

УДК 669.294:621.762.242:539.217.1

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА ПАРАМИ КАЛЬЦИЯ

© 2023 г. В. М. Орлов<sup>1</sup>, \*, М. В. Крыжанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”,  
Академгородок, 26А, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Исследовано восстановление  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$  парами кальция при температуре 750–850°C. Установлены особенности пористой структуры кальциетермических порошков тантала и влияние крупности частиц используемого прекурсора на полноту восстановления. Для восстановления танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  со средним размером частиц 2 мкм была необходима выдержка не менее 4 ч при температуре 800°C, уменьшение среднего размера частиц до 0.15 мкм позволило достичь полного восстановления уже после часовой выдержки при температуре 750°C.

**Ключевые слова:** тантал, порошок, кальциетермическое восстановление, пентаоксид тантала, танталат магния, пористая структура

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050123, **EDN:** ZZAZDX

### ВВЕДЕНИЕ

Основным способом получения металлического тантала является металлотермическое восстановление его соединений [1]. Наиболее широко применяется натриетермическое восстановление гептафтортанталата калия в различных вариантах исполнения [2–7]. В последнее время в связи с необходимостью получения порошков тантала с большой удельной поверхностью, используемых для изготовления анодов высокоемких танталовых конденсаторов, развивается восстановление пентаоксида тантала магнием или кальцием [8–17]. При этом основное внимание уделяется в качестве восстановителя магнию. Вследствие большого теплового эффекта реакции восстановления процесс ведут либо парами магния [8–10], либо в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [11–13]. Особенно сильно образующихся при этом порошков является их мезопористая структура, благодаря которой удельная поверхность порошка, полученного восстановлением танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$ , может достигать 60–80 м<sup>2</sup>/г [18, 19]. Такая структура обусловлена тем, что восстановление частицы оксида протекает во всем объеме с образованием слоистой структуры перемежающихся пластинчатых частиц металлического тантала и оксида магния [20]. После выщелачивания оксида магния частица тантала характеризуется губчатой

структурой, а ее удельная поверхность определяется поверхностью внутренних пор.

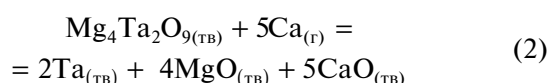
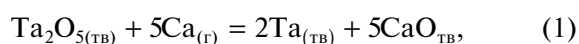
Количество работ, посвященных процессу восстановления оксидных соединений тантала кальцием, значительно меньше, при этом в основном они посвящены взаимодействию пентаоксида с жидким кальцием.

В работе [14] пентаоксид тантала в смеси с графитами кальция восстанавливали при его расплавлении в атмосфере аргона 0.1–2 ч при 850–1000°C. Для полного восстановления был необходим избыток кальция более 100% относительно стехиометрического количества. Получены порошки с частицами размером 100–500 нм, причем при повышении температуры восстановления частицы порошка укрупняются. Исследование восстановления  $Ta_2O_5$  кальцием в расплаве  $CaCl_2$  выполнено в работах [15–17]. Шихту, представляющую собой смесь порошков  $Ta_2O_5$ ,  $CaCl_2$  и гранул  $Ca$ , нагревали в атмосфере аргона до температуры 950°C и выдерживали расплав в течение 2–8 ч. После выщелачивания побочных продуктов реакции был получен порошок тантала с размером первичных частиц менее 1 мкм, собранных в более крупные агрегаты [15]. При послышной загрузке в реактор реагентов морфология полученных порошков определяется начальным взаимным расположением их слоев, хотя после расплавления  $CaCl_2$  происходит их перемещение в соответ-

ствии с удельной плотностью [16, 17]. Это могут быть либо порошки, аналогичные полученным в работе [15], либо порошки с брокколи-подобной морфологией. Последние образуются, когда начальные слои смеси  $Ta_2O_5 + Ca$  разделены слоем  $CaCl_2$ . Удельная поверхность порошков тантала не превышала  $1.6 \text{ м}^2/\text{г}$  [17].

Возможность восстановления  $Ta_2O_5$  парами  $Ca$  упоминается в работах [9, 21]. Однако в [9] только предлагается использовать пары  $Ca$  в качестве восстановителя, без каких-либо экспериментальных данных, а в [21] рассматривается лишь внешний вид продуктов реакции.

Представляло интерес исследовать условия восстановления пентаоксида тантала и танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  парами кальция в соответствии с реакциями



и характеристики полученных порошков тантала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом для восстановления служили порошки пентаоксида тантала (ТУ 1764-348-00545484-95, марка В, ОАО “Соликамский магниевый завод”) с удельной поверхностью  $2.6 \text{ м}^2/\text{г}$  и танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$  с удельной поверхностью  $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтезированного при температуре  $1300^\circ\text{C}$  методом твердофазного спекания  $Ta_2O_5$  с оксидом магния “ч. д. а.” [18]. Рассчитанный по величине удельной поверхности средний размер частиц  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$  равен  $0.28$  и  $2 \text{ мкм}$  соответственно. Дополнительное измельчение порошка танталата проводили в шаровой мельнице внутренним диаметром  $155 \text{ мм}$  с размольными телами в виде стальных шаров диаметром  $8 \text{ мм}$ . Загрузка танталата составляла  $30 \text{ г}$ , соотношение массы “размольные тела : загрузка” —  $80$ , скорость вращения мельницы  $90 \text{ об./мин}$ , время обработки  $6 \text{ ч}$ . Удельная поверхность порошка  $Mg_4Ta_2O_9$  увеличилась до  $6.7 \text{ м}^2/\text{г}$  (средний размер частиц  $0.15 \text{ мкм}$ ). Содержание железа в танталате после размола составило  $0.3\%$ ; после двукратной обработки продукта в  $15\%$ -ном растворе азотной кислоты в течение  $6 \text{ ч}$  концентрация железа снизилась до  $0.02\%$ .

В качестве восстановителя использовали переплавленную в слиток стружку кальция производства АО “Чепецкий механический завод” (ТУ 95 824-88).

Восстановление проводили в герметичной реторте-реакторе из нержавеющей стали с крышкой, оборудованной патрубками подключения

вакуумной системы и ввода термопары. Навеску исходного материала  $1.2 \text{ г}$  ( $Ta_2O_5$ ) или  $2.0 \text{ г}$  ( $Mg_4Ta_2O_9$ ) помещали в ниобиевый контейнер (толщина слоя около  $1 \text{ мм}$ ), который располагался в стальном реакционном стакане над емкостью с кальцием. Стакан с плотно закрывающейся крышкой устанавливали в реторту, которую помещали в шахтную печь электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью  $2.5 \text{ кВт}$ . Процесс вели при температуре  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  в течение  $1\text{--}6 \text{ ч}$  при непрерывном вакуумировании реактора (остаточное давление  $10 \text{ Па}$ ) и закрытой крышке реакционного стакана для уменьшения потерь кальция. Выщелачивание реакционной массы осуществляли в растворе азотной кислоты ( $15\%$ -ной) дважды в течение  $1 \text{ ч}$ . Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления и последующей обработки реакционной массы изложены в работе [18].

Фазовый состав полученных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu ( $CuK_\alpha$ -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных ICDD PDF-2. Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, а параметры пористости — методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, США). Концентрацию кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671. Распределение частиц порошков по крупности анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-6К производства ООО “ЛабНаучПрибор”.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики порошков в зависимости от условий восстановления пентаоксида тантала парами кальция приведены в табл. 1. Для сравнения даны параметры порошка, полученного восстановлением парами магния.

Восстановление протекало полностью, и уже после  $1 \text{ ч}$  выдержки при температуре  $750^\circ\text{C}$  был получен порошок тантала (ICDD № 89-5158), не содержащий оксидной фазы (табл. 1, № 1). Присутствие некоторого количества гидрида  $Ta_2H$  (ICDD № 89-2883) (рис. 1, дифрактограмма 1) объясняется тем, что в продуктах реакции, осуществляемой при температуре ниже точки плавления кальция ( $850^\circ\text{C}$  [22]), присутствует некоторое количество его конденсата. При взаимодействии кальция с кислотой в процессе выщелачивания выделяется водород, который сорбируется на поверхности тантала. Это предположение подтверждается тем, что фаза гидрида наблюдалась только в порошках, полученных при  $750$  и  $800^\circ\text{C}$  (табл. 1, № 1–7). Концентрация водорода в них на уровне

**Таблица 1.** Характеристики порошков, полученных восстановлением пентаоксида

| №                             | $t, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{ч}$ | $S, \text{м}^2/\text{г}$ | $C_{\text{O}_2}, \%$ | $V_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$ | $d_{\text{п}}, \text{нм}$ | $V_{10}$               |      | $V_5$                  |      | $S_{10}, \%$ | $S_5, \%$ |
|-------------------------------|---------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------|------|------------------------|------|--------------|-----------|
|                               |                     |                  |                          |                      |                                      |                           | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\%$ | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\%$ |              |           |
| Восстановление парами кальция |                     |                  |                          |                      |                                      |                           |                        |      |                        |      |              |           |
| 1                             | 750                 | 1                | 21                       | 6.7                  | 0.071                                | 13                        | 0.059                  | 82   | 0.007                  | 9    | 56           | 40        |
| 2                             |                     | 2                | 16                       | 4.7                  | 0.069                                | 16                        | 0.060                  | 87   | 0.004                  | 6    | 49           | 34        |
| 3                             |                     | 4                | 14                       | 2.8                  | 0.045                                | 14                        | 0.038                  | 84   | 0.004                  | 8    | 50           | 38        |
| 4                             |                     | 6                | 12                       | 2.6                  | 0.042                                | 15                        | 0.036                  | 85   | 0.003                  | 8    | 53           | 42        |
| 5                             | 800                 | 1                | 14                       | 4.2                  | 0.055                                | 17                        | 0.049                  | 89   | 0.002                  | 4    | 39           | 26        |
| 6                             |                     | 2                | 15                       | 3.2                  | 0.053                                | 14                        | 0.045                  | 85   | 0.004                  | 8    | 55           | 41        |
| 7                             |                     | 4                | 10                       | 2.7                  | 0.036                                | 15                        | 0.031                  | 86   | 0.002                  | 6    | 46           | 34        |
| 8                             | 850                 | 1                | 14                       | 3.5                  | 0.058                                | 18                        | 0.052                  | 90   | 0.002                  | 4    | 37           | 26        |
| 9                             |                     | 2                | 8.7                      | 2.3                  | 0.039                                | 19                        | 0.036                  | 92   | 0.002                  | 4    | 38           | 28        |
| 10                            |                     | 4                | 8.2                      | —                    | 0.036                                | 18                        | 0.033                  | 92   | 0.002                  | 4    | 41           | 30        |
| Восстановление парами магния  |                     |                  |                          |                      |                                      |                           |                        |      |                        |      |              |           |
| 11                            | 800                 | 2                | 6.2                      | 1.5                  | 0.042                                | 28                        | 0.040                  | 95   | 0.001                  | 2    | 26           | 18        |

Примечание.  $S$  — удельная поверхность порошка,  $S_{10}$  и  $S_5$  — поверхность пор диаметром менее 10 и 5 нм соответственно;  $C_{\text{O}_2}$  — концентрация кислорода в порошке,  $V_{\text{п}}$ ,  $V_{10}$  и  $V_5$  — общий объем пор, объем пор диаметром более 10 и менее 5 нм соответственно,  $d_{\text{п}}$  — средний диаметр пор.

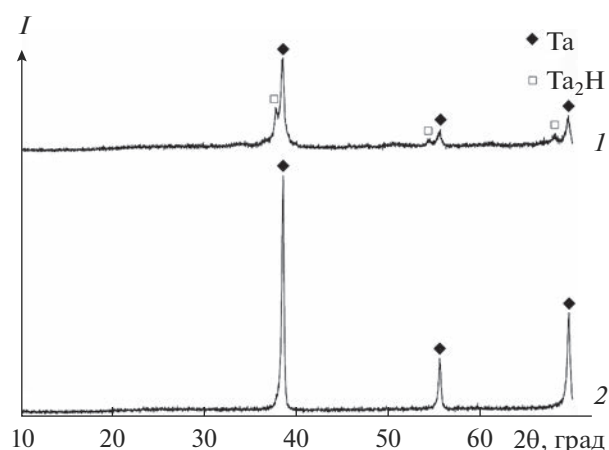
0.1 %, что соответствует содержанию гидрида около 30 %. В порошках, полученных при 850 °С (табл. 1, № 8–10), фаза  $\text{Ta}_2\text{H}$  отсутствовала (рис. 1, дифрактограмма 2).

Полнота восстановления подтверждается и тем, что содержание кислорода в порошках не превышает его количество в естественном поверхностном оксидном слое, которое при его толщине на уровне 2 нм [23] составляет около 3 мг/м<sup>2</sup> поверхности порошка.

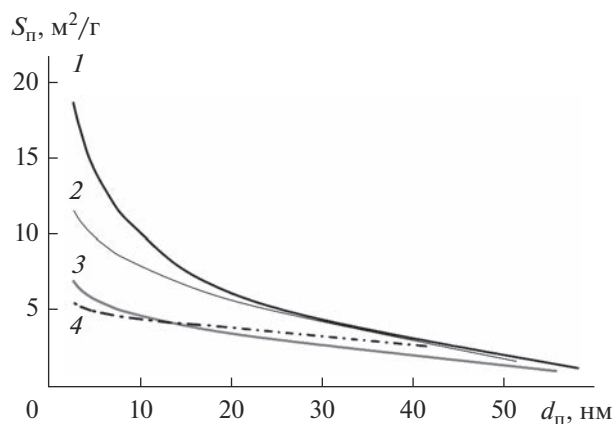
Уменьшение удельной поверхности порошков с ростом температуры восстановления может быть обусловлено как ростом давления паров кальция, что вызывает увеличение локальной температуры в зоне реакции, так и ускорением диффузионных процессов. Значимость каждого из факторов можно оценить, сравнив полученные данные с результатами восстановления  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  парами магния в вакууме при 600 °С [24]. В этих условиях влияние локальной температуры и диффузионных процессов было сведено к минимуму.

Рассчитанное с использованием зависимостей, приведенных в работе [25], давление паров кальция при температурах 750, 800 и 850 °С составляет 47, 116 и 255 Па соответственно; давление паров магния при температуре 600 °С — 133 Па. Определенные по убыли массы в условиях экспериментов скорости испарения кальция при 800 °С и магния при 600 °С примерно 0.03 г/мин, т.е. возможный локальный перегрев на фронте реакции идентичен. В то же время удельная поверхность порошка тантала, полученного восстановлением

пентаоксида парами Mg при температуре 600 °С, была в несколько раз больше и достигала 50 м<sup>2</sup>/г. Это дает основание полагать, что при восстановлении парами Ca в интервале 750–850 °С огрубление первичной структуры восстановленной частицы оксида происходит в основном за счет диффузионных процессов, обусловленных высокой температурой. Эти процессы ответственны также за уменьшение удельной поверхности, объема пор и увеличение их среднего размера с увеличением продолжительности восстановления.



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением пентаоксида тантала парами кальция с выдержкой 1 ч при 750 (1) и 850 °С (2).



**Рис. 2.** Зависимости суммарной поверхности пор ( $S_p$ ) от их среднего диаметра ( $d_p$ ) для порошков, полученных восстановлением парами кальция (1–3) и магния (4); удельная поверхность порошков: 1 – 21, 2 – 14, 3 – 8.2, 4 – 6.2 м<sup>2</sup>/г.

В то же время пористая структура порошка, полученного восстановлением парами магния, скорость испарения которого в условиях эксперимента была выше в 25 раз (0.78 г/мин), во многом определяется и повышенной локальной температурой в зоне реакции. В результате при одинаковой температуре восстановления магнетермический порошок по сравнению с кальциетермическим характеризовался меньшей в 2.5 раза удельной поверхностью, меньшим на 20% объемом и большим в 2 раза средним диаметром пор (табл. 1, № 6 и 11). При этом примерно в 2 раза сократилась доля поверхности пор диаметром менее 10 и менее 5 нм.

Зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра у порошков, полученных восстановлением пентаоксида тантала парами кальция и магния, приведена на рис. 2. В обоих случаях общая поверхность порошков практически равна суммарной поверхности пор.

Вид изотерм адсорбции–десорбции кальциетермических порошков, полученных восстановлением  $Ta_2O_5$  (рис. 3, кривые 1–3), аналогичен изотермам адсорбции–десорбции магнетермического порошка (рис. 3, кривая 4) и соответствует типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы [26].

Влияние температуры процесса и времени выдержки на состав и характеристики порошков, полученных восстановлением  $Mg_4Ta_2O_9$ , отражено в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что для полного восстановления порошка танталата с удельной поверхностью 0.5 м<sup>2</sup>/г (размер частиц 2 мкм) была необходима выдержка не менее 4 ч при температуре 800°C. В остальных

порошках присутствовал исходный танталат  $Mg_4Ta_2O_9$ . Его содержание оценивали по интенсивности рефлексов на рентгенограммах порошков (рис. 4). Количество оставшегося танталата снижалось с увеличением температуры восстановления и продолжительности выдержки. Неполное восстановление не является следствием недостатка кальция. Для восстановления 2 г  $Mg_4Ta_2O_9$ , согласно стехиометрии реакции (2), необходимо 0.66 г кальция. Экспериментально оцененная скорость испарения Ca при 750°C составила примерно 0.02 г/мин, соответственно, для испарения необходимого количества кальция достаточно 33 мин. Длительность выдержки в течение уже 1 ч обеспечивает получение стехиометрически необходимого количества восстановителя.

Отличие в степени восстановления  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$ , вероятно, обусловлено разными возможностями проникновения кальция в объем прекурсора, определяемыми его характеристиками. По сравнению с порошком пентаоксида тантала исходный порошок  $Mg_4Ta_2O_9$  отличался большим размером частиц и меньшей дефектностью их структуры, т.к. синтезирован при высокой температуре (1300°C). Оба фактора затрудняют доступ Ca в глубь частицы танталата. С увеличением температуры возрастает количество Ca, поступающее к прекурсор, обусловленное ростом концентрации кальция в парах. Это вызывает рост локальной температуры в зоне реакции, что способствует образованию дефектов в частицах порошка и ускорению процесса восстановления.

Обращает на себя внимание существенное увеличение удельной поверхности исходного порошка танталата, несмотря на незначительную степень восстановления в течение 1 ч при 750°C (табл. 2, № 1). Наблюдаемый эффект является следствием восстановления поверхностного слоя частиц танталата. Содержание образовавшейся металлической фазы меньше предела обнаружения с помощью рентгенофазового анализа. Аналогичное существенное увеличение удельной поверхности при минимальной степени восстановления наблюдалось при взаимодействии паров магния с крупнокристаллическим порошком ниобата лития [27].

Степень восстановления с изменением продолжительности выдержки с 2 до 4 ч при температуре 750°C увеличилась в 2 раза. Однако, несмотря на увеличение объема пор, удельная поверхность порошка не изменилась (табл. 2, № 2 и 3). Причиной является укрупнение первичных частиц тантала и побочных продуктов реакции — оксидов магния и кальция. Об этом можно судить по росту среднего диаметра пор. При 800°C процесс укрупнения первичных частиц металла и оксида восстановителя ускоряется. С увеличением дли-

**Таблица 2.** Характеристики порошков, полученных восстановлением  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 

| №                             | $t, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{ч}$ | Состав                                 | $C_{\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9}, \%$ | $S, \text{м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$ | $d_{\text{п}}, \text{нм}$ | $V_{10}$               |      | $V_5$                  |      |
|-------------------------------|---------------------|------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------|------|------------------------|------|
|                               |                     |                  |                                        |                                            |                          |                                      |                           | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\%$ | $\text{см}^3/\text{г}$ | $\%$ |
| Восстановление парами кальция |                     |                  |                                        |                                            |                          |                                      |                           |                        |      |                        |      |
| 1                             | 750                 | 1                | $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$     | 99                                         | 25                       | 0.015                                | 3.8                       | 0.004                  | 23   | 0.009                  | 62   |
| 2                             |                     | 2                | Ta, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | 80                                         | 42                       | 0.032                                | 4.5                       | 0.009                  | 28   | 0.016                  | 51   |
| 3                             |                     | 4                | Ta, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | 40                                         | 42                       | 0.040                                | 5.3                       | 0.015                  | 39   | 0.016                  | 40   |
| 4*                            |                     | 1                | Ta                                     | —                                          | 27                       | 0.101                                | 15                        | 0.087                  | 86   | 0.007                  | 7    |
| 5                             | 800                 | 1                | Ta, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | 20                                         | 89                       | 0.086                                | 5.5                       | 0.036                  | 41   | 0.033                  | 39   |
| 6                             |                     | 2                | Ta, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | 10                                         | 41                       | 0.054                                | 6.7                       | 0.028                  | 52   | 0.016                  | 29   |
| 7                             |                     | 4                | Ta, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | Следы                                      | 34                       | 0.047                                | 7.7                       | 0.030                  | 64   | 0.012                  | 26   |
| 8                             |                     | 6                | Ta, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | Следы                                      | 26                       | 0.048                                | 10                        | 0.036                  | 75   | 0.009                  | 18   |
| 9*                            |                     | 1                | Ta                                     | —                                          | 21                       | 0.084                                | 17                        | 0.074                  | 88   | 0.005                  | 6    |
| Восстановление парами магния  |                     |                  |                                        |                                            |                          |                                      |                           |                        |      |                        |      |
| 10                            | 700                 | 1                | Ta                                     | —                                          | 59                       | 0.128                                | 9.0                       | 0.083                  | 65   | 0.019                  | 15   |
| 11                            | 800                 | 1                | Ta                                     | —                                          | 31                       | 0.099                                | 13                        | 0.080                  | 81   | 0.009                  | 9    |

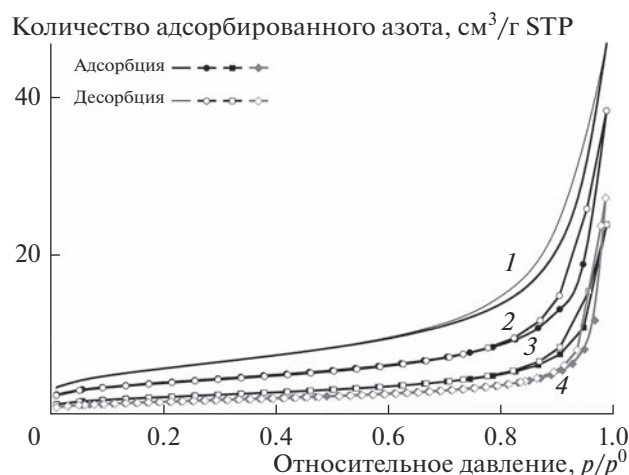
\* $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  после измельчения, удельная поверхность  $6.7 \text{ м}^2/\text{г}$  (средний размер частиц  $0.15 \text{ мкм}$ ).

тельности выдержки происходит уменьшение как объема пор, так и удельной поверхности.

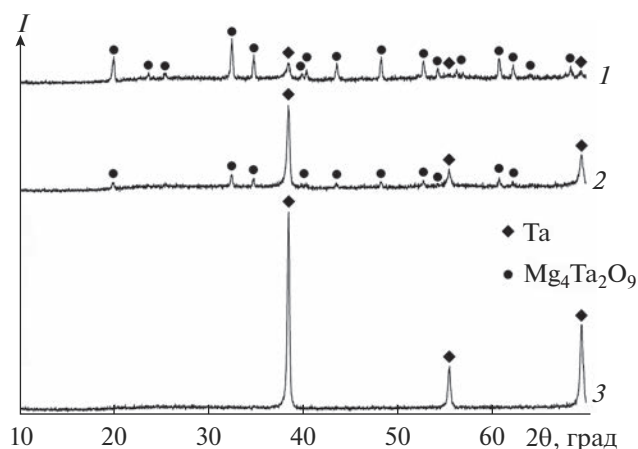
Уменьшение размера частиц танталата с 2 до  $0.15 \text{ мкм}$  позволило осуществить восстановление  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  полностью уже после часовой выдержки при температуре  $750^\circ\text{C}$  (рис. 4, дифрактограмма 3). Сравнение характеристик порошков опытов 1, 5 в табл. 1 (прекурсор  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) и 4, 9 в табл. 2 (прекурсор  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), полученных восстановлением в течение 1 ч при  $750$  и  $800^\circ\text{C}$ , показывает, что ис-

пользование в качестве прекурсора танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  привело к росту удельной поверхности всего на 30 и 50% соответственно. Рост удельной поверхности произошел за счет увеличения общего объема пор. Доля пор менее  $5 \text{ нм}$  при восстановлении обоих прекурсоров практически одинакова.

Совсем другая картина наблюдалась ранее при восстановлении этих прекурсоров парами магния [28]. Значение удельной поверхности порошков, полученных восстановлением в течение часа при



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции–десорбции порошков тантала, полученных восстановлением  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  парами кальция (1–3) и магния (4) (STP – стандартные температура и давление); удельная поверхность: 1 – 21, 2 – 14, 3 – 8.2, 4 –  $6.2 \text{ м}^2/\text{г}$ .



**Рис. 4.** Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением порошка  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  в исходном состоянии (1, 2) и после измельчения (3); температура восстановления: 1 и 3 –  $750^\circ\text{C}$ , 2 –  $800^\circ\text{C}$ ; продолжительность выдержки: 1 и 2 – 2, 3 – 1 ч.

температуре 800°C с использованием в качестве прекурсора  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ , было в 5 раз больше. Произошло это в основном за счет роста числа пор с размерами менее 5 нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что порошки тантала, полученные восстановлением его оксидных соединений парами кальция, характеризуются мезопористой структурой. Следовательно, в целом процесс восстановления соответствует модели восстановления оксидных соединений тантала парами магния, в соответствии с которой реакция протекает не только на поверхности, но и в объеме частицы оксида.

Отличия в пористой структуре частиц порошка тантала, полученного восстановлением парами кальция, объясняются низкой упругостью паров кальция в интервале 750–850°C. Из-за малой скорости поступления восстановителя в зону реакции снижается роль локального повышения температуры, которое способствует нарушению целостности частиц оксида. Это затрудняет проникновение восстановителя в глубь частицы и требует увеличения длительности и температуры восстановления порошка танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  со средним размером частиц 2 мкм, чего не наблюдалось при восстановлении парами магния. Восстановимость танталата со средним размером частиц 0.15 мкм соответствовала восстановимости пентаоксида со средним размером частиц 0.28 мкм.

Другой особенностью кальциетермических порошков тантала является большая удельная поверхность при использовании в качестве прекурсора  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и меньшая при восстановлении  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  по сравнению с порошками, полученными восстановлением парами магния в аналогичных условиях. При этом увеличение удельной поверхности с использованием в качестве прекурсора танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  происходит не за счет роста объема пор с размерами менее 5 нм, как в случае магниетермического восстановления, а за счет увеличения объема крупных пор с размерами более 10 нм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1973. 608 с.
2. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Bergman R.M., Mosheim Ch.E. Tantalum Powder Process: Pat. 4684399 US, Publ. 08.04.1987.
4. Purushotham Y., Balaji T., Kumar A. et al. Chemical and Physical Properties of Tantalum Powder // Mod. Phys. Lett. B. 2001. V. 15. № 20. P. 867–871. <https://doi.org/10.1142/S0217984901002622>
5. Cho S.W., Shim G., Park J.S. et al. Making of Tantalum Powder Using the Hunter Process // Met. Mater. Int. 2006. V. 12. № 1. P. 51–56. <https://doi.org/10.1007/BF03027523>
6. Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // Неорг. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1023–1027.
7. Обгольц О.Я., Волынкин В.П., Фролова Л.М., Ангилевко В.Н. Способ получения порошка тантала регулируемой крупности: Пат. 2647971 РФ. Опубл. 23.10.2017. БИ. № 30.
8. Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: Pat. 6171363 US. Publ. 01.09.2001.
9. Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al. Metallothermic Reduction of Refractory Metal Oxides: Pat. 6849104 US. Publ. 01.02.2005.
10. Haas H. Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference (October 18–21). 2004. P. 5–8.
11. Nersisyan H.H., Lee J.H., Lee S.I., Won C.W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // Combust. Flame. 2003. V. 135. № 4. P. 539–545. <https://doi.org/10.1134/S107042721003002X>
12. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металлы. 2010. № 3. С. 18–23.
13. Nersisyan H.H., Ryu H.S., Lee J.H., Suh H., Won H.I. Tantalum Network Nanoparticles from a  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  + kMg System by Liquid Magnesium Controlled Combustion // Combust. Flame. 2020. V. 219. September. P. 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.019>
14. Jung-Woo H., Ho-Sang S., Jae-Young J. Tantalum Powder Preparation from  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  by Calciotermic Reduction // Korean J. Met. Mater. 2012. V. 50. № 11. P. 823–828. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2012.50.11.823>
15. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciotermic Reduction in the Molten  $\text{CaCl}_2$  // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
16. Suzuki R.O., Baba M., Ono Y., Yamamoto K. Formation of Broccoli-Like Morphology of Tantalum Powder // J. Alloys Compd. 2005. V. 389. № 1–2. P. 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.016>
17. Baba M., Suzuki R.O. Dielectric Properties of Tantalum Powder with Broccoli-Like Morphology // J. Alloys Compd. 2005. V. 392. № 1–2. P. 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.039>
18. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
19. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И. Порошки тантала с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 500–504. <https://doi.org/10.7868/S0044185616050181>

20. Müller R., Bobeth M., Brumm H., et al. Kinetics of Nanoscale Structure Development during Mg-Vapour Reduction of Tantalum Oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145.  
<https://doi.org/10.3139/146.101567>
21. Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н. Восстановление кислородных соединений металлов V и VI групп парами кальция // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 1. С. 37–43.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20010066>
22. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
23. Розенберг Л.А., Штельман С.В. Состояние кислорода в танталовых порошках // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1985. № 4. С. 163–164.
24. Орлов В.М., Киселев Е.Н. Восстановление оксидных соединений тантала парами магния в интервале температуры 540–680°C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 829–835.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080097>
25. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
26. Sing K.S.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
27. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Киселев Е.Н. Особенности формирования пористой структуры порошков тантала и ниобия при магнитоермическом восстановлении танталата и ниобата лития // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 986–992.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20080114>
28. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнитоермическое восстановление оксидных соединений тантала // *Докл. Академии Наук.* 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565214230157>