

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Крыжанов Михаил Валентинович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА МАГНИЕМ**

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

*Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель:
д.т.н., с.н.с.,
заслуженный металлург Российской Федерации
Орлов В.М.

Апатиты
2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Получение танталовых порошков с развитой поверхностью.....	13
1.1.1 Натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия.....	13
1.1.2 Электрохимический метод.....	17
1.1.3 Восстановление пентахлорида тантала.....	18
1.1.4 Восстановление пентаоксида тантала.....	22
1.2 Методы синтеза сложных оксидов.....	35
1.3 Выводы.....	39
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА С МАГНИЕМ.....	41
2.1 Методика расчетов.....	41
2.2 Адиабатическая температура и равновесный состав продуктов при магниетермическом восстановлении пентаоксида тантала.....	45
2.3 Адиабатическая температура и равновесный фазовый состав продуктов восстановления $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$ магнием.....	48
2.4 Выводы.....	49
3 ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА.....	51
3.1 Материалы, аппаратура и методика экспериментов.....	51
3.2 Восстановление смеси пентаоксида тантала с магнием.....	55
3.3 Восстановление пентаоксида тантала парами магния.....	57
3.3.1 Влияние температуры процесса на скорость проникновения паров магния в слой пентаоксида тантала.....	57
3.3.2 Влияние условий восстановления на характеристики танталовых порошков.....	61
3.4 Выводы.....	65

4	ВОССТАНОВЛЕНИЕ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА.....	67
4.1	Аппаратура и методика экспериментов.....	67
4.2	Характер процесса.....	70
4.3	Влияние условий восстановления на скорость и температуру горения.....	71
	4.3.1 Влияние плотности и температуры шихты на скорость горения.....	71
	4.3.2 Влияние гранулометрического состава реагентов.....	73
	4.3.3 Влияние избытка восстановителя и теплового балласта.....	75
4.4	Характеристики полученных порошков.....	76
4.5	Дополнительное восстановление порошков.....	80
4.6	Выводы.....	84
5	ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТАНТАЛАТОВ МАГНИЯ.....	85
5.1	Синтез танталатов $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$	85
5.2	Влияние состава восстанавливаемых соединений и условий процесса на характеристики порошков тантала.....	90
5.3	Выводы.....	105
6	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	107
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	109

ПРИНЯТЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a	– период элементарной ячейки тантала, Å
C	– электроёмкость конденсатора, Ф;
C_C	– содержание углерода в порошке, %;
C_H	– содержание водорода в порошке, %;
c_j	– теплоёмкость j -го продукта, Дж·К ⁻¹ ;
C_{Mg}	– содержание магния в порошке, %;
$C_{Mg_{кон}}$	– содержание магния в порошке после его обработки, %;
C_O	– общее содержание кислорода в порошке, определённое аналитически, %;
$C_{O_{Me}}$	– содержание кислорода в объёме металла, ат. %;
$c_p(T)$	– теплоёмкость, Дж·(моль·К) ⁻¹ ;
C_{p298}^0	– стандартная теплоёмкость, Дж·(моль·К) ⁻¹ ;
C_{TaM}	– концентрация в порошке танталата магния $Mg_4Ta_2O_9$, %;
C_{ϕ}	– содержание фосфора, %;
d	– расстояние между пластинами конденсатора, м;
d_q	– диаметр шарообразных частиц порошка, нм;
$d_{пор}$	– средний диаметр пор, нм;
ФТК	– гептафторотанталат калия K_2TaF_7 ;
FESEM	– полевая растровая электронная микроскопия;
$f_1, f_2, f_3...$	– коэффициенты температурной зависимости приведённой энергии Гиббса, Дж·(моль·К) ⁻¹ ;
HRSTEM	– сканирующая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
$H(T_0)$	– энтальпия исходных веществ при начальной температуре, Дж;
$H(T_{ад})$	– энтальпия конечных продуктов при адиабатической температуре, Дж;
$H_{пр}$	– глубина проникновения паров магния в слой пентаоксида тантала, мм;
h_T	– высота таблетки, мм;
I	– интенсивность рефлекса, имп·с ⁻¹ ;
$j_{Ta_2O_5}$	– массовая доля пентаоксида тантала;
j_{Mg}	– массовая доля магния;
K_p	– константа равновесия;

k	– постоянная Больцмана;
l	– расстояние между термопарами, мм;
M_{Mg}	– молекулярная масса магния, г·моль ⁻¹ ;
N_i	– количество молей i -го простого оксида;
n	– расчётная равновесная концентрация вещества, моль·кг ⁻¹ ;
$n_{\text{Mg}_{\text{масс}}}$	– массовая концентрация магния, г·см ⁻³ ;
n_{Mg}	– количество атомов магния в объёме, м ⁻³ ;
N_A	– постоянная Авогадро;
p	– давление, Па;
p_{Mg}	– давление паров магния, Па;
Q	– удельный заряд, мкКл·г ⁻¹ ;
S_k	– площадь обкладки конденсатора, м ² ;
S_{Ta}	– удельная поверхность порошка тантала, м ² ·г ⁻¹ ;
$S_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$	– удельная поверхность пентаоксида тантала, м ² ·г ⁻¹ ;
S_{298}^0	– стандартная энтропия, Дж·(моль·К) ⁻¹ ;
$S_{\text{исх}}$	– удельная поверхность исходного порошка, м ² ·г ⁻¹ ;
$S_{\text{кон}}$	– удельная поверхность порошка после обработки, м ² ·г ⁻¹ ;
$S_{\text{пор}}$	– суммарная поверхность пор, м ² ·г ⁻¹ ;
$t_{\text{г}}$	– интервал времени между сигналами от термопар, соответствующими началу реакции, с;
t	– время выдержки, ч;
T_0	– начальная температура, К;
$T_{\text{ад}}$	– адиабатическая температура, К;
$T_{\text{эксп}}$	– температура, измеренная в ходе эксперимента, К;
$T_{\text{ш}}$	– температура шихты, К;
$T_{\text{г}}$	– температура горения, К;
$T_{\text{гср}}$	– среднее значение температуры горения, К;
$T_{\text{сп}}$	– температура спекания, К;
$T_{\text{вс}}$	– температура воспламенения, К;
$t_{\text{п}}$	– время горения порошка при определении температуры воспламенения, К;
$U_{\text{ф}}$	– напряжение формовки, В;
$v_{\text{г}}$	– скорость горения, мм·с ⁻¹ ;
$v_{\text{гср}}$	– среднее значение скорости горения, мм·с ⁻¹ ;
$v_{\text{пр}}$	– скорость проникновения паров магния в слой Ta ₂ O ₅ , мм·мин ⁻¹ ;

$V_{\text{пр ср}}$	– среднее значение скорости проникновения паров магния в слой Ta_2O_5 , $\text{мм} \cdot \text{мин}^{-1}$;
$W_{\text{исп}}$	– удельная скорость испарения, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;
$W_{\text{исп ср}}$	– среднее значение удельной скорости испарения, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;
γ	– насыпная плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;
ΔG^0	– стандартная энергии Гиббса, Дж;
ΔH_{298}^0	– стандартная энтальпия образования, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
Δm_{Mg}	– избыток магния относительно стехиометрического количества, %;
$\Delta m_{\text{эксп}}$	– увеличение массы образца за счёт образования при восстановлении оксида магния, измеренное при эксперименте, г;
$\Delta m_{\text{расч}}$	– расчётное увеличение массы образца за счёт образования при восстановлении оксида магния, г;
$\Delta d \cdot d^{-1}$	– радиальная усадка анодов, %;
ϵ_0	– электрическая постоянная, $\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$;
ϵ	– относительная диэлектрическая проницаемость среды;
ρ	– плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;
$\rho_{\text{сп}}$	– плотность спечённых анодов, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;
$\rho_{\text{отн}}$	– относительная плотность таблетки, %;
$\rho_{\text{т}}$	– плотность таблетки, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;
$\rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$	– плотность пентаоксида тантала, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;
ρ_{Mg}	– плотность магния, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;
$\Phi(T)$	– приведённая энергия Гиббса, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$;
СВС	– самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
СМЗ	– Соликамский магниевый завод;
СЭМ	– сканирующий электронный микроскоп.

Все приводимые в работе концентрации веществ, кроме отдельно оговоренных случаев, указаны в мас. %.

ВВЕДЕНИЕ

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 (ФТК). 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 магнитоермических порошков путём использования в качестве прекурсора танталатов, в состав которых входят тугоплавкие оксиды.

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

Работа выполнена по плановой тематике ИХТРЭМС КНЦ РАН, проектам РФФИ № 08-03-98810 р_север_а, № 12-03-98802 р_север_а; 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 магнитоермического 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 – ВЖН,

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 , $\text{Mg}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$. 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 магниетермических 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 магниетермического 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» (RCST-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.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Тантал, как конструкционный материал, вследствие своей коррозионностойкости и высокой температуры плавления находит применение в производстве твёрдых и жаропрочных сплавов, а также в химическом машиностроении [1]. Как вентильный металл, тантал обладает особенностью образовывать на поверхности при электролитическом анодном окислении диэлектрическую оксидную плёнку, которая аморфна, устойчива к химическому воздействию жидкого электролита, имеет диэлектрическую проницаемость 27.6, большое удельное электрическое сопротивление $7.5 \cdot 10^{14}$ Ом·м и обладает односторонней электрической проводимостью [2].

Благодаря этой особенности, 1/4 производимого металла используется в виде порошков в качестве материала для анодов электролитических объёмно-пористых конденсаторов [3].

Как известно, ёмкость конденсатора (плоского) прямо пропорциональна площади поверхности его обкладок [4]:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S_k}{d}, \quad (1)$$

где C – электроёмкость конденсатора, Ф;

ε_0 – электрическая постоянная, Ф·м⁻¹;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость окружающей среды;

S_k – площадь обкладки конденсатора, м²;

d – расстояние между пластинами конденсатора, м; т.е. в данном случае – толщина анодной оксидной пленки.

По этой причине применение в качестве анода пористого тела с большой площадью поверхности, изготовленного из танталового порошка путём прессования и последующего высокотемпературного спекания, позволяет увеличить удельный заряд конденсатора на единицу объёма.

Для производства конденсаторов с высоким удельным зарядом необходимы танталовые порошки с развитой формой частиц, обеспечивающие бóльшую поверхность анода. Кроме этого, интерес

к порошковым конструкционным материалам с наноразмерами частиц, как правило, обладающими уникальными свойствами, обуславливает необходимость разработки способов получения таких порошков.

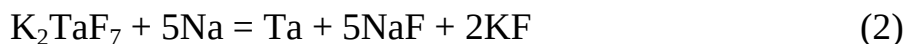
В настоящее время наиболее распространённым способом получения танталовых порошков с развитой поверхностью остаётся натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия [5], в качестве альтернативы которому рассматриваются:

- электрохимический метод получения порошков;
- восстановление пентахлорида тантала;
- кальциетермическое восстановление пентаоксида тантала;
- магниетермическое восстановление пентаоксида тантала.

1.1 Получение танталовых порошков с развитой поверхностью

1.1.1 Натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия

Восстановление гептафторотанталата калия натрием согласно реакции



сопровождается выделением тепла, достаточного для его самопроизвольного протекания после инициирования взаимодействия, с разогревом шихты до 1173-1273 К. Тепловой эффект взаимодействия жидких реагентов составляет $-1250 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ шихты стехиометрического состава [1].

Известны несколько вариантов процесса, отличающиеся агрегатным состоянием реагентов и способом их подачи в зону реакции:

- при «твёрдофазном» восстановлении исходными реагентами являются твёрдые ФТК и натрий [6-12];
- «жидкофазное» восстановление реализуют, подавая жидкий натрий на поверхность расплава, содержащего K_2TaF_7 [13-14];
- при «парофазном» восстановлении обеспечивают взаимодействие ФТК с парами восстановителя [15, 16].

В простейшем варианте «твёрдофазного» восстановления фторотанталат калия с натрием послойно загружали в тигель и засыпали слоем хлорида натрия или калия для изоляции от внешней среды. Тигель

нагревали в нижней части, после чего реакция протекала самопроизвольно [6]. Метод применяют для получения металлического тантала, однако, полученный порошок непригоден для непосредственного использования при изготовлении анодов конденсаторов, поскольку характеризуется повышенной концентрацией газовых примесей и разнороден по составу.

Путём восстановления в инертной атмосфере с последующей выдержкой при температуре, выше точки плавления образующихся солей, возможно получение порошка более высокого качества [7]. Для улучшения характеристик порошка применяли смешивание ФТК и флюса с жидким натрием [8-11], а для регулирования гранулометрического состава гептафторотанталат подвергали термообработке в вакууме или плазме инертного газа [10, 11]. Авторы готовили пастообразную смесь из ФТК, натрия и хлорида щелочного металла (флюса) в соотношении 1:(0.75-2):(4.75-5.5) и загружали порциями около 3 кг в реакционные лодочки. После инициирования реакция протекала без внешнего подогрева при максимальной температуре 1073-1173 К.

Порошки характеризовались пластинчатой формой частиц, малой насыпной плотностью ($0.9-1.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и довольно высоким содержанием примесей щелочных металлов. Снижение температуры восстановления до 873 К позволило получить порошок с удельной поверхностью на уровне $2 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, который служит основой для конденсаторного порошка с зарядом $30000 \text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$ [12].

«Жидкофазное» восстановление осуществляли путём подачи восстановителя на поверхность расплава [13, 14]. Смесь ФТК и хлорида щелочного металла нагревали до температуры 933-1073 К, после чего на поверхность расплава при непрерывном перемешивании реагентов подавали жидкий натрий. После достижения максимальной температуры (1033-1273 К) скорость подачи уменьшали [13]. Для поддержания температуры в заданном интервале использовали воздушное охлаждение реактора. Получены порошки с насыпной плотностью $2.2-4.2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, содержание кислорода в которых 0.08-0.22 %. Удельный заряд анодов конденсаторов из данных порошков составил $5400-9500 \text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$.

«Парофазное» восстановление путём взаимодействия ФТК с парами натрия, барботирующими через расплав, описано в работах [15, 16]. По

мнению авторов, это позволило получать порошок с более развитой поверхностью и меньшим содержанием примесей, а также способствовало снижению количества натрия в продуктах реакции, что упростило гидрометаллургическую обработку.

Как правило, обработку продуктов восстановления осуществляют в 3 этапа. На первом проводят растворение избыточного натрия в метаноле [7], этаноле [11] или воде; на втором – выщелачивание водой флюса и солей, образующихся при восстановлении. При этом на первых двух этапах соляной кислотой нейтрализуют щелочь, полученную в результате растворения остатков натрия. На третьем этапе ведут кислотную обработку для удаления остатков солей, очистки от растворимых примесей, например, железа и поверхностных оксидов, после чего порошок сушат.

Дальнейшее развитие с целью получения наноразмерных порошков тантала способ натриетермического восстановления получил в работах [17-24]. В работе [17] проводили «жидкофазное» восстановление смеси хлорида натрия и фторотанталата калия в мольном соотношении $\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7$ равном 6-36 при температуре 953-1103 К в реторте из нержавеющей стали, в которую помещали никелевый стакан с шихтой. На поверхность расплава с различной скоростью при температуре 973 К и постоянном перемешивании подавали жидкий натрий. Удельная поверхность полученных порошков составила $0.1-0.9 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ при насыпной плотности $1.1-2.7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а максимальный заряд анодов, изготовленных из данных порошков – $29930 \text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$.

Для сравнения, подача K_2TaF_7 на поверхность жидкого натрия («гетерофазное» восстановление) позволила получить натриетермические порошки тантала с удельной поверхностью до $2.2 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ при насыпной плотности $0.8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, заряд анодов из которых составил $54300 \text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Авторы считают перспективным восстановление путём подачи твёрдого K_2TaF_7 на поверхность расплава, содержащего растворённый натрий (восстановление в объёме расплава), с использованием которого получены порошки с удельной поверхностью $1.4 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и насыпной плотностью $0.7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Заряд анодов из таких порошков составил $45200 \text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$.

В работе [18] восстановление смеси K_2TaF_7 и солей-разбавителей (KCl и KF) вели при температуре 1013-1133 К с массовым соотношением

KCl:KF равным 7:3, а между ФТК и солями 1:1. Натрий подавали с избытком 12.5 % относительно стехиометрического количества. После подачи всего восстановителя расплав выдерживали для более полного восстановления. Размер частиц тантала значительно увеличился с ростом температуры от менее 1 мкм до 2-3 мкм. Авторы упоминают, что порошок химически чист, но не приводят конкретное содержание примесей в порошках.

В работах [19-24] авторы исследовали влияние различных добавок в расплаве на изменение удельной поверхности порошков. Так введение в исходный расплав 0.02 % серы или 0.01 % фосфора (в расчёте на ФТК) привело к повышению удельной поверхности порошков в 2-3 раза [19, 20].

Также значительное влияние на характеристики порошков оказали дозированные добавки кислорода путём введения в расплав кислородсодержащих соединений K_3TaOF_6 , $K_2Ta_2O_3F_6$ и Ta_2O_5 [21-24]. При этом с повышением содержания кислорода с 0.05 до 3.00 % [21, 22] или с 0.35 до 2.00 % [23] удельная поверхность порошков увеличилась соответственно от 0.4 до 3.2 $m^2 \cdot g^{-1}$ [21, 22] или от 1.2 до 3.5 $m^2 \cdot g^{-1}$ [23]. Насыпная плотность соответственно снизилась с 1.5 до 0.8 $g \cdot cm^{-3}$ [21, 22] или от 0.9 до 0.5 $g \cdot cm^{-3}$ [23].

При содержании кислорода в расплаве 2.3 % авторами получен порошок с удельной поверхностью 5.0 $m^2 \cdot g^{-1}$ при насыпной плотности на уровне 0.6 $g \cdot cm^{-3}$ [24].

Способу присущи следующие недостатки:

- ограниченность возможности получения танталовых порошков с поверхностью более 5 $m^2 \cdot g^{-1}$, обусловленная физико-химическими особенностями процесса;
- сложность обеспечения в порошках низкого содержания примесей щелочных металлов;
- большое количество фторидных растворов, требующих утилизации после гидрометаллургической обработки реакционной массы;
- многостадийность технологии порошков конденсаторных классов, вызванная необходимостью дополнительной обработки (агломерирования и раскисления) первичных порошков для придания им требуемых характеристик.

Анализ работ по натриетермическому способу получения тантала показывает, что этим методом получают порошки с удельной поверхностью до $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при насыпной плотности на уровне $0.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и с удельным зарядом до $70000\text{-}100000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ [25, 26].

1.1.2 Электрохимический метод

Порошки с удельной поверхностью более $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ могут быть получены путём электрохимического восстановления в расплаве электролита из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов в атмосфере аргона [27].

Электролизной ванной, стенку которой использовали в качестве катода, служил танталовый тигель, заполняемый электролитом из смеси галогенидов (NaCl , KCl , CsCl и NaF). Тигель нагревали до рабочей температуры, после чего вводили в электролизер натрий или магний в твердом состоянии в количестве $3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$ на 1 см^2 площади электролита. При введении натрия рабочая температура составляла $773\text{-}1133 \text{ К}$; при использовании магния – $973\text{-}1323 \text{ К}$. Затем в расплавленный электролит опускали вращающийся анод из прутка тантала диаметром 30 мм , после чего подавали постоянный ток катодной плотностью $0.01\text{-}1.0 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.

Процесс вели до существенного падения напряжения, после чего электролизер останавливали, охлаждали и извлекали электролит с осадком. Извлеченную смесь дробили и отмывали. Крупный порошок оседал на дно, затем воду сливали, порошок сушили. Мелкий порошок осаждали на центрифуге.

При использовании магния и электролита из смеси NaCl (50 %) + NaF (50 %) при температуре 1223 К получены порошки тантала с размерами частиц $100\text{-}500 \text{ нм}$, удельной поверхностью $1\text{-}2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием железа $0.003 \text{ \%}$, а кислорода – $0.07 \text{ \%}$. Порошки, полученные при температуре $973\text{-}1133 \text{ К}$ при введении натрия с применением электролита, состоящего из смеси хлоридов натрия и калия, характеризовались удельной поверхностью $2\text{-}8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; содержание в них железа $0.003 \text{ \%}$, кислорода $0.08\text{-}0.10 \text{ \%}$. Удельный заряд анодов, изготовленных из порошков с удельной поверхностью 6 и $8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ достигал $130000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

Порошки тантала с удельной поверхностью $28 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и размером частиц 10-30 нм были получены при температуре 873 К путём введения натрия в электролит, состоящий из CsCl (46 %) + NaCl (30 %) + KCl (24 %). Концентрация в них железа 0.008 %, кислорода 0.3 %.

Приводимое авторами содержание кислорода в порошках с удельной поверхностью 1-2 (0.07 %), 2-8 (0.08-0.10 %) и $28 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (0.3 %) существенно меньше концентрации кислорода естественного поверхностного оксидного слоя, которая для порошков с указанной поверхностью составляет соответственно 0.25-0.60, 0.6-2.4 и 7.0-8.4 %.

Данным способом при температуре 1038 и 1088 К в течении 2 ч при напряжении соответственно 5 и 6 В и силе тока 150 А получены танталовые порошки с удельной поверхностью соответственно 3.0 и $2.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [28]. Состав используемого электролита и вводимый металл авторы не приводят. Удельный заряд анодов конденсаторов, изготовленных из этих порошков с применением различных связок, составил $67414\text{-}96019 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ при напряжении формовки 9 В.

1.1.3 Восстановление пентахлорида тантала

Ещё одним способом получения порошков с развитой поверхностью является восстановление пентахлорида тантала. Способы получения танталовых порошков из пентахлорида описаны в работах [29-32].

Взаимодействие TaCl_5 с водородом описывается суммарной реакцией [1]



Реакция (3) эндотермическая, обратимая. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры, по данным работы [1], определяется соотношением:

$$\Delta G_{\text{T}}^0 = 303674 - 221\text{T}, \text{Дж}. \quad (4)$$

Константа равновесия (K_p) увеличивается с температурой. Значению $K_p = 1$ соответствует температура 1370 К. Для обеспечения приемлемой степени превращения необходим значительный избыток водорода и проведение процесса при температуре, на 200-250 градусов превышающей указанную [1].

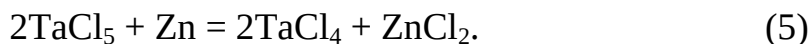
Восстановление $TaCl_5$ с использованием низкотемпературной плазмы в струе нагретого водорода вели на плазменно-дуговой установке со значительным избытком водорода, не менее 10-кратного, по отношению к стехиометрическому количеству, в интервале температур 2800-3400 К [29]. Скорость подачи пентахлорида 1-10 г·мин⁻¹. Данным способом получены порошки тантала с удельной поверхностью 5.0-28 м²·г⁻¹ и насыпной плотностью не более 0.25 г·см⁻³. Порошки полидисперсны, представлены сфероидизированными равноосными частицами с размерами 20-70 нм. Данные о химическом составе полученных порошков отсутствуют, однако, автор упоминает о наличии на частицах тантала слоя адсорбированного хлористого водорода.

Порошки, полученные данным способом, подвержены значительному окислению вследствие повышенной химической активности, обусловленной высокой дефектностью кристаллической решетки частиц. Также требуется специальное оборудование для получения низкотемпературной плазмы и утилизации хлористого водорода, образующегося при восстановлении.

В работе [30] на основе пентахлорида синтезировали комплексную соль $KTaCl_6$ после чего восстанавливали её цинком в две стадии. Процесс вели в реакторе из технического кварцевого стекла, который заполняли кусками соли и помещали в цилиндрическую реторту из нержавеющей стали внутри печи электросопротивления. Цинк подавали из кварцевого питателя через патрубок на крышке реторты.

Авторы считают, что восстановление протекает ступенчато с образованием на промежуточных стадиях низших хлоридов тантала.

На первой стадии восстановление проводили в атмосфере аргона. Расплавленный в питателе цинк подавали в расплав при температуре 630 К с избытком 20 % по отношению к стехиометрически необходимому по реакции



Подачу вели порционно по мере ступенчатого подъёма температуры, через каждые 50 К. Максимальная температура первой стадии – 923 К.

На второй стадии солевой расплав с низшими хлоридами тантала, подвергали восстановлению газообразным цинком. Для этого реактор охлаждали до температуры 723-773 К и меняли крышку на водоохлаждаемый конденсатор, присоединённый через патрубок к вакуумной системе. После герметизации реторту вакуумировали до остаточного давления 1.33 Па, нагревали реактор до 973-993 К и выдерживали 1 ч для удаления летучего хлорида цинка (температура кипения 1005 К [33]) из расплава. Затем температуру повышали до 1073-1123 К. При этой температуре повышенное давление цинка в донной части реактора вызывает барботаж пузырьков газообразного цинка через расплав хлорида калия, обеспечивая тем самым восстановление растворённых в нём низших хлоридов. В результате расплав полностью обесцвечивается и становится прозрачным, частицы тантала при этом оседают на дно реактора.

Для отгонки хлорида калия реактор нагревали до температуры 1223-1273 К. Окончание вакуумной сепарации фиксировали по снижению давления остаточных газов в реторте до 0.13 Па. После этого установку охлаждали и выгружали порошок тантала из реактора и возгоны со стен конденсатора. В полученных порошках преобладали частицы размером 3-30 мкм, представляющие собой агломераты более дисперсных частиц размером 1-10 мкм; содержание цинка в порошках составило $5 \cdot 10^{-4} \%$; кислорода – $2 \cdot 10^{-1} \%$.

По мнению авторов [31], порошок цинкотермического восстановления пентахлорида тантала удовлетворяет требованиям на материалы для производства слитков высшего сорта (ТУ 95205-82). Приведённое содержание кислорода ($1 \cdot 10^{-2} \%$) свидетельствует о незначительной поверхности порошка, а указанное содержание калия ($(1.4-1.6) \cdot 10^{-2} \%$) вызывает сомнения относительно возможности применения порошков в качестве конденсаторных.

Получение порошка конденсаторного сорта восстановлением пентахлорида рассмотрено в работе [32].

Процесс вели путём воспламенения смеси пентахлорида тантала с гидридом магния MgH_x , где $x > 1.6$, в мольном соотношении 1:(2-3).

Возможно использование гидрида кальция. Восстановление проводили в танталовой ёмкости, расположенной в камере, через которую пропускали аргон. В качестве воспламенителя в верхней части смеси размещали тонкую танталовую проволоку, соединённую с токоподводами и источником напряжения, которую нагревали до ярко-красного каления (873-923 К). В результате экзотермической реакции продукты восстановления разогревались до температуры белого каления (1473-1573 К). После охлаждения образовавшийся пористый частично спечённый материал измельчали, просеивали и обрабатывали раствором серной кислоты с добавлением перекиси водорода; после чего промывали водой до нейтральной реакции и сушили при температуре 318 К.

Удельная поверхность полученных порошков – $1.5-10.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, главным образом $3-6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, содержание щелочных металлов и фтора менее $2 \cdot 10^{-4} \%$, азота 0.01-1.50 %, как правило, 0.05 %. Размер первичных частиц порошка 30-100 нм, текучесть через воронку 0.254 см – 100-140 с. Порошки характеризовались достаточно большим содержанием хлора (0.007-0.078 %) и магния (0.001-0.177 %), а удельное количество кислорода превышает его концентрацию, обусловленную наличием естественной оксидной плёнки на поверхности тантала ($2.5-3.0 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$).

В связи с этим, для получения порошка конденсаторного сорта авторы проводили дополнительное раскисление путём выдержки смеси первичного порошка с магниевой стружкой при температуре 1023-1123 К в течение 2-4 ч. После этого порошок обрабатывали раствором серной кислоты с добавлением перекиси водорода и сушили.

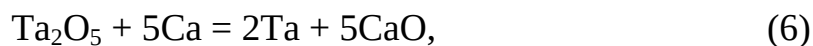
Удельный заряд анодов, изготовленных из порошков после раскисления, спечённых при 1423-1573 К в течение 10 мин и заформованных до напряжения 16 В, составил 80000-170000 мкКл $\cdot \text{г}^{-1}$.

Недостатками предложенного способа являются высокое содержание примесей в первичных порошках и незначительный выход танталового порошка 65-88 %. К тому же, недостатком пентахлорида тантала как прекурсора является его гигроскопичность.

1.1.4 Восстановление пентаоксида тантала

Прекурсором для получения порошка с большой удельной поверхностью, лишённым указанного недостатка, является пентаоксид тантала. В работах [34, 35] исследовано кальцийтермическое восстановление Ta_2O_5 в расплаве хлорида кальция.

Большой экзотермический эффект восстановления пентаоксида кальцием по реакции



составляющий при температуре 1223 К $-1196 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [34], приводит к спеканию металлических частиц, причём в спечённых агломератах часто содержится оксид кальция [34]. Прослойка CaO препятствует доступу кальция к Ta_2O_5 , что приводит к неполному восстановлению. Данную проблему, позволяет устранить добавка к реагентам хлорида кальция [34], в котором при температуре 1223 К растворяется несколько мольных процентов кальция и приблизительно 20 мольных процентов оксида кальция, причём Ca, CaO и $CaCl_2$ не вступают во взаимодействие с танталом. Таким образом, обеспечивается контакт между восстановителем и исходным пентаоксидом, а оксид кальция, удаляется из зоны реакции в расплав. При этом тепло реакции распределяется равномерно, что позволяет избежать локального перегрева.

Авторы использовали гранулированный Ca (чистота 99.8 %), обезвоженный порошок $CaCl_2$ (99.9 %) и порошок Ta_2O_5 (99.9 %). Навеску 220 г исходных материалов загружали в танталовый тигель и нагревали в атмосфере аргона; температура восстановления составляла 1153 или 1223 К, время выдержки 1-20 ч. После восстановления реакцию массу обрабатывали дистиллированной водой и разбавленной соляной кислотой для удаления $CaCl_2$, CaO и остаточного кальция. Полученный порошок извлекали со дна тигля.

Процесс вели при мольном отношении $Ta_2O_5:Ca:CaCl_2=1:10:150$, что соответствует избытку кальция 100 % по отношению к стехиометрии реакции (6).

Восстановление протекало достаточно быстро и закончилось в течение 1 ч. Содержание кислорода в порошках, полученных при температуре 1153 и 1223 К с выдержкой 1 ч, составило соответственно 1.0 и 0.85 %. Увеличение времени выдержки до 14 ч привело к снижению содержания кислорода до 0.7 и 0.4 % соответственно. Размер частиц порошков больше размера частиц исходного пентаоксида. Порошок, полученный при температуре 1223 К с выдержкой 8 ч, представлен агломератами первичных частиц размером примерно 1 мкм.

Порошки, полученные данным способом, состоят из высокодисперсных отдельных частиц и ветвей, подобных ветвям капусты брокколи [35]. Частицы порошка с такими морфологическими особенностями, по мнению авторов, образуются при наличии рядом с частицами пентаоксида тантала локальной области с высокой концентрацией оксида кальция. В представленной работе отсутствуют данные об удельной поверхности, химическом составе и насыпной плотности порошков. Из недостатков данного способа стоит отметить применение большого (100 %) избытка восстановителя.

В ряде работ исследовали восстановление пентаоксида тантала магнием [36-48]. Реакция



протекает с выделением большого количества тепла (-957 [36] или -1028 кДж·моль⁻¹ Ta₂O₅ [42]), $\Delta G^0 = -816$ кДж·моль⁻¹ Ta₂O₅ при 1273 К [42].

Большой тепловой эффект свидетельствует о том, что реакция может протекать в режиме СВС [49-51]. Сущность процесса СВС состоит в следующем. После локального инициирования взаимодействия в тонком слое исходной смеси реагентов фронт реакции, протекающей в режиме горения, самопроизвольно распространяется по всей системе посредством теплопередачи от горячих продуктов взаимодействия к близлежащим реагентам. При этом термическая активность реакции является достаточной для дальнейшего инициирования процесса. Образование продуктов реакции в этом случае является как результатом процесса, так и причиной его дальнейшего развития. Специфическими особенностями технологий,

основанных на использовании СВС, являются высокие температуры и малое время синтеза новых материалов, высокие скорости взаимодействия реагентов, возможность управления процессом и малые энергозатраты; а также чистота получаемых продуктов. Хотя при металлотермическом восстановлении образуется металл, а не его соединение, как в случае классического синтеза, процесс можно рассматривать как разновидность СВС [52].

Получение данным способом танталового порошка рассмотрено в работах [37-39]. В работе [37] исследовали горение смесей пентаоксида с магнием при добавлении в шихту в качестве теплового балласта оксида магния или хлорида натрия: $Ta_2O_5 + 5Mg + i \cdot A$, где $i = 0-4$, A – MgO или $NaCl$. В работе [38] исследовали СВС в смесях $Ta_2O_5 + x \cdot Mg + i \cdot NaCl$ при $x=5-10$ и $i=0-4$.

Реагенты перемешивали в керамической ступке [37], в шаровой мельнице [38, 39] с шарами из диоксида циркония в течение 24 [38] или 12 ч [39] и в полиэтиленовой ёмкости [39]. Затем прессовали цилиндрические таблетки диаметром 3 мм, высотой 4 см [37] или диаметром 4-5 см, высотой 4-5 см [38] и 10-12 см [39].

Восстановление вели в атмосфере аргона при давлении 0.5 [37] или 2.5 МПа [38]. Горение инициировали путём пропускания тока через нихромовую проволоку, расположенную на верхней поверхности таблетки. Температуру горения измеряли тремя вольфрам-рениевыми термопарами (ВР 5/20) из проволоки диаметром 100 и 50 мкм. Термопары предварительно покрывали тонким слоем оксида алюминия и вставляли по оси образца на определенном расстоянии друг от друга. Скорость горения рассчитывали из соотношения

$$v_r = \frac{l}{t_r}, \quad (8)$$

где v_r – скорость горения $mm \cdot s^{-1}$;

l – расстояние между термопарами, мм;

t_r – интервал времени между сигналами от термопар, соответствующими началу реакции, с.

Продукты реакции обрабатывали раствором соляной кислоты, затем промывали дистиллированной водой и сушили полученный порошок при температуре 313-323 К [39]. В работе [38] продукты горения промывали дистиллированной водой для удаления хлорида натрия, затем обрабатывали серной и соляной кислотой для удаления оксида магния; после этого порошок сушили в вакууме при температуре 573 К.

Согласно данным термодинамического расчёта адиабатическая температура восстановления пентаоксида тантала магнием в рассматриваемых условиях составила 2885 К [37], что ниже температуры плавления MgO 3098 К [33]. Максимальная измеренная температура горения стехиометрической смеси реагентов составила 2323 К, скорость горения – $25 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. В смесях $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + i \cdot \text{NaCl}$ реакция должна протекать в солевом расплаве (температура плавления NaCl – 1074 К [33]). Существенно меньшая экспериментальная температура, по сравнению с расчётной, по мнению авторов, является следствием тепловых потерь.

Добавление в шихту в качестве теплового балласта оксида магния или хлорида натрия уменьшило скорость и температуру горения. При наличии в исходной смеси 6 молей MgO температура и скорость горения составили соответственно 1773 К и $4 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$; при введении 4 молей NaCl – соответственно 1583 К и $1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ [37]. Бóльшее снижение температуры в случае добавки хлорида натрия, по мнению авторов, связано с дополнительным расходом тепла реакции на нагрев, плавление и испарение NaCl (температура кипения NaCl 1686 К [33]). Согласно данным работы [38] в системах $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 7\text{Mg} + i \cdot \text{NaCl}$ температура горения уменьшалась от 2153 К при $i=0$ до 1223 К при $i=4$; в смесях $\text{Ta}_2\text{O}_5 + x \cdot \text{Mg} + 2.5\text{NaCl}$ избыток магния в шихте привёл к снижению температуры горения от 1898 К при $x=5$ до 1243 К при $x=10$.

При введении в шихту оксида магния в продуктах реакции зафиксировано наличие танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ [37]. Исследование горения смесей $\text{Ta}_2\text{O}_5 + i \cdot \text{Mg}$ при $i=0.85-2.0$ показало, что при низкой концентрации MgO в полученных продуктах присутствует, главным образом, MgTa_2O_6 ; с увеличением содержания магния, преобладают $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. По мнению авторов, часть пентаоксида тантала реагирует с оксидом магния с образованием сложных оксидов $\text{Mg}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$. При использовании в качестве

теплового балласта хлорида натрия вторичные фазы отсутствовали, и после кислотного выщелачивания был получен чистый порошок тантала.

Размер частиц порошков, полученных восстановлением смесей $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg} + i \cdot \text{NaCl}$, составил от 20-50 нм ($i=6$) до 100-300 нм ($i=3$); удельная поверхность соответственно 13.2 и 2.4 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [39]; текучесть порошков – 32-34 с (навеска 20 г) [38]. Максимальный удельный заряд порошков – на уровне 93000 $\text{мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ при напряжении формовки 40 В [38], однако, данные о токах утечки анодов авторы не приводят. Недостатком способа является необходимость использования оборудования, позволяющего проводить восстановление при большом давлении инертного газа.

Некоторые закономерности СВС со стадией магниетермического восстановления приведены в работе [52]. Так при горении многих систем с твердыми исходными компонентами существуют критические значения плотности шихты, определяющие интервал в котором возможно горение в режиме СВС. При увеличении плотности шихты скорость горения во всех системах уменьшается, температура горения при этом может возрасти, уменьшаться или оставаться практически неизменной.

Зависимости температуры и скорости горения магниетермических систем от давления среды носят обратный характер. Температура горения с увеличением давления во всех системах возрастает, что обусловлено снижением испарения реагентов; скорость горения в этом случае может, как увеличиваться, так и уменьшаться или изменяться незначительно.

Авторы отмечают, что от начальных условий синтеза зависят параметры горения, химический и фазовый состав целевых продуктов; регулируя, например, плотность шихты, диаметр образцов, размер частиц компонентов, давление среды, можно влиять на характеристики продуктов реакции.

Другим способом получения танталовых порошков с развитой поверхностью из пентаоксида является восстановление парами металлов-восстановителей.

Авторы работы [40] предлагают получать порошок тантала путём восстановления пентаоксида парами магния с использованием инертного газа-носителя, например, аргона. Для этого мелкозернистый, частично спечённый пентаоксид тантала со средним размером первичных частиц

примерно 0.01 мкм загружали на сетку из танталовой проволоки в реактор, футерованный танталом, над тиглем, в который помещён магний с избытком 10 % относительно стехиометрического количества по реакции (7). Образование паров магния и восстановление происходит в едином реакторе, так что температура восстановления определяет давление паров магния. Реактор нагревали в печи до температуры 953-1213 К, преимущественно 963-1033 К и вели восстановление путём пропускания газа-носителя, содержащего пары магния, через слой пентаоксида в течение 6-12 ч, в основном – 9 ч.

Парциальное давление аргона составляло 5-200 кПа, преимущественно 10-50 кПа. Газ-носитель предварительно нагревали до температуры реактора для предотвращения конденсации паров магния. Парциальное давление паров магния в течение восстановления постепенно повышали, чтобы компенсировать убывающую скорость восстановления.

В другом варианте процесса восстановления вели при давлении инертного газа, пульсирующем около среднего значения 5-50 кПа с амплитудой 10-15 кПа и периодом 20-300 с, предпочтительно 30-120 с, обеспечивая тем самым постоянную подачу в зону реакции газа-носителя, насыщенного магнием.

После окончания восстановления и охлаждения реактора до температуры ниже 373 К полученный порошок пассивировали окислением поверхности частиц металла путём контролируемой медленной подачи кислорода в реактор. Образовавшийся оксид магния выщелачивали раствором серной кислоты, затем порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили.

Удельная поверхность танталовых порошков, полученных данным способом, составила $2.7-15.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и существенно зависела от условий процесса. В частности, восстановлением при температуре 973 К и давлении аргона 5 кПа получен порошок с удельной поверхностью $13.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а при температуре 1213 К и давлении Ar 100 кПа – с поверхностью $2.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Содержание кислорода в порошках составило $2.5-4.1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$. Максимальный удельный заряд анодов из полученных порошков, заформованных до напряжения 16 В, был на уровне $155000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

В работе [41] предложен способ получения порошков путём восстановления магнием или кальцием слоя оксида тантала Ta_xO_y , (где $x=1-2$ и $y=1-5$), сформированного на частицах металлического тантала в расплаве солей ($CaCl_2$, $NaCl$, KCl и $MgCl_2$). Возможно использование как чистых фторидов и хлоридов Ca , Li , Ba , Mg , K и Na так и их смесей. Смесь солей позволяет вести процесс при более низкой температуре для получения частиц с меньшим размером и большей удельной поверхностью.

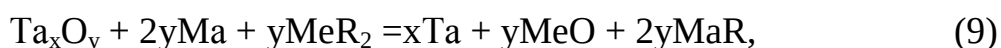
Соли плавил в реакторе из нержавеющей стали, никеля, ниобия или тантала (в зависимости от требуемой чистоты конечного продукта) в присутствии окисленного порошка (или без) и восстановителя в атмосфере аргона или гелия при давлении 53-160 кПа. При температуре выше точки плавления солей или металла-восстановителя на 30-150 К расплав перемешивали при помощи мешалки или введения инертного газа для предотвращения локального перегрева и сегрегации окисленного порошка в расплаве. Восстановление вели при температуре 773-1273 К, подавая восстановитель и/или окисленный порошок в расплав. Управляя скоростью подачи сырья, можно поддерживать постоянную температуру. Масса используемых солей – 5-100 г на 1 г подаваемого окисленного порошка; большее количество соли обеспечивает более легкий контроль над температурой процесса.

После завершения восстановления прекращали перемешивание и охлаждали реактор. Затем смесь солей, содержащую металлический тантал, растворяли в дистиллированной воде из расчёта 10-100 л воды на 5 кг солей, после чего фильтровали и подвергали кислотной обработке в 10-40 мл раствора HCl (раствор может содержать HF , HNO_3 и H_2SO_4) на 1 г порошка, полученный порошок промывали и сушили.

Порошки представлены губчатыми частицами. Содержание магния и кальция в порошках менее $5 \cdot 10^{-2}$ %, натрия – менее $5 \cdot 10^{-3}$ %, кислорода $1-4 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$, суммарное содержание Fe , Cr и Ni менее $3 \cdot 10^{-2}$ %; удельная поверхность порошков $1-30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Насыпную плотность и текучесть порошков авторы не приводят. Содержание кислорода $1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$ вызывает сомнения, поскольку только концентрация кислорода естественного оксидного слоя на поверхности металла составляет $2.5-3.0 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$.

Способ получения танталовых порошков восстановлением парами магния таблетки, содержащей оксид тантала, исследовали авторы работы [42]. Таблетку изготавливали из порошка пентаоксида, флюса, например, хлорида кальция, и связующего компонента. Перед восстановлением прессовку нагревали до 1273 К для удаления связующего и воды. Спечённую таблетку, помещали в ёмкость из нержавеющей стали и восстанавливали парами магния при температуре 973-1273 К в течение 6 ч. Образовавшийся при восстановлении оксид магния выщелачивали раствором кислоты. Вызывает сомнение необходимость использования таблетированной шихты вместо пентаоксида в свободно насыпанном состоянии.

В работе [43] восстановление проводили натрием или калием, в присутствии одного из галоидных соединений магния или кальция согласно реакции



где Ма – щелочной металл, Ме – магний или кальций, R – ионы галоидного соединения. В качестве соли-разбавителя использовали галоидное соединение щелочного металла, предпочтительно, хлорид натрия, калия или лития, фторид калия или натрия.

Процесс вели при температуре 873-1273 К в течение 0.3-5 ч в закрытом реакторе из жаропрочного сплава, оборудованном мешалкой, в атмосфере аргона или азота. Оксид тантала, щелочной металл-восстановитель, галоидное соединение магния или кальция и, по крайней мере, одно галоидное соединение щелочного металла загружали в реактор и нагревали до температуры восстановления. После расплавления солей, подавали необходимые количества реагентов.

Количество восстановителя составляло 1.0-1.3 необходимого по стехиометрии; количество галоидных соединений – 0.5-8.0 от числа молей восстановителя. После восстановления, продукты реакции охлаждали, извлекали из реактора, обрабатывали раствором кислоты и промывали дистиллированной водой.

Удельная поверхность полученных порошков составила 7.2-9.7 м²·г⁻¹, насыпная плотность 0.6-1.4 г·см⁻³, средний размер частиц 2.1-8.6 мкм,

содержание кислорода 2.6-3.8 мг·м⁻². Порошки характеризовались несколько повышенным содержанием железа $(1.5-2.5) \cdot 10^{-3}$ % и углерода $(0.8-1.2) \cdot 10^{-2}$ %. Заявленное авторами содержание в порошках восстановителя менее $2 \cdot 10^{-3}$, главным образом, менее $5 \cdot 10^{-4}$ %, в конкретных примерах реализации изобретения указано только для порошков после дополнительного раскисления.

Восстановление пентаоксида можно вести в две стадии [44, 45]. При этом, например, в работе [44] на первой стадии Ta₂O₅ восстанавливали водородом с получением субоксида. Для этого через оксид, состоящий из агломератов со средним размером частиц 50-300 нм, при температуре 1373-1773 К пропускали газ, содержащий водород, в течение 2-6 ч. Пористость оксида, температуру и время восстановления выбирали таким образом, чтобы удалить, по крайней мере, 20 % кислорода. Продукты реакции выдерживали при температуре выше 1273 К в течение 1-6 ч.

На второй стадии полученный субоксид восстанавливали в атмосфере аргона металлическим восстановителем, преимущественно парами магния или его гидрида, при температуре 1073-1423 К в течение 2-6 ч (при использовании магния). Образовавшийся оксид металла-восстановителя удаляли отмывкой раствором серной кислоты. Полученный порошок промывали дистиллированной водой и сушили.

Порошки характеризовались удельной поверхностью 2.1-13.3 м²·г⁻¹ и хорошей текучестью. Остаточное содержание магния составляло $(6-9) \cdot 10^{-4}$ %, содержание кислорода – 3-4 мг·м⁻², что примерно соответствует концентрации кислорода естественного поверхностного оксида. Необходимость предварительного получения оксида в виде пористой массы, проницаемой для газообразного восстановителя и двустадийность делают процесс более затратным.

В работе [45] считают целесообразным на первой стадии проводить восстановление пентаоксида тантала магнием в расплаве до среднего состава TaO_x, где x – 0.5-1.5. Для этого (при периодическом режиме работы) в футерованную танталовыми листами ёмкость с мешалкой из тантала или ниобия помещали магний и нагревали в атмосфере аргона или азота. Затем расплав перемешивали и подавали пентаоксид малыми порциями.

Температура первой стадии составляла 1023-1123 К. Для завершения реакции реактор выдерживали 0.25-0.5 ч при температуре 1023-1173 К.

Для эффективного перемешивания использовали избыток восстановителя 50-200 %, который можно заменить инертной солью-разбавителем с точкой плавления ниже температуры восстановления, например, хлоридом или фторидом калия или натрия.

В случае непрерывного процесса на первой стадии в расплав магния, находящийся в коническом реакторе, подавали дополнительное количество магния и оксид одновременно или попеременно. Образующиеся TaO_x и MgO оседали на дно реактора, откуда их извлекали. Поскольку вместе с продуктами реакции выгружали и находящийся между их частицами восстановитель в количестве 25-45 % объёма порошка оксидов, его подавали с избытком по отношению к стехиометрическому количеству. Получение авторами на первой стадии лишь частично восстановленного оксида таким способом сомнительно, поскольку взаимодействие в расплаве с избытком восстановителя будет протекать достаточно полно до образования металлического порошка.

После охлаждения реактора до температуры менее 373 К продукты восстановления пассивировали путём постепенной подачи воздуха, а затем обрабатывали раствором серной кислоты для удаления избытка восстановителя и образовавшегося оксида. Полученный порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Необходимость пассивирования частично восстановленного оксида также вызывает сомнения.

На второй стадии TaO_x восстанавливали до металла любым способом. Например, смешивали порошкообразный продукт первой стадии с магниевой стружкой, взятой с избытком по отношению к количеству кислорода в оксиде. Полученную смесь выдерживали 1-4 ч, предпочтительно 2 ч, в инертной атмосфере при температуре 1023-1233 К, главным образом, при 1123 К. Восстановление на второй стадии проводили в проточной печи порционно или непрерывно. Затем реактор охлаждали до температуры менее 373 К, пассивировали образовавшийся порошок постепенной подачей воздуха в реактор и подвергали кислотной обработке.

В работе приведены только характеристики полученных данным способом порошков ниобия с удельной поверхностью $2\text{--}15\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$; содержание металлических примесей при производстве в лабораторных количествах менее $3\cdot 10^{-2}\text{ \%}$ (за исключением магния и тантала), углерода – на уровне $2\cdot 10^{-2}\text{ \%}$; магния – $0.08\text{--}1\text{ \%}$, главным образом менее $0.5\text{ \%}$; кислорода – $2\text{--}5\text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}$. Авторы предполагают снижение содержания металлических примесей до $1.5\cdot 10^{-2}\text{ \%}$ и менее, а также содержания углерода при производстве порошка в промышленном масштабе.

В работе [46] пентаоксид восстанавливали парами магния с использованием сплава магния с серебром для снижения давления паров магния при неизменной температуре, поскольку над сплавом давление паров меньше чем над чистым металлом. Для этого из смеси Ta_2O_5 , флюса (CaCl_2) и связующего прессовали таблетки, которые спекали 3 ч на воздухе при 1273 К для удаления воды и связующего.

Восстановление вели в тигле из нержавеющей стали, на дне которого размещали лодочку (также из нержавеющей стали) со сплавами $\text{Mg-25 мольн.\% Ag}$, $\text{Mg-50 мольн.\% Ag}$ и $\text{Mg-75 мольн.\% Ag}$ и титановую губку для поглощения азота и кислорода. Над восстановителем на сетке из нержавеющей стали размещали таблетки, после чего тигель заваривали дуговой сваркой вольфрамовым электродом в среде инертного газа и выдерживали в электропечи при температуре 1273 К в течение 6 ч. После восстановления тигель вынимали из печи и быстро охлаждали в воде.

Восстановленные таблетки чёрного цвета, сохранившие первоначальную форму, извлекали и обрабатывали раствором уксусной кислоты. Затем полученный металлический порошок промывали раствором соляной кислоты, дистиллированной водой, этиловым спиртом и ацетоном, после чего сушили в вакууме.

В результате получены порошки тантала с чистотой более $99\text{ \%}$. Авторы отмечают, что концентрация никеля в порошках, восстановленных с использованием сплава Mg-Ag ($<0.01\text{--}0.12\text{ \%}$), меньше чем в порошках, полученных восстановлением магнием ($0.11\text{--}0.43\text{ \%}$). Концентрация серебра не превышает $0.01\text{ \%}$, что обусловлено низким давлением его паров. Порошки характеризовались достаточно высоким содержанием железа (0.08--

0.33 %) и кальция (0.31-2.62 %), причём концентрация кальция в порошках возрастала с увеличением количества флюса (CaCl_2) в таблетке.

Концентрация кислорода в порошках, полученных с использованием сплава Mg-50 мольн.% Ag, составила 1.40-1.76 %; для порошков, полученных с использованием других сплавов, сведения не приведены. Авторы не приводят также сведения по удельной поверхности порошков, что затрудняет оценку вклада поверхностного кислорода в его общее содержание. Содержание магния в порошках менее 0.01 %. Средний размер частиц порошков уменьшается со снижением давлением паров магния: от 0.5 до 0.1 мкм.

Авторы работы [47] предлагают получать танталовый порошок в две стадии. На первой стадии пентоксид тантала смешивали с твердым магнием и непрерывно подавали полученную смесь в вертикальную трубчатую печь с расходом $20 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$. Температура горения смеси при этом несколько ниже точки плавления пентоксида тантала (2160 К) [31]. Удельная поверхность полученного порошка $8.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, концентрация кислорода 5.3 %. Содержание магния, присутствующего, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в форме танталатов (в частности, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$), может достигать 7 %.

На второй стадии порошки выдерживали в вакуумной печи при температуре 1373-1673 К, преимущественно 1498-1648 К, в течение 0.25-6 ч, главным образом 0.5-2 ч, причём, как правило, без восстановителя. После выдержки в течение 0.5 ч при температуре 1373 (порошок №1) или 1473 К (порошок №2) удельная поверхность порошков уменьшилась соответственно до 4.5 и $2.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, концентрация кислорода составила соответственно 6.9 и 7.1 % (15 и $31 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$).

Затем порошок раскисляли при 1073-1573 К, преимущественно 1148-1198 К в присутствии магния в течение 2-4 ч в горизонтальной трубчатой печи. Масса восстановителя составляла 1-2 % массы металлического порошка. Раскисление и нагрев в вакууме можно осуществлять последовательно в любом порядке. После раскисления при температуре 1223 и 1273 К удельная поверхность составила для порошка №1 соответственно 6.1 и $4.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (концентрация кислорода $2.9 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$), для порошка №2 – 4.9 и $4.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (концентрация кислорода 3.0 и $2.4 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$).

Обращает на себя внимание аномальное увеличение удельной поверхности порошков после термообработки, особенно в случае порошка №2 (примерно в 2 раза).

Отличительной характеристикой танталовых порошков, полученных восстановлением пентаоксида, является их высокая насыпная плотность, что нетипично для порошков, полученных другими методами. Так по данным работы [43], порошок с удельной поверхностью $7.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ характеризовался насыпной плотностью $1.4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а насыпная плотность порошка с удельной поверхностью $13.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ составила $2.7 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [44]. В связи с этим представлял интерес механизм формирования частиц металла при магниетермическом восстановлении.

В работе [48] выполнено электронно-микроскопическое исследование частицы пентаоксида тантала, со структурой, образовавшейся при незавершённом восстановлении парами магния.

Авторы показали, что в центральной части на фронте реакции образуются пластинчатые наноразмерные частицы тантала, разделённые продуктом реакции – оксидом магния (рисунок 1).

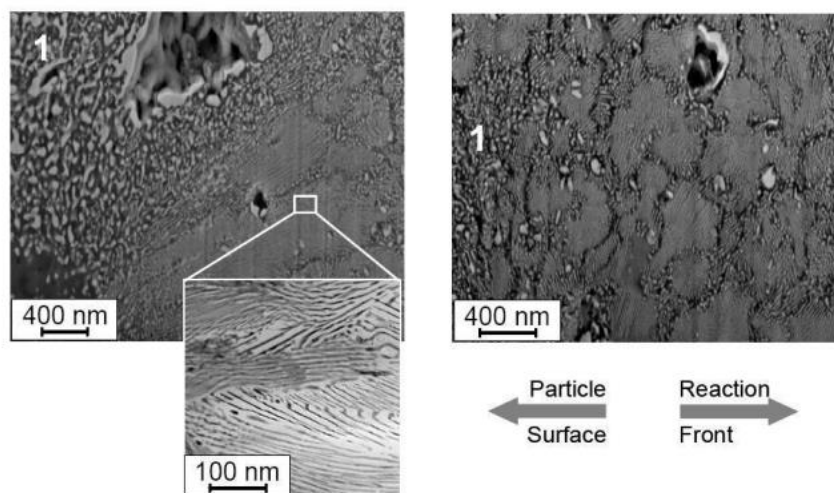


Рисунок 1 – Изображения частично восстановленной частицы пентаоксида, полученные с помощью полевой растровой электронной микроскопии FESEM (большой рисунок, частицы тантала светлые) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HRSTEM (маленький рисунок, частицы тантала тёмные) [48]

На основании этого авторы полагают, что пары магния проникают внутрь частицы оксида по микротрещинам или магний диффундирует по границам зёрен. Восстановление протекает в объёме частицы при сохранении её формы с образованием наноразмерных пластинок металла, разделённых оксидом магния. В процессе выдержки при высокой температуре происходит огрубление структуры за счёт коагуляции первичных металлических частиц. В этом случае после выщелачивания оксида магния остаётся металлический каркас, удельная поверхность которого определяется в основном структурой и поверхностью пор, а не внешней поверхностью частицы.

Это позволило предположить, что наличие между частицами металла большего числа барьеров из тугоплавкого оксида приведёт к образованию большего количества первичных частиц металла, а также замедлит процесс спекания этих частиц и, тем самым, увеличит удельную поверхность порошка.

Достичь данного эффекта можно, используя в качестве прекурсора для восстановления оксидные соединения тантала, имеющие в своём составе тугоплавкие оксиды, в частности, танталаты магния.

1.2 Методы синтеза сложных оксидов

Для получения сложных оксидов, к которым относятся танталаты магния, используют [53]:

- метод спекания;
- синтез с использованием прекурсоров в виде истинных растворов;
- золь-гель метод.

Наиболее распространённым способом является высокотемпературное спекание смесей соединений требуемых элементов, при котором тщательно перемешанные исходные компоненты загружают в кюветы и подвергают длительной термообработке.

Однако эффективное смешивание твёрдых веществ уже является трудной технической задачей. Авторы предлагают проводить спекание в две стадии с дополнительным измельчением и перемешиванием частично прореагировавшей шихты.

В зависимости от состава синтезируемого продукта и выбора исходных компонентов термообработку обычно проводят при температурах 1173-1573 К, применяя косвенный нагрев шихты в печах сопротивления, однако, если шихта включает компоненты, поглощающие микроволновое излучение, можно использовать микроволновой нагрев.

Процесс взаимодействия определяется диффузией относительно легкоплавкого компонента в зерна компонента с более высокой температурой плавления. Поскольку движущая сила массопереноса, при прочих равных условиях, определяется градиентом концентраций реагирующих веществ, постепенно скорость взаимодействия должна заметно снижаться. Это определяет необходимость длительной термообработки в процессе синтеза и практическую невозможность получения методом спекания однородных по составу продуктов.

Стоит отметить некоторые сложности, возникающие при синтезе методом спекания [53]:

1. Затруднено получение продукта со стехиометрическим соотношением оксидов из-за метрологических трудностей, возникающих вследствие неточности определения содержания основного вещества и микропримесей в сырьевых материалах.

2. Даже тщательное предварительное смешивание исходных твердых компонентов не обеспечивает в полной мере их равномерное распределение в объеме шихты. Поэтому в синтезированном продукте имеются примеси фаз, отличающиеся по соотношению исходных оксидов от требуемого в целевом продукте.

3. При высокой температуре синтеза часто происходит трудноучитываемое преимущественное испарение одного из реагирующих компонентов, также приводящее к нарушению стехиометрии.

4. Многостадийность процесса, отдельные стадии которого проводятся в негерметичной аппаратуре, определяет повышенные требования к чистоте помещений и исполнению используемой аппаратуры.

Эффективное смешивание реагирующих компонентов возможно, если получить истинные растворы их соединений. Для получения истинных растворов используют органические или неорганические соединения металлов-компонентов сложных оксидов [53].

Получение целевых соединений из растворов осуществляют плазмохимической обработкой, гидролитическим осаждением с использованием щелочных реагентов, осаждением нерастворимых прекурсоров, термогидролизом.

Переработку таких растворов предложено осуществлять непосредственно плазмохимической термообработкой, либо термообработкой твердых фаз, полученных осаждением из растворов однородных по составу смесей компонентов или соединений прекурсоров.

Интенсивно развиваются «мокрые» методы синтеза сложных оксидов редких элементов, в которых, как правило, не ставится задача получения промежуточных истинных растворов. Их объединяет то, что в них используются или получают определяющие конечный результат оксогидроксиды редких элементов. Несмотря на значительное различие условий проведения этих процессов, синтез в них осуществляется замещением протона гидроксильных групп оксогидроксидов редких элементов катионом одно- или двухвалентного элемента.

При этом исследуются два основных направления: с использованием в качестве прекурсоров органических либо неорганических соединений металлов. Со значительной степенью условности авторы предлагают называть эти методы «золь-гель синтезом».

Золь-гель процесс синтеза сложного оксида с использованием органических прекурсоров включает операции приготовления исходного раствора органического биметаллического комплекса в органическом растворителе, гидролиза раствора, отделения осадка, его сушки и термообработки. Для синтеза биметаллического комплекса наиболее часто используются алкоксиды элементов, образующих сложный оксид. Обычно исходные алкоксиды смешивают в заданном соотношении в спиртовых растворителях.

При гидролизе раствора образуются нерастворимые биметаллические оксоалкоголяты, в которых достигнута необходимая гомогенность распределения металлических атомов. Окончательный синтез осуществляется обычно их сушкой и последующей прокалкой. Температуры прокалики ниже, чем используемые для получения аналогичных материалов методом спекания.

Уделяется внимание разработке золь-гель процессов синтеза сложных оксидов редких элементов с использованием неорганических прекурсоров [53]. Аморфные гелеобразные оксогидроксиды титана, циркония, ниобия, тантала получали, как правило, водным гидролизом их хлоридов. Для гидролиза хлоридов используют также водный раствор аммиака, гидроксид калия, гидроксид и карбонат лития.

Золь-гель методы синтеза сложных оксидов с использованием неорганических прекурсоров в ряде случаев позволяют непосредственно в пульпе синтезировать целевые продукты, не требующие дальнейшей высокотемпературной обработки. Получение продуктов строго стехиометрического состава при использовании этой группы методов затруднительно.

В работе [54] танталат $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ синтезировали совместным осаждением оксидов металлов из раствора с последующим спеканием при температурах 473-1073 К. Однофазные образцы $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ были получены при 1023 К и выше; в образцах, спечённых при более низких температурах зафиксировано наличие непрореагировавшего оксида магния. Для сравнения синтез вели методом спекания. Для этого соответствующие оксиды смешивали в стехиометрическом количестве, растирали несколько раз и спекали при 1273 К с выдержкой 12 ч, в результате чего также получили $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Методом совместного осаждения из растворов готовили прекурсор для снижения температуры синтеза MgNb_2O_6 [55]. Образовавшийся осадок смеси карбоната магния и гидроксида ниобия после сушки прокаливали при температурах 473-1023 К в течение 8 ч. Лишь в образце, полученном при 1023 К зафиксирован MgNb_2O_6 . Для сравнения образцы MgNb_2O_6 синтезировали методом спекания, для чего смешивали соответствующие оксиды или карбонаты в стехиометрическом соотношении, растирали несколько раз и спекали при 1173 К с выдержкой 72 ч, в результате чего был синтезирован практически однофазный ниобат магния.

Для получения ниобата кальция CaNb_2O_6 методом совместного осаждения осаждённый порошок прекурсора в виде гидроксида ниобия и оксалата кальция прокаливали при температурах 673-1273 К в течение 6 ч [56]. Авторы отмечают, что 1023 К самая низкая температура для

получения CaNb_2O_6 данным методом, однако в полученном образце зафиксировано наличие неуставленной примеси или промежуточной фазы. Так же CaNb_2O_6 получали путём твердофазного спекания соответствующих оксидов или карбонатов при 1173 К с выдержкой 72 ч.

Ниобат $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ синтезировали методом твердофазного спекания порошков соответствующих оксидов в работе [57]. Оксиды смешивали двумя способами:

- в шаровой мельнице с шарами из диоксида циркония в среде изопропанола в течение 48 ч;
- в вибромельнице в течение 1 ч в аналогичной среде.

После сушки шихту спекали при 823-1373 К с выдержкой 2-5 ч со скоростью нагрева-охлаждения $600-1800 \text{ К}\cdot\text{ч}^{-1}$. Оптимальные условия спекания для получения однофазного $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$:

- при смешивании в шаровой мельнице – 1323 К с выдержкой 5 ч или 1373 К с выдержкой 2 ч;
- при перемешивании с вибрацией – 1323 К с выдержкой 2 ч.

При более низких температурах кроме $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ зафиксировано наличие MgNb_2O_6 .

Приведённые методы синтеза сложных оксидов [53-57] направлены на получение чистых однофазных материалов для использования их сегнетоэлектрических свойств в радиоэлектронной аппаратуре. Для поставленных нами задач достаточным будет получение продуктов с содержанием целевого компонента на уровне 90-95 %. В связи с этим вполне приемлемым является метод синтеза путём высокотемпературного спекания оксидов. При этом необходимо:

- во-первых, хорошее усреднение состава шихты;
- во-вторых, высокие температуры спекания (1073-1173 К и выше) и достаточно длительная выдержка.

1.3 Выводы

Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Наиболее перспективным способом получения нанодисперсных танталовых порошков с развитой поверхностью является восстановление

оксидных соединений тантала магнием, при этом обработка продуктов магниетермического восстановления оксидных соединений тантала гораздо проще по сравнению с натриетермическим способом: переработке подлежит меньшее количество растворов, которые проще утилизировать.

2. Отсутствуют систематизированные данные по исследованию восстановления соединений тантала парами магния; параметры процесса приведены в широком диапазоне и, главным образом, в патентной литературе.

3. Восстановление Ta_2O_5 в режиме СВС рассмотрено только при давлении 0.5 или 2.5 МПа; отсутствуют данные по термодинамическому исследованию взаимодействия пентаоксида тантала с магнием при нормальном давлении, а также параметры процесса восстановления в режиме СВС в этих условиях.

4. Необходима экспериментальная проверка возможности увеличения поверхности порошка тантала путём использования в качестве прекурсора для магниетермического восстановления танталатов, в состав которых входят тугоплавкие оксиды.

Таким образом, **основными направлениями работы** являются:

1. Термодинамический анализ взаимодействия оксидных соединений тантала (Ta_2O_5 , $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$) с магнием.

2. Исследование влияния условий магниетермического восстановления на характеристики порошков, полученных восстановлением пентаоксида тантала.

3. Определение параметров восстановления пентаоксида в режиме СВС при нормальном давлении и зависимости характеристик порошков от параметров шихты и условий процесса.

4. Экспериментальная проверка возможности увеличения удельной поверхности порошков при использовании в качестве прекурсора танталатов магния.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА С МАГНИЕМ [58, 59]

Термодинамическое моделирование взаимодействия оксидных соединений тантала с магнием проводили с целью определения адиабатической температуры и равновесного состава продуктов реакции в зависимости от температуры и состава шихты.

2.1 Методика расчетов

Термодинамическое моделирование осуществляли с использованием программного комплекса АСТРА с базой данных термодинамических свойств веществ АСТРА.BAS [60].

Основным условием для расчёта адиабатической температуры реакции ($T_{ад}$) является равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре T_0 , и конечных продуктов при температуре $T_{ад}$ [50]:

$$\sum_{i=1}^m [H(T_0)]_i = \sum_{j=1}^n [H(T_{ад})]_j, \quad (10)$$

где $H(T_0)$ и $H(T_{ад})$ – энтальпии исходных веществ и конечных продуктов, соответственно, Дж;

T_0 и $T_{ад}$ – начальная и адиабатическая температура, соответственно, К.

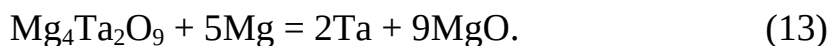
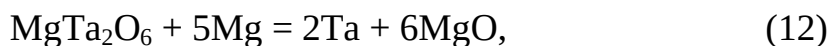
Энтальпия конечных продуктов при адиабатической температуре [50]:

$$\sum_{j=1}^n [H(T_{ад})]_j = \sum_{j=1}^n [H(T_0)]_j + \int_{T_0}^{T_{ад}} \sum_{j=1}^n c_j dT, \quad (11)$$

где c_j – теплоёмкость j -го продукта, Дж·К⁻¹.

Равенства (10) и (11) означают, что всё выделившееся при реакции количество теплоты идёт на нагрев продуктов реакции от начальной температуры T_0 до температуры $T_{ад}$ [50].

Взаимодействие пентаоксида тантала с магнием протекает согласно реакции (7) (стр. 23), магниетермическое восстановление танталатов $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$ соответственно по реакциям (12) и (13)



При расчётах рассматривали системы исходных веществ Ta_2O_5 -Mg и Ta_2O_5 -Mg-NaCl в интервале температуры 300-3000 К с исключением из расчёта ионизированных веществ. Поскольку использование программного комплекса АСТРА требует наличие в анализируемой системе газообразного компонента, в качестве инертного газа рассматривали аргон при давлении 0.1 МПа. Температура исходных реагентов составляла 300-800 К. Содержание магния в шихте по отношению к стехиометрическому количеству по реакции (7) принимали от недостатка 50 до избытка 150 %. В системе Ta_2O_5 -Mg-NaCl избыток магния составлял 50 %, а мольное отношение NaCl: Ta_2O_5 выбирали равным 1, 2, 4 или 6.

При расчёте адиабатической температуры взаимодействия танталатов с магнием в аналогичных условиях рассматривали системы $MgTa_2O_6$ -Mg и $Mg_4Ta_2O_9$ -Mg в соответствии со стехиометрией реакций (12) и (13). Интервал начальной температуры (T_0) 300-1200 К с шагом 100 К в обоих случаях.

Используя сведения базы данных АСТРА.BAS, проводили вычисление суммарной энтальпии исходных веществ при начальной температуре T_0 . После этого с помощью программного комплекса рассчитывали энтальпию продуктов реакции в рассматриваемом интервале температуры. Из равенства (10) определяли адиабатическую температуру. Процедуру повторяли для каждого выбранного значения температуры шихты (T_0) и всех рассматриваемых соотношений реагентов.

Поскольку в справочной литературе отсутствуют термодинамические характеристики танталатов магния, были рассчитаны стандартные энтальпии

образования ΔH_{298}^0 и энтропии S_{298}^0 танталатов $MgTa_2O_6$, $Mg_4Ta_2O_9$, а также $Mg_3Ta_2O_8$ и $Mg_5Ta_4O_{15}$.

В соответствии с методикой, предложенной в работе [61], для каждого танталата $Mg_aTa_bO_y$ задавали состав исходной системы «а молей Mg + b молей Ta + 20 молей O_2 » для термодинамического моделирования конденсированного раствора. Составляющими компонентами раствора были оксиды MgO и Ta_2O_5 . С использованием программного комплекса АСТРА и стандартной базы данных АСТРА.BAS выполняли термодинамическое моделирование системы заданного состава при 300-3000 К с шагом по температуре 100 К и давлении 0.1 МПа.

В результате расчётов при каждой фиксированной температуре определяли количество молей MgO и Ta_2O_5 , составляющих оксидный раствор, чтобы найти суммарный кислородный индекс раствора (y') $\langle Mg_aTa_bO_{y'} \rangle$.

При температуре, когда кислородные индексы моделируемого раствора и рассматриваемого оксида совпадали (или были максимально близки), фиксировали количество молей MgO и Ta_2O_5 (N_i). Значения N_i использовали для расчёта величины стандартной энтальпии образования соответствующего двойного оксида

$$\Delta H_{298}^0(j) \approx \sum_i N_i \cdot \Delta H_{298}^0(i), \quad (14)$$

где $\Delta H_{298}^0(j)$ – стандартная энтальпия образования j -го двойного оксида, Дж·моль⁻¹;

N_i – количество молей i -го простого оксида в моделируемом конденсированном растворе;

$\Delta H_{298}^0(i)$ – стандартная энтальпия образования i -го простого оксида, Дж·моль⁻¹.

Аналогичным образом рассчитывали значения стандартной энтропии образования каждого из рассматриваемых танталатов.

Теплоёмкость танталатов $c_p(T)$ для значений температуры 300-3000 К с шагом изменения 100 К вычисляли методом Неймана-Коппа [62].

Рассчитанные значения стандартных энтальпии образования танталатов ΔH_{298}^0 , энтропии S_{298}^0 и значения C_{p298}^0 приведены в таблице 1.

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

Эти данные использовали при вычислении коэффициентов температурной зависимости приведённой энергии Гиббса $\Phi(T)$ танталатов с применением программы ТЕРМОС комплекса АСТРА. Полученные значения коэффициентов температурной зависимости приведённой энергии Гиббса $\Phi(T)$, представленные в таблице 2, и стандартной энтальпии образования соединений внесли в базу данных АСТРА.BAS.

Таблица 2 – Расчётные коэффициенты температурной зависимости приведённой энергии Гиббса $\Phi(T)$, Дж·(моль·К)⁻¹ при температуре 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

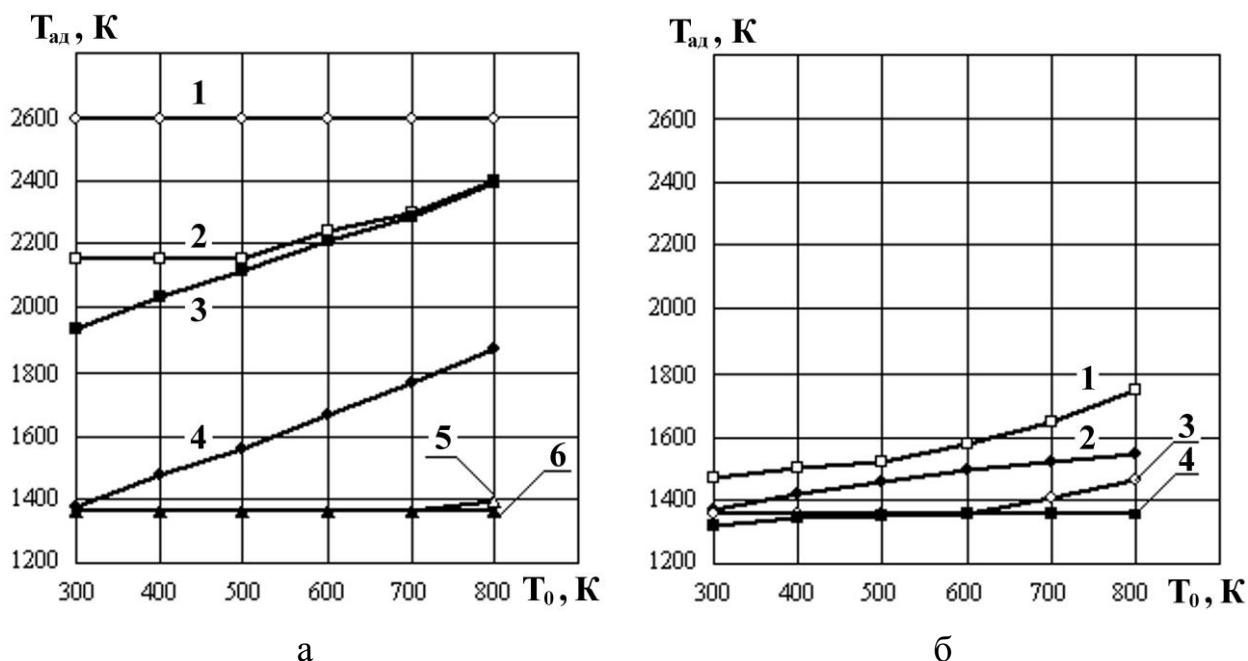
2.2 Адиабатическая температура и равновесный состав продуктов при магниетермическом восстановлении пентаоксида тантала

Расчёт зависимости адиабатической температуры взаимодействия пентаоксида тантала с магнием от количества магния и начальной температуры показал, что при соотношении реагентов, соответствующем стехиометрии реакции (7), $T_{ад}$ не зависит от начальной температуры и составляет 2590 К (рисунок 2а, зависимость 1). Полученный результат меньше адиабатической температуры, приводимой авторами [37] – 2885 К. Это является следствием более высокого давления аргона (0.5 МПа) в рассматриваемых авторами условиях и соответственно меньших тепловых потерь, обусловленных испарением магния.

Видно, что даже для шихты, содержащей только 50 % необходимого по стехиометрии магния (рисунок 2а, зависимость 2), адиабатическая температура составила 2150 К, что существенно выше температуры кипения магния 1363 К [33].

Избыток магния в шихте можно рассматривать как весьма эффективный тепловой балласт, поскольку испарение магния связано с поглощением большого количества теплоты ($132 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ или $5.4 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ магния [63]). В связи с тем, что восстановление смеси реагентов начинается при температуре 700-800 К, даже со 100%-ным избытком магния в шихте относительно стехиометрически необходимого количества, $T_{ад}$ превышает температуру кипения магния.

Зависимость адиабатической температуры реакции (7) от количества теплового балласта приведена на рисунке 2б. Кроме избытка магния 50 % в качестве теплового балласта рассматривали хлорид натрия. Как видно, снижение $T_{ад}$ ниже точки кипения магния при начальной температуре T_0 на уровне 700-800 К достижимо путём добавления в шихту не менее 4 молей хлорида натрия на моль пентаоксида.



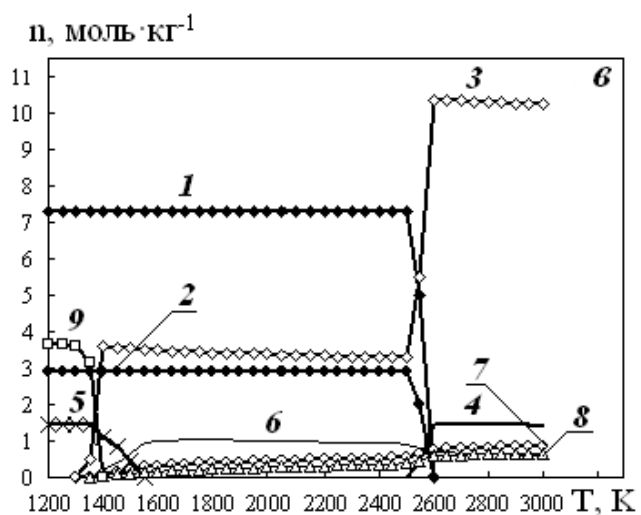
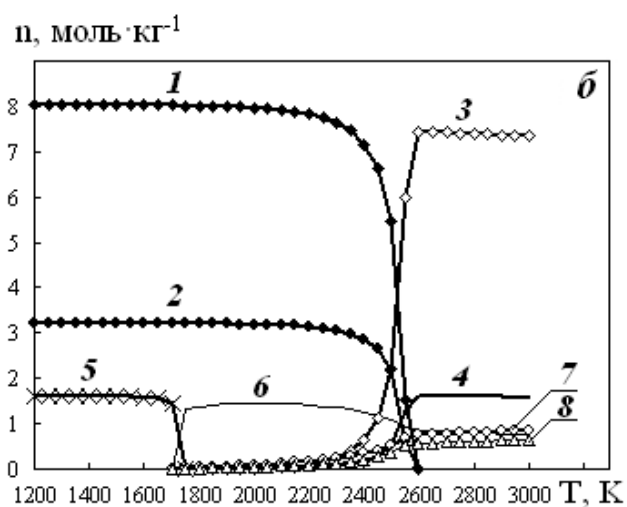
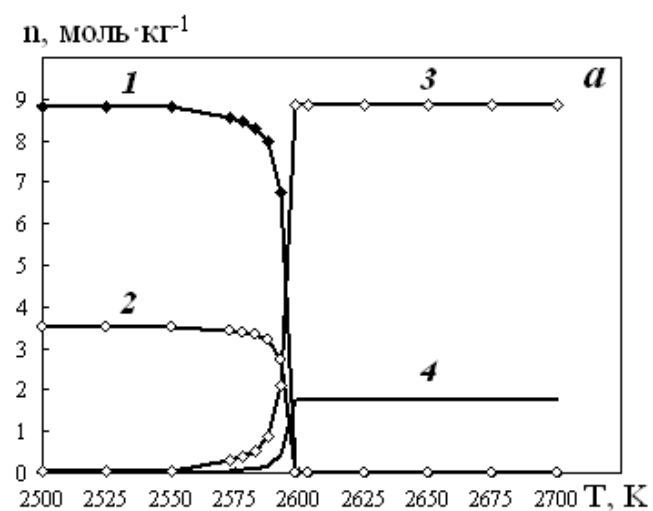
а – содержание магния: 1 – стехиометрическое; 2 – недостаток 50 %;
избыток, %: 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100; 6 – 150;

б – избыток магния 50 %, мольное отношение NaCl:Ta₂O₅: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6
Рисунок 2 – Зависимость адиабатической температуры (Т_{ад}) от начальной (Т₀)
в системах: а – Ta₂O₅-Mg; б – Ta₂O₅-Mg-NaCl

Согласно расчётному равновесному составу фаз, приведённому на рисунке 3, при температуре примерно 2600 К начинает протекать обратная реакция восстановления оксида магния танталом (рисунок 3а)



Это является фактором, ограничивающим адиабатическую температуру реакции (7). Согласно данным рисунка 3 в равновесных условиях образование танталатов магния, как промежуточных продуктов реакций, не происходит.



Содержание Mg: а, б – стехиометрия, в – избыток 50 %

Продукты реакции: 1 – $\text{MgO}_{\text{ТВ}}$; 2 – $\text{Ta}_{\text{ТВ}}$; 3 – $\text{Mg}_{\text{Г}}$; 4 – $\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{Ж}}$; 5 – $\text{NaCl}_{\text{Ж}}$;

6 – $\text{NaCl}_{\text{Г}} + \text{Na}_2\text{Cl}_{2\text{Г}} + \text{Na}_3\text{Cl}_{3\text{Г}}$; 7 – $\text{Na}_{\text{Г}}$; 8 – $\text{MgCl}_{2\text{Г}} + \text{MgCl}_{\text{Г}}$; 9 – $\text{Mg}_{\text{Ж}}$

Рисунок 3 – Зависимость равновесных концентраций веществ от температуры в системах исходных реагентов:

а – $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-5Mg}$; б – $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-5Mg-NaCl}$; в – $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-7.5Mg-NaCl}$

Хотя реакции



носят эндотермический характер (тепловые эффекты соответственно 437 и 28 кДж·моль⁻¹), расчёты показали, что термодинамически вероятно восстановление части NaCl с переходом натрия в газовую фазу: в случае стехиометрического состава шихты – при температуре выше 2250 К (рисунок 3б), а при наличии в шихте избытка магния – уже при температуре 1450 К, соответствующей появлению в системе паров магния (рисунок 3в).

2.3 Адиабатическая температура и равновесный фазовый состав продуктов восстановления MgTa_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ магнием

Результаты расчёта адиабатической температуры реакции магниетермического восстановления танталатов MgTa_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, а также $T_{\text{ад}}$ в системе Ta_2O_5 -Mg стехиометрического состава приведены на рисунке 4.

Видно, что адиабатическая температура восстановления MgTa_2O_6 , аналогично системе Ta_2O_5 -Mg, практически не зависит от начальной температуры и составляет 2581 К. В системе $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Mg при комнатной начальной температуре $T_{\text{ад}}$ значительно меньше (2148 К) и возрастает с увеличением T_0 . Уже при начальной температуре 1000 К адиабатические температуры систем выравниваются и разница между максимальным (2594 К) и минимальным (2582 К) значениями составляет всего 12 К. С учётом того, что восстановление парами магния ведут при температуре выше 973 К [40], можно считать, режимы восстановления Ta_2O_5 , MgTa_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ парами магния идентичными.

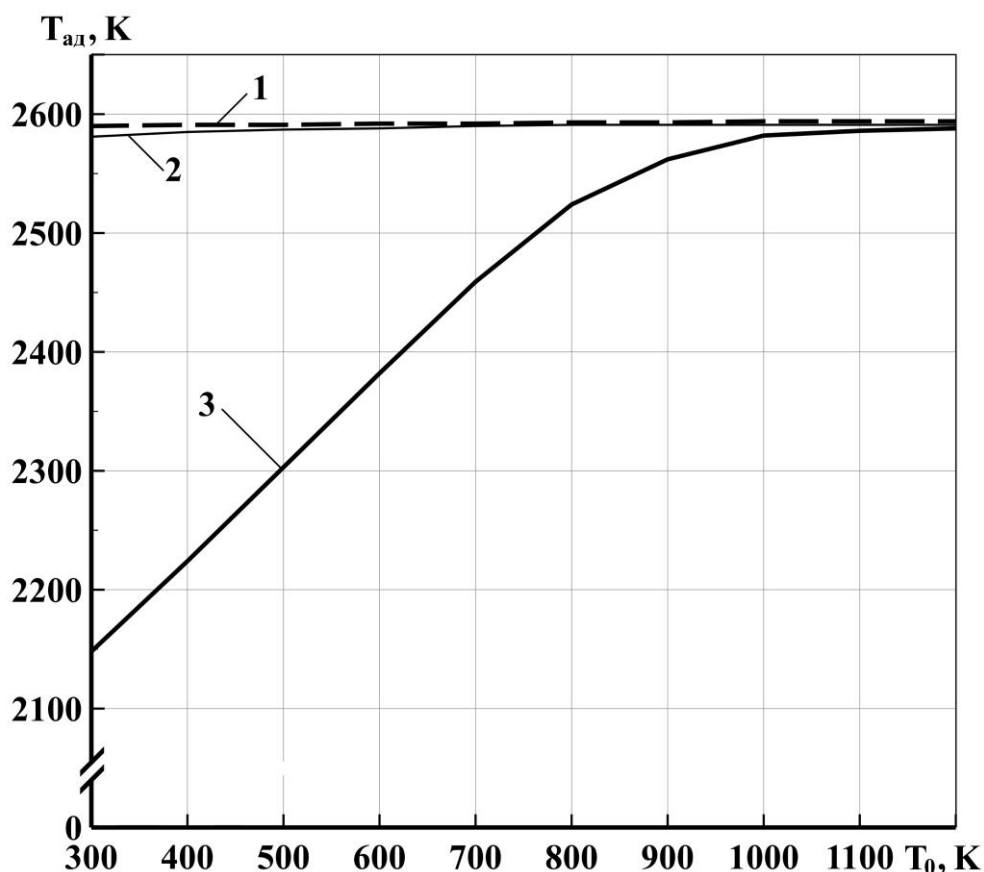


Рисунок 4 – Зависимость адиабатической температуры ($T_{ад}$) от начальной (T_0) в системах: 1 – Ta_2O_5 -Mg; 2 – $MgTa_2O_6$ -Mg; 3 – $Mg_4Ta_2O_9$ -Mg

Расчёт равновесного состава продуктов восстановления $Mg_4Ta_2O_9$ магнием показал, что зависимости концентраций веществ от температуры имеют вид аналогичный зависимостям в системе Ta_2O_5 -Mg стехиометрического состава (рисунок 3а), и до температуры 2600 К также присутствуют только продукты восстановления по реакции (13). При более высокой температуре термодинамически вероятна реакция (15), что также является фактором, ограничивающим адиабатическую температуру.

2.4 Выводы

1. При восстановлении пентаоксида тантала магнием нагревом смеси реагентов высокое давление паров магния, обусловленное значительной температурой процесса, может привести к выбросу шихты из реакционного объёма.

2. Снижение температуры процесса возможно добавлением, например, избытка восстановителя или теплового балласта, в качестве которого можно использовать хлорид натрия.

3. Высокая адиабатическая температура даёт основание предполагать возможность осуществления восстановления в режиме СВС посредством инициализации реакции кратковременным локальным нагревом реагентов.

4. Адиабатическая температура взаимодействия танталатов MgTa_2O_6 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ с магнием в температурном интервале, используемом для восстановления парами магния (выше 973 К), практически соответствует $T_{\text{ад}}$ восстановления пентаоксида тантала.

3 ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА [65]

3.1 Материалы, аппаратура и методика экспериментов

В качестве исходного материала для восстановления использовали:

1. Пентаоксид тантала, полученный прокаливанием гидроксида на воздухе при температуре 973 К, с удельной поверхностью 2.2 и 3.0 м²·г⁻¹.

2. Пентаоксид тантала по ТУ 1764-348-00545484-95 марки В производства ОАО СМЗ с удельной поверхностью 2.6, 5.6 и 8.4 м²·г⁻¹.

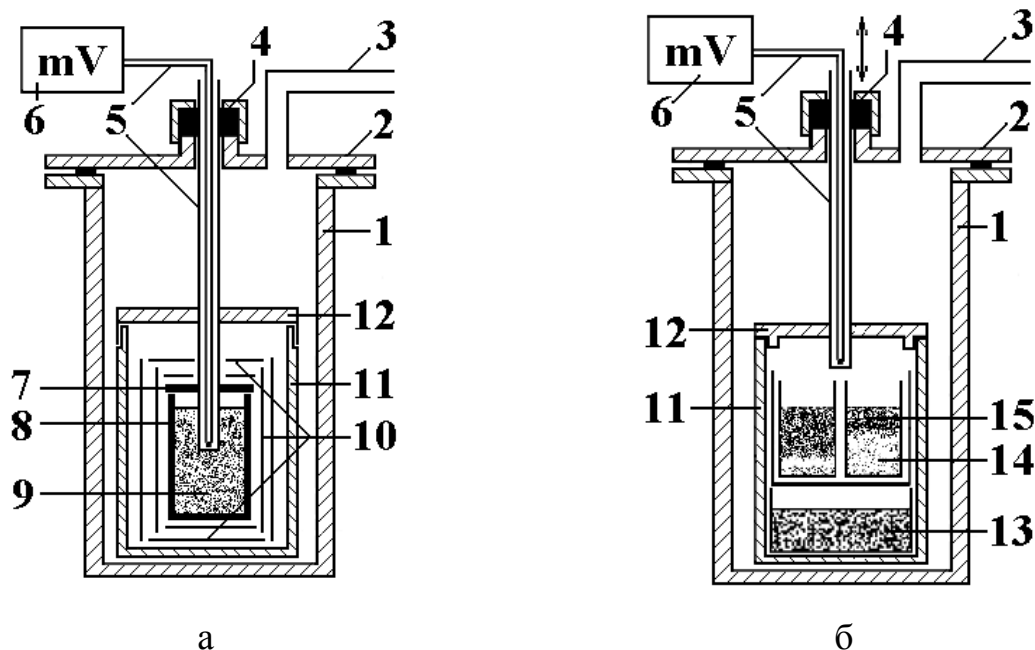
Насыпная плотность пентаоксида тантала на уровне 0.8 г·см⁻³.

При исследовании взаимодействия в смеси реагентов восстановителем служил порошок магния марки МПФ-1 с содержанием фракций, %: 0.125-0.28 мм – 7.7; 0.28-0.40 мм – 79.7; 0.40-0.63 мм – 12.6; тепловым балластом – хлорид натрия «х. ч.», прокалённый на воздухе при температуре 923 К в течение 4 ч. При восстановлении парами использовали магний МГ 95 по ГОСТ 804-93 производства ОАО СМЗ.

Восстановление проводили в реторте-реакторе из нержавеющей стали внутренним диаметром 100 мм с рубашкой водяного охлаждения вакуумного уплотнения и крышкой, имеющей патрубки для ввода термопары и вакуумирования. В реторту устанавливали защитный стакан, конструкцию которого меняли в зависимости от способа восстановления. Схема устройства для восстановления смеси реагентов приведена на рисунке 5а.

Исходные материалы смешивали в необходимых пропорциях и загружали полученную шихту 9 в реакционный стакан 8, который размещали в стальном защитном стакане 11. Стакан 11 монтировали на штоке, закреплённом на крышке реторты 2 (на рисунке не показан), после чего сборку помещали в реторту-реактор 1.

Отличительная особенность устройства для восстановления парами магния (рисунок 5б) – использование стального защитного стакана 11 с максимально плотно прилегающей стальной крышкой 12, закреплённой на чехле термопары 5, представляющем собой стальную трубку диаметром 8 мм. Вакуумное уплотнение 4 на патрубок крышки реторты 2, через которое проходил термопарный чехол 5, позволяло перемещать данную конструкцию в вертикальном направлении.



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

При определении влияния температуры на скорость проникновения паров магния в слой Ta_2O_5 для удобства измерения высоты прореагировавшего слоя пентаоксид тантала 14 засыпали в разборные капсулы из танталовой жести диаметром 24 мм. При исследовании влияния условий восстановления на характеристики порошков исходный материал загружали в цилиндрический контейнер из ниобия внутренним диаметром 72 мм. Капсулы или контейнер размещали в защитном стакане над стальной ёмкостью с магнием 13 внутренним диаметром 70 мм. Готовую сборку помещали в реторту.

Во всех случаях реактор устанавливали в шахтную печь электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью 2.5 кВт, вакуумировали до остаточного давления 7-13 Па и нагревали до температуры 473-523 К для дегазации загрузки и рабочего объёма. Остаточное давление контролировали

при помощи вакуумметра ВИТ-2 с датчиком ПМТ-2.

При восстановлении смеси пентаоксида тантала с магнием нагрев продолжали до температуры начала реакции, после чего печь выключали. Процесс вели в атмосфере аргона при давлении 110 кПа или в вакууме 10 Па.

В случае восстановления парами магния после дегазации реторту заполняли аргоном до давления 110 кПа и закрывали крышку защитного стакана. Затем реактор нагревали до температуры восстановления, вакуумировали и осуществляли необходимую выдержку в вакууме 10 Па или при давлении аргона в реакторе 10 кПа с закрытой крышкой стакана для уменьшения скорости испарения и потерь магния из реакционного объема.

Давление аргона контролировали при помощи образцового вакуумметра по ГОСТ 6521-60 с ценой деления шкалы 0.5 кПа. Температуру – платинородиевой (ПР10/0) или хромель-алюмелевой термопарой из проволоки диаметром 0.5 мм, подключённой к аналого-цифровому преобразователю Е14-140 производства фирмы «L-Card» или цифровому милливольтметру В7-38. При восстановлении смеси Ta_2O_5 -Mg данные Е14-140 регистрировали при помощи персонального компьютера.

После окончания выдержки и охлаждения до комнатной температуры, реактор вакуумировали и дозированно заполняли воздухом до атмосферного давления для пассивации образовавшегося танталового порошка. Продукты восстановления извлекали и обрабатывали два раза раствором соляной (10 %) или азотной (15 %) кислоты для удаления избытка восстановителя и оксида магния, образовавшегося в результате восстановления. Полученный порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре 343-348 К.

Фазовый состав продуктов реакции исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK_α излучение) с использованием базы данных PDF-2. Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЕТ, параметры пористости – методом ВЈН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Содержание металлических примесей в порошках определяли при помощи атомно-эмиссионной масс-спектропии с фотографической регистрацией спектра, содержание магния более $4 \cdot 10^{-2}$ % – атомно-абсорбционным методом на приборе «Квант-АФА». Концентрацию кислорода и водорода

определяли методом газoadсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671, углерода – с помощью автоматического газоанализатора ELTRA CS2000.

Насыпную плотность порошков измеряли по ГОСТ 19440-94, гранулометрический состав определяли методом ситового анализа. Особенности морфологии частиц порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420. Средний диаметр шарообразных частиц порошка рассчитывали, исходя из удельной поверхности, измеренной методом БЕТ, по формуле [64]:

$$d_q = \frac{6}{\rho \cdot S_{Ta}}, \quad (18)$$

где d_q – диаметр шарообразных частиц порошка, см;

ρ – плотность тантала, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;

S_{Ta} – удельная поверхность порошка, $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Технологическое опробование порошков в качестве анодов конденсаторов проводили по общепринятой в электронной промышленности методике. Из порошка прессовали аноды диаметром 2.7 мм высотой 4 мм. В качестве вывода использовали танталовую проволоку диаметром 0.6 мм, погруженную на $2/3$ высоты анода. Прессование проводили без использования связующего. Аноды спекали в вакуумной печи сопротивления при остаточном давлении не более $7 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 1373-1573 К. Выдержка составляла 0.25 ч. Оксидирование анодов (формовку) вели при температуре 353 К в растворе ортофосфорной кислоты (0.1 %) до максимального напряжения 10-30 В при постоянной плотности тока 90-120 $\text{мА} \cdot \text{г}^{-1}$, а затем при постоянном напряжении в течение 3 ч.

Для измерения ёмкости использовали мост переменного тока Р5083 (диапазон частот 100-10000 Гц) и прибор для измерения иммитанса Е7-20 (диапазон частот 25-10000 Гц). Электролит – раствор серной кислоты (38 %), катод – чернёная платина.

3.2 Восстановление смеси пентаоксида тантала с магнием

Предварительные эксперименты показали, что начало реакции сопровождается резким подъёмом температуры (рисунок 6). На приведённой зависимости видно, что взаимодействие между реагентами начинается при температуре шихты 775-800 К.

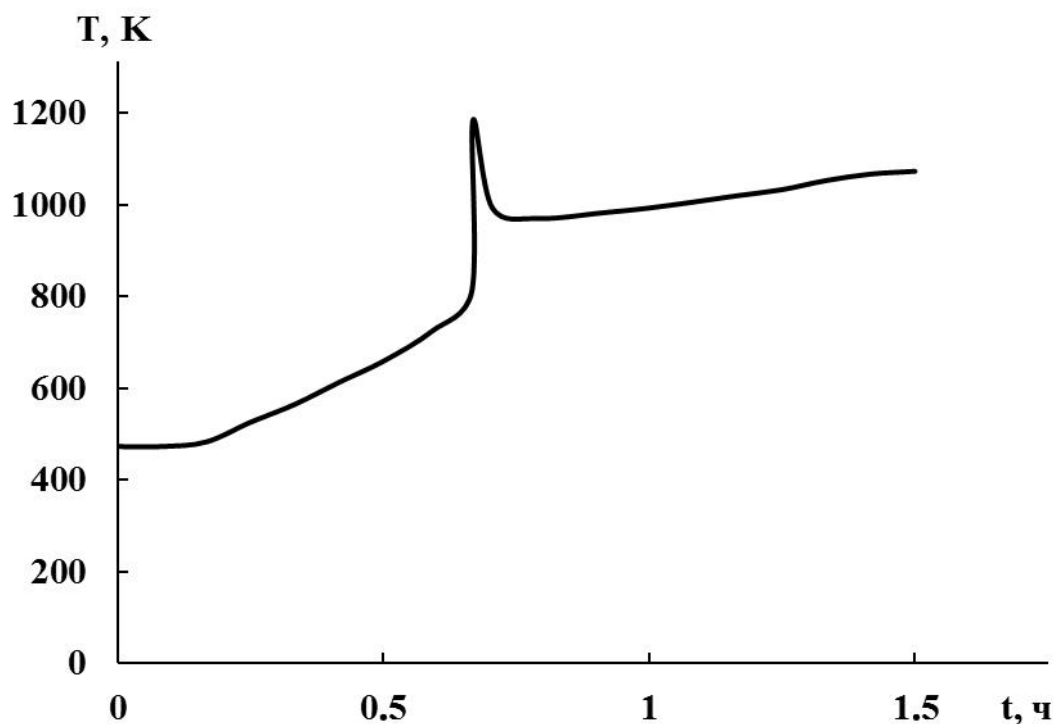


Рисунок 6 – Изменение температуры при восстановлении смеси Ta_2O_5 -Mg

Наблюдаемый взрывной характер восстановления подтвердил выводы, сделанные на основании термодинамического анализа. Процесс сопровождался выбросом шихты из реакционного стакана, несмотря на достаточно жесткое крепление крышки, как при восстановлении в атмосфере аргона, так и в вакууме. Поскольку при этом чехол термопары терял контакт с шихтой, то измеренная температура значительно отличалась от расчётной.

Такое протекание процесса обусловлено практически синхронным и равномерным развитием реакции во всех точках смеси после нагрева реагентов до температуры начала взаимодействия. Это приводит к резкому разогреву реагентов за счёт выделения большого количества тепла при реакции и повышению давления паров магния в порах реакционной смеси,

которое при температуре 1500 К достигает 0.25 МПа [66].

Влияние состава шихты на температуру процесса и удельную поверхность порошков тантала приведено в таблице 3. Следует отметить, что при введении теплового балласта в достаточном количестве (таблица 3, опыты 4-7) реакция протекала достаточно спокойно без выброса шихты из реакционного объёма. Измеренная при этом температура достаточно близка к расчётной (таблица 3, опыты 6-7).

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

№	Δm_{Mg} , %	$\frac{\text{NaCl}}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ мольн.	Состав шихты, г			$T_{\text{эксп}}$, К	$T_{\text{ад}}$, К	S_{Ta} , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
			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

Согласно данным рентгенофазового анализа во всех полученных порошках кроме металлического тантала присутствовал танталат магния $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Поскольку термодинамический анализ реакции (7) показал, что восстановление протекает без образования танталатов в качестве промежуточных продуктов, можно предполагать, что в условиях высокой температуры часть образовавшегося оксида магния взаимодействует с исходным пентаоксидом, образуя $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, который не успевает восстанавливаться, вследствие скоротечности процесса.

Введение в шихту хлорида натрия или значительного избытка магния, наряду со снижением температуры реакции, привело к увеличению поверхности танталовых порошков. Причиной уменьшения температуры является расход тепла, выделяющегося при реакции, на плавление и нагрев

расплавленного магния (температура плавления магния 923 К, температура кипения 1363 К [33]); а также нагрев и плавление хлорида натрия (температура плавления 1074 К, температура кипения 1686 К [33]). Расплав хлорида натрия и избыток восстановителя также препятствуют спеканию и укрупнению первичных частиц тантала, что и стало причиной роста удельной поверхности порошков.

3.3 Восстановление пентаоксида тантала парами магния

Снижение температуры реакции кроме использования теплового балласта достижимо путём ограничения скорости поступления восстановителя в зону взаимодействия реагентов. Это можно осуществить при восстановлении парами магния. Скорость поступления паров в зону реакции при этом будет определяться температурой процесса и давлением инертного газа в реакторе.

3.3.1 Влияние температуры процесса на скорость проникновения паров магния в слой пентаоксида тантала

Для определения времени, необходимого для восстановления пентаоксида тантала, требовалось оценить скорость прохождения паров магния через слой загрузки. Для этого восстанавливали Ta_2O_5 в исходном и гранулированном состоянии, что обеспечивало разные размеры пор. Средний размер частиц исходного пентаоксида по данным фотоседиментационного анализа – 16 мкм. Размер гранул – 400-630 мкм, средний диаметр – 520 мкм. Для исходного пентаоксида диаметр пор при квадратной упаковке частиц составляет 8.3 мкм; для гранулированного – 270 мкм. Масса загрузки: исходного пентаоксида – 13 г, высота слоя – 25 мм; гранулированного пентаоксида – 18 г, при высоте слоя 40 мм. Восстановление вели в вакууме 10 Па при температуре 973 и 1073 К.

В продуктах восстановления наблюдали 2 слоя:

- чёрный верхний слой, соответствующий восстановленному Ta_2O_5 ;
- светлый нижний – слой исходного пентаоксида (рисунок 5б).

За глубину проникновения паров магния принимали высоту

восстановленного слоя. Увеличение массы загрузки, соответствующее массе прореагировавшего магния, определяли взвешиванием. Скорость проникновения паров магния рассчитывали как частное деления глубины проникновения на время выдержки:

$$v_{\text{пр}} = \frac{H_{\text{пр}}}{t}, \quad (19)$$

где $v_{\text{пр}}$ – скорость проникновения паров магния в слой Ta_2O_5 , $\text{мм} \cdot \text{мин}^{-1}$;
 $H_{\text{пр}}$ – глубина проникновения паров магния в слой пентаоксида тантала, мм ;
 t – время выдержки, мин .

Представляло интерес определить время, требуемое для испарения магния, находящегося в ёмкости диаметром 7.0 см (площадь сечения 38.5 см^2), в количестве, необходимом для восстановления загруженного пентаоксида. Удельная скорость испарения магния в вакууме [66]:

$$W_{\text{исп}} = 5.883 \cdot 10^{-2} p_{\text{Mg}} \sqrt{\frac{M_{\text{Mg}}}{T}}, \quad (20)$$

где $W_{\text{исп}}$ – удельная скорость испарения, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;
 p_{Mg} – давление паров магния, мм.рт.ст. ;
 M_{Mg} – молекулярная масса магния, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 T – температура, К .

Массовая концентрация магния:

$$n_{\text{Mg}_{\text{масс}}} = \frac{n_{\text{Mg}}}{N_A} M_{\text{Mg}} \quad (21)$$

где $n_{\text{Mg}_{\text{масс}}}$ – массовая концентрация магния, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;
 n_{Mg} – количество атомов магния в объёме, см^{-3} ;
 N_A – постоянная Авогадро.

Количество атомов магния в объёме n_{Mg} определяется давлением его паров [67]:

$$n_{\text{Mg}} = \frac{p_{\text{Mg}}}{kT}, \quad (22)$$

где n_{Mg} – количество атомов магния в объёме, м^{-3} ;

p_{Mg} – давление паров магния, Па;

k – постоянная Больцмана.

Давление паров магния, в свою очередь, зависит от температуры [66]:

$$\lg p_{\text{Mg}} = 16.797 - \frac{7844.23}{T} + 0.00025T + 2.728 \lg T, \quad (23)$$

где p_{Mg} – давление паров магния, мм.рт.ст..

Расчётные зависимости давления паров, концентрации и удельной скорости испарения магния от температуры приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость давления паров магния, концентрации и скорости испарения магния от температуры

T , К	p_{Mg} , Па	n_{Mg} , см^{-3}	$n_{\text{Mg}_{\text{масс}}}$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$W_{\text{исп}}$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{\text{исп}}$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$
973	893	$6.6 \cdot 10^{16}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	223
1073	4084	$2.8 \cdot 10^{17}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-1}$	972

Из полученных данных видно, что при температуре 1073 К масса магния в единице объёма паров и удельная скорость испарения магния в 4 раза больше чем при температуре 973 К. Это обуславливает увеличение высоты восстановленного слоя с повышением температуры.

Расчёт показал, что, теоретически, получение 3.6 и 5.0 г магния, необходимых для восстановления соответственно 13 и 18 г пентаоксида, будет обеспечено в течение 1.5 и 2.1 с при температуре 973 К и в течение 0.3

и 0.5 с при температуре 1073 К. Это свидетельствует о том, что скорость испарения магния не будет лимитировать процесс. Время, необходимое для восстановления загрузки, будет определяться скоростью диффузии паров магния в восстанавливаемый слой.

Результаты экспериментов для слоёв исходного и гранулированного пентаоксида приведены соответственно в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Влияние температуры на скорость проникновения паров магния в слой исходного пентаоксида тантала

T, К	t, мин	H _{пр} , мм	$\Delta m_{\text{эксп}}$, г	$\Delta m_{\text{расч}}$, г	V _{пр} , мм·мин ⁻¹	V _{прср} , мм·мин ⁻¹
973	15	4.0	0.54	0.57	0.27	0.25
	30	8.0	0.90	1.15	0.27	
	45	11	1.23	1.58	0.24	
	90	18	1.80	2.58	0.20	
1073	10	8.0	0.92	1.15	0.80	0.64
	20	12	1.93	1.72	0.60	
	30	16	2.23	2.29	0.53	
	60	30*	3.78	3.58	-	

Примечание – * – Восстановление всего слоя

Таблица 6 – Влияние температуры на скорость проникновения паров магния в слой гранулированного пентаоксида тантала

T, К	t, мин	H _{пр} , мм	$\Delta m_{\text{эксп}}$, г	$\Delta m_{\text{расч}}$, г	V _{пр} , мм·мин ⁻¹	V _{прср} , мм·мин ⁻¹
973	15	6.0	0.89	0.86	0.40	0.49
	30	20	1.93	2.86	0.67	
	45	23	2.21	3.29	0.51	
	90	32	3.88	4.58	0.36	
1073	10	12	1.41	1.72	1.20	1.23
	20	25	2.70	3.58	1.25	
	30	30*	4.08	4.29	-	
	60	40*	4.72	5.72	-	

Примечание – * – Восстановление всего слоя

Данные таблиц свидетельствуют, что при одинаковой температуре средняя скорость проникновения паров магния в слой гранулированного пентаоксида в 2 раза больше средней скорости проникновения паров в слой исходного Ta_2O_5 . Это позволяет судить о существенном влиянии размера пор в слое загрузки на скорость восстановления.

Видно, что в основном процесс протекает достаточно быстро. Так при температуре 1073 К восстановление загрузки исходного пентаоксида высотой 30 мм прошло менее чем за 60 мин, а гранулированного – менее чем за 30 мин. Скорость проникновения паров магния при температуре 1073 К примерно в 2.5 раза больше скорости проникновения при температуре 973 К.

Поскольку в рассматриваемых условиях проводимость пор для паров не меняется, это означает, что скорость восстановления превышает скорость диффузии паров магния в объём засыпки, и поэтому пока не восстановится верхний слой, пары не попадают в слой, расположенный ниже. Таким образом, скорость проникновения паров определяется количеством магния, поступающего в зону реакции.

Значительно меньшее увеличение массы при восстановлении гранулированного пентаоксида, по сравнению с расчётным, является следствием неполного восстановления Ta_2O_5 внутри гранул.

3.3.2 Влияние условий восстановления на характеристики танталовых порошков

Результаты исследования влияния температуры, давления в реакторе и времени выдержки на характеристики танталовых порошков приведены в таблице 7.

Эксперименты показали снижение остаточного содержания магния в порошках с увеличением времени выдержки (рисунок 7). Насыпная плотность порошков составила $2.4-3.2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, что является аномально высоким показателем для порошков с большой удельной поверхностью. Для сравнения насыпная плотность танталовых порошков натриетермического восстановления с удельной поверхностью $5 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1} - 0.6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [24].

Таблица 7 – Влияние условий восстановления на характеристики порошков

№	$S_{Ta_2O_5},$ $m^2 \cdot g^{-1}$	Давление	Т, К	t, ч	$S_{Ta},$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$C_{Mg} \cdot 10^3,$ %	C_O	
							%	$mg \cdot m^{-2}$
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

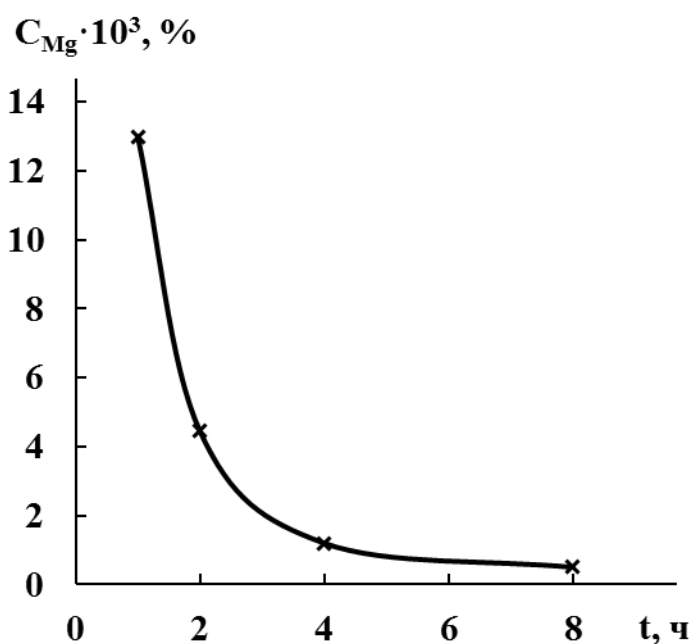


Рисунок 7 – Зависимость содержания магния в порошках от длительности выдержки

Сочетание большой поверхности и высокой насыпной плотности обусловлено механизмом образования частиц порошка, рассмотренного нами ранее (глава 1, стр. 34-35).

Данные таблицы 7 свидетельствуют о том, что порошки 7-9, полученные восстановлением в атмосфере разреженного аргона при давлении 10 кПа, характеризуется удельной поверхностью, примерно в 2 раза

большой, чем порошки, полученные восстановлением в вакууме (таблица 7, порошки 4-6).

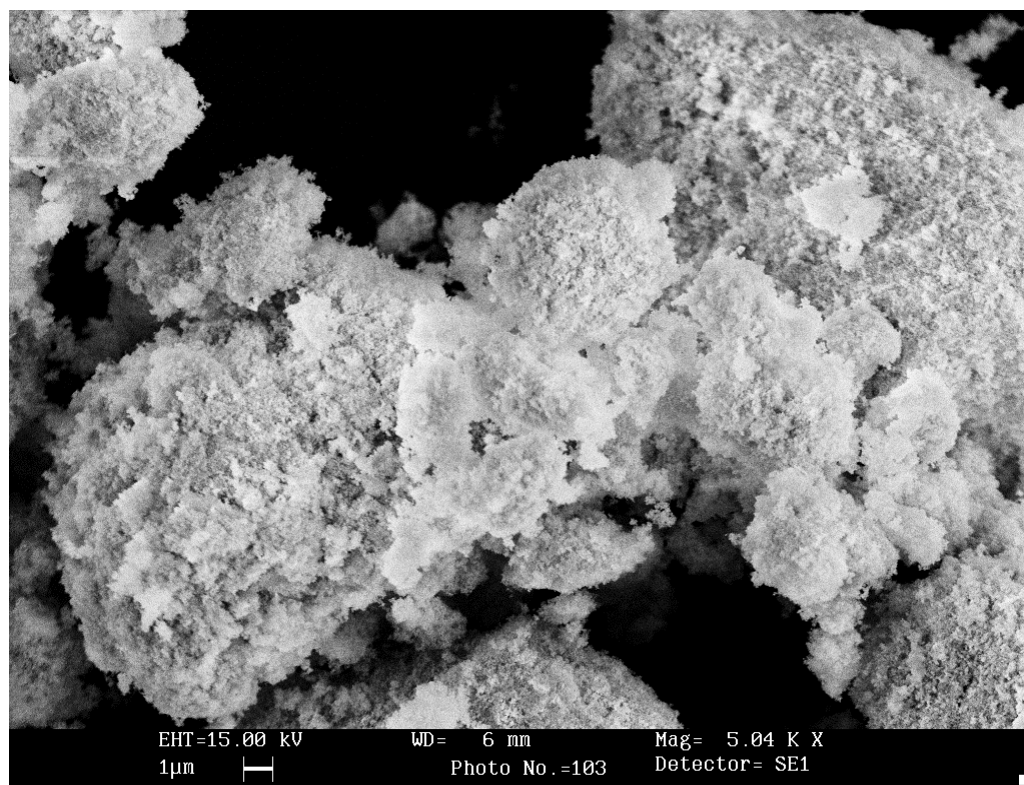
Можно предположить, что при большой скорости поступления паров магния в зону реакции при восстановлении в вакууме происходит локальный рост температуры до значений, существенно превышающих среднюю измеряемую. Это приводит к спеканию образовавшихся частиц тантала, уменьшению количества и увеличению размера пор, образующихся после выщелачивания оксида магния, и соответственно к уменьшению удельной поверхности порошка.

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

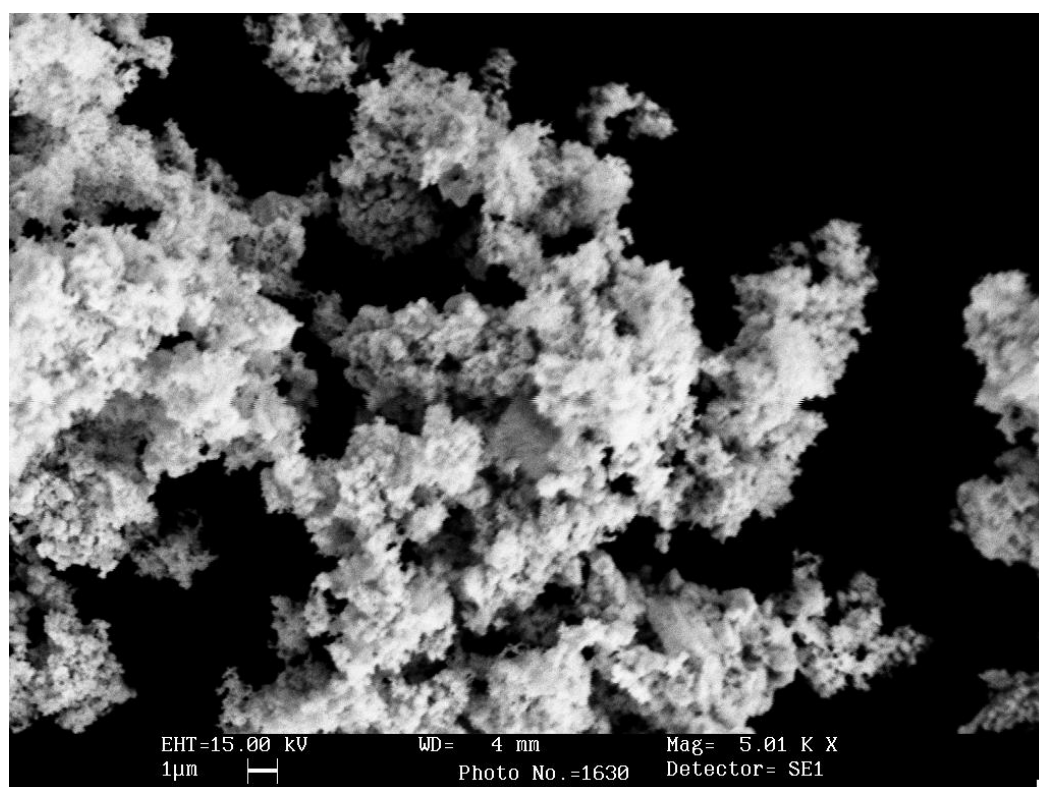
СЭМ-изображения магниетермического (таблица 7, № 5) и натриетермического танталовых порошков приведены на рисунке 8. Видно, что магниетермический порошок представлен пористыми губчатыми частицами, которые существенно отличаются от дендритных частиц порошка натриетермического восстановления. Можно считать, что сохраняется форма конгломератов пентаоксида, подвергнутого восстановлению. Особенности морфологии частиц магниетермических порошков также объясняются механизмом формирования структуры порошка при восстановлении.

При опробовании порошков в качестве материала анодов конденсаторов для уменьшения усадки в процессе спекания в порошки путём смачивания их 0.1 % раствором H_3PO_4 вводили фосфор в количестве 0.01 и 0.05 %, что, как показывают данные таблицы 8, позволило существенно повысить удельный заряд анодов.

Удельный заряд анодов достигал $180000-200000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$. Резкое уменьшение удельного заряда при повышении формовочного напряжения до 30 В (таблица 8, опыты 1 и 2; 11 и 12) свидетельствует о большой доле в порошке пор с размерами менее 10 нм, которые при таком напряжении формовки полностью заполняются растущим оксидом, а не вносят свой вклад в величину заряда. Большое количество таких пор является также причиной существенной зависимости удельного заряда от температуры спекания анодов (таблица 8, опыты 5 и 6; 7 и 8; 13 и 14).



а



б

Удельная поверхность ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и насыпная плотность ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$) порошков
соответственно: а – 6.3 и 2.4; б – 3.2 и 0.8

Рисунок 8 – СЭМ-изображения танталовых порошков:
а – магниетермического; б – натриетермического

Таблица 8 – Характеристики анодов конденсаторов

№	$S_{Ta},$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$C_{\phi},$ %	$T_{сп},$ К	$\rho_{сп},$ $g \cdot cm^{-3}$	$\Delta d \cdot d^{-1},$ %	$U_{\phi},$ В	$Q,$ $mkKл \cdot g^{-1}$
1	4.8	-	1423	5.6	5.1	15	140040
2						30	74850
3		0.05	1473	4.8	1.7	10	180740
4						15	141990
5				5.1	2.7	15	150550
6			1573	6.6	11	15	98520
7	5.8	-	1373	5.7	7.8	16	191150
8			1423	7.0	12		144630
9		0.01	1373	5.1	4.0		202620
10			1423	6.0	6.5		185590
11	5.9	-	1423	7.2	9.8	15	130150
12						30	87020
13		0.05	1423	5.6	1.3	15	162060
14			1473	5.7	3.1	15	140240
15				6.1	3.2	20	129650

3.4 Выводы

1. Экспериментально подтверждены данные термодинамического моделирования о взрывном характере восстановления пентаоксида тантала магнием при инициировании взаимодействия нагревом смеси реагентов. В продуктах реакции кроме металлического тантала установлено наличие нерастворимого в кислоте танталата магния $Mg_4Ta_2O_9$. Введение в шихту с избытком восстановителя 100 % в качестве теплового балласта хлорида натрия при мольном отношении $NaCl:Ta_2O_5 = 4$ привело к снижению температуры реакции до 1163 К и росту удельной поверхности порошка тантала в 3 раза.

2. Скорость проникновения паров магния в слой восстанавливаемого соединения определяется пористостью материала и давлением паров магния в реакторе. Магний в каждый последующий микрослой загрузки поступает

после восстановления слоя, лежащего выше. При увеличении температуры с 973 до 1073 К средняя скорость проникновения увеличилась в 2.5 раза.

3. 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. Получен порошок с удельной поверхностью $12.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием магния $1.2 \cdot 10^{-3} \%$.

4. Полученные порошки могут служить основой для изготовления анодов конденсаторов с удельным зарядом $150000\text{-}180000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ при напряжении формовки 16 В.

4 ВОССТАНОВЛЕНИЕ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА [68, 69]

4.1 Аппаратура и методика экспериментов

Пентаоксид тантала смешивали в необходимых пропорциях с порошком магния и прессовали в таблетки диаметром 20 мм высотой 16.7-20.8 мм. Влияние плотности прессовки, температуры шихты и гранулометрического состава реагентов на скорость горения исследовали с использованием таблеток, спрессованных из смеси 10 г Ta_2O_5 и 3 г порошка Mg. Это соответствует избытку восстановителя 10 % по отношению к стехиометрическому количеству. При определении влияния плотности прессовки на скорость горения использовали таблетки с относительной плотностью 29, 32 и 35 %. Относительную плотность таблетки рассчитывали следующим образом

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{т}}}{j_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \cdot \rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5} + j_{\text{Mg}} \cdot \rho_{\text{Mg}}} \cdot 100\%, \quad (24)$$

где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность таблетки, %;

$\rho_{\text{т}}$ – плотность таблетки, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;

$j_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ и j_{Mg} – массовые доли пентаоксида тантала и магния в таблетке соответственно;

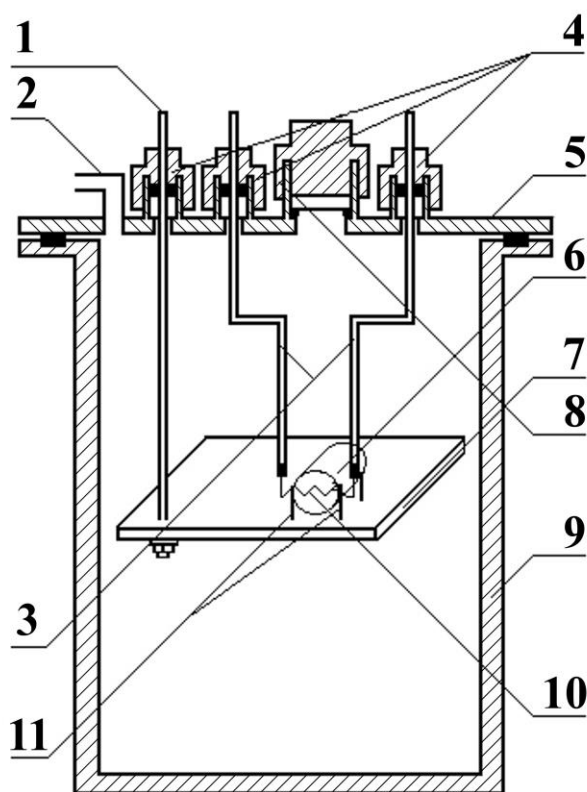
$\rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ и ρ_{Mg} – плотности Ta_2O_5 (8.37) и Mg (1.74) [33] соответственно, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

В остальных случаях относительная плотность таблеток составляла 35 %.

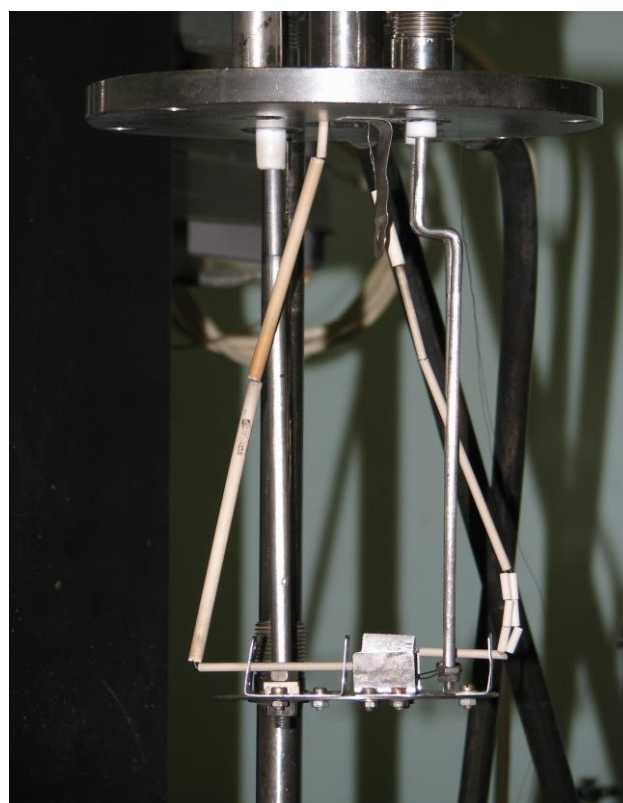
При исследовании зависимости скорости горения от размеров частиц восстановителя применяли фракции порошка магния МПФ-1: 0.125-0.28, 0.28-0.40 и 0.40-0.63 мм. Влияние количества восстановителя на параметры горения исследовали при избытке магния 25, 38, 50 и 75 % относительно стехиометрического количества по реакции (7). Хлорид натрия вводили в

шихту, содержащую избыток магния 50 %, в количестве от 1 до 4 молей на моль пентаоксида тантала.

Восстановление вели в реторте-реакторе из нержавеющей стали 9 (рисунок 9). На крышке 5 реторты имелись патрубки для подсоединения вакуумной системы 2; ввода термопар 8, штока 1 крепления подставки 7 и токоподводов 3. Таблетку 6 закрепляли в вертикальные держатели 11, установленные на горизонтальной подставке. Это обеспечивало фиксацию таблетки и её надежный контакт со спаями торцевых термопар и спиралью 10. Спираль изготавливали из танталовой проволоки диаметром 0.6 мм с числом витков 5 и диаметром витка 1 мм. Для инициирования реакции через неё пропускали ток 32 А при напряжении 8 В.



а



б

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 9 – Экспериментальная установка для восстановления в режиме СВС

а – схема установки; б – вид рабочего узла

В центральной части таблетки сверлили отверстие диаметром 1.5 мм, в которое также вставляли термопару (термопары на рисунке 9а не показаны). Готовую сборку помещали в реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 7-13 Па, заполняли аргоном до давления 0.1 МПа и инициировали реакцию при помощи спирали.

При исследовании влияния температуры шихты на скорость горения реактор нагревали в печи до необходимой температуры. Температуру контролировали по показаниям торцевых термопар.

После восстановления и охлаждения таблетку извлекали из реактора и измельчали в танталовой ступке, затем реакционную массу обрабатывали также, как после восстановления парами магния (раздел 3.1, стр. 53).

Температуру на торцах таблетки измеряли с помощью платинородиевых термопар ПР10/0, температуру в центре таблетки – вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20. Диаметр термопарной проволоки – 0.5 мм. Показания термопар с частотой 1 кГц фиксировали на персональном компьютере при помощи аналого-цифрового преобразователя Е14-140 производства фирмы «L-Card». Типичные кривые изменения температуры на торцах таблетки в процессе эксперимента представлены на рисунке 10.

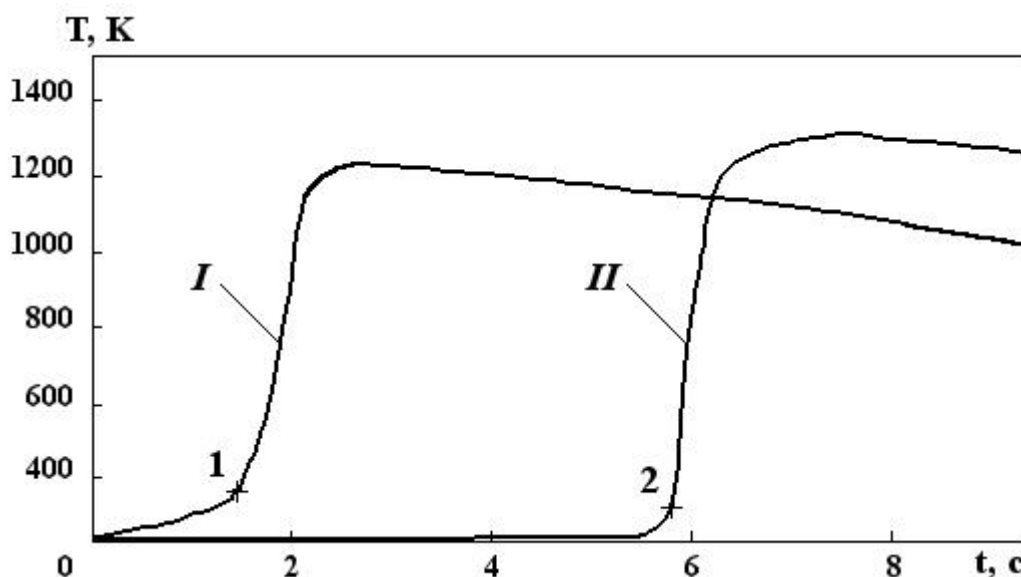


Рисунок 10 – Типичное изменение температуры на переднем (I) и заднем (II) торцах таблетки в процессе восстановления

Кривая I соответствует изменению температуры на переднем торце таблетки, кривая II – изменению температуры на заднем торце. Поскольку

восходящие участки кривых практически параллельны, за время прохождения волны горения принимали промежуток времени между точками 1 и 2, соответствующими началу резкого повышения температуры.

Скорость горения рассчитывали по соотношению (8) (стр. 24). Расстояние между термопарами (l) соответствовало высоте таблетки (h_T), интервал времени между сигналами от термопар, соответствующими началу реакции (t_T) – промежутку времени между началом реакции на торцах таблетки.

За температуру горения принимали максимальную температуру, измеренную в центре таблетки.

4.2 Характер процесса

Эксперименты показали, что после инициирования в месте контакта реагентов с нагретой спиралью реакция протекает достаточно спокойно, самопроизвольно распространяясь по всему объёму таблетки. В процессе горения таблетки наблюдали увеличение давления в реакторе на 20-30 кПа, обусловленное повышением температуры аргона. Подобный характер процесса существенно отличается от восстановления в режиме теплового взрыва при инициировании реакции нагревом смеси реагентов.

В режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза после инициирования взаимодействия имеет место послойное горение, при котором реакция протекает в узкой зоне фронта горения, самопроизвольно перемещающейся по реакционной смеси в виде волны горения и отделяющей исходные реагенты от продуктов реакции. При этом в единицу времени выделяется гораздо меньшее количество теплоты, и до максимальной температуры разогрета лишь часть реагентов. Таким образом, не происходит одновременного образования большого количества паров магния, что обуславливает указанный характер взаимодействия.

Продукты восстановления (рисунок 11) представляли собой таблетки цилиндрической формы чёрного цвета со слоистой структурой, покрытые белым налетом оксида магния. В месте контакта таблетки с подставкой наблюдали некоторое количество магния.



Рисунок 11 – Продукты магнитоермического восстановления в режиме СВС

4.3 Влияние условий восстановления на скорость и температуру горения

4.3.1 Влияние плотности и температуры шихты на скорость горения

Исследование зависимости скорости горения системы $Ta_2O_5+5.5Mg$ от плотности таблетки показало невозможность инициирования горения таблеток плотностью $2.7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (относительная плотность 38.5 %). Таблетки с относительной плотностью менее 29 % не обладали достаточной механической прочностью. В связи с этим, влияние плотности шихты на скорость горения определяли с использованием таблеток с относительной плотностью 29-35 %. Результаты исследования приведены в таблице 9.

Из данных таблицы видно, что увеличение плотности прессовки привело к снижению скорости горения. Это, наряду с наличием критической плотности, превышение которой не позволяет осуществить процесс в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, соответствует известным закономерностям СВС со стадией магнитоермического восстановления [52].

Таблица 9 – Влияние плотности таблетки на скорость горения

№	$\rho_T, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$h_T, \text{мм}$	$t_T, \text{с}$	$v_T, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$v_{T_{\text{ср}}}, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$
1	2.1	29	20.2	2.80	7.2	7.15
2				2.85	7.1	
3	2.3	32	18.2	3.32	5.5	5.65
4				3.12	5.8	
5	2.5	35	16.7	4.25	4.0	3.80
6				4.58	3.6	
7				4.39	3.8	

В таблице 10 приведены результаты исследования влияния температуры шихты на скорость горения. С повышением температуры наблюдали увеличение скорости горения, что является следствием сокращения промежутка времени, необходимого для нагрева реагентов до температуры начала реакции теплопередачей от фронта горения. Графически зависимости скорости горения от плотности таблетки и температуры шихты приведены на рисунке 12.

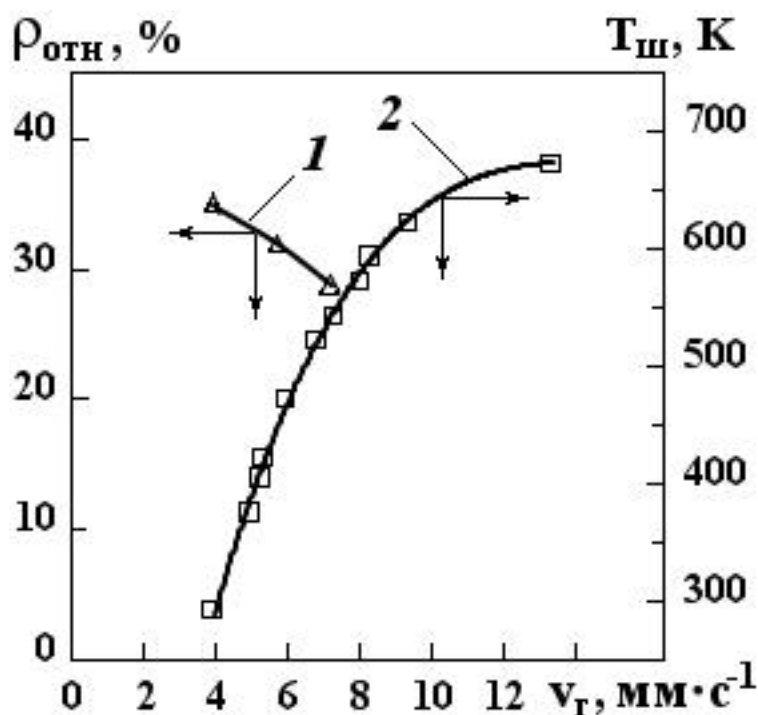


Рисунок 12 – Зависимости скорости горения от относительной плотности таблетки (1) и температуры шихты (2)

Таблица 10 – Влияние температуры шихты на скорость горения

№	$T_{ш}, K$	t_r, c	$v_r, мм \cdot c^{-1}$	$v_{rcp}, мм \cdot c^{-1}$
1	293	4.58	3.6	3.93
2		4.25	4.0	
3		3.90	4.3	
4		4.39	3.8	
5	403	3.21	5.2	5.20
6		3.00	5.6	
7		3.47	4.8	
8	473	3.34	5.0	5.83
9		2.84	5.9	
10		2.53	6.6	
11	523	2.57	6.5	6.75
12		2.38	7.0	
13	573	2.17	7.7	8.27
14		1.85	9.0	
15		2.05	8.1	
16	623	1.90	8.8	9.20
17		1.89	8.8	
18		1.66	10.1	
19	673	1.34	12.5	13.5
20		1.21	13.8	
21		1.16	14.4	
22		1.26	13.3	

4.3.2 Влияние гранулометрического состава реагентов

Результаты исследования зависимости скорости и температуры горения от размера частиц восстановителя и удельной поверхности пентаоксида тантала приведены в таблице 11. Видно, что с увеличением поверхности пентаоксида тантала и уменьшением размеров частиц восстановителя скорость и температура горения возрастают.

Таблица 11 – Влияние гранулометрического состава реагентов на скорость горения

№	$S_{Ta_2O_5},$ $м^2 \cdot г^{-1}$	Фракция Mg, мм	$t_r,$ с	$v_r,$ $мм \cdot с^{-1}$	$v_{rcp},$ $мм \cdot с^{-1}$	$T_r,$ К	$T_{rcp},$ К
1	2.2	0.125-0.28	3.34	5.0	5.15	-	-
2			3.14	5.3		-	-
3		0.28-0.40	3.38	4.9	4.50	-	-
4			4.06	4.1		-	-
5		0.40-0.63	3.88	4.3	4.30	-	-
6			3.85	4.3		-	-
7		<0.63*	3.66	4.6	4.70	-	2021
8			3.52	4.7		2063	
9			3.50	4.8		1993	
10			3.65	4.6		2008	
11	5.6	0.125-0.28	2.00	8.4	7.90	2158	2101
12			2.26	7.4		2043	
13		<0.63*	2.72	6.1	6.30	2008	2003
14			2.77	6.0		2013	
15			2.45	6.8		1988	
16	8.4	0.125-0.28	2.47	6.8	6.75	2318	2318
17			2.50	6.7		-	

Примечание – * – Порошок магния МПФ-1 в состоянии поставки

Максимальная скорость горения достигнута при использовании смеси порошка магния с частицами размером менее 0.28 мм и пентаоксида тантала с удельной поверхностью $5.6 м^2 \cdot г^{-1}$ (таблица 11, опыты 11 и 12). Дальнейшее увеличение удельной поверхности пентаоксида на скорость горения не повлияло, однако температура горения существенно возросла.

Изменение средних значений скорости горения в случае использования фракций порошка магния с размерами частиц 0.28-0.40 и 0.40-0.63 мм находится в пределах погрешности эксперимента.

4.3.3 Влияние избытка восстановителя и теплового балласта

Результаты исследования влияния избытка магния на скорость и температуру горения представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Влияние избытка магния на скорость и температуру горения

№	$\Delta m_{\text{Mg}}, \%$	$h_{\text{T}}, \text{мм}$	$t_{\text{T}}, \text{с}$	$v_{\text{T}}, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$v_{\text{Tcp}}, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$T_{\text{T}}, \text{К}$	$T_{\text{Tcp}}, \text{К}$
1	10	16.7	3.58	4.7	4.6	2003	2006
2			3.77	4.4		2008	
3	38	18.5	4.18	4.4	4.6	1988	1983
4			3.86	4.8		1978	
5	50	19.4	3.62	5.4	5.6	1383	1391
6			3.40	5.8		1398	
7	75	20.8	3.86	5.4	5.35	1378	1378
8			3.92	5.3		1378	

Эксперименты показали, что увеличение избытка магния в шихте, играющего роль своеобразного теплового балласта, от 10 до 38 % влияния на скорость и температуру горения практически не оказало. Резкое снижение температуры горения до 1391 К произошло при избытке магния в шихте 50 %. Это несколько расходится с данными термодинамического расчёта, в соответствии с которыми при избытке магния 50 % температура реакции составляет 1935 К, а температура на уровне 1373 К отвечает большему избытку магния в шихте – 75 %. Некоторый рост скорости горения с увеличением содержания магния в шихте, вероятно, является следствием повышения её теплопроводности.

Дополнительное введение в шихту в качестве теплового балласта хлорида натрия к существенному снижению температуры, как это предсказывалось термодинамическими расчётами (рисунок 2), не привело (таблица 13). Напротив, отмечался некоторый рост температуры горения, особенно, в случае шихты, с мольным отношением $\text{NaCl}:\text{Ta}_2\text{O}_5$, равным 2 (таблица 13, опыт 3), который будет обсуждён в дальнейшем.

Таблица 13 – Параметры горения шихты с добавкой хлорида натрия

№	$\frac{\text{NaCl}}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ мольн.	Состав шихты, г			h_T , мм	t_T , с	v_T , мм·с ⁻¹	T_T , 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

Наблюдаемое равномерное уменьшение скорости горения с увеличением содержания в шихте хлорида натрия обусловлено расходом выделяющегося при реакции тепла на нагрев и плавление NaCl.

4.4 Характеристики полученных порошков

Удельная поверхность и содержание магния в полученных порошках приведены в таблице 14. Для проверки влияния испарения магния из поверхностного слоя таблетки на степень восстановления исследовали порошок из центральной области (таблица 14, 1ц) и поверхностного слоя таблетки (таблица 14, 1п). Поскольку содержание магния в них одинаковое, можно считать, что его испарение не оказывает большого влияния, и процесс можно вести без повышения давления аргона в реакторе.

Порошки характеризовались высоким содержанием магния (таблица 14, опыты 1-4, 8). Можно было предположить, что это обусловлено наличием оксида магния в закрытых порах, недоступного для выщелачивания. Однако рентгенофазовый анализ показал, что в порошках, кроме металлического тантала присутствовал танталат магния Mg₄Ta₂O₉. Его содержание (C_{Там}), указанное в таблице, рассчитывали, исходя из концентрации магния в порошке. Таким образом, около 20 % пентаоксида тантала и соответствующее количество магния не участвовало в восстановлении, уменьшая количество выделяющегося при реакции тепла, и, кроме этого, дополнительно они служили тепловым балластом. Это, наряду с тепловыми

потерями, является причиной более низкой температуры горения в экспериментах по сравнению с расчётной.

Таблица 14 – Характеристики полученных порошков

№	$S_{Ta_2O_5},$ $м^2 \cdot г^{-1}$	Фракция Mg, мм	$\Delta m_{Mg},$ %	$\frac{NaCl}{Ta_2O_5}$ мольн.	$v_r,$ $мм \cdot с^{-1}$	$T_r,$ К	$S_{Ta},$ $м^2 \cdot г^{-1}$	$C_{Mg},$ %	$C_{TaM},$ %
1ц*	2.2	<0.63***	10	0	4.7	2021	0.6	4.6	29
1п**								4.4	28
2	2.2						1.0	3.6	22
3	3.0	<0.63***	25	0	4.7	1989	-	4.9	31
4			75		5.6	1664	-	4.5	28
5	5.6	<0.63***	10	0	6.3	2003	0.9	-	-
6		0.125-0.28			7.9	2101	0.7	-	-
7	8.4	<0.63***	10	0	6.8	1963	1.0	-	-
8	5.6		50	0	8.8	1373	3.9	5.1	32
9	5.6	<0.63***	50	1	4.1	1378	5.6	1.2	7.4
10				2	3.4	1448	6.5	0.2	-
11				3	2.5	1403	7.6	0.07	-
12				4	1.5	1333	9.6	0.07	-

Примечания

1 * – 1ц – центральная часть таблетки

2 ** – 1п – поверхностная часть таблетки

3 *** – порошок МПФ-1 в состоянии поставки

Концентрация танталата магния в порошках, полученных без добавки хлорида натрия (таблица 14, порошки 1-4, 8), практически не зависела от условий восстановления. Изменение удельной поверхности пентаоксида и избытка магния влияния на степень восстановления тантала практически не оказало.

Как и в случае восстановления смеси пентаоксида тантала с магнием, образование танталата происходит в результате взаимодействия в условиях высокой температуры исходного Ta_2O_5 с продуктом реакции – оксидом магния. Эти данные коррелируют с результатами работы [37].

Значительное уменьшение концентрации магния (до 1.2 %) и соответственно $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (до 7.4 %), свидетельствующее о большей степени восстановления, наблюдали в порошке, полученном при горении шихты, соответствующей системе Ta_2O_5 -7.5Mg-NaCl с мольным отношением NaCl: Ta_2O_5 , равным 1 (таблица 14, опыт 9). А в порошках, полученных при добавке в шихту хлорида натрия в количестве 2-4 моля на моль Ta_2O_5 , танталат магния отсутствовал (таблица 14, опыты 10-12).

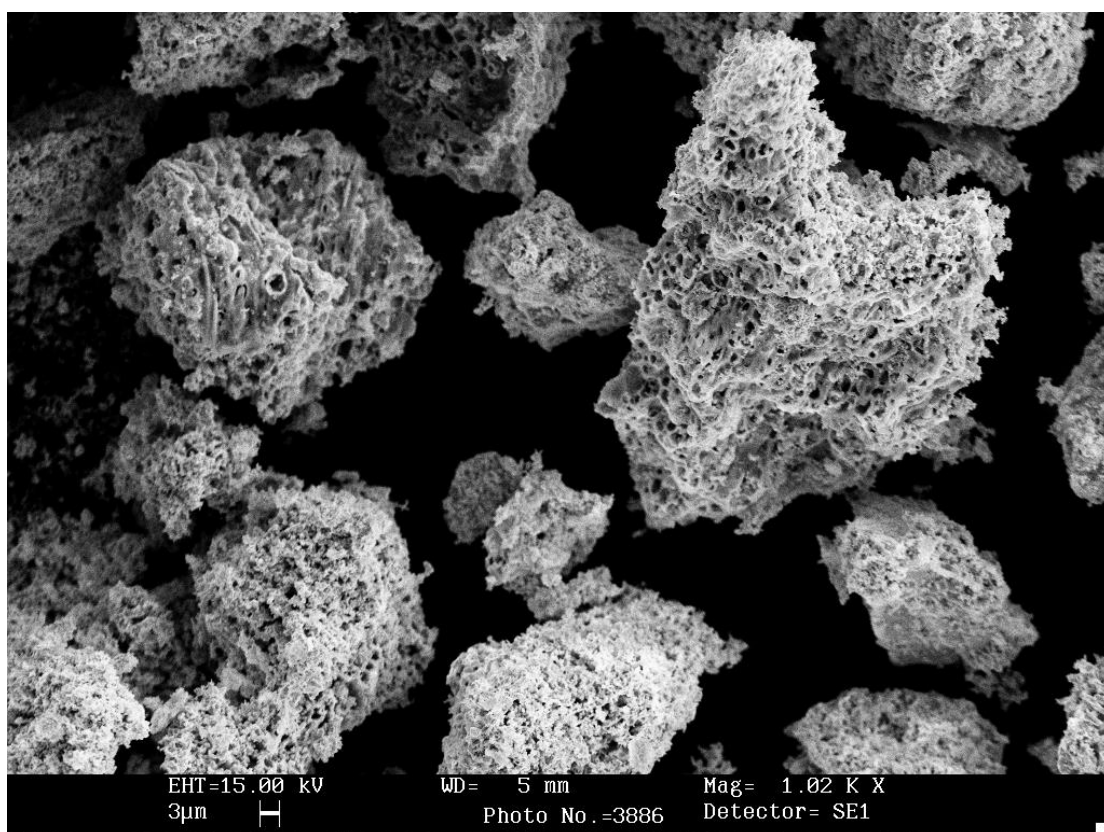
Такой же эффект наблюдался в работе [37], авторы которой считают, что причиной этого является разделение образующегося при реакции оксида магния и исходного пентаоксида расплавом хлорида натрия.

Возможно, причиной более полного восстановления также является уменьшение скорости горения шихты с добавкой NaCl.

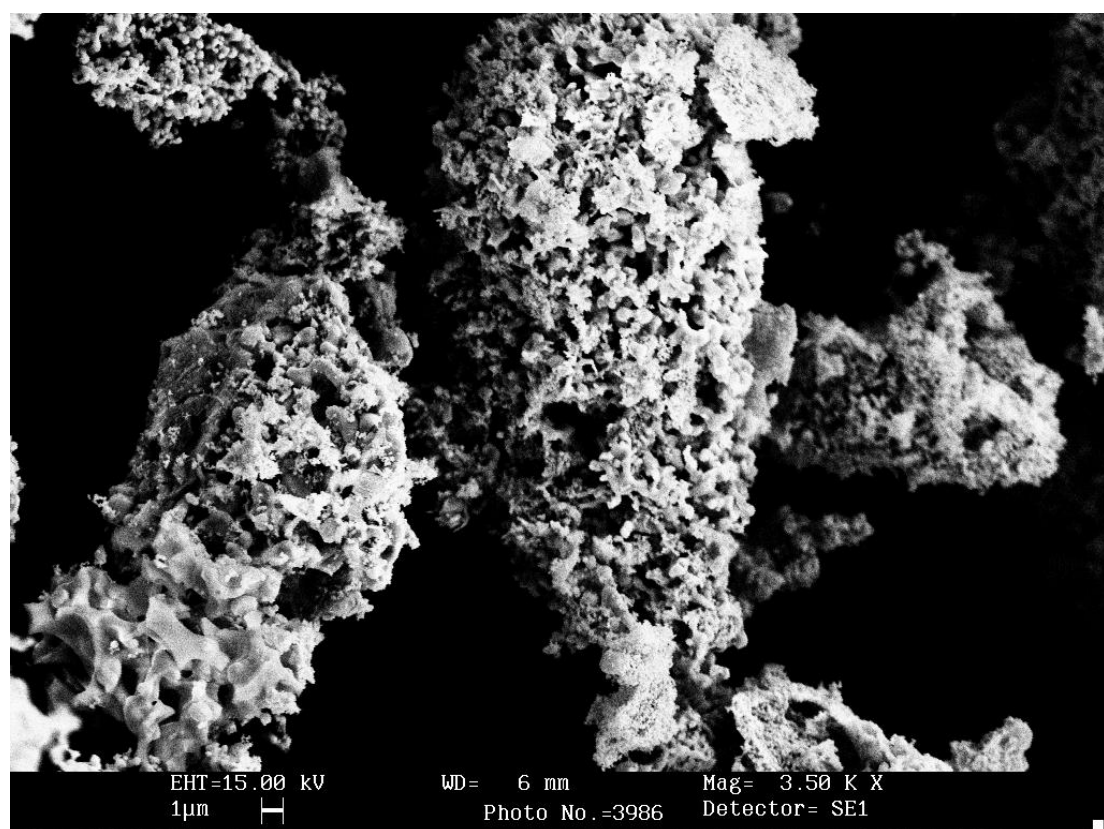
Более полное восстановление и, следовательно, выделение большего тепла при реакции, обуславливает наблюдаемое, несмотря на наличие теплового балласта, некоторое возрастание температуры горения шихты с добавкой одного и, особенно, двух молей хлорида натрия на моль пентаоксида (таблица 13, опыты 2 и 3). Увеличение количества теплового балласта в шихте с мольным отношением NaCl: Ta_2O_5 , равным 3 или 4 (таблица 13, опыты 4 и 5), как и следует, привело к снижению T_r .

При горении смесей Ta_2O_5 -Mg с избытком магния в шихте 10 % по отношению к стехиометрическому количеству получены порошки с удельной поверхностью $0.6\text{--}1.0 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ (таблица 14). Удельная поверхность порошков, полученных при избытке магния 50 %, увеличилась в несколько раз – до $3.9 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Рост удельной поверхности порошков происходит также с увеличением содержания в шихте хлорида натрия. Данный эффект является, прежде всего, следствием снижения температуры горения, а также наличия расплавленного магния, а в смесях Ta_2O_5 -Mg-NaCl дополнительно расплава хлорида натрия, препятствующих спеканию первичных металлических частиц и способствующих образованию частиц с более развитой структурой.

Как показывают приведённые на рисунке 13 снимки СЭМ, порошок представлен крупнопористыми губчатыми частицами.



a



б

Рисунок 13 – СЭМ-изображения порошка, полученного в режиме СВС,
удельная поверхность $1.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

4.5 Дополнительное восстановление порошков [69]

С целью снижения содержания магния и кислорода в порошках, полученных в режиме СВС, их подвергали дополнительному восстановлению. При этом исследовали влияние температуры процесса, времени выдержки, а также возможность улучшения характеристик порошка за счёт введения хлоридов кальция и натрия, улучшающих смачиваемость тантала магнием.

Процесс осуществляли в двух вариантах: в смеси с порошком магния МПФ-1 при давлении аргона 110 кПа при температуре 1073 и 1173 К или в парах магния при температуре 1073 К в вакууме. Массу магния брали с избытком 100 % относительно стехиометрического количества, необходимого по реакции (13) (стр. 42).

Навеска исходного порошка составляла 20 г, масса порошка магния – 2.7 г. 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. Наличие на поверхности частиц галогенидов, как показали предыдущие исследования, способствует улучшению смачиваемости порошка магнием. Шихту, смоченную хлоридами, сушили на воздухе при температуре 373 К. Аппаратура, методика экспериментов, обработки продуктов реакции и исследования характеристик полученных порошков, аналогичны использованным при исследовании восстановления пентаоксида в смеси с магнием и парами магния (раздел 3.1, стр. 51-54).

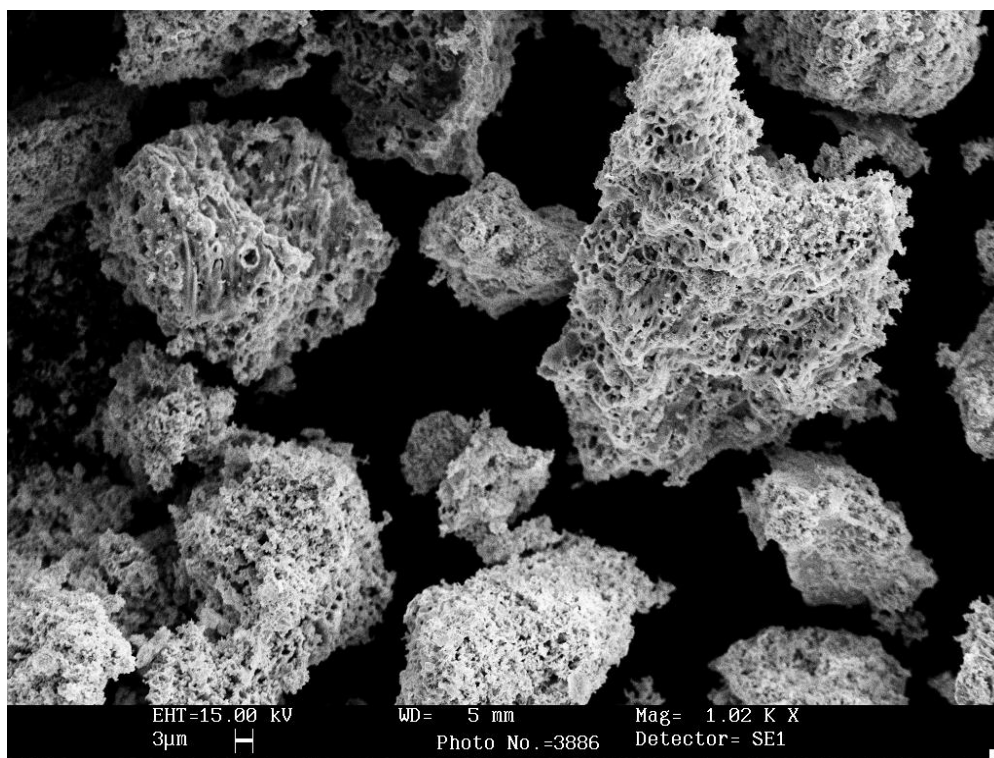
Реакция дополнительного восстановления порошка, полученного в режиме СВС, в смеси реагентов протекала спокойно и не сопровождалась выбросом шихты из реакционного стакана, что имело место при восстановлении пентаоксида.

Влияние условий дополнительного восстановления на характеристики порошков отражено в таблице 15. Низкое содержание в порошках кислорода, не превышающее его количество в поверхностном оксиде ($2.5\text{--}3.0 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}$), и магния свидетельствует о полном восстановлении танталата. Увеличение продолжительности выдержки и температуры процесса позволило несколько уменьшить содержание магния.

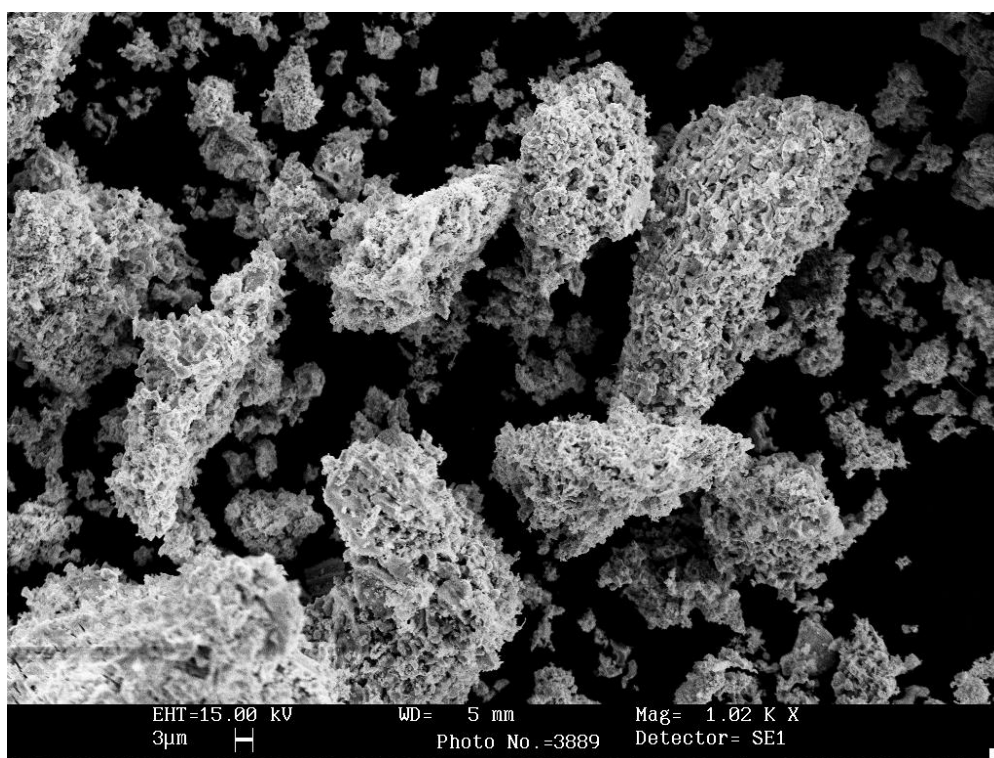
Таблица 15 – Влияние условий дополнительного восстановления на характеристики порошков

№	Режим восстановления						Порошок после восстановления			
	Смачивание	Т, К	t, ч	S _{исх} , м ² ·г ⁻¹	C _{Mg} , %	C _{TaM} , %	S _{кон} , м ² ·г ⁻¹	C _{Mg_{кон}} ·10 ³ , %	C _O	
									%	мг·м ⁻²
Восстановление в смеси с магнием										
1	-	1073	2	0.6	4.6	29	11.4	90	2.3	2.0
2			4				11.3	21	2.1	1.9
3			8				10.1	9.0	1.8	1.8
4	-	1073	2	0.7	5.2	32	10.5	50	2.1	2.0
5	CaCl ₂						5.3	140	1.4	2.6
6	NaCl						8.8	50	1.7	1.9
7	-	1073	2	1.0	5.3	33	11.4	30	2.4	2.1
8	CaCl ₂						5.0	210	2.0	4.0
9	NaCl						7.3	70	1.7	2.3
10	-	1073	4	0.7	5.2	32	8.0	23	1.9	2.6
11	CaCl ₂						4.1	100	1.2	3.0
12	NaCl						6.9	30	1.6	2.3
13	-	1073	4	1.0	5.3	33	9.4	17	2.0	2.1
14	CaCl ₂						4.3	150	1.2	2.8
15	NaCl						5.0	20	1.2	2.4
16	-	1173	2	0.7	5.2	32	6.5	4.0	1.3	2.0
17			4				6.7	2.0	1.3	1.9
Восстановление парами магния										
18	-	1073	1	0.7	5.2	32	5.9	600	1.3	2.2
19			2				6.9	420	1.8	2.6

Особое внимание следует обратить на аномальное увеличение поверхности порошков, хотя в результате повторной термообработки поверхность порошка должна была бы существенно уменьшиться, как это обычно наблюдается при раскислении металлических порошков с большой удельной поверхностью магнием в таких же условиях [70]. Исследование с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что существенных изменений в морфологии порошка после дополнительного восстановления не произошло (рисунок 14).



а



б

а – порошок, полученный в режиме СВС, удельная поверхность $1.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$;

б – порошок после термообработки в смеси с магнием, удельная поверхность $11.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

Рисунок 14 – СЭМ-изображения порошков до (а) и после (б) дополнительного восстановления

Вероятно, при дополнительном восстановлении происходят незаметные внешне изменения структуры внутри губчатых частиц, приводящие к увеличению поверхности, но без существенного изменения размера частиц.

Такое аномальное изменение удельной поверхности порошка даёт основание считать, что при восстановлении танталата магния, как мы полагали ранее, образуется порошок тантала с чрезвычайно большой поверхностью. Поскольку при наличии 30 % танталата в порошке удельная поверхность возросла с 0.6-1.0 до 11 м²·г⁻¹, ориентировочная оценка показывает, что удельная поверхность порошка, полученного восстановлением Mg₄Ta₂O₉, должна превышать 30 м²·г⁻¹. Очевидно, структура частиц такого порошка существенно отличается от структуры частиц, образовавшихся при восстановлении в режиме СВС. Вклад поверхности новообразованных частиц в величину общей удельной поверхности компенсирует и превышает уменьшение поверхности исходного порошка в результате сглаживания микронеровностей и укрупнения частиц в результате дополнительной термообработки.

Существенное снижение удельной поверхности порошков, полученных при восстановлении шихты с добавлением хлорида натрия и, особенно, хлорида кальция, может быть следствием ускоренной поверхностной диффузии атомов тантала, обусловленной более чистой поверхностью металла. Однако более вероятно, что улучшение смачиваемости частиц магнием приводит к изменению условий восстановления. Основная часть материала взаимодействует с жидким магнием, в то время как при плохой смачиваемости основным реагентом-восстановителем являются пары магния, т.е. меняется механизм восстановления.

Меньшая удельная поверхность порошков, полученных при дополнительном восстановлении в вакууме (таблица 15, опыты 18 и 19), объясняется особенностями методики эксперимента. Вакуумирование реактора при температуре 1073 К приводит к резкому росту скорости испарения магния и соответственно увеличению количества восстановителя, поступающего в зону реакции. Это, как установлено нами ранее, приводит к существенному уменьшению поверхности получаемого порошка.

4.6 Выводы

1. Впервые показана возможность восстановления пентаоксида тантала магнием в режиме СВС без применения повышенного давления. Для шихты состава $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}5.5\text{Mg}$ установлено наличие критической плотности прессовки $2.7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (относительная плотность 38.5 %), превышение которой не позволяет инициировать взаимодействие между реагентами.

2. Определены параметры горения в зависимости от плотности прессовок, гранулометрического состава и температуры шихты. Увеличение избытка магния в шихте до 50 % позволило уменьшить температуру горения с 1978 до 1396 К. Скорость горения при этом возросла от 4.37 до $5.60 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$.

3. Установлено наличие в продуктах восстановления, кроме металлического тантала, танталата магния $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, содержание которого на уровне 30 %. В продуктах, полученных восстановлением шихты с мольным отношением $\text{NaCl}:\text{Ta}_2\text{O}_5$ не менее 2, танталат магния не обнаружен.

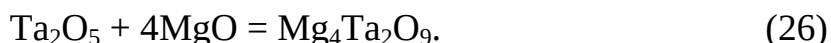
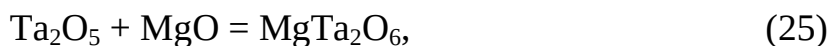
4. В системе $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Mg}$ с избытком магния 10 % получены порошки с удельной поверхностью $0.6\text{-}1.0 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. При восстановлении шихты с избытком магния 50 % и мольным отношением $\text{NaCl}:\text{Ta}_2\text{O}_5$, равным 4, получен порошок с удельной поверхностью $9.6 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, не содержащий танталат магния.

5. Установлено аномальное увеличение удельной поверхности порошков, полученных в режиме СВС, после дополнительного восстановления, обусловленное особенностями порошка, полученного восстановлением танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. Получен порошок с удельной поверхностью $11.4 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Остаточное содержание магния в порошках ($2.0\cdot 10^{-3}\text{-}6.0\cdot 10^{-1} \%$) свидетельствует о полном восстановлении $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$.

5 ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТАНТАЛАТОВ МАГНИЯ [71, 72]

5.1 Синтез танталатов $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$

Синтез вели методом спекания смеси Ta_2O_5 и оксида магния «ч. д. а.» в соответствии с реакциями



Для синтеза танталата $MgTa_2O_6$ (партия 1) 500 г пентаоксида тантала с удельной поверхностью $8.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ смешали с 51 г оксида магния, что соответствует избытку MgO 10 % по отношению к стехиометрическому количеству для проведения реакции (25).

Навески реагентов для синтеза $Mg_4Ta_2O_9$ составляли:

- 130 г Ta_2O_5 ($5.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и 48 г MgO (партия 1) или
- 500 г пентаоксида тантала ($8.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и 201 г оксида магния (партия 2).

В первом случае это соответствует стехиометрии реакции (26), во втором – избытку оксида магния 10 % относительно стехиометрического количества.

Стоит отметить, что хорошее усреднение смеси таких разнородных материалов как пентаоксид тантала (плотность $8.4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [33]) и оксид магния (плотность $3.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [33]) труднодостижимо. Реагенты смешивали в пластиковом смесителе типа «пьяная бочка» в случае синтеза танталата $MgTa_2O_6$ в течение 6 ч, при подготовке шихты для $Mg_4Ta_2O_9$ партий 1 и 2 – в течение 0.5 и 8 ч соответственно. Перемешанную шихту прессовали в таблетки диаметром 38 мм массой 44 г плотностью $2.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ($MgTa_2O_6$) или массой 51 г плотностью $2.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ($Mg_4Ta_2O_9$) и спекали. Спечённые таблетки измельчали в порошок. Содержание компонентов ориентировочно оценивали по интенсивности рефлексов на рентгенограммах продуктов синтеза.

Условия спекания и фазовый состав полученных продуктов приведены в таблице 16, гранулометрический состав, удельная поверхность и насыпная плотность – в таблице 17.

Таблица 16 – Фазовый состав продуктов синтеза танталатов

Синтезируемый танталат	Партия	T _{сп} , К	t, ч	Состав, %			
				Mg ₄ Ta ₂ O ₉	MgTa ₂ O ₆	Ta ₂ O ₅	MgO
MgTa ₂ O ₆	1	1173	7	10	45	35	10
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	1	1173	3	45	45	5	5
	2	1073	13	35	35	15	15

Таблица 17 – Гранулометрический состав и насыпная плотность продуктов синтеза

Синтезируемый танталат	Партия	S, м ² ·г ⁻¹	γ, г·см ⁻³	Фракция, мм	Содержание, %
MgTa ₂ O ₆	1	4.6	1.5	≥1.0	2.7
				0.8-1.0	5.4
				0.63-0.80	8.6
				0.40-0.63	26
				0.28-0.40	15
				0.10-0.28	39
				0.063-0.100	1.1
				<0.063	2.4
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	2	4.0	1.2	0.8-1.0	4.3
				0.63-0.80	8.6
				0.40-0.63	14
				0.10-0.40	31
				<0.10	42

Из данных таблицы 16 видно, что вследствие более низкой температуры спекания в случае партии 2 (синтез Mg₄Ta₂O₉), несмотря на увеличение длительности выдержки и использование пентаоксида тантала с большей удельной поверхностью, продукты синтеза характеризовались несколько меньшим содержанием Mg₄Ta₂O₉ (35 %), по сравнению с продуктами синтеза партии 1 (45 %).

Полученные результаты показывают, что использованные условия синтеза не позволяют получить продукт с высоким содержанием целевого танталата.

Наличие в конечных продуктах непрореагировавших исходных оксидов является следствием:

1. Неоднородности шихты при перемешивании больших порций реагентов в смесителе.

2. Низкой температуры спекания (1073, 1173 К).

Для устранения этих недостатков увеличили время перемешивания шихты в смесителе при синтезе $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (партия 3) с 8 до 14 ч. Дополнительно каждую отдельную порцию шихты перед прессованием таблетки перетирали в керамической ступке в течение 0.25 ч. Спекание вели при температуре 1473 К в течение 2 ч. Спечённые таблетки измельчали до крупности менее 1 мм. Фазовый состав полученного порошка, %: $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ – 75, MgTa_2O_6 – 25; удельная поверхность – $1.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Увеличение доли синтезируемого $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ в полученном продукте обусловлено более однородной шихтой, вследствие лучшего перемешивания перетиранием отдельных порций и повышением температуры спекания.

Для дальнейшего увеличения содержания танталата требуемого состава была опробована методика с использованием повторного спекания. Навески реагентов для синтеза $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (партия 4) составили 37 г Ta_2O_5 и 14 г MgO , для MgTa_2O_6 (партия 2) соответственно 45 и 4.3 г. Масса смеси соответствовала объёму, необходимому для заполнения пресс-формы. Порции шихты для получения $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ смешивали вручную в течение 0.5 ч перетиранием в керамической ступке. Шихту для синтеза MgTa_2O_6 перемешивали менее трудоёмким способом: при помощи мешалки во фторопластовом стакане в течение 0.25 ч, затем дополнительно 2 мин вручную.

Полученные смеси прессовали в таблетки диаметром 38 мм, плотностью 2.6 ($\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$) или $2.4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (MgTa_2O_6). Таблетки спекали в течение 2 ч при температуре 1473 К, затем измельчали, перемешивали полученный порошок, после чего вновь прессовали в таблетки до плотности 2.9 ($\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$) или $2.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (MgTa_2O_6) и спекали в аналогичных условиях. При синтезе MgTa_2O_6 процедуры измельчения, перемешивания и прессования повторили в третий раз, после чего прессовки спекали в течение 2 ч при температуре 1573 К. Полученные продукты синтеза измельчали до крупности менее 1 мм. Удельная поверхность порошков танталатов

составила $0.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Состав продуктов синтеза на разных стадиях получения данных партий и насыпная плотность материалов приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Характеристики продуктов синтеза танталатов

Синтезируемый танталат	Партия		Состав, %									γ , г·см ⁻³
			Mg ₄ Ta ₂ O ₉			MgTa ₂ O ₆			Ta ₂ O ₅			
			спекание									
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	4	4.1	85	92	-	15	8	-	-	-	-	-
		4.2	90	96	-	10	4	-	-	-	-	-
		4.3	98	98	-	2	2	-	-	-	-	-
	Смесь 4.1-4.3		-	95	-	-	5	-	-	-	-	1.5
MgTa ₂ O ₆	2		12	7	-	73	85	95	15	8	5	1.9

Видно, что повторное спекание позволило повысить содержание синтезируемого продукта. Увеличение температуры обработки привело к уменьшению удельной поверхности вследствие большего спекания частиц. Таким образом, спекание при 1473 и 1573 К позволяет синтезировать танталаты магния с содержанием целевого компонента на уровне 95 %, что вполне удовлетворительно для поставленных целей.

Рентгенограмма материала с содержанием $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ на уровне 95 % приведена на рисунке 15; СЭМ-изображения полученных порошков продуктов синтеза танталатов – на рисунке 16.

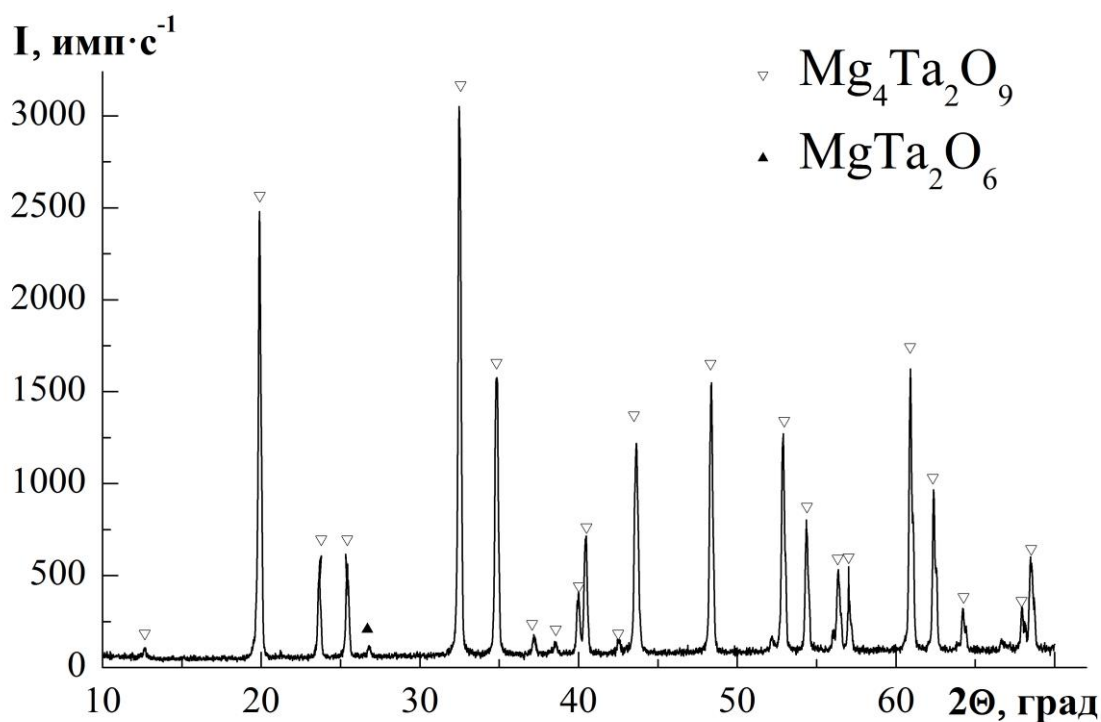
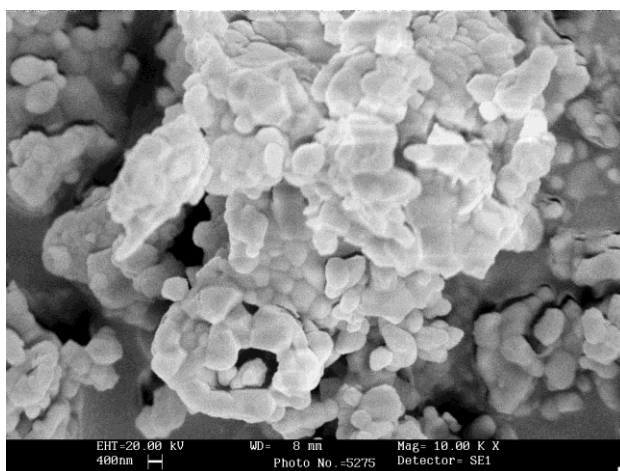
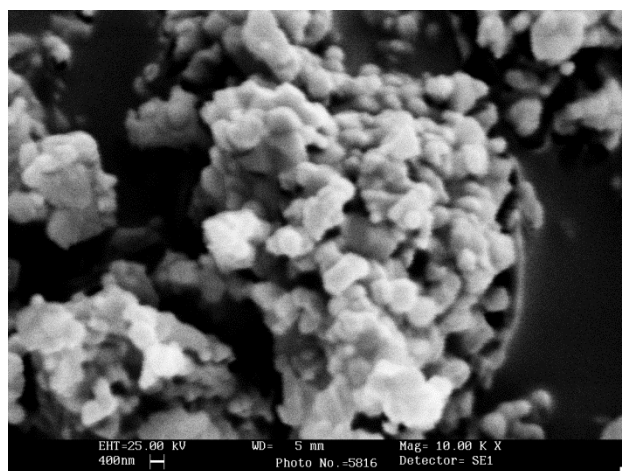


Рисунок 15 – Рентгенограмма синтезированного материала с содержанием $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ на уровне 95 %



а



б

Рисунок 16 – СЭМ-изображения порошков продуктов синтеза танталатов:

а – MgTa_2O_6 партии 2, температура спекания 1573 К;

б – $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ партии 4, температура спекания 1473 К

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

Mg₄Ta₂O₉ с удельной поверхностью 0.2 и 0.3 м²·г⁻¹. Для удаления пылевидных частиц, образующихся при размоле и покрывающих поверхность гранул, часть исходных порошков промывали дистиллированной водой, после чего сушили.

5.2 Влияние состава восстанавливаемых соединений и условий процесса на характеристики порошков тантала

Восстановление 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 5-20 кПа с выдержкой 1-8 ч.

Изменение температуры и остаточного давления позволяло регулировать скорость поступления паров магния в зону реакции. Для сравнения свойств получаемых порошков одновременно с продуктами синтеза танталатов восстанавливали пентаоксид тантала, использовавшийся при их получении, а также смесь пентаоксида и оксида магния в мольном отношении 1:4.

Скорость протекания рассматриваемых реакций при восстановлении парами магния, как было показано ранее (глава 3), определяется количеством магния, поступающего в зону взаимодействия реагентов.

Расчётное давление паров и удельная скорость испарения магния в вакууме для температуры 973 и 1073 К приведены в таблице 4 (стр. 59). Скорость испарения магния в зависимости от давления аргона в используемом нами реакторе определена экспериментально (таблица 19).

Таким образом, выбранные условия восстановления позволяли варьировать скорость поступления паров магния в зону реакции в широком интервале.

Таблица 19 – Зависимость удельной скорости испарения магния при температуре 1103 К от давления аргона

№	p, кПа	$W_{\text{исп}},$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	$W_{\text{исп ср}},$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$
1	5.0	0.574	0.636
2		0.699	
3	10	0.249	0.232
4		0.211	
5		0.236	
6	15	0.115	0.115

Условия восстановления и характеристики порошков, полученных восстановлением продуктов синтеза MgTa_2O_6 (партия 1) и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (партии 1-3)), приведены в таблице 20. Представляет интерес сравнение удельной поверхности порошков, полученных в одинаковых условиях из разных прекурсоров, например, при температуре 1073 К в вакууме с выдержкой 2 ч. В этих условиях удельная поверхность порошков, полученных из пентаоксида тантала – на уровне $5\text{-}6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (таблица 7, стр. 62; опыты 3, 5 и 6); из смеси $\text{MgO-Ta}_2\text{O}_5$ в мольном отношении 4:1 – $15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; из смеси танталатов ($\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (75 %) + MgTa_2O_6 (25 %)) – $27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (таблица 20, опыт 13).

При этом поверхность порошков, полученных восстановлением материала с бóльшим содержанием $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (мольное отношение $\text{MgO:Ta}_2\text{O}_5 = 4$), превышает поверхность порошков, полученных восстановлением MgTa_2O_6 (мольное отношение $\text{MgO:Ta}_2\text{O}_5 = 1$).

Таблица 20 – Условия процесса и характеристики порошков, полученных восстановлением продуктов синтеза танталатов магния

№	Восстанавливаемый материал					Условия процесса			Порошок	
	состав, %				S, м ² ·г ⁻¹	давление	Т, К	t, ч	S _{Та} , м ² ·г ⁻¹	C _{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									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						10 кПа	1103	4	18.1	1.5
11									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

Наблюдаемый эффект объясняется механизмом образования частиц металла при восстановлении пентаоксида тантала парами магния, рассмотренным ранее (глава 1, стр. 34-35) и подтверждает предположение о возможности увеличения удельной поверхности танталовых порошков при использовании в качестве прекурсора танталатов.

Содержание металлических примесей в порошках (таблица 21) соответствовало, за исключением магния, качеству исходного пентаоксида.

Таблица 21 – Содержание примесей в исходном Ta_2O_5 и порошках, полученных восстановлением продуктов синтеза танталатов магния

№	S, м ² ·г ⁻¹	Концентрация·10 ³ , %									
		Mg	Mn	Fe	Ni	Cr	Nb	Mo	Ca	Cu	Si
Пентаоксид тантала											
1	5.6	0.3	<0.3	1.5	<0.3	<0.3	<3.0	≤1.0	<2.0	<0.5	1.6
2	8.4	<0.5	<0.1	0.8	<0.2	<0.2	<2.0	<0.5	<2.0	<0.3	8.5
Порошки тантала											
3	10.0	0.7	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	<3.0	<1.0	<2.0	<0.5	<3.0
4	17.9	1.7	<0.2	0.7	<0.2	<0.2	11	<0.5	<2.0	<0.3	3.0
5	16.2	1.0	<0.2	1.1	<0.3	<0.3	<3.0	<0.5	<2.0	<0.5	1.4
6	15.6	2.0	<0.2	0.7	<0.3	<0.3	<3.0	<0.5	<2.0	<2.0	1.7
7	19.3	2.1	≤0.2	1.2	<0.3	<0.3	<3.0	<1.0	<2.0	<0.5	13
8	18.9	1.4	≤0.2	4.8	≤0.3	0.3	3.0	<1.0	<2.0	<0.5	20
9	17.2	1.3	<0.3	0.8	<0.3	<0.3	<3.0	<1.0	<2.0	<0.5	4.0
10	13.3	1.0	<0.3	1.7	<0.3	<0.3	<3.0	<1.0	<2.0	<0.5	≤3.0
11	20.2	1.0	≤0.3	0.7	<0.3	<0.3	<3.0	<1.0	<2.0	<0.3	2.8
12	18.1	1.5	<0.3	0.7	<0.3	<0.3	<3.0	<1.0	<2.0	<0.3	3.0
13	29.3	1.3	0.2	0.6	0.2	<0.3	6.0	<0.5	<3.0	<0.5	5.3
14	32.4	1.6	≤0.2	0.7	<0.2	<0.2	≤2.0	<0.5	<2.0	<0.3	4.0
15	27.1	2.8	0.1	1.0	<0.2	0.2	<2.0	<0.5	<2.0	<0.3	3.7
16	37.8	1.0	≤0.2	0.9	<0.2	<0.2	<5.0	<0.5	<3.0	<0.3	4.0

По сравнению с порошками магниетермического восстановления Ta_2O_5 , содержание магния в полученных порошках на уровне $(1-2) \cdot 10^{-3}$ % с одной стороны несколько больше содержания магния $((6-9) \cdot 10^{-4}$ %) указанного авторами работы [44], но с другой стороны меньше чем концентрация Mg (от менее $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ %), приводимая в работах [41, 45 и 46] (стр. 28, 30-33).

Характеристики порошков, полученных из продуктов синтеза с содержанием $MgTa_2O_6$ (партия 2) и $Mg_4Ta_2O_9$ (партия 4) на уровне 95 %, приведены соответственно в таблицах 22 и 23.

Таблица 22 – Условия восстановления и характеристики порошков, полученных восстановлением материала с содержанием MgTa_2O_6 на уровне 95 %

№	Условия восстановления			Характеристики порошка					
	давление	T, К	t, ч	$S_{\text{Ta}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$C_{\text{O}}, \%$	$C_{\text{H}}, \%$	$C_{\text{C}} \cdot 10^3, \%$	$C_{\text{Mg}} \cdot 10^3, \%$	$\gamma, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
1	10 Па	973	1	18.1	5.3	0.20	13	4.0	1.5
2				21.1	4.6	0.20	18	6.0	1.4
3		1073	1	9.5	2.9	н/о*	58	3.0	1.5
4				9.6	2.3	н/о*	58	≤ 2.0	1.6
5				8.9	4.2	н/о*	39	2.6	1.5
6	10 кПа	1103	2	17.7	4.3	0.15	66	0.8	2.0
7			4	18.3	5.0	н/о*	31	1.8	2.1
8	20 кПа	1103	4	23.8	4.9	0.20	70	0.6	2.4
9			5	23.2	4.4	0.15	124	0.7	2.0

Примечание – * – не обнаружен

Анализ данных таблиц 20, 22 и 23 подтвердил сделанный ранее вывод о зависимости удельной поверхности порошков от количества оксида магния в составе танталата.

Также, как и в случае восстановления пентаоксида парамагния, большое влияние на удельную поверхность порошка оказывает скорость поступления паров магния в зону реакции. Увеличение температуры восстановления в вакууме с 973 до 1073 К (таблица 23, опыты 1 и 2, 3) привело к уменьшению удельной поверхности порошков примерно в два раза, что обусловлено ростом скорости испарения магния в 3.3 раза. Аналогично, восстановление при той же температуре в атмосфере разреженного аргона по сравнению с процессом в вакууме (таблица 23, опыты 2, 3 и 4, 5) привело к увеличению удельной поверхности порошков также примерно в 2 раза.

Графически зависимости удельной поверхности полученных порошков от мольного отношения $\text{MgO}:\text{Ta}_2\text{O}_5$ в прекурсор и условий восстановления отражены на рисунке 17.

Таблица 23 – Условия восстановления и характеристики порошков, полученных восстановлением материала с содержанием $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ на уровне 95 %

№	Условия восстановления			Характеристики порошка				
	давление	T, К	t, ч	$S_{\text{Ta}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$C_{\text{H}}, \%$	$C_{\text{C}} \cdot 10^3, \%$	$C_{\text{Mg}} \cdot 10^3, \%$	$\gamma, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
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		1103	4	52.9	0.7	10	≤ 1.0	-
12				52.8	0.7	16	-	-
13		1103	8	51.5	0.5	12	-	1.3
14	15 кПа	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

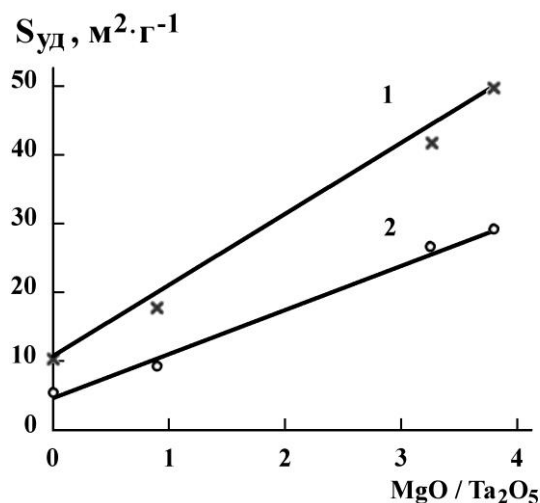


Рисунок 17 – Зависимость удельной поверхности порошка тантала от мольного отношения $\text{MgO}:\text{Ta}_2\text{O}_5$ в прекурсор:

- 1 – температура 1103 К, остаточное давление аргона 10 кПа;
 2 – температура 1073 К, остаточное давление 10 Па

Длительность выдержки при температуре восстановления на удельную поверхность порошков практически не влияла (таблица 22 опыты 6, 7 и 8, 9; таблица 23, опыты 6-13).

Зависимость удельной поверхности магниетермических 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 течение 2 и 4 ч при температуре 1103 К и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа. Характеристики полученных порошков приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Влияние крупности танталата на удельную поверхность порошка

№	$Mg_4Ta_2O_9$			t, ч	Характеристики порошка			
	$T_{сп},$ К	$S,$ $м^2 \cdot г^{-1}$	фракция, мм		$S_{Ta},$ $м^2 \cdot г^{-1}$	$C_{H_2},$ %	$C_C \cdot 10^3,$ %	$\gamma,$ $г \cdot см^{-3}$
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

Разница в удельной поверхности порошков, полученных из танталата, отмытого от пылевидных частиц, и самих пылевидных частиц (< 0.1 мм),

составила 17 % (таблица 24, опыты 1 и 2) и достигла 33 % в случае порошков, полученных из танталата, синтезированного при 1723 К (таблица 24, 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 24, опыт 11).

Поскольку на поверхности металлического тантала всегда имеется слой естественного оксида толщиной около 1.7 нм [2], минимальное количество кислорода в порошке составляет 2.5-3.0 мг на м² поверхности. Таким образом, порошок с удельной поверхностью 10 м²·г⁻¹ содержит не менее 2.5-3.0 % кислорода. Используемый метод газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671 не мог обеспечить определение содержания кислорода более 6 %, т.е. можно было определять концентрацию кислорода в порошках с поверхностью не более 20 м²·г⁻¹. В них содержание кислорода было на уровне 2.5-3.0 мг·м⁻², что, наряду с низким содержанием магния в порошках, свидетельствует о полном восстановлении танталатов.

О низком содержании кислорода в металле можно судить также по фрагментам рентгенограмм порошков, которые приведены на рисунке 18. Рассчитанный на их основании период элементарной ячейки тантала для порошков с удельной поверхностью 19.3 и 27.1 м²·г⁻¹ составил соответственно 3.3062 и 3.3034 Å.

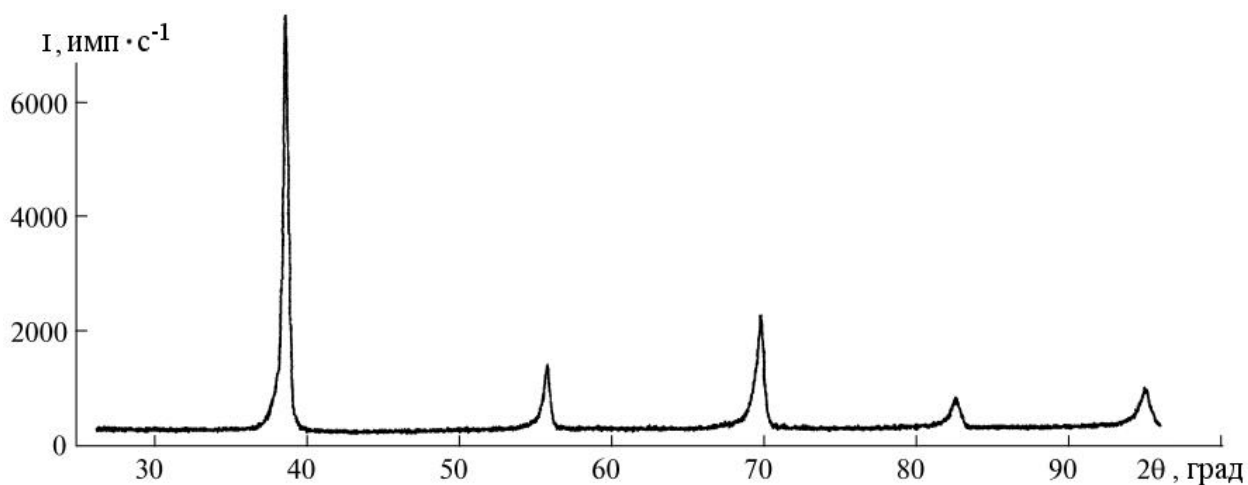
Известна зависимость параметра решетки от содержания кислорода в металле [73]:

$$a = 3.3020 + 0.0039 C_{O_{Me}}, \quad (27)$$

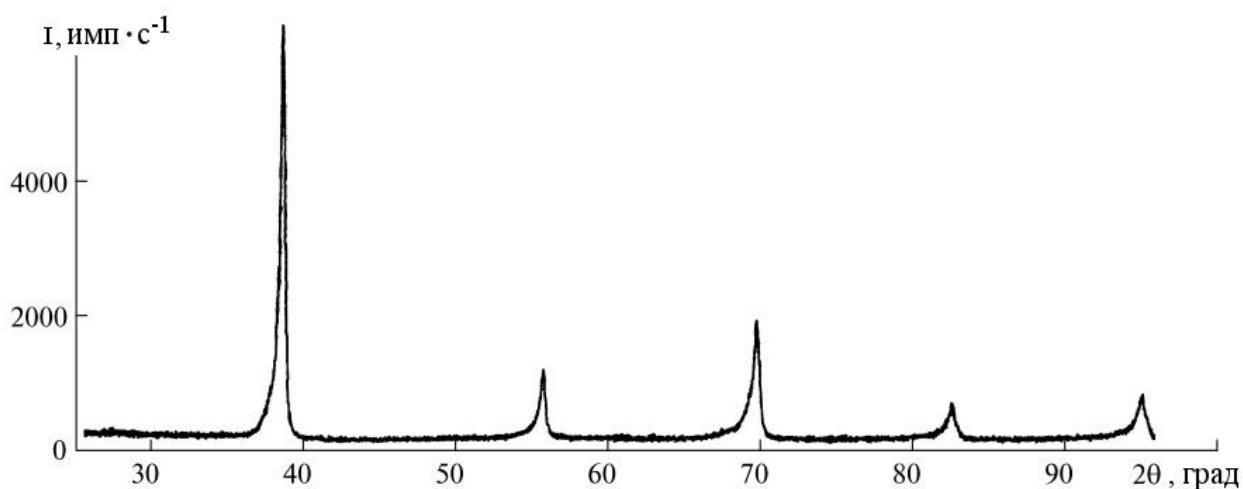
где a – период элементарной ячейки тантала, Å;

$C_{O_{Me}}$ – содержание кислорода в объёме металла, ат. %.

Соответственно расчётное содержание кислорода непосредственно в металле этих порошков составляет 1.1 и 0.36 ат. % (0.098 и 0.032 мас. %).



а



б

Рисунок 18 – Рентгенограммы порошков тантала с удельной поверхностью, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$: а – 19.3; б – 27.1

Аналогично порошкам, полученным восстановлением пентаоксида, для порошков из танталатов характерна аномально высокая насыпная плотность, которая даже для порошков с удельной поверхностью $60\text{--}80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и расчётным размером частиц 5-6 нм достигала $1.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Обращает на себя внимание высокое содержание водорода в порошках. Обычно, повышенное содержание водорода наблюдали при обработке реакционной массы раствором соляной кислоты (10 %). Вероятно, в процессе кислотной обработки реакционной массы происходит растворение некоторой части поверхностного слоя металла, и выделяющийся при этом водород поглощается чистой поверхностью тантала.

Концентрация водорода в этих случаях достигала 0.5 %. По данным рентгенофазового анализа такие порошки представляли собой гидрид тантала TaH.

Чтобы избежать насыщения металла водородом кислотную обработку продуктов восстановления в дальнейшем осуществляли раствором азотной кислоты (15 %). При получении порошков с удельной поверхностью до $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, это позволило предотвратить насыщение водородом (таблица 22, стр. 94; опыты 3-5, 7).

В порошках с большей поверхностью наводороживание происходило, вне зависимости от кислоты, использовавшейся при выщелачивании, причём содержание водорода увеличивалось с ростом удельной поверхности порошка и достигало 0.8 % (таблица 23, стр. 95; опыт 5 и таблица 24, стр. 96; опыт 11). Однако по результатам рентгенофазового анализа гидрид тантала обнаружен не был.

Как показали наши исследования причиной аномально высокого содержания водорода, по данным анализов, служит наличие в них влаги, вследствие большой адсорбционной способности. Порошки с разной величиной удельной поверхности сушили в вакуумном шкафу при температуре 343 К и взвешивали непосредственно после сушки, а затем через определенные промежутки выдержки на воздухе; результаты отражены в таблице 25.

Таблица 25 – Содержание влаги в порошках в зависимости от времени выдержки на воздухе

№	$S_{\text{Ta}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Концентрация H_2O , % после выдержки (ч)					
		1	4	7	24	48	480
1	19.3	0.2	0.2	0.2	-	-	0.3
2	53.6	0.8	0.9	-	1.0	-	1.1
3	63.9	0.9	1.1	1.2	-	1.3	1.6
4	84.6	1.1	1.6	-	-	1.7	2.1

Видно, что количество H_2O в порошках коррелирует с их удельной поверхностью. Наличие в порошках влаги сказывается на результатах определения содержания водорода, особенно в порошках с поверхностью

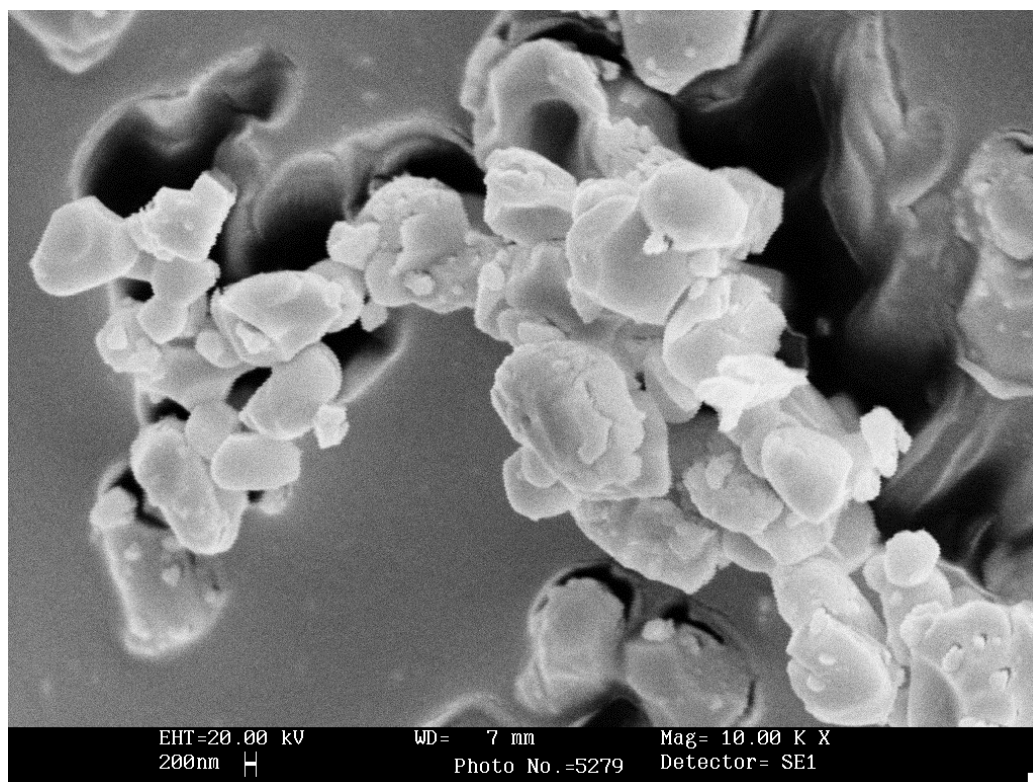
более $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; так для порошков 2-4, представленных в таблице 25, количество водорода, обусловленное присутствием H_2O , может составить примерно 0.1-0.2 %. Это объясняет сверхстехиометрическую концентрацию водорода по отношению к гидриду TaH (0.5 %). Стоит отметить, что эксперимент проведён в зимнее время года при низкой влажности воздуха.

Полученные данные были подтверждены результатами измерения содержания водорода на анализаторе RHEN-602 фирмы «Лесо» путём восстановительного плавления в графитовом тигле в импульсной печи сопротивления в токе аргона и определения водорода по теплопроводности; согласно которым в порошках с удельной поверхностью 41.0 и $47.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ общая концентрация водорода составила соответственно 0.54 и 0.46 %, из которых примерно 1/3 и 1/2 соответственно присутствует в форме адсорбированной влаги.

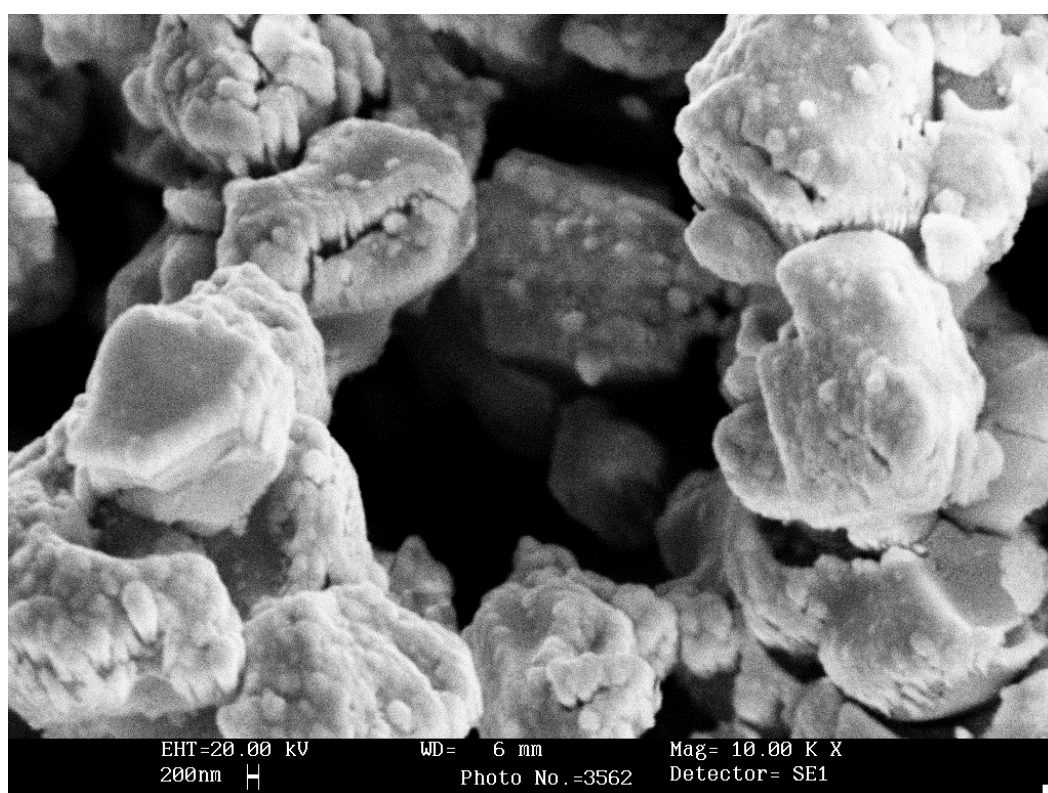
Повышенное содержание углерода в порошках является следствием адсорбции диоксида углерода и органики – продуктов разложения остаточных паров вакуумного масла в реакторе, которые, как показали исследования, могут быть удалены термообработкой порошка в вакууме.

Так обработка порошков с удельной поверхностью 17.7 и $58.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием углерода соответственно 0.066 и 0.232 % в вакууме $2.66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ при температуре 573 К в течение 1 ч привела к снижению концентрации углерода до 0.007 и 0.07 % соответственно.

Следует отметить, что удельной поверхности на уровне $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответствует расчётный размер частиц 5 нм. Однако, несмотря на это, как видно из СЭМ-изображений, полученные порошки представлены достаточно крупными единичными частицами с размерами до нескольких микрометров, коррелирующими с размерами частиц прекурсора (рисунок 19).



а



б

Рисунок 19 – СЭМ-изображения порошков:

а – порошок танталата, синтезированного при температуре 1723 К и отмытого от пылевидных частиц, удельная поверхность $0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$;

б – порошок тантала, удельная поверхность $96.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

Согласно предложенной модели образования частиц порошка при восстановлении оксидных соединений парами магния, большая удельная поверхность порошка является следствием его нанопористой структуры.

Это подтверждают результаты измерения пористости порошков. На рисунке 20 приведена зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков с разной удельной поверхностью, полученных восстановлением танталатов и пентаоксида тантала.

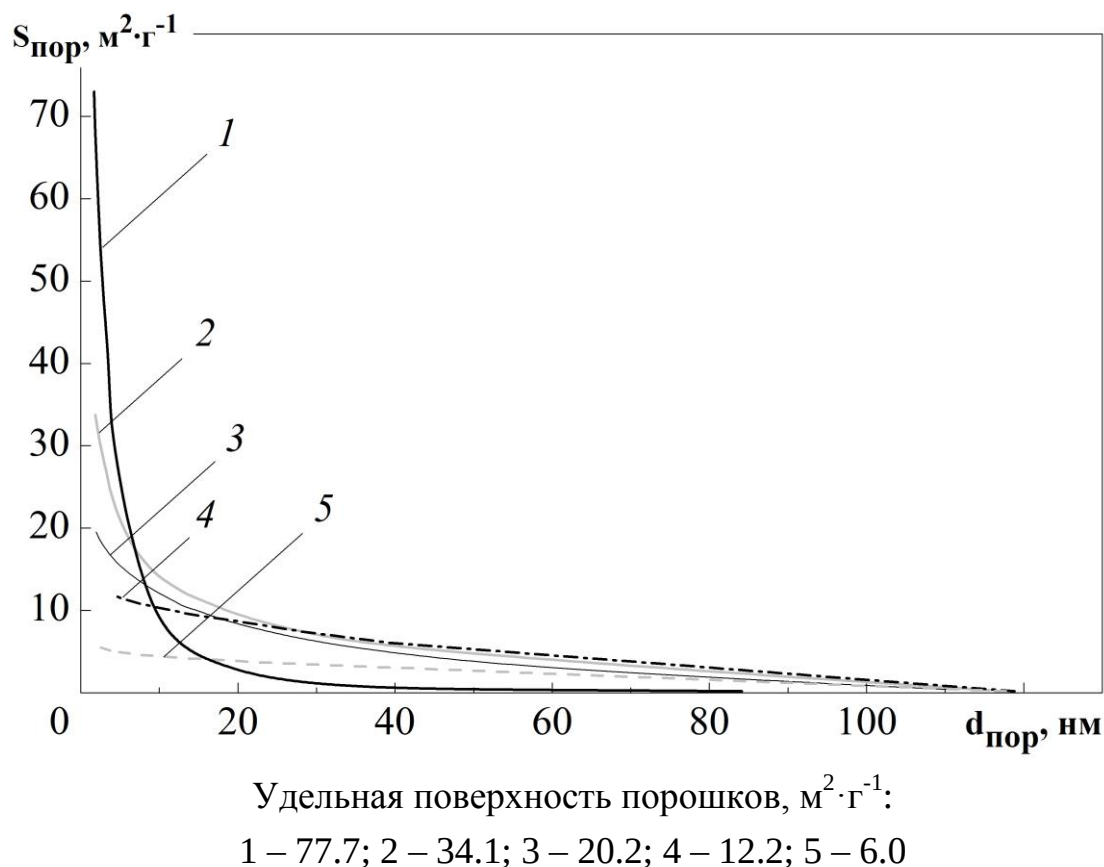
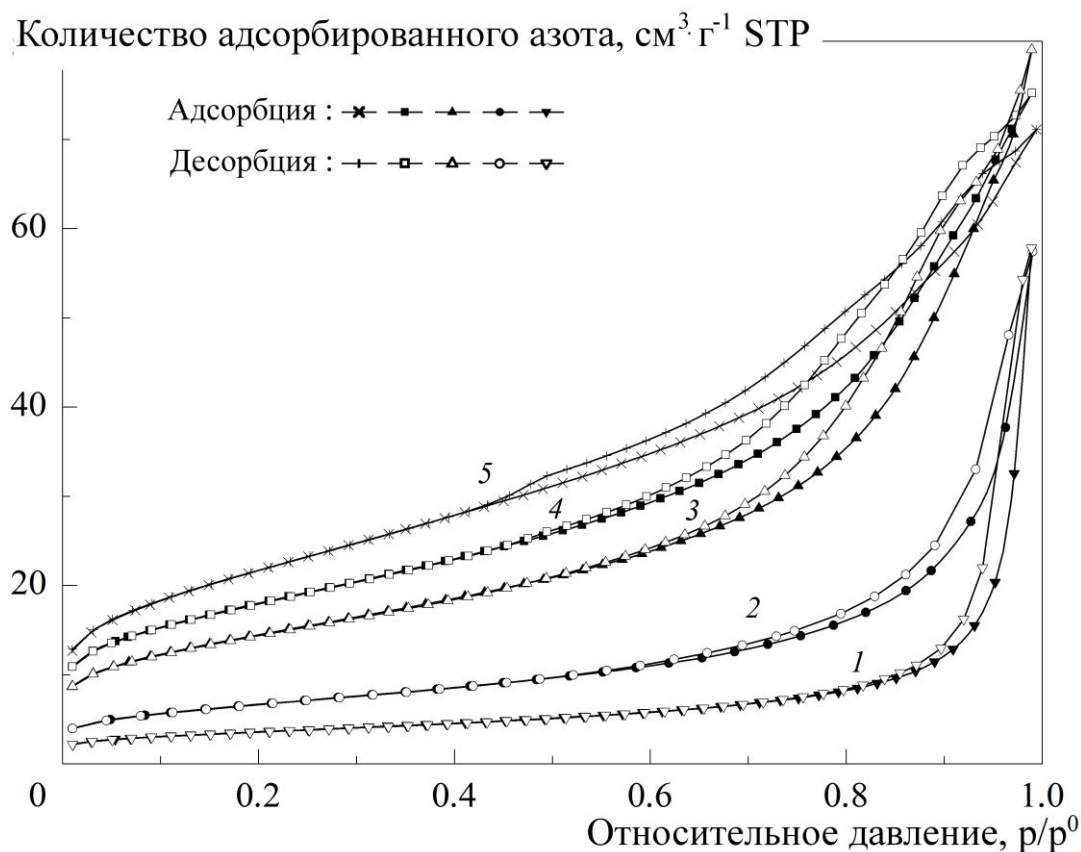


Рисунок 20 – Зависимость суммарной поверхности пор от среднего диаметра для порошков, полученных из танталатов (1-3) или пентаоксида (4, 5)

Видно, что общая поверхность порошка практически равна суммарной поверхности пор, а 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.

Мезопористую структуру подтверждает вид изотерм адсорбции-десорбции порошков (рисунок 21). Он соответствует типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые

представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы [74]. Такая структура порошка хорошо согласуется с предложенной моделью образования его частиц при восстановлении оксидных соединений тантала парами магния.



Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$:

1 – 12.2; 2 – 23.8; 3 – 50.2; 4 – 63.9; 5 – 77.7

Рисунок 21 – 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

Поскольку порошки с большой удельной поверхностью пирофорны, нами была определена температура их воспламенения (таблица 26). Измерения проводили по методике, используемой в технических условиях на порошок циркония натриетермический [75].

Таблица 26 – Температура воспламенения порошков

№	Прекурсор	$S_{Ta}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$T_{вс}, \text{К}$	$t_{гп}, \text{с}$
1	Ta_2O_5	6.3	552	5
2		12.2	552	4
3	Танталаты	8.9	529	5
4		10.0	534	6
5		15.6	549	6
6		20.2	545	5
7		29.3	538	6
8		41.0	531	5
9		52.9	533	5

Данные таблицы 26 свидетельствуют, что температура воспламенения практически не зависит от удельной поверхности и для порошков, полученных с использованием в качестве прекурсора танталатов, ниже, в среднем, на 10-15 градусов.

Опробование порошков в качестве материала анодов танталовых конденсаторов показало, что они могут обеспечить удельный заряд конденсаторов до $140000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ (таблица 27, опыты 12 и 14). При этом аноды при спекании характеризовались значительной величиной усадки (14-24 %).

Легирование порошков фосфором в количестве 0.01-0.10 % аналогично порошкам, полученным восстановлением пентаоксида, а также снижение температуры спекания анодов привели к уменьшению усадки анодов, и способствовали увеличению удельного заряда (таблица 27, опыты 1 и 2; 3 и 4; 7 и 8; 8 и 9; 12 и 13). Резкое снижение удельного заряда при повышении температуры спекания анодов и напряжения формовки свидетельствует о большом вкладе в величину удельной поверхности пор малого размера: так увеличение напряжения формовки от 15 до 30 В приводит к закрытию анодным оксидом пор диаметром менее 50 нм.

Таблица 27 – Характеристики анодов конденсаторов

№	$S_{Ta},$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$C_{\phi},$ %	$T_{сп},$ К	$\rho_{сп},$ $g \cdot cm^{-3}$	$\Delta d \cdot d^{-1},$ %	$U_{\phi},$ В	$Q,$ $mkKл \cdot g^{-1}$
1	10.0	-	1473	9.2	24	15	53880
2		0.05		7.6	18		104130
3	13.3	0.01	1423	6.3	17	15	118960
4			1473	7.5	21	15	73260
5						20	58300
6						30	35800
7	19.3	-	1423	7.4	21	15	92630
8		0.05	1423	6.6	17	15	130720
9			1473	7.6	21	15	82860
10						20	68210
11						30	43440
12		0.10	1423	6.3	16	15	142240
13			1473	7.1	19	15	107120
14	27.1	0.05	1423	6.5	14	15	143340
15						30	41160

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.

5.3 Выводы

1. Впервые исследован магниетермический способ получения порошков тантала с применением в качестве прекурсора танталатов.

2. Обоснована возможность увеличения удельной поверхности порошков тантала при использовании в качестве прекурсора для восстановления парами магния танталатов $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$.

Экспериментально установлена зависимость удельной поверхности порошков от содержания оксида магния в танталате и скорости поступления паров магния в зону реакции. Восстановлением $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 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.

3. Рассмотрен механизм образования частиц порошка и экспериментальным путём установлена его нанопористая структура. Для порошков с поверхностью более $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ основную её часть обеспечивает поверхность мезопор диаметром менее 10 нм.

4. Показана возможность использования порошков в качестве материала для анодов конденсаторов с зарядом до $140000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

6 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 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 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 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 $180000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ниобий и тантал / А.Н. Зеликман [и др.]. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
2. Юнг, Л. Анодные оксидные пленки / Л. Юнг. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.
3. Schwela, U. T.I.C. Statistics and Transport Project / U. Schwela // TIC Bulletin. – 2011. – № 145. – P. 2-8.
4. Закгейм, Л.Н. Электролитические конденсаторы / Л.Н. Закгейм. – М., Л.: Государственное энергетическое издательство, 1963. – 307 с.
5. Quality improvements in tantalum powder by automation of sodium reduction system / Y. Purushotham [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – Vol. 27, Issue 3. – P. 571-576.
6. Зеликман, А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов / А.Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
7. Bose, D.K. On the preparation of metal powders / D.K. Bose, T.S. Krishnan, C.R. Gupta // International journal of refractory and hard metals. – 1982. – Vol. 1, Issue 1. – P. 20-25.
8. Пат. 1549702 Великобритания, МПК² C22B 5/00. Improvements in or relating to metal powder production / H. Vartanian; NCR INC. – № 28465/76; заявл. 08.07.76; опубл. 01.08.79.
9. Пат. 3829310 США, МПК B22F 5/00, C22B 51/00. High surface area valve metal powder / T.X. Mahy; Norton Company. – № 355430; заявл. 30.04.73; опубл. 13.08.74.
10. Пат. 4231790 США, МПК³ B22F 9/00, C22B 34/24. Process for the preparation of tantalum and niobium powders of improved efficiency / R. Hähn, D. Behrens; Hermann C. Starck Berlin. – № 956898; заявл. 02.11.78; опубл. 04.11.80.
11. Пат. 2517180 ФРГ, МПК² C22B 34/24. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines hochkapazitiven Erdsäuremetallpulvers für Elektrolytkondensatoren / R. Hähn, D. Behrens; Fa. Hermann C. Starck, 1000 Berlin. – № P2517180.6; заявл. 18.04.75; опубл. 21.10.76.

12. Albrecht, W.W. Improvement in the sodium reduction process to produce tantalum powder / W.W. Albrecht // TIC Bulletin. – 1989. – № 57. – P. 4-5.

13. Пат. 4149876 США, МПК² B22F 9/00. Process for producing tantalum and columbium powder / C.F. Rerat; Fansteel Inc. – № 913000; заявл. 06.06.78; опубл. 17.04.79.

14. Пат. 1284531 Франция, МПК B22F 9/00. Procédé de fabrication de tantale métallique / NRC. – опубл. 11.04.79.

15. Пат. 4332347 Япония, МПК C22B 51/00. Производство тантала / Ф. Масахару, Ис. Эйдзи. – опубл. 29.05.68.

16. Пат. 4336051 Япония, МПК C22B 51/100. Способ получения тантала из фторотанталата калия и натрия, обеспечивающий высокий выход продукта / Е.К. Мицуи Кидзоку когё. – опубл. 29.05.68.

17. Орлов, В.М. Сравнение методов натриетермического восстановления K_2TaF_7 / В.М. Орлов [и др.] // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Всероссийская научная конференция с международным участием: мат-лы науч.-техн. конф. Часть 1. – Апатиты: КНЦ РАН, 2008. – С. 250-253.

18. Making of tantalum powder using the Hunter process / S-W. Cho [et al.] // Metals and Materials International. – 2006. – Vol. 12, № 1. – P. 51-56.

19. Effect of sulphur and phosphorus microimpurities in melts on the features of sodium-reduced tantalum powders / V.N. Kolosov [et al.] // Molten Salts XIV (The Electrochemical Soc. Inc., N.Y., 2006). – Vol. 2004-24. – P.1071-1075.

20. Влияние фосфора на характеристики танталовых конденсаторных порошков / В.М. Орлов [и др.] // Металлы. – 2004. – № 6. – С.54-57.

21. Орлов, В.М. Исследование влияния содержания кислорода в расплаве на гранулометрические характеристики танталовых порошков / В.М. Орлов [и др.] // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Всероссийская научная конференция с международным участием: мат-лы науч.-техн. конф. Часть 1. – Апатиты: КНЦ РАН, 2008. – С. 238-240.

22. Влияние содержания кислорода в солевом расплаве на характеристики натриетермических танталовых порошков / В.Н. Колосов [и др.] // Металлы. – 2009. – № 1. – С. 99-104.

23. Натриетермическое получение танталовых порошков из расплавов с добавками пентаоксида тантала / В.Н. Колосов [и др.] // Металлы. – 2009. – № 6. – С. 22-27.

24. Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом / В.Н. Колосов [и др.] // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 9. – С. 1023-1027.

25. Орлов, В.М. Технология натриетермических конденсаторных порошков с удельным зарядом до 70000 мкКл/г и их применение / В.М. Орлов [и др.] // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Всероссийская научная конференция с международным участием: мат-лы науч.-техн. конф. Часть 1. – Апатиты: КНЦ РАН, 2008. – С. 240-243.

26. Получение натриетермических танталовых порошков с удельным зарядом до 100000 мкКл/г / В.Н. Колосов [и др.] // Металлы. – 2011. – № 4. – С. 67-70.

27. Пат. 2397279 РФ, МПК C25C 5/04, B22F 9/18, B82B 3/00 (2006.01). Способ получения порошков тугоплавких металлов / В.А. Костылев, Л.И. Леонтьев, В.Л. Лисин, С.А. Петрова; Учреждение Российской академии наук Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН). – № 2009143069/02; заявл. 20.11.09; опубл. 20.08.10, Бюл. № 23.

28. Микроструктура и функциональные характеристики анодов танталовых конденсаторов нового поколения / С.П. Старостин [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 21, № 9. – С. 37-43.

29. Исаева, Н.В. Плазмохимические порошки тантала и ниобия для производства электролитических конденсаторов / Н.В. Исаева // Перспективные материалы. – 2008. – Спец. вып. (5). – С. 402-407.

30. Елютин, А.В. Получение тантала высокой чистоты цинкотермическим восстановлением его пентахлорида / А.В. Елютин, И.А. Медведев, А.Е. Никитин // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 2. – С. 27-32.

31. Пат. 2219269 РФ, МПК⁷ C22B 34/24, 5/04. Способ получения металлического тантала / А.В. Елютин, А.Е. Никитин, В.В. Иванов и др.; Федеральное государственное унитарное предприятие Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». – № 2002113173/02; заявл. 20.05.02; опубл. 20.12.03.

32. Пат. 6193779 США, МПК⁷ B22F 3/02, C22B 34/24. Tantalum powder, method for producing same powder and sintered anodes obtained from it / K. Reichert, R. Wolf, C. Rawohl; H. C. Starck GmbH & Co. KG. – № 09/367730; заявл. 09.02.98; опубл. 27.02.01.

33. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

34. Baba, M. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl_2 / M. Baba, Y. Ono, R.O. Suzuki // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – Vol. 66, Issue 2-4. – P. 466-470.

35. Formation of broccoli-like morphology of tantalum powder / R.O. Suzuki [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 389, Issue 1-2. – P. 310-316.

36. Пат. 2404880 РФ, МПК B22F 9/20, C22B 34/24 (2006.01). Металлотермическое восстановление оксидов тугоплавких металлов / Л.Н. Шехтер, Э.В. Маккормик, Л.Ф. Симкинс и др.; Х.К. ШТАРК ИНК. (US). – № 2007102015/02; заявл. 20.06.05; опубл. 27.11.10, Бюл. № 33.

37. The role of the reaction medium in the self-propagating high temperature synthesis of nanosized tantalum powder / H.H. Nersisyan [et al.] // Combustion and Flame. – 2003. – Vol. 135, Issue 4. – P. 539-545.

38. Won, H.I. Combustion synthesis-derived tantalum powder for solid-electrolyte capacitors / H.I. Won, H.H. Nersisyan, C.W. Won // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 478, Issue 1-2. – P. 716-720.

39. Refractory metal nanopowders: Synthesis and characterization / C.W. Won [et al.] // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2010. – Vol. 14, Issue 3-4. – P. 53-68.

40. Пат. 2397843 РФ, МПК B22F 9/22, 1/02, C22B 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. 09.04.05; опубл. 27.08.10, Бюл. № 24.

41. Заявка 20060096418 США, МПК В22F 9/20 (2006.01). Process for the production of niobium and/or tantalum powder with large surface area / S.Y. Tagusagawa; № 10/533791; заявл. 27.08.03; опубл. 11.05.06.

42. Production of tantalum powder by magnesiothermic reduction of feed perform / Т.Н. Okabe [et al.] // Materials transactions. – 2003. – Vol. 44, Issue 12. – P. 2646-2653.

43. Пат. 6786951 США, МПК⁷ В22F 9/20. Process for the production of high surface area tantalum and/or niobium powders / J. He, L. Pan, N. Yuan et. al.; Ningxia Orient Tantalum Industry Co., Ltd. – № 10/262229; заявл. 30.09.02; опубл. 07.09.04.

44. Пат. 2230629 РФ, МПК⁷ В22F 9/22, 1/00. Металлические порошки, полученные восстановлением оксидов газообразным магнием / Л.Н. Шехтер, Т.Б. Трипп, Л.Л. Лэнин и др.; Х.Ц. ШТАРК, ИНК. (US), Х.Ц. ШТАРК ГмбХ (DE). – № 2000130710/02; заявл. 05.05.99; опубл. 20.06.04.

45. Пат. 2238821 РФ, МПК⁷ В22F 1/00. Способ получения ниобиевых и/или танталовых порошков и агломераты ниобиевого порошка / Йез. Леффельхольц, Ф. Беренс; Х.К. ШТАРК ГМБХ УНД КО. КГ (DE). – № 99121521/02; заявл. 12.10.99; опубл. 27.10.04.

46. Yuan, B. Production of fine tantalum powder by preform reduction process using Mg-Ag alloy reductant / B. Yuan, Т.Н. Okabe // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 443, Issue 1-2. – P. 71-80.

47. Пат. 2406593 РФ, МПК В22F 9/22, 1/02, С22В 34/24 (2006.01). Удаление магния из порошков металлов, восстановленных магнием / Л.Н. Шехтер, Л. Ланин, А.М. Конлон; Х.К. ШТАРК ИНК. (US). – № 2007115738/02; заявл. 19.09.05; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35.

48. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide / R. Müller [et al.] // International Journal of Material Research. – 2007. – Vol. 98, Issue 11. – P. 1138-1145.

49. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.Н. Боровинская // Доклады академии наук. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 336-339.

50. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие / Е.А. Левашов [и др.]. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.

51. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем / А.Г. Мержанов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 5-8.

52. Мамян, С.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических материалов со стадией магнийтермического восстановления / С.С. Мамян // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: Территория, 2001. – С. 276-293.

53. Синтез сегнетоэлектрических и люминисцентных сложных оксидов редких элементов / В.И. Иваненко [и др.]. – Апатиты: КНЦ РАН, 2009. – 153 с.

54. A co-precipitation technique to prepare BiNbO_4 , MgTiO_3 and $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ powders / A.B. Gaikwad [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41, Issue 2. – P. 347-353.

55. Navale, S.C. Synthesis of MgNb_2O_6 by coprecipitation / S.C. Navale, A.B. Gaikwad, V. Ravi // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41, Issue 7. – P. 1353-1356.

56. Ravi, V. A co-precipitation technique to prepare CaNb_2O_6 / V. Ravi, S.C. Navale // Ceramics International. – 2006. – Vol. 32, Issue 4. – P. 475-477.

57. Effects of milling method and calcination condition on phase and morphology characteristics of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders / R. Wongmaneeerung [et al.] // Materials Science and Engineering B. – 2006. – Vol. 130, Issue 1-3. – P. 246-253.

58. Крыжанов, М.В. Термодинамическое моделирование магнийтермического 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.

59. 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.

60. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
61. Моисеев, Г.К. Некоторые закономерности изменения и методы расчёта термодинамических свойств неорганических соединений / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 136 с.
62. Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
63. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, В.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
64. Рюнггенен, Т.И. Реализация поверхности порошка в объёмно-пористых анодах / Т.И. Рюнггенен, В.М. Орлов // Порошковая металлургия. – 1988. – № 11. – С. 71-76.
65. Орлов, В.М. Магнито-термическое восстановление пентаоксида тантала / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.В. Сухоруков // Перспективные материалы. – 2011. – Спец. вып. № 13. – С. 231-237.
66. Пазухин, В.А. Разделение и рафинирование металлов в вакууме / В.А. Пазухин, А.Я. Фишер. – М.: Металлургия, – 1969. – 204 с.
67. Грошковский, Я. Техника высокого вакуума / Я. Грошковский. – М.: Мир, 1975. – 622 с.
68. Орлов, В.М. Магнито-термическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2010. – № 3. – С.18-23.
69. Орлов, В.М. Раскисление порошка тантала, полученного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2014. – № 2. – С. 23-27.
70. Орлов, В.М. Магнито-термическое получение порошков ниобия / В.М. Орлов, В.В. Сухоруков // Металлы. – 2010. – № 2. – С.16-22.
71. Орлов, В.М. Магнито-термическое восстановление оксидных соединений тантала / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.Т. Калинин // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 457, № 5. – С. 555-558.
72. Орлов, В.М. Получение нанопорошков тантала магнито-термическим восстановлением танталатов / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. – 2015. – № 4. – С. 93-97.

73. Фром, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фром, Е. Гебхард: Пер. с нем. / Под ред. Линчевского Б.В. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.

74. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) / K.S.W. Sing [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 1985. – Vol. 57, № 4. – P.603-619.

75. ТУ 48-4-376-76. Порошок циркония натриетермический. Введ. 1977-01-01. – 50 с.