

УДК 669.293'294:621.762.242:539.217.1

СРАВНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

© 2024 г. В. М. Орлов^{1, *}, М. В. Крыжанов¹

¹Институт 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 23.05.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 06.08.2024 г.

С использованием программного комплекса TERRA рассчитана адиабатическая температура реакций взаимодействия Ta_2O_5 (2900 К) и танталата $Mg_4Ta_2O_9$ (2362 К) с кальцием. Выполнен сравнительный анализ пористой структуры порошков ниобия и тантала, полученных восстановлением оксидных соединений данных металлов парами магния и кальция. Определены характерные особенности пористой структуры этих типов порошков. Высказаны предположения о причинах образования более грубой пористой структуры кальциетермических порошков.

Ключевые слова: ниобий, тантал, порошок, магниетермическое восстановление, кальциетермическое восстановление, пористая структура

DOI: 10.31857/S0002337X24080038, EDN: LOVUNE

ВВЕДЕНИЕ

Получить металлический ниобий и тантал из оксидных соединений можно, используя в качестве восстановителя металлы, имеющие большее сродство к кислороду (Al, Mg, Ca). Аллюминотермический способ применяется в основном в производстве ниобия, т.к. получение тантала этим методом представляет определенные трудности вследствие его более высокой температуры плавления. Для получения металла высокой чистоты сплав ниобия с алюминием, образовавшийся в результате восстановления, подвергают электронно-лучевому переплаву [1–4].

Магний и кальций не образуют сплавов с ниобием и танталом. Кроме того, их преимуществами являются большой тепловой эффект реакции восстановления, что обеспечивает полноту протекания процесса, и хорошая растворимость образовавшихся оксидов восстановителя в растворах мине-

ральных кислот. Это позволяет получать порошки металла высокой чистоты.

Большая энергетика реакций восстановления дает возможность реализовать взаимодействие в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) путем локального инициирования реакции и последующего ее распространения в виде волны горения [5–10]. СВС-процесс и характеристики получаемого порошка контролируют введением в шихту теплового балласта: флюса (NaCl) [5–7] или избытка магния [6, 8, 10], а также изменением температуры шихты [6, 9, 10]. Восстановлением шихты с добавкой хлорида натрия получены танталовые порошки с удельной поверхностью на уровне 13 м²/г [7]. Избыток магния в шихте (в 4 раза больше стехиометрического количества) способствовал увеличению удельной поверхности порошков до 31 м²/г, размер частиц которых составил менее 50 нм [8]. По сравнению с восстановлени-

ем пентаоксидов использование в качестве прекурсора танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ или ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ позволило увеличить степень восстановления и удельную поверхность порошков тантала до $21 \text{ м}^2/\text{г}$ [9], а ниобия — до $38 \text{ м}^2/\text{г}$ [10].

Характеристики получаемых порошков можно регулировать и другими методами. Авторы работ [11–15] восстанавливали пентаоксиды тантала и ниобия кальцием, растворенным в расплаве CaCl_2 , в атмосфере аргона при температуре $1153\text{--}1223 \text{ К}$ в течение $0.28\text{--}20 \text{ ч}$. Использование расплава CaCl_2 как среды для восстановления уменьшает скорость подачи восстановителя к реагирующей поверхности и одновременно способствует удалению с нее побочного продукта реакции CaO . По мнению авторов, это должно способствовать снижению содержания кислорода в металле. После завершения процесса реакцию массу обрабатывали дистиллированной водой и разбавленной соляной кислотой. Полученные порошки характеризовались удельной поверхностью до $3.41 \text{ м}^2/\text{г}$ [14].

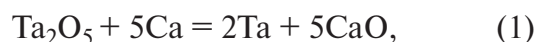
Еще одним вариантом регулирования характеристик получаемого порошка является восстановление парами магния или кальция при температуре $800\text{--}1273 \text{ К}$ [16–40]. Например, в работах [16–24] для этого изменяли температуру и скорость потока инертного газа, служащего носителем паров восстановителя. Авторы [25–27] вели восстановление при небольшом избыточном давлении инертного газа в реакторе, изменяя только температуру, а в работах [28–30] в качестве прекурсора применяли спеченные прессовки из пентаоксида с добавками разных солей. Характеристики порошков, полученных восстановлением парами магния в широком интервале температур от 810 до 1100 К и при остаточном давлении аргона в реакторе от 10 Па до 15 кПа , были исследованы в работах [31–38]. Показано, что при температуре восстановления на уровне 1100 К и остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа с использованием в качестве прекурсора $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ могут быть получены порошки тантала с удельной поверхностью до $85 \text{ м}^2/\text{г}$, а ниобия $170\text{--}180 \text{ м}^2/\text{г}$. Порош-

ки характеризуются мезопористой структурой [37, 38].

Исследованию характеристик порошков, полученных восстановлением оксидных соединений тантала и ниобия парами кальция в интервале температур $1023\text{--}1123 \text{ К}$, посвящены работы [39, 40]. Давление паров кальция в рассматриваемом интервале температур на $1\text{--}2$ порядка меньше упругости паров магния [41]. Поэтому восстановление вели при постоянном вакуумировании реактора, чтобы обеспечить приемлемую скорость поступления паров в зону реакции.

Анализ литературных данных показывает, что порошки, полученные восстановлением оксидных соединений парами магния и кальция в интервале $1023\text{--}1123 \text{ К}$ в ряде случаев существенно отличаются по величине удельной поверхности.

Для выяснения причин такого расхождения в настоящей работе проведено сравнение пористой структуры магниетермических и кальциетермических порошков тантала и ниобия, полученных восстановлением оксидных соединений парами магния и кальция. Для оценки возможного влияния на пористую структуру локального перегрева в зоне реакции была определена отсутствующая в литературе адиабатическая температура реакций кальциетермического восстановления оксидных соединений тантала:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адиабатическую температуру ($T_{\text{ад}}$) реакций (1) и (2) в зависимости от нагрева шихты ($T_{\text{ш}}$) и избытка восстановителя определяли при помощи программного комплекса TERRA [42], стандартную базу данных термодинамических свойств веществ которого дополнили отсутствующими расчетными характеристиками танталатов [43]. Подробно методика термодинамического анализа изложена в работе [44].

Для экспериментов по восстановлению в качестве исходного материала использова-

ли порошки Nb_2O_5 (ТУ 1763-025-00545484-2000, марка А) и Ta_2O_5 (ТУ 1764-348-00545484-95, марка В) производства ОАО “Соликамский магниевый завод” с удельной поверхностью (S) $2.6 \text{ м}^2/\text{г}$, а также порошки ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ с удельной поверхностью $0.4\text{--}0.7 \text{ м}^2/\text{г}$. Соединения синтезировали методом твердофазного спекания смеси пентоксида соответствующего металла с оксидом магния “ч.д.а.” при температуре 1573 К . В качестве источника паров восстановителя использовали магний МГ 95 по ГОСТ 804-93 производства ОАО “Соликамский магниевый завод” и слитки кальция, полученные плавлением стружки (ТУ 95 824-88) производства АО “Чепецкий механический завод”.

Восстановление вели в интервале температур $1073\text{--}1123 \text{ К}$ либо при постоянном вакуумировании (остаточное давление 10 Па , динамический режим), либо для уменьшения скорости испарения магния при остаточном давлении аргона в реакторе (p) $5\text{--}10 \text{ кПа}$ (статический режим). Продолжительность выдержки (τ) при температуре восстановления составляла $1\text{--}4 \text{ ч}$. Восстановление парами кальция вели только в динамическом режиме, т.к. давление его паров при температуре 1073 К всего 116 Па , что почти в 40 раз меньше давления паров магния (4.3 кПа) [41]. Схема реактора и подробная методика эксперимента приведены в работах [32, 34, 39, 40].

Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония) (CuK_α -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных PDF-4 ICPDS-ICCD 2021. Удельную поверхность порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера), параметры пористости – методом ВЖН (метод Barrett–Jouner–Halenda) на приборе Micromeritics TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, США). Особенности морфологии частиц порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SEM LEO-420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета адиабатической температуры реакций (1) и (2) в зависимости от температуры и состава шихты отражены на рис. 1. Для сравнения приведена аналогичная зависимость при восстановлении магнием и стехиометрическом составе шихты [43, 44]. В системе $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--Ca}$ адиабатическая температура (2900 К ; рис. 1а, кривая 1) значительно превышает $T_{\text{ад}}$ реакции (2) (2362 К ; рис. 1б, кривая 1) и гораздо существеннее возрастает с увеличением температуры шихты. Расчет равновесного фазового состава (рис. 2а) показывает, что $T_{\text{ад}}$ реакции (1) ограничивается $3300\text{--}3350 \text{ К}$ в результате протекания обратной реакции восстановления оксида кальция танталом. В случае реакции (2) уже при температуре $2550\text{--}2600 \text{ К}$, как и при магниетермическом восстановлении, имеет место обратная реакция восстановления оксида магния, входящего в состав танталата (рис. 2б). При стехиометрическом и большем количестве восстановителя реакции (1) и (2) протекают без образования танталатов в качестве промежуточного продукта (рис. 2).

Сравнительные характеристики пористой структуры порошков ниобия, полученных восстановлением его оксидных соединений парами кальция и магния, приведены в табл. 1. Анализ данных свидетельствует, что порошки, полученные восстановлением Nb_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ парами кальция, характеризуются существенно меньшим объемом (в $1.5\text{--}3$ раза) и несколько большим средним диаметром пор ($12\text{--}38\%$) по сравнению с магниетермическими порошками.

В порошках, полученных восстановлением Nb_2O_5 , вне зависимости от восстановителя соотношение между объемом пор более 10 и менее 5 нм практически одинаковое. Несмотря на то что объем пор у порошка 5, полученного восстановлением парами магния, в 3 раза больше, вид зависимости распределения пор по размерам идентичен таковой у кальциетермического порошка (рис. 3). Увеличенная удельная поверхность магниетермического порошка обусловлена большим общим объемом пор.

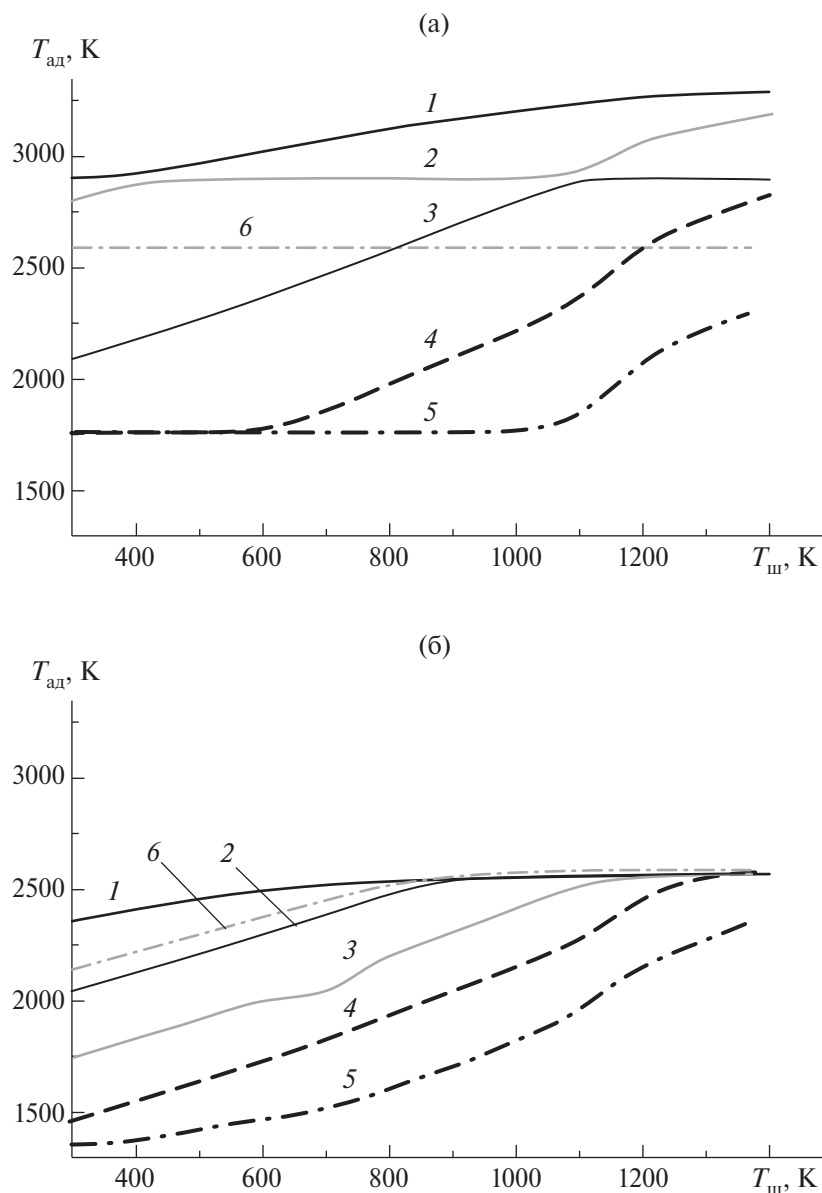


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры восстановления от температуры шихты в системах $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—M}$ (а) и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9\text{—M}$ (б); М — Са (1–5), Mg (6); содержание восстановителя: стехиометрическое (1, 6), избыток 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100% (5).

В случае восстановления ниобата значительно бо́льшая удельная поверхность магнитермических порошков является следствием не только в 2–2.5 раза большего общего объема пор, но и практически в 5 раз большего объема пор диаметром менее 5 нм. Это отражается на виде кривых распределения пор по размерам (рис. 4). У кальциетермических порошков кроме максимума, соответствующего диаметру пор 3–4 нм, имеется второй в области 25–30 нм, указывающий на преобладание пор диаметром более 10 нм.

Характеристики порошков, полученных восстановлением оксидных соединений тантала, приведены в табл. 2. Здесь следует также отметить значительное отличие в пористой структуре порошков, полученных восстановлением танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ парами кальция и магния. Удельная поверхность и объем пор в порошке магнитермического восстановления (№ 12, табл. 2) в 2 раза больше, чем у кальциетермического порошка, полученного в аналогичных условиях (№ 9, табл. 2). Для остальных образцов

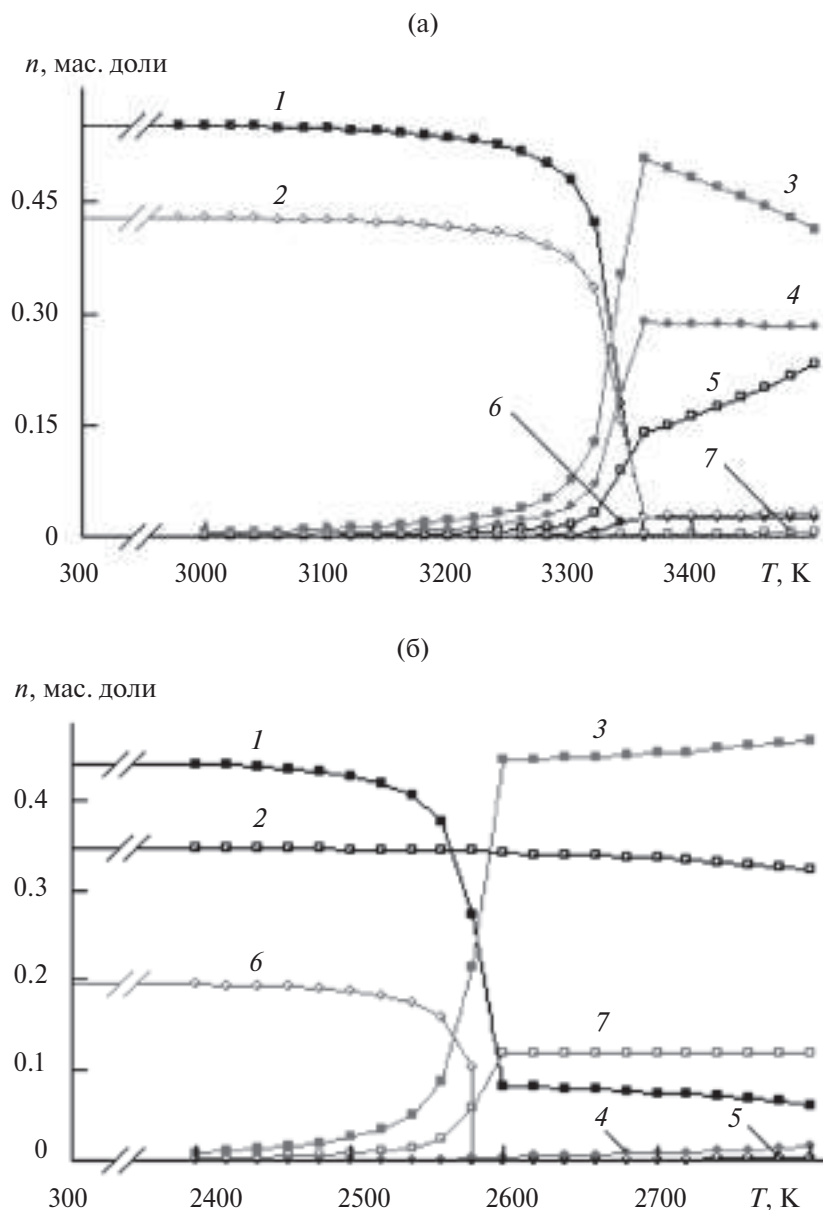


Рис. 2. Расчетные равновесные концентрации веществ (n) в системах исходных реагентов: $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--Ca}$ (1 – $\text{Ta}_{\text{TB,Ж}}$, 2 – $\text{CaO}_{\text{TB,Ж}}$, 3 – $\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{Ж}}$, 4 – $\text{Ca}_{\text{Г}}$, 5 – $\text{TaO}_{2\text{Г}}$, 6 – $\text{TaO}_{\text{Г}}$, 7 – $\text{CaO}_{\text{Г}}$) (а); $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9\text{--Ca}$ (1 – Ta_{TB} , 2 – CaO_{TB} , 3 – $\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{Ж}}$, 4 – $\text{Ca}_{\text{Г}}$, 5 – $\text{TaO}_{2\text{Г}}$, 6 – MgO_{TB} , 7 – $\text{Mg}_{\text{Г}}$) (б).

разница еще более существенная. Относительно большая удельная поверхность порошка № 8 является следствием незавершенности процесса восстановления из-за крупности частиц прекурсора. По данным рентгенофазового анализа, в этом порошке тантала присутствовал исходный танталат. Аналогичное явление наблюдалось при восстановлении монокристаллического порошка ниобата лития: на начальной стадии восстановления была максимальная удельная поверхность продуктов реакции, обес-

печиваемая порами размером менее 5 нм, а по мере увеличения степени восстановления средний размер пор увеличивался, при этом удельная поверхность уменьшалась [45].

Обращает на себя внимание и значительно более существенная зависимость поверхности порошков, полученных восстановлением $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ парами кальция (№ 8–11, табл. 2), от условий процесса по сравнению с магниетермическими порошками (№ 12–15, табл. 2).

Таблица 1. Характеристики порошков ниобия, полученных восстановлением его оксидных соединений парами кальция и магния

№	М	T, К	p, кПа	τ, ч	S, м²/г	V _о , см³/г	d _п , НМ	V ₁₀		V ₅	
								см³/г	%	см³/г	%
Nb ₂ O ₅											
1*	Ca	1073	0.01	2	12	0.037	13	0.030	80	0.004	10
2				4	13	0.052	17	0.045	88	0.003	6
3*		1123		2	11	0.038	14	0.033	87	0.003	7
4*				4	9.4	0.033	15	0.028	85	0.003	9
5	Mg	1103	10	4	30	0.116	15	0.096	83	0.008	7
Mg ₄ Nb ₂ O ₉											
6*	Ca	1073	0.01	2	52	0.077	6.4	0.040	51	0.024	32
7*				4	42	0.074	7.6	0.046	62	0.019	26
8*		1123		1	49	0.081	7.5	0.051	63	0.021	26
9*				2	32	0.063	7.9	0.039	62	0.016	26
10	Mg	1073	0.01	2	143	0.178	4.5	0.050	28	0.112	63
11		1103	10	4	154	0.177	4.4	0.047	27	0.114	64

Примечание. М – восстановитель; V_о, V₁₀, V₅ – объем пор общий, пор более 10 и менее 5 нм соответственно; d_п – средний диаметр пор.

* Данные работы [40].

Пористые структуры кальциетермического и магниетермического порошков, полученных в интервале 1073–1123 К из пентаоксида, при близкой удельной поверхности идентичны (№ 4 и 5, табл. 2). Распределение пор в этих порошках представлено на рис. 5.

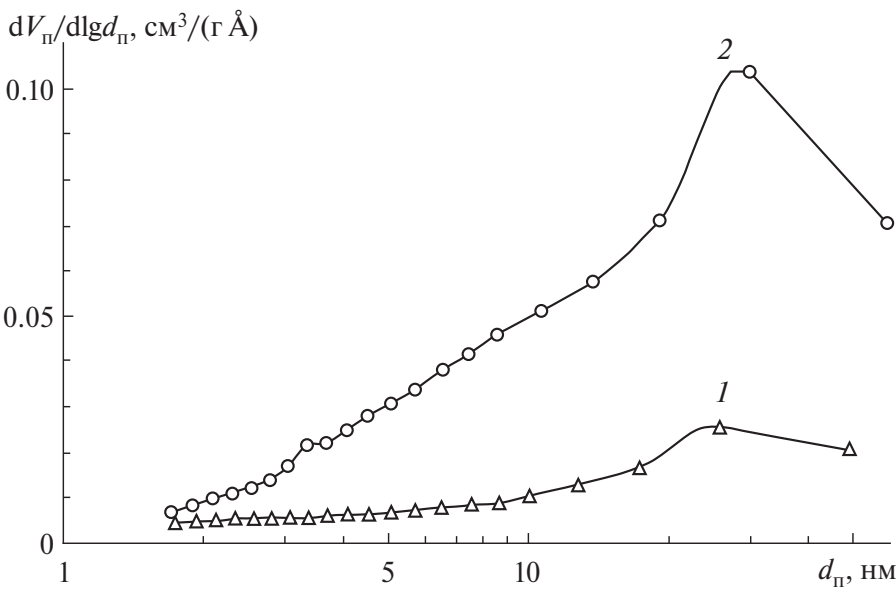


Рис. 3. Распределение пор по размерам в порошках ниобия, полученных восстановлением Nb₂O₅ парами кальция (1) [40] и магния (2); удельная поверхность порошков: 9.4 (1), 30 м²/г (2).

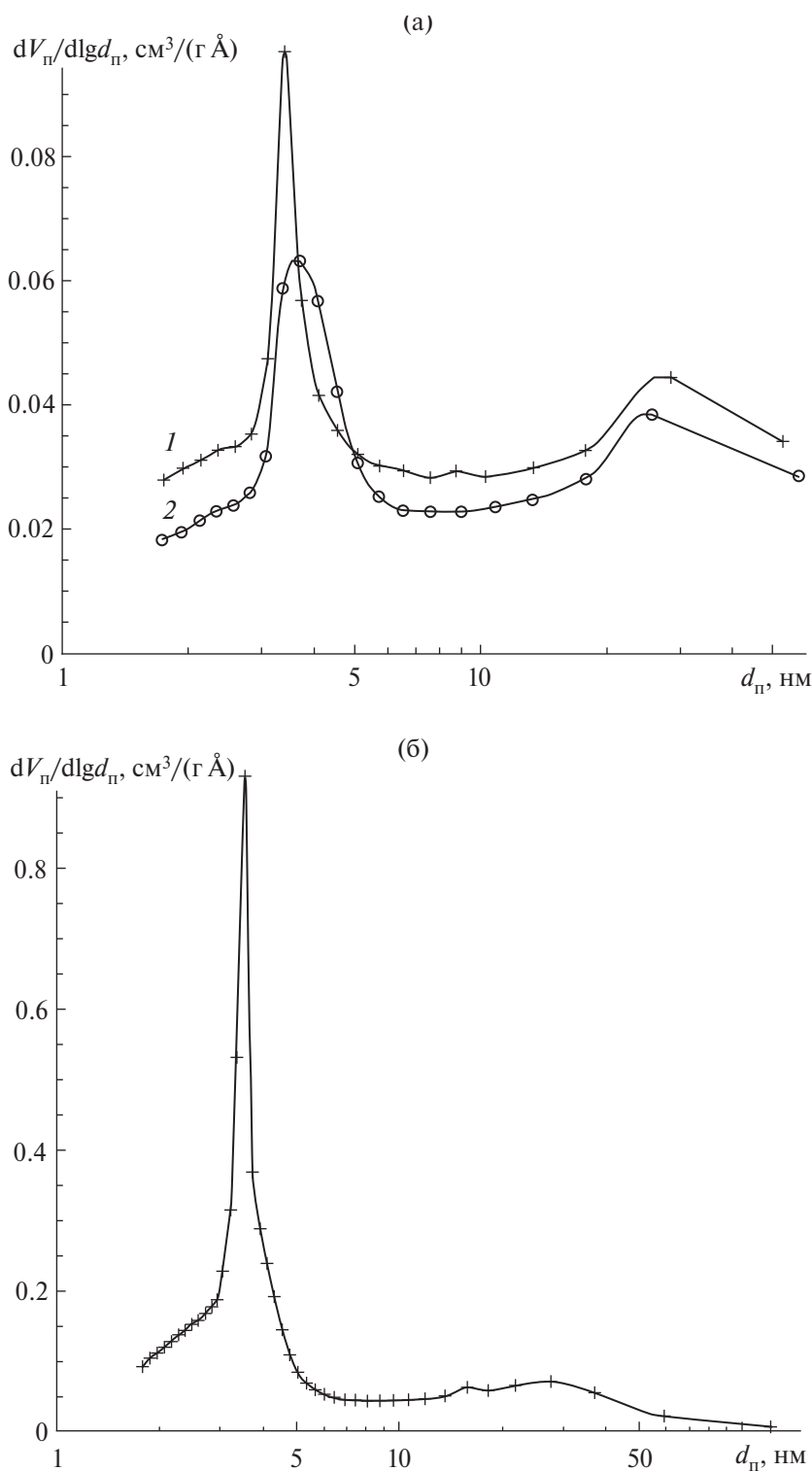


Рис. 4. Распределение пор по размерам в порошках ниобия, полученных восстановлением $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ парами кальция (а) и магния (б); удельная поверхность порошков: 42 (1), 32 $\text{m}^2/\text{г}$ (2) [40] (а), 154 $\text{m}^2/\text{г}$ (б).

Распределение пор по размерам в порошках, полученных восстановлением танталата при температуре 1073 К в течение 4 ч кальцием и магнием (№ 9 и 13 в табл. 2), приве-

дено на рис. 6. Представленные зависимости имеют существенные отличия. У магнетермического порошка наблюдается более узкое распределение пор с максимумом на

Таблица 2. Характеристики порошков тантала, полученных восстановлением его оксидных соединений парами кальция и магния

№	М	T, К	p, кПа	τ, ч	S, м²/г	V _о , см³/г	d _п , нм	V ₁₀		V ₅	
								см³/г	%	см³/г	%
Ta ₂ O ₅											
1*	Ca	1073	0.01	2	15	0.053	14	0.045	85	0.004	8
2*				4	10	0.036	15	0.031	86	0.002	6
3*		1123		2	8.7	0.039	19	0.036	92	0.002	4
4*				4	8.2	0.036	18	0.033	92	0.002	4
5	Mg	1103	5	4	9.6	0.036	15	0.030	83	0.002	6
6			10	2	11	0.041	16	0.035	85	0.003	7
7				4	7.3	0.026	15	0.022	87	0.002	8
Mg ₄ Ta ₂ O ₉											
8*	Ca	1073	0.01	2	41	0.054	6.7	0.028	52	0.016	29
9				4	14	0.047	17	0.041	87	0.003	6
10		1123		1	25	0.045	8.5	0.032	71	0.009	20
11				2	11	0.031	12	0.026	84	0.003	10
12	Mg	1073	0.01	1	31	0.099	18	0.080	81	0.010	10
13			10	4	59	0.117	7.7	0.060	51	0.020	17
14		1103	10	1	57	0.123	8.4	0.067	54	0.019	15
15				4	62	0.117	7.0	0.053	45	0.023	20

* Данные работы [39].

уровне 10 нм. У кальциетермического более широкое распределение с максимумом в области 20–50 нм.

Таким образом, хотя порошки ниобия и тантала, полученные восстановлением их оксидных соединений парами кальция, так же как и при восстановлении парами магния, характеризуются мезопористой структурой [39, 40], сама структура и ее зависимость от условий восстановления имеют ряд принципиальных отличий. Они особенно заметны у порошков, прекурсорами для которых служат танталат Mg₄Ta₂O₉ и ниобат Mg₄Nb₂O₉.

Главным отличием пористой структуры кальциетермических порошков является меньший объем пор и преобладание пор с размерами более 10 нм. Как показало термодинамическое моделирование, значения адиабатической температуры реакций восстановления оксидных соединений тан-

тала кальцием и магнием достаточно близки, а при восстановлении Mg₄Ta₂O₉ в исследованном диапазоне температур практически не отличаются (рис. 1). Такая же картина имеет место для реакций взаимодействия оксидных соединений ниобия с этими восстановителями [34, 40, 43].

Как показали предыдущие исследования по магниетермическому восстановлению, снижение упругости паров магния в процессе эксперимента способствует образованию порошков с более тонкой пористой структурой [32]. Порошки, полученные восстановлением ниобата Mg₄Nb₂O₉ в интервале 813–953 К при давлении паров магния, соответствующем давлению паров кальция в настоящей работе, характеризовались настолько малыми размерами пор, что после выщелачивания оксида магния они практически полностью заполнялись естественным оксидом, образующимся на поверхности частиц ниобия [36].

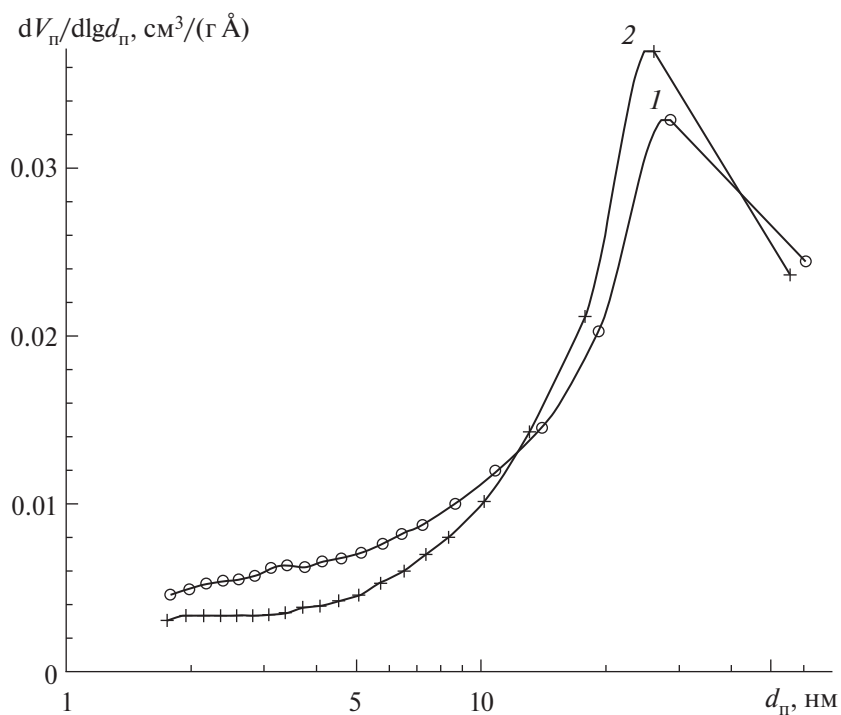


Рис. 5. Распределение пор по размерам в порошках тантала, полученных восстановлением Ta_2O_5 парами кальция (1) и магния (2); удельная поверхность порошков: 8.2 (1), 9.6 $\text{м}^2/\text{г}$ (2).

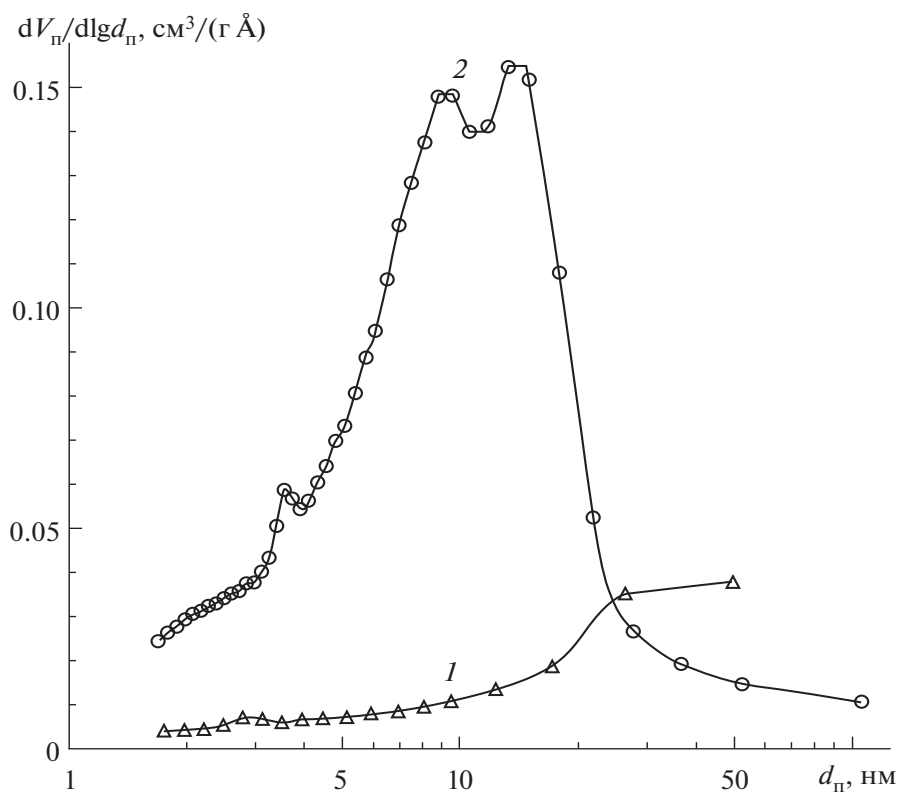


Рис. 6. Распределение пор по размерам в порошках тантала, полученных восстановлением $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ парами кальция (1) и магния (2); удельная поверхность порошков: 14 (1), 59 $\text{м}^2/\text{г}$ (2).

Следовательно, локальный перегрев в зоне реакции, приводящий к ускорению диффузионных процессов, не может служить причиной гораздо более грубой мезопористой структуры и, как следствие, в 2–3 раза меньшей удельной поверхности порошков, полученных восстановлением ниобата и танталата парами кальция.

Известно, что частица оксидного соединения после восстановления парами магния представляет собой слоистую структуру чередующихся частиц металла и оксида восстановителя [46]. При восстановлении ниобата и танталата добавляются прослойки MgO, входящего в их состав. В связи с этим представляло интерес сравнить изменение объема исходной частицы прекурсора в ре-

зультате восстановления парами магния и кальция (табл. 3).

Таблица 3. Увеличение объема частиц прекурсора при восстановлении парами магния и кальция

М	$\Delta V, \%$			
	Ta ₂ O ₅	Mg ₄ Ta ₂ O ₉	Nb ₂ O ₅	Mg ₄ Nb ₂ O ₉
Mg	44	26	34	24
Ca	96	54	83	52
$\frac{\Delta V_{Ca}}{\Delta V_{Mg}}, \%$	216	209	242	216

Из данных табл. 3 следует, что прослойки оксида при восстановлении кальцием занимают в 2 раза больший объем, чем при восстановлении магнием. Соответственно, укрупняются размеры и уменьшается количество образующихся после выщелачивания

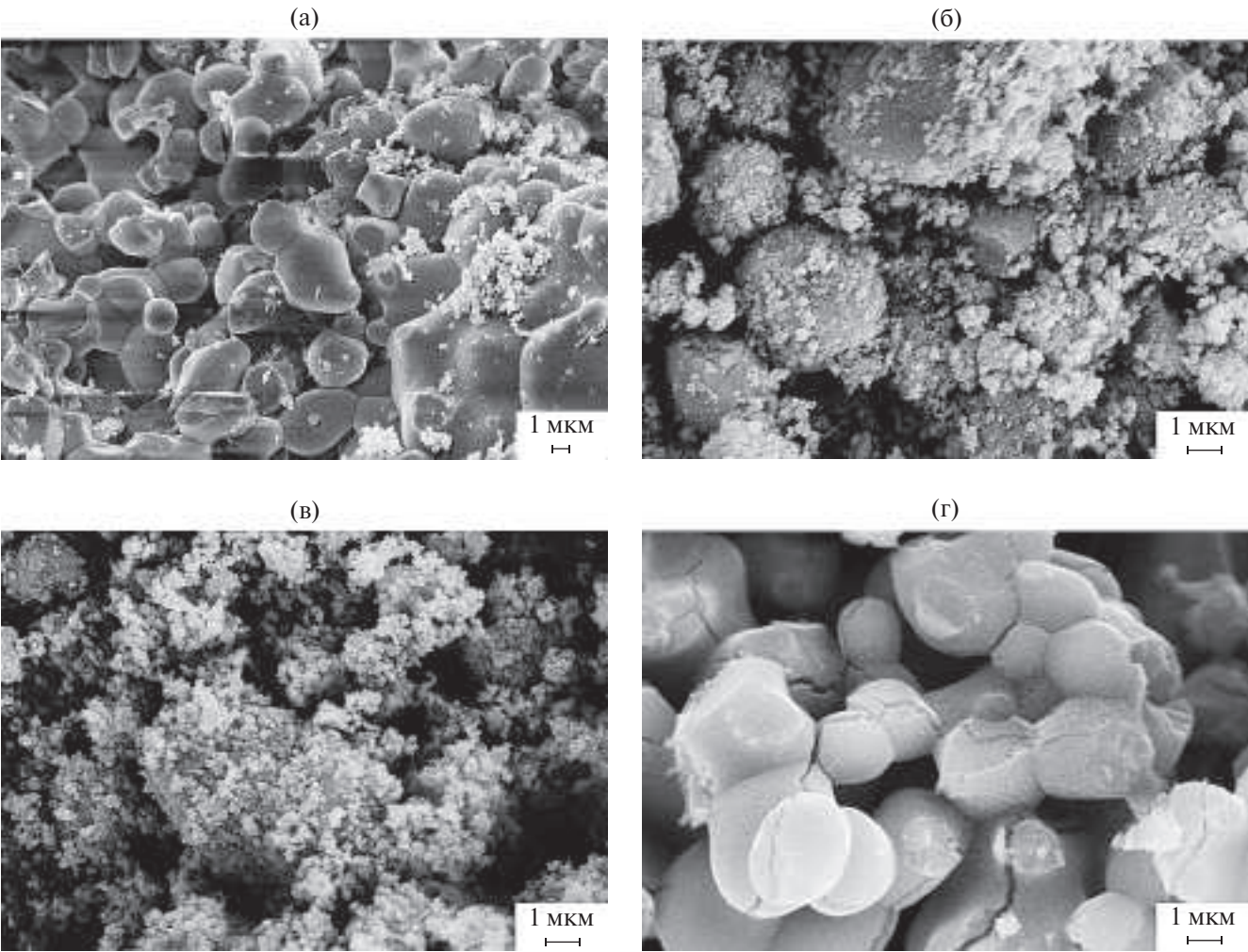


Рис. 7. СЭМ-изображения исходного порошка ниобата магния (а) и порошков ниобия, полученных его восстановлением кальцием при: 1073 К, 1 ч (б); 1123 К, 2 ч (в) и магнием при 1103 К, 4 ч (г).

оксида пор. В результате образуются губчатые частицы металла с меньшим объемом пор и меньшей удельной поверхностью. Другим следствием большего увеличения объема восстановленной парами кальция частицы является разрушение крупных частиц сложного оксида в процессе восстановления (рис. 7б в [40]). При восстановлении парами магния частицы прекурсора сохраняют первоначальный вид (рис. 7г [34]). Уменьшение размера частиц прекурсора в процессе восстановления также может привести к укрупнению пористой структуры и уменьшению удельной поверхности порошка.

Еще одним фактором, которым можно объяснить отличия в пористой структуре порошков, является разница в температуре плавления образующихся оксидов восстановителя. Температура плавления MgO составляет 3098 К, CaO — 2843 К, а эвтектической смеси оксидов MgO и CaO , образующейся при восстановлении парами кальция ниобата и танталата магния, — всего около 2670 К [47]. Более низкая температура плавления оксидных прослоек, служащих диффузионными барьерами между частицами металла, обуславливает ускорение диффузионных процессов. Это также приводит к более существенному огрублению первичной пористой структуры и большей зависимости удельной поверхности кальциетермических порошков от температуры процесса и длительности выдержки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью термодинамического моделирования определена адиабатическая температура реакций восстановления кальцием пентаоксида тантала (2900 К) и танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (2362 К). Показано, что при стехиометрически необходимом количестве восстановителя реакции протекают без образования танталатов в качестве промежуточных продуктов.

Выполнен сравнительный анализ пористой структуры порошков ниобия и тантала, полученных восстановлением их оксидных соединений (Nb_2O_5 , $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, Ta_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$) парами кальция и магния. Впервые выявлены особенности пористой

структуры полученных порошков в зависимости от использованного восстановителя.

Установлено, что кальциетермические порошки ниобия и тантала, полученные восстановлением ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, по сравнению с магниетермическими характеризуются в 2–3 раза меньшей удельной поверхностью. Это следствие меньшего общего объема пор и увеличения доли пор размерами более 10 нм. Высказаны предположения о причинах образования более грубой пористой структуры порошков ниобия и тантала, полученных восстановлением их оксидных соединений парами кальция.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Коришунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
2. Зеликман А.Н., Коришунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. Ниобий и тантал. М.: Металлургия, 1991. 296 с.
3. Gorkunov V., Munter R. Calcium–Aluminothermal Production of Niobium and Mineral Composition of the Slag // Proc. Est. Acad. Sci., Chem. 2007. V. 56. № 3. P. 142–156.
4. Kumar T.S., Balaji T., Kumar S.R., Kumar A., Prakash T.L. Issues and Challenges in the Preparation of Niobium for Strategic Applications // Int. J. Chem. Stud. 2013. V. 1. № 2. P. 86–89. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2_2
5. 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 Nano-sized Tantalum Powder // Combust. Flame. 2003. V. 135. № 4. P. 539–545. <https://doi.org/10.1134/S107042721003002X>
6. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металлы. 2010. № 3. С. 18–23.
7. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H. Refractory metal nanopowders: Synthesis and

- characterization // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2010. V. 14. № 3–4. P. 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.10.001>
8. *Nersisyan H.H., Ryu H.S., Lee J.H., Suh H., Won H.I.* Tantalum Network Nanoparticles from a $Ta_2O_5 + kMg$ 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>
 9. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Магнетермическое восстановление $Mg_4Ta_2O_9$ в режиме горения // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 9. С. 961–965. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18090105>
 10. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Восстановление оксидных соединений ниобия магнием в режиме горения // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 6. С. 604–608. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19050142>
 11. *Baba M., Ono Y., Suzuki R.O.* Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciothermic Reduction in the Molten $CaCl_2$ // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
 12. *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>
 13. *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>
 14. *Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O.* Niobium Powder Synthesized by Calciothermic Reduction of Niobium Hydroxide for Use in Capacitors // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. V. 78. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.11.014>
 15. *Suzuki N., Suzuki R.O., Natsui S., Kikuchi T.* Branched Morphology of Nb Powder Particles Fabricated by Calciothermic Reduction in $CaCl_2$ Melt // *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 110. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.032>
 16. *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: US Pat. 6171363.
 17. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al.* Metallothermic Reduction of Refractory Metal Oxides: US Pat. 6849104.
 18. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al.* Metal Powders Produced by the Reduction of the Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6558447.
 19. *Schnitter C., Merker U., Michaelis A.* New Niobium Based Materials for Solid Electrolyte Capacitors // *Proc. 22nd Capacitor and Resistor Technol. Symp.* New Orleans. 2002. P. 26–31.
 20. *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.
 21. *Haas D., Schnitter C.* Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // *Proc. EMC.* Dresden. 2005.
 22. *Haas H., Schnitter Ch., Sato N.* Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // *CARTS Europe 2008 Helsinki,* 2008. P. 157–167.
 23. Хаас Х., Бартманн У., Комя Т., Сато Н., Штарк Х.К. Способ получения ниобиевых и танталовых порошков: Пат. РФ. 2397843. 2010. Б.И. № 24.
 24. *Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L.* Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide // *J. Metall.* 2013. V. 2013. P. 629341. <https://doi.org/10.1155/2013/629341>
 25. *Hwang S.M., Wang J.P., Lee D.W.* Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide // *Metals.* 2019. V. 9. № 2. P. 205–217. <https://doi.org/10.3390/MET9020205>
 26. *Hwang S.M., Park S.J., Wang J.P. et al.* Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 100. November. P. 105620. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2021.105620>
 27. *Park S.J., Hwang S.M., Wang J. et al.* Metallic Niobium Powder Reduced by Atmospheric Magnesium Gas with Niobium Pentoxide Powder // *Mater. Trans.* 2021. V. 62. № 1. P. 34–40. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020241>
 28. *Okabe T.H., Sato N., Mitsuda Y., Ono S.* Production of Tantalum Powder by Magnesiothermic

- Reduction of Feed Preform // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. № 12. P. 2646–2653.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2646>
29. *Yuan B., Okabe T.H.* Production of Fine Tantalum Powder by Preform Reduction Process Using Mg–Ag Alloy Reductant // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 443. № 1–2. P. 71–80.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.004>
 30. *Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M. et al.* Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant // *ISIJ Int.* 2004. V. 44. № 2. P. 285–293.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.285>
 31. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Магнито-термическое восстановление оксидных соединений тантала // *Докл. АН.* 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558.
<https://doi.org/10.7868/S0869565214230157>
 32. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магнито-термическим восстановлением танталатов // *Металлы.* 2015. № 4. С. 93–97.
 33. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // *Докл. АН.* 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.
<https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
 34. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнито-термических порошков ниобия // *Металлы.* 2016. № 4. С. 20–26.
 35. *Орлов В.М., Киселев Е.Н.* Восстановление оксидных соединений тантала парами магния в интервале 540–680°C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 829–835.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080097>
 36. *Орлов В.М., Киселев Е.Н.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния в интервале 540–680°C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 12. С. 1312–1319.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22120089>
 37. *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>
 38. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И., Осауленко Р.Н.* Порошки ниобия с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. № 5. С. 444–449.
<https://doi.org/10.1134/S0044185618050297>
 39. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Восстановление оксидных соединений тантала парами кальция // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 5. С. 501–507.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23050123>
 40. *Крыжанов М.В., Орлов В.М.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами кальция // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 11. С. 1292–1302.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23110076>
 41. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
 42. *Трусов Б.Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах // 4 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. 2005. <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/2-11.pdf>, свободный (дата обращения 13.12.2023).
 43. *Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Термодинамическое моделирование магнито-термического восстановления тантала и ниобия из пентаоксидов // *Журн. прикл. химии.* 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 380–385.
 44. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Термодинамическое моделирование процесса магнито-термического восстановления танталатов магния и лития // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 6. С. 680–684.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15060111>
 45. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Киселев Е.Н.* Особенности формирования пористой структуры порошков тантала и ниобия при магнито-термическом восстановлении танталата и ниобата лития // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 986–992.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20080114>
 46. *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>
 47. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Л.: Наука, 1969. 822 с.