточных продуктов танталатов MgTa_2O_6 , $\text{Mg}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$.

При восстановлении шихты с добавкой хлорида натрия возможно восстановление части NaCl магнием с переходом Na в газовую фазу по эндотермическим реакциям:



в случае стехиометрического состава шихты – при температуре выше 2250 К, а при наличии в шихте избытка магния уже при температуре образования паров магния 1450 К.

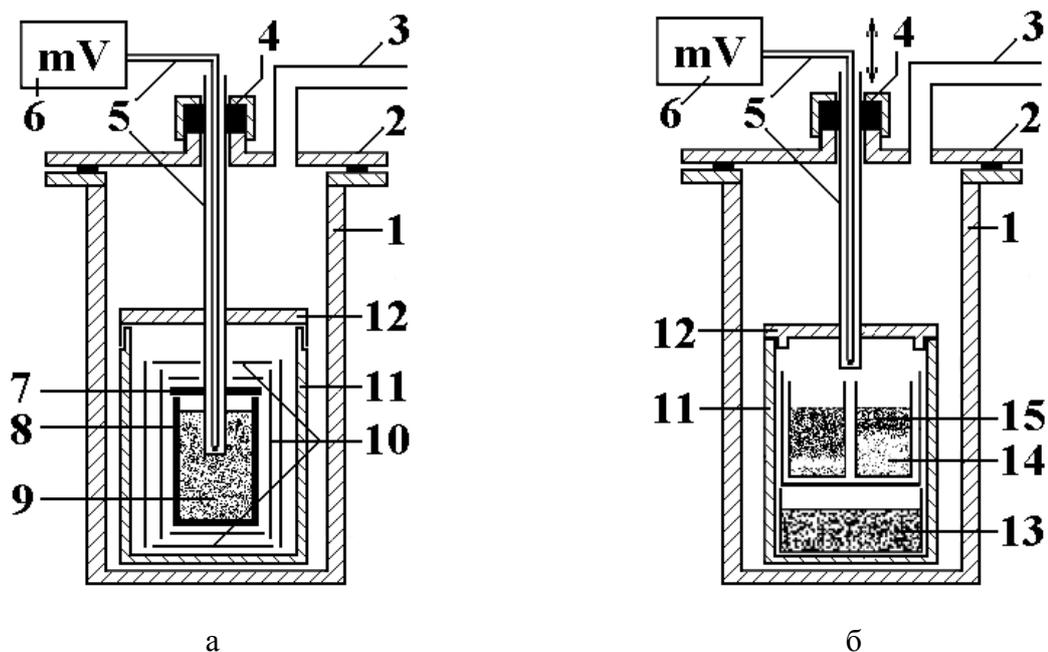
В третьей главе описаны методики восстановления нагревом смеси пентаоксида тантала с магнием и парами магния, а также методы определения основных физико-химических и технологических свойств порошков. Приведены результаты исследования влияния состава шихты на температуру процесса. Определены скорость восстановления слоя пентаоксида тантала и влияние параметров восстановления Ta_2O_5 парами магния на характеристики порошков.

В работе использовали пентаоксид тантала производства ОАО «Соликамский магниевый завод» по ТУ 1764-348-00545484-95 марки В с удельной поверхностью 2,6, 5,6 и 8,4 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Восстановителем служил порошок магния марки МПФ-1 и магний МГ 95 по ГОСТ 804-93 производства ОАО «Соликамский магниевый завод»; тепловым балластом – хлорид натрия «х. ч.».

Принципиальные схемы экспериментальных установок приведены на рисунке 2. При восстановлении парами магния остаточное давление в реакторе составляло 10 Па (вакуум) или 10 кПа (аргон).

Продукты восстановления извлекали и обрабатывали два раза раствором соляной (10 %) или азотной (15 %) кислоты для удаления избытка восстановителя и образовавшегося оксида магния. Полученный порошок промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 343-348 К.

Реакция в стехиометрической смеси реагентов начиналась при 775-800 К, сопровождалась резким подъёмом температуры и выбросом шихты из реакционного стакана. Взрывной характер процесса, как следует из результатов термодинамического анализа, является следствием высокой температуры и, соответственно, высокого давления паров магния.



1 – реторта; 2 – крышка реторты; 3 – патрубок для вакуумирования и заполнения аргоном; 4 – вакуумное уплотнение; 5 – термопара с чехлом; 6 – система регистрации температуры; 7 – крышка реакционного стакана; 8 – реакционный стакан; 9 – шихта; 10 – тепловые экраны; 11 – защитный стакан; 12 – крышка защитного стакана; 13 – ёмкость с магнием; 14 – исходный пентаоксид; 15 – продукты реакции

Рисунок 2 – Принципиальные схемы реакторов для восстановления:
а – смеси Ta_2O_5 -Mg; б – парами магния

Введение в шихту хлорида натрия или большого избытка магния позволило уменьшить максимальную температуру реакции, при этом удельная поверхность порошков увеличилась в 2-3 раза (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние состава шихты на максимальную температуру процесса и удельную поверхность порошков

№	$\Delta m_{Mg},$ %	$\frac{NaCl}{Ta_2O_5}$ мольн.	Состав шихты, г			$T_{эксп},$ К	$T_{ад},$ К	$S_{Ta},$ $м^2 \cdot г^{-1}$
			Ta_2O_5	Mg	NaCl			
1	50	0	80.0	33.0	0	1103	2392	1.5
2	50	0	80.0	33.0	0	1123	2392	1.7
3	100	0	80.0	44.0	0	1093	1398	1.6
4	50	2	80.0	33.0	21.2	1193	1549	3.0
5	50	4	80.0	33.0	42.3	1183	1464	3.2
6	100	2	80.0	44.0	21.2	1123	1358	3.7
7	100	4	80.0	44.0	42.3	1163	1357	4.5

Для определения необходимой длительности выдержки при восстановлении парами магния исследовали скорость проникновения паров в слой Ta_2O_5 разной пористости, что было обеспечено использованием пентаоксида в исходном и гранулированном состоянии.

При температуре 1073 К средняя скорость проникновения паров магния в слой Ta_2O_5 увеличилась в 2.5 раза по сравнению с выдержкой при 973 К. Следовательно, при одинаковой проводимости пор в рассматриваемых условиях скорость восстановления определяется количеством магния, поступающего в зону реакции. Расчёт показывает, что при температуре 1073 К удельная скорость испарения магния ($972 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) и его масса в единице объёма паров ($1.1\cdot 10^{-5} \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) в 4 раза больше, чем при температуре 973 К (соответственно $223 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ и $2.7\cdot 10^{-6} \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

Восстановленный слой гранулированного пентаоксида, характеризующегося большим размером пор, в 2 раза больше, чем при восстановлении исходного Ta_2O_5 . Таким образом, скорость восстановления пентаоксида зависит как от концентрации магния в парах, так и от проводимости пор для паров магния.

Исследование влияния условий восстановления на характеристики порошков показало, что порошки, полученные восстановлением при остаточном давлении аргона 10 кПа, характеризовались удельной поверхностью, примерно в 2 раза большей, чем порошки, полученные восстановлением в вакууме 10 Па (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние условий восстановления пентаоксида на характеристики порошков

№	$S_{Ta_2O_5},$ $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Давление	Т, К	t, ч	$S_{Ta},$ $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$C_{Mg}\cdot 10^3,$ %	C_O	
							%	$\text{мг}\cdot\text{м}^{-2}$
1	2.6	10 кПа	1103	4	7.0	1.5	1.7	2.4
2				8	6.0	<0.5	1.4	2.4
3	5.6	10 Па	1073	2	5.4	-	1.6	3.0
4	8.4	10 Па	1073	1	5.3	13	-	-
5				2	6.3	5.4	1.5	2.4
6					6.0	3.5	1.5	2.6
7	8.4	10 кПа	1103	4	12.2	1.2	2.8	2.3
8					9.6	1.1	2.9	3.0
9					10.2	2.2	2.4	2.4

Возможно, при большой скорости поступления паров магния в зону реакции происходит локальное увеличение температуры до значений, существенно превышающих среднюю измеряемую. Это приводит к значительному огрублению первичной структуры порошков.

Удельное содержание кислорода в порошках соответствовало концентрации кислорода естественного поверхностного оксидного слоя $2.5\text{-}3.0 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}$. Насыпная

плотность порошков составила $2.4-3.2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Сочетание большой удельной поверхности и высокой насыпной плотности является следствием особенностей структуры частиц магнетермического порошка.

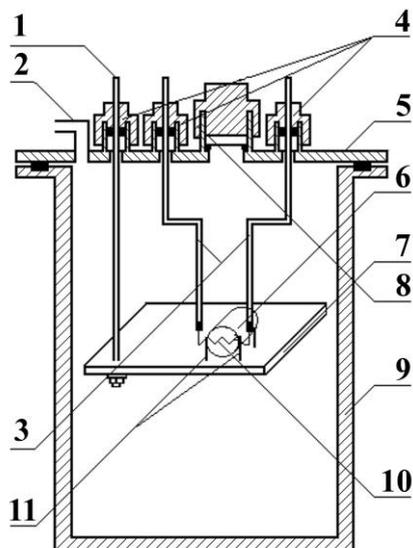
В процессе восстановления пентаоксида парами магния на фронте реакции в объёме исходной частицы образуются наночастицы тантала, разделённые нанопрослойками оксида магния. После выщелачивания оксида магния остаётся пористый металлический каркас, сохраняющий в основном контуры и размеры исходной частицы пентаоксида. Большая поверхность такого порошка обеспечивается поверхностью внутренних пор.

Опробование порошков, полученных восстановлением пентаоксида, в качестве материала анодов конденсаторов показало, что при напряжении формовки 16 В они могут обеспечить удельный заряд $150000-180000 \text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$.

В четвёртой главе изложены результаты исследования магнетермического восстановления пентаоксида в режиме СВС.

Пентаоксид тантала смешивали в необходимых пропорциях с порошком магния и прессовали в таблетки диаметром 20 мм, высотой 16.7-20.8 мм. Масса таблеток составляла 13.0-14.8 г, избыток магния в смеси 10-75 % от стехиометрического количества по реакции (1). Относительная плотность таблеток – 29-35 %.

В качестве реактора использовали реторту с герметично закрывающейся крышкой (рисунок 3а).



1 – шток крепления подставки; 2 – патрубок для подсоединения вакуумной линии и заполнения аргоном; 3 – токоподводы; 4 – вакуумные уплотнения; 5 – крышка реторты; 6 – таблетка; 7 – подставка; 8 – уплотнение вывода термопар; 9 – реторта; 10 – спираль; 11 – держатели таблетки

Рисунок 3 – Экспериментальная установка для восстановления в режиме СВС:

а – схема установки; б – вид рабочего узла

Таблетку закрепляли в держатели на горизонтальной подставке для её надёжного контакта с торцевыми термопарами. В предварительно просверленное отверстие диаметром 1.5 мм вставляли центральную термопару. После восстановления продукты реакции измельчали и подвергали кислотной обработке.

Температуру на торцах таблетки измеряли с помощью платинородиевых термопар ПР10/0, температуру в центре таблетки – вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20. Показания термопар с частотой 1 кГц фиксировали при помощи аналого-цифрового преобразователя Е14-140 фирмы «L-Card», подключенного к персональному компьютеру. Скорость горения рассчитывали как частное деления высоты таблетки на время прохождения волны горения.

После инициирования реакция протекала достаточно спокойно, самопроизвольно распространяясь по всему объёму таблетки. Вид продуктов восстановления приведён на рисунке 4.



Рисунок 4 – Продукты магнитермического восстановления пентаоксида в режиме СВС

Зависимости скорости горения от плотности и температуры шихты приведены на рисунке 5.

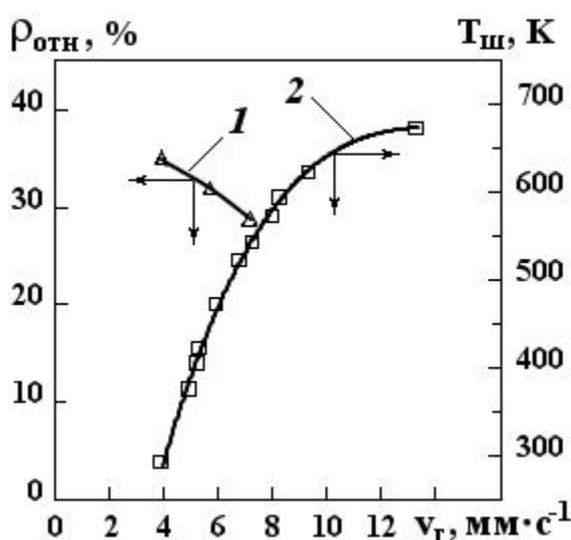


Рисунок 5 – Зависимости скорости горения от относительной плотности таблетки (1) и температуры шихты (2)

Увеличение скорости горения с повышением температуры шихты является следствием сокращения промежутка времени, необходимого для нагрева реагентов теплопередачей от фронта горения до температуры начала реакции.

С увеличением поверхности пентаоксида тантала и уменьшением размеров частиц восстановителя скорость и температура горения возрастали. Максимальная скорость горения ($7.9 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) достигнута при использовании смеси порошка магния с частицами размером менее 0.28 мкм и пентаоксида с удельной поверхностью $5.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Дальнейшее увеличение удельной поверхности Ta_2O_5 до $8.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ на скорость горения не повлияло, однако температура горения существенно увеличилась – с 2100 до 2318 К .

Зависимости температуры и скорости горения от избытка магния в шихте приведены на рисунке 6.

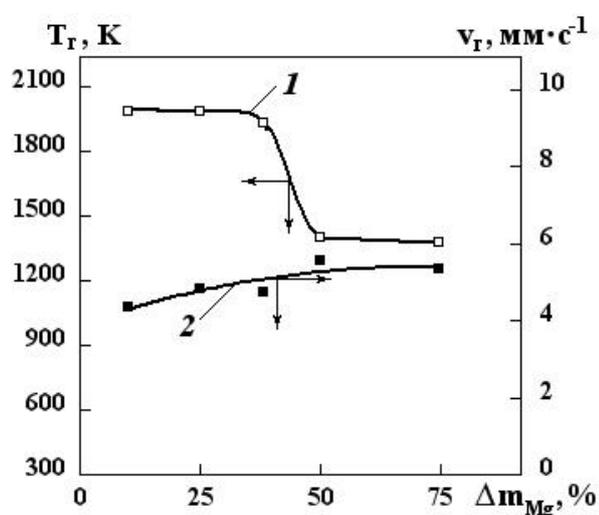


Рисунок 6 – Влияние избытка восстановителя на температуру (1) и скорость горения (2)

Избыток магния играет роль своеобразного теплового балласта, снижая температуру горения, и одновременно способствует возрастанию теплопроводности шихты, что обуславливает некоторое увеличение скорости горения.

Результаты, полученные при добавлении в шихту в качестве теплового балласта хлорида натрия, приведены в таблице 5. Снижение скорости горения с увеличением содержания в шихте хлорида натрия обусловлено расходом тепла реакции на нагрев и плавление NaCl .

В порошках, полученных в системах $\text{Ta}_2\text{O}_5-n \cdot \text{Mg}$, по данным рентгенофазового анализа кроме металлического тантала присутствовал танталат магния $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, содержание которого, рассчитанное, исходя из концентрации магния, было на уровне 30% . В порошках, полученных восстановлением шихты с мольным отношением $\text{NaCl}:\text{Ta}_2\text{O}_5$ не менее 2 , танталат магния отсутствовал. Более полное восстановление и, следовательно, большее количество выделяющегося тепла, несмотря на увеличение доли теплового балласта, обуславливает наблюдаемый рост температуры горения в

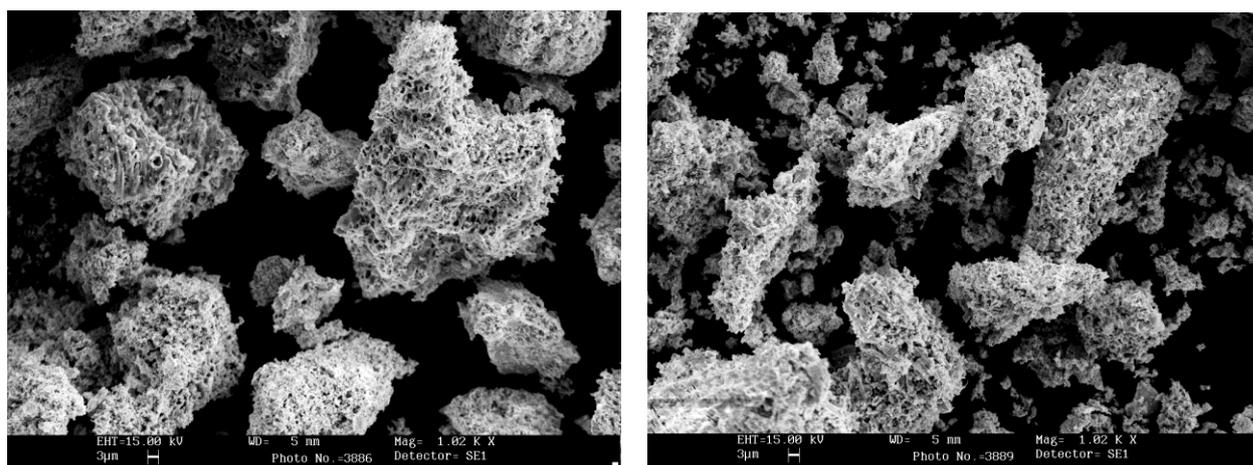
эксперименте 3 (таблица 5). Дальнейшее увеличение количества теплового балласта в шихте, как и следует, привело к снижению температуры горения.

Таблица 5 – Параметры горения шихты с добавкой хлорида натрия

№	$\frac{\text{NaCl}}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ мольн.	Состав шихты, г			h_r , мм	t_r , с	v_r , мм·с ⁻¹	T_r , К
		Ta ₂ O ₅	Mg	NaCl				
1	0	10	4.13	-	19.3	2.19	8.8	1373
2	1	9	3.72	1.20	20.2	4.97	4.1	1378
3	2	8	3.30	2.12	20.4	6.06	3.4	1448
4	3	7	2.89	2.78	20.3	8.10	2.5	1403
5	4	6	2.48	3.17	19.5	12.2	1.6	1353

При восстановлении шихты с избытком магния 10 % получены порошки с удельной поверхностью 0.6-1.0 м²·г⁻¹. Удельная поверхность порошков, полученных в системе Ta₂O₅-Mg с избытком магния 50 %, увеличилась в несколько раз – до 3.9 м²·г⁻¹. Рост удельной поверхности полученных порошков от 5.6 до 9.6 м²·г⁻¹ также наблюдали с увеличением мольного отношения NaCl:Ta₂O₅ от 1 до 4. Данный эффект является следствием снижения температуры горения, а также наличия расплавленного магния, а в смесях Ta₂O₅-Mg-NaCl дополнительно расплава хлорида натрия, препятствующих спеканию первичных частиц порошка.

Порошок, полученный в режиме СВС, состоял из крупнопористых губчатых частиц (рисунок 7а).



а

б

а – порошок, полученный в режиме СВС, удельная поверхность 1.0 м²·г⁻¹;

б – порошок после термообработки в смеси с магнием, удельная поверхность 11.4 м²·г⁻¹

Рисунок 7 – СЭМ-изображения порошков до (а) и после (б) дополнительного восстановления

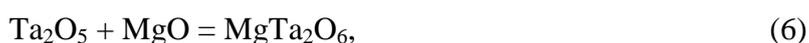
Для снижения содержания кислорода и магния порошки, полученные в режиме СВС, подвергали дополнительному восстановлению в смеси с порошком магния при температуре 1073 и 1173 К или парами магния при температуре 1073 К в вакууме. Поскольку наличие на поверхности частиц порошка галогенидов способствует улучшению смачиваемости порошка магнием, в ряде экспериментов шихту увлажняли насыщенным водным раствором хлорида натрия или раствором хлорида кальция в этиловом спирте (из расчёта 1.5 мл раствора на 10 г порошка).

Реакция в смеси реагентов протекала спокойно без выброса шихты из реакционного стакана. Низкое содержание кислорода в порошках, не превышающее его количество в поверхностном оксиде (2.5-3.0 мг·м⁻²), и магния (0.002-0.6 %) свидетельствует о полном восстановлении танталата.

Удельная поверхность порошков после их дополнительного восстановления увеличилась с 0.6-1.0 до 4.1-11.4 м²·г⁻¹. Несмотря на это, существенных изменений в морфологии частиц порошка после его обработки не произошло (рисунок 7б), что позволило предположить образование при восстановлении танталата магния порошка с чрезвычайно большой поверхностью. Вклад поверхности новообразованных частиц в величину общей поверхности компенсирует и превышает уменьшение поверхности исходного порошка, которое должно происходить при термообработке. Ориентировочная оценка показывает, что удельная поверхность новообразованных частиц должна превышать 30 м²·г⁻¹.

В пятой главе приведены результаты исследований по синтезу танталатов магния и влиянию условий их восстановления на характеристики порошков.

Синтез вели методом спекания смеси Ta₂O₅ и оксида магния «ч. д. а.» в соответствии с реакциями:



Оксиды перемешивали, прессовали в таблетки, спекали на воздухе и измельчали. Спекание при температуре 1073 и 1173 К не позволило получить продукт с содержанием целевого танталата более 45 % (таблица 6).

Таблица 6 – Состав продуктов низкотемпературного синтеза танталатов

Синтезируемый танталат	T _{сп} , К	t, ч	Состав, %				S, м ² ·г ⁻¹	γ, г·см ⁻³
			Mg ₄ Ta ₂ O ₉	MgTa ₂ O ₆	Ta ₂ O ₅	MgO		
MgTa ₂ O ₆	1173	7	10	45	35	10	4.6	1.5
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	1173	3	45	45	5	5	3.0	-
	1073	13	35	35	15	15	4.0	1.2

Увеличение температуры спекания до 1473 К при выдержке 2 ч позволило получить продукт, содержащий, %: $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ – 75, MgTa_2O_6 – 25. После измельчения и повторного спекания при температуре 1473 (для танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$) или 1573 К (в случае MgTa_2O_6) получены материалы с содержанием целевого танталата на уровне 95 %. Удельная поверхность данных порошков танталатов составляла $0.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Для исследования влияния крупности частиц прекурсора на удельную поверхность порошка тантала продукт синтеза, содержащий примерно 95 % $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, дополнительно спекали при температуре 1723 К. После измельчения спечённых таблеток были получены порошки однофазного $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ с удельной поверхностью 0.2 и $0.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для удаления пылевидных частиц ($< 0.1 \text{ мм}$), образующихся при размоле и покрывающих поверхность гранул, часть исходных порошков промывали дистиллированной водой, после чего сушили.

Восстановление танталатов и их смесей вели парами магния при температуре 973 и 1073 К с непрерывным вакуумированием реактора (остаточное давление 10 Па) или при температуре 1073 и 1103 К в статической атмосфере при остаточном давлении аргона в реторте 5-20 кПа. Длительность выдержки составляла 1-8 ч. Изменение температуры и остаточного давления позволяло регулировать скорость поступления паров магния в зону реакции. Для сравнения одновременно восстанавливали исходный пентаоксид и смесь оксидов с мольным отношением $\text{MgO}:\text{Ta}_2\text{O}_5$, равным 4.

Влияние состава исходного материала и условий восстановления на удельную поверхность порошков отражено в таблице 7. Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением пентаоксида при температуре 1073 К в вакууме 10 Па с выдержкой 2 ч, составляла $5-6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (таблица 4), а восстановлением смеси оксидов – до $15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Порошки, полученные в этих же условиях восстановлением смеси танталатов, имели удельную поверхность $17-27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (таблица 7, эксперименты 6, 7, 9, 10 и 13).

Поверхность порошков, полученных восстановлением материала с бóльшим содержанием $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (мольное отношение $\text{MgO}:\text{Ta}_2\text{O}_5 = 4$), существенно превышает поверхность порошков, полученных восстановлением MgTa_2O_6 (мольное отношение $\text{MgO}:\text{Ta}_2\text{O}_5 = 1$). Наблюдаемый эффект объясняется механизмом образования частиц металла при восстановлении пентаоксида тантала парами магния (см. стр. 12). Оксид магния, входящий в состав танталатов, увеличивает количество прослоек-барьеров роста первичных наночастиц тантала и, соответственно, в большей степени препятствует их коагуляции. После выщелачивания оксида магния остаётся большее количество нанопор, что обуславливает рост удельной поверхности порошка.

Таблица 7 – Характеристики порошков, полученных восстановлением смесей оксидных соединений тантала

№	Восстанавливаемый материал					Условия процесса			Порошок	
	состав, %				S, м ² ·г ⁻¹	давление	Т, К	t, ч	S _{Та} , м ² ·г ⁻¹	С _{Мг} ·10 ³ , %
	Mg ₄ Ta ₂ O ₉	MgTa ₂ O ₆	Ta ₂ O ₅	MgO						
1	10	45	35	10	4.6	10 Па	1073	1	10.0	0.7
2	10	45	35	10	4.6	10 кПа	1103	4	17.9	1.7
3									16.2	1.0
4									15.6	2.0
5	45	45	5	5	2.9	10 Па	1073	1	19.3	2.1
6								2	18.9	1.4
7								2	17.2	1.3
8								4	13.3	1.0
9	35	35	15	15	4.0	10 Па	1073	2	20.2	1.0
10									18.1	1.5
11						10 кПа	1103	4	29.3	1.3
12									32.4	1.6
13	75	25	-	-	1.4	10 Па	1073	2	27.1	2.8
14						5 кПа	1103	4	37.8	1.0
15						10 кПа	1103	4	41.5	3.6

Содержание металлических примесей в порошках соответствовало, за исключением магния, качеству исходного пентаоксида.

Увеличение содержания в исходном материале Mg₄Ta₂O₉ до 95 % привело к значительному увеличению удельной поверхности порошков (таблица 8). Полученные результаты подтверждают также установленную ранее зависимость удельной поверхности порошков от скорости поступления паров магния в зону реакции (стр. 11). Увеличение температуры с 973 до 1073 К при восстановлении в вакууме привело к уменьшению удельной поверхности порошков примерно в 2 раза, что обусловлено большей (в 3.3 раза) скоростью испарения магния (таблица 8, опыты 1 и 2, 3). Восстановление в статической атмосфере разреженного аргона при температуре 1073 К снизило скорость испарения магния по сравнению с процессом в вакууме, что привело к увеличению поверхности порошков в 2 раза (таблица 8, опыты 2, 3 и 4, 5).

Удельное содержание кислорода в порошках соответствовало концентрации кислорода естественного поверхностного оксидного слоя (2.5-3.0 мг·м⁻²).

Таблица 8 – Условия восстановления и характеристики порошков, полученных восстановлением материала с содержанием $Mg_4Ta_2O_9$ 95 %

№	Условия восстановления			Характеристики порошка					
	давление	T, К	t, ч	S_{Ta} , $M^2 \cdot \Gamma^{-1}$	C_H , %	$C_C \cdot 10^3$, %	$C_{Mg} \cdot 10^3$, %	γ , $\Gamma \cdot CM^{-3}$	
1	10 Па	973	1	52.5	0.6	52	240	1.3	
2	10 Па	1073	1	25.2	0.1	82	9.0	1.5	
3				28.7	0.2	81	8.0	1.5	
4	10 кПа	1073	4	53.6	0.6	38	≤ 2.0	1.2	
5				66.2	0.8	13	2.0	1.1	
6		1103	1	51.6	0.7	20	2.0	-	
7				46.9	0.7	20	14	-	
8		1103	2	41.0	0.4	27	0.5	1.5	
9				45.0	0.6	27	5.0	-	
10				50.2	0.6	25	0.4	-	
11				52.9	0.7	10	≤ 1.0	-	
12		1103	4	52.8	0.7	16	-	-	
13				51.5	0.5	12	-	1.3	
14		15кПа	1103	4	59.5	0.7	15	2.0	1.2
15		20 кПа	1103	4	63.9	0.6	14	≤ 2.0	1.2

Зависимость удельной поверхности магнетермических порошков тантала от скорости поступления паров магния позволила предположить, что уменьшение реакционной поверхности прекурсора должно привести к снижению локальной температуры в зоне реакции и, как следствие, способствовать дальнейшему увеличению поверхности порошка.

Для экспериментальной проверки восстановления танталата $Mg_4Ta_2O_9$, полученного спеканием при 1473 и 1723 К, вели в течении 2 и 4 ч при температуре 1103 К и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа. Характеристики полученных порошков приведены в таблице 9.

Разница в удельной поверхности порошков, полученных из танталата, отмытого от пылевидных частиц, и самих пылевидных частиц (< 0.1 мм), составила 17 % (таблица 9, опыты 1 и 2) и достигла 33 % в случае порошков, полученных из танталата, синтезированного при 1723 К (таблица 9, опыты 5 и 6). Влиянием локальной температуры на величину поверхности образующегося порошка объясняется и рост удельной поверхности при снижении температуры в реакторе до 1073 К (таблица 9, опыт 11).

Аналогично порошкам, полученным восстановлением пентаоксида, для порошков из танталатов характерна аномально высокая насыпная плотность, которая даже для

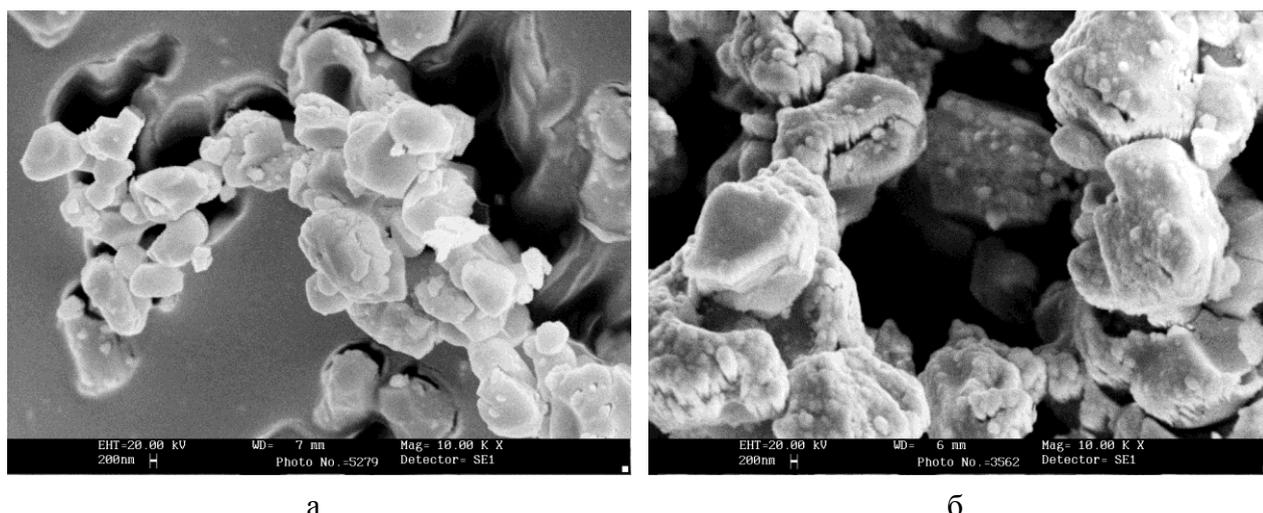
порошков с удельной поверхностью 60-80 м²·г⁻¹ и расчётным размером частиц 5-6 нм достигала 1.6 г·см⁻³.

Таблица 9 – Влияние крупности танталата на удельную поверхность порошка

№	Mg ₄ Ta ₂ O ₉			t, ч	Характеристики порошка			
	T _{сп} , К	S, м ² ·г ⁻¹	фракция, мм		S _{Ta} , м ² ·г ⁻¹	C _{H₂} , %	C _C ·10 ³ , %	γ, г·см ⁻³
1	1473	0.7	< 1, отмыт	4	65.2	0.5	24	1.2
2		0.7	< 0.1		54.3	0.4	21	1.4
3	1723	0.3	< 1	2	68.5	0.6	23	1.4
4				4	66.3	0.6	12	1.5
5		0.3	< 1, отмыт	2	76.4	0.7	21	1.5
6		0.6	< 0.1	4	50.9	0.4	19	1.4
7	1723	0.2	< 1	2	77.7	0.6	21	1.5
8				4	69.4	0.5	11	1.6
9		0.2	< 1, отмыт	2	69.7	0.7	24	1.7
10				4	84.6	0.6	39	1.6
11*				4	96.1*	0.8	33	1.5

Примечание – * – Температура восстановления 1073 К

Несмотря на большую удельную поверхность, полученные порошки представлены крупными единичными частицами с размерами до нескольких микрометров, коррелирующими с размерами частиц прекурсора (рисунок 8).



а

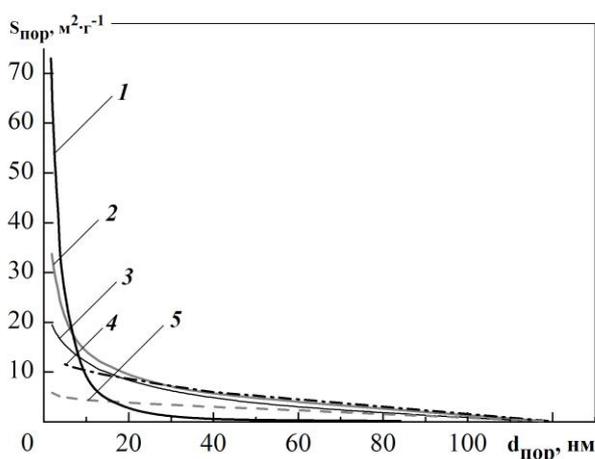
б

Рисунок 8 – СЭМ-изображения порошков:

- а – порошок танталата, синтезированного при температуре 1723 К и отмытого от пылевидных частиц, удельная поверхность 0.2 м²·г⁻¹;
- б – порошок тантала, удельная поверхность 96.1 м²·г⁻¹

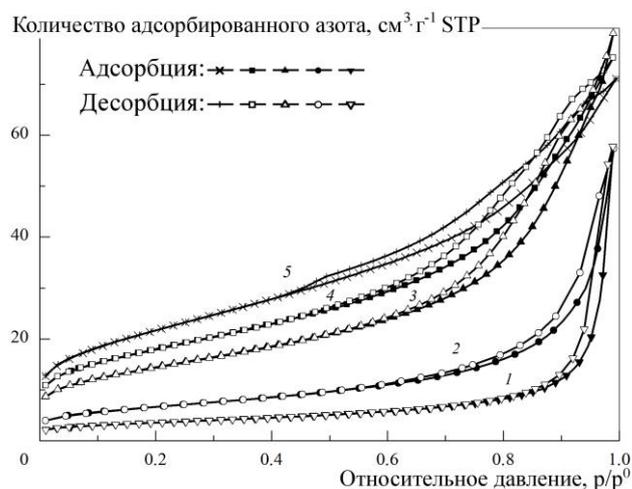
Измерение пористости полученных порошков подтвердило, что большая удельная поверхность является следствием их нанопористой структуры. Общая поверхность порошка практически равна суммарной поверхности пор; для порошков с удельной поверхностью более $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ основной вклад в величину общей поверхности вносят поры диаметром менее 10 нм (рисунок 9).

Мезопористую структуру подтверждает вид изотерм адсорбции-десорбции порошков (рисунок 10). Он соответствует типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы. Такая структура порошка хорошо согласуется с предложенной моделью образования его частиц при восстановлении оксидных соединений тантала парами магния.



Удельная поверхность порошков, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$:
1 – 77.7; 2 – 34.1; 3 – 20.2; 4 – 12.2; 5 – 6.0

Рисунок 9 – Зависимость суммарной поверхности пор от среднего диаметра для порошков, полученных из танталатов (1-3) или пентаоксида (4, 5)



Удельная поверхность порошков, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$:
1 – 12.2; 2 – 23.8; 3 – 50.2; 4 – 63.9; 5 – 77.7

Рисунок 10 – Изотермы адсорбции-десорбции порошков тантала, полученных из Ta_2O_5 (1), MgTa_2O_6 (2) и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (3-5). STP – стандартные температура и давление

Большая удельная поверхность и мезопористая структура дают основание считать полученные порошки перспективным прекурсором для синтеза на их основе наноразмерных функциональных материалов (нитридов и карбидов тантала) с большой удельной поверхностью.

Результаты работы являются основой для разработки нового класса материалов – мезопористых порошков тугоплавких редких металлов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые предложен магниетермический способ получения порошков тантала с использованием в качестве прекурсора танталатов, позволяющий увеличить удельную поверхность порошков в 2-5 раз.

2. Выполнен термодинамический расчёт адиабатической температуры и равновесного состава продуктов восстановления оксидных соединений тантала (Ta_2O_5 , MgTa_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$) магнием с учётом вероятного образования в качестве промежуточных продуктов танталатов MgTa_2O_6 , $\text{Mg}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, стандартные энтальпии образования и энтропии которых рассчитаны впервые. Показано отсутствие данных соединений в продуктах восстановления при равновесных условиях. Адиабатическая температура взаимодействия Ta_2O_5 , MgTa_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ с магнием составила соответственно 2590, 2581 и 2148 К.

3. Экспериментально подтверждён взрывной характер реакции восстановления пентаоксида тантала магнием при инициировании взаимодействия нагревом смеси реагентов. Введение в шихту с избытком восстановителя 100 % в качестве теплового балласта хлорида натрия с мольным отношением $\text{NaCl}:\text{Ta}_2\text{O}_5 = 4$ привело к снижению температуры реакции до 1163 К и росту удельной поверхности порошка тантала в 3 раза.

4. Показано, что скорость проникновения паров магния в слой прекурсора с учётом одновременно протекающего восстановления определяется размером пор между частицами исходного материала и количеством магния, поступающего в зону реакции, которое, в свою очередь, зависит от температуры и остаточного давления в реакторе.

5. Удельная поверхность танталового порошка существенно зависит от скорости поступления магния в зону реакции. С уменьшением количества магния, поступающего в единицу времени, при увеличении остаточного давления в реакторе от 10 Па до 10 кПа при температуре 1103 К поверхность порошка возросла почти в 2 раза. Восстановлением пентаоксида тантала получен порошок с удельной поверхностью $12.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием магния $1.2 \cdot 10^{-3} \%$.

6. Определено влияние плотности, состава, температуры и крупности шихты на параметры горения при восстановлении пентаоксида тантала магнием в режиме СВС при давлении аргона 0.1 МПа.

7. Установлено, что в порошках, полученных восстановлением пентаоксида тантала в режиме СВС, содержится танталат $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, концентрация которого на уровне 30 %. После дополнительного восстановления получен порошок тантала, не содержащий магния, с поверхностью на уровне $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Восстановление шихты с добавлением хлорида натрия при мольном отношении $\text{NaCl}:\text{Ta}_2\text{O}_5$ не менее 2 протекает без образования танталата.

8. Обоснована возможность увеличения удельной поверхности порошков тантала при использовании в качестве прекурсора для восстановления парами магния танталатов MgTa_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. Экспериментально установлена зависимость удельной поверхности

порошков от содержания оксида магния в танталате и скорости поступления паров магния в зону реакции. Восстановлением $Mg_4Ta_2O_9$ при температуре 1103 К и остаточном давлении аргона 10 кПа получены порошки с рекордной удельной поверхностью до $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и насыпной плотностью на уровне $1.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, не имеющие аналогов в мировой практике. Расчётный размер частиц такого порошка составляет 5 нм.

9. Установлена мезопористая структура магниетермических порошков. Для порошков с удельной поверхностью более $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ основную её часть обеспечивает поверхность мезопор диаметром менее 10 нм.

10. Показана возможность использования магниетермических танталовых порошков для изготовления анодов конденсаторов с зарядом до $180000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Крыжанов, М.В. Термодинамическое моделирование магниетермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов / М.В. Крыжанов, В.М. Орлов, В.В. Сухоруков // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, вып. 3. – С. 381-385.

2. Орлов, В.М. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2010. – № 3. – С. 18-23.

3. Орлов, В.М. Магниетермическое восстановление пентаоксида тантала / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.В. Сухоруков // Перспективные материалы. – 2011. – Спец. выпуск, № 13. – С. 231-237.

4. Крыжанов, М.В. Исследование реакции магниетермического восстановления тантала из его пентаоксида / М.В. Крыжанов // Перспективные материалы. – 2008. – Спец. выпуск (5), ноябрь. – С. 565-569.

5. Орлов, В.М. Раскисление порошка тантала, полученного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2014. – № 2. – С. 23-27.

6. Орлов, В.М. Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.Т. Калинин // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 457, № 5. – С. 555-558.

7. Орлов, В.М. Термодинамическое моделирование процесса магниетермического восстановления танталатов магния и лития / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 680-684.

8. Орлов, В.М. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2015. – № 4. – С. 93-97.

9. Пат. 2465097 РФ, МПК В22F 9/22 (2006.01). Способ получения порошка тантала / Орлов В.М., Крыжанов М.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и

минер. сырья Кол. науч. центра РАН. (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – № 2011117870/02; заявл. 04.05.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.

10. Крыжанов, М.В. Зависимость скорости и температуры горения системы Ta_2O_5 -Mg от состава шихты / М.В. Крыжанов // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сб. ст. под ред. академика РАН Ю.В. Цветкова и др. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – С. 394-395.

11. Крыжанов, М.В. Восстановление пентаоксида тантала парами магния / М.В. Крыжанов // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сб. мат-лов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 528-530.

12. Крыжанов, М.В. Термодинамическое моделирование взаимодействия танталатов $MgTa_2O_6$, $Mg_4Ta_2O_9$ и $LiTaO_3$ с магнием / М.В. Крыжанов // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сб. мат-лов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 361-363.

13. Крыжанов, М.В. Мезопористые магниетермические танталовые порошки / М.В. Крыжанов // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сб. мат-лов – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 315-317.