

УДК 621.785.532.546.171.1'882'883

СИНТЕЗ НИТРИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА АЗОТИРОВАНИЕМ ПОРОШКОВ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЕМ

© 2022 г. В. М. Орлов^{1, *}, Р. Н. Осауленко², В. Я. Кузнецов¹, Д. В. Лобов²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

²Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 17.03.2022 г.

Исследованы характеристики порошков, полученных азотированием продуктов восстановления Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , $Mg_4Ta_2O_9$ и $Mg_4Nb_2O_9$ парами кальция. Процесс вели в две стадии: 1 – восстановление оксидных соединений при 750, 800, 850 и 900°C в течение 1–6 ч; 2 – выдержка продуктов восстановления в атмосфере азота при тех же температурах в течение 1–5 ч. При использовании в качестве прекурсора Ta_2O_5 получены продукты, содержащие помимо тантала нитриды $\theta-TaN$ и Ta_2N . Синтез нитридов тантала из продуктов восстановления $Mg_4Ta_2O_9$ затруднен. При использовании в качестве прекурсора Nb_2O_5 продукты помимо ниобия содержат нитриды NbN и Nb_2N с гексагональными плотноупакованными решетками. При азотировании продуктов восстановления $Mg_4Nb_2O_9$ содержание нитридов в 6–10 раз меньше, чем при восстановлении и азотировании пентаоксида ниобия, что объясняется особенностями пористой структуры порошков. При повышении температуры восстановления с 750 до 850°C удельная поверхность азотированных порошков уменьшилась с 26.2 до 11.6–14.5 м²/г. Порошки характеризуются мезопористой структурой.

Ключевые слова: нитриды ниобия и тантала, кальциетермическое восстановление, порошок

DOI: 10.31857/S0002337X22060070

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды ниобия и тантала благодаря специфическим свойствам нашли применение в различных областях техники [1, 2]. В системе ниобий-азот имеются α -фаза, представляющая собой твердый раствор азота в ниобии, гексагональная β -фаза с широкой областью гомогенности (от $NbN_{0.4}$ до $NbN_{0.5}$), тетрагональная γ -фаза с более узкой областью гомогенности ($NbN_{0.75}$ – $NbN_{0.79}$), кубическая δ -фаза ($NbN_{0.88}$ – $NbN_{1.0}$) и гексагональная ϵ -фаза ($NbN_{1.0}$ – $NbN_{1.06}$) [3, 4]. При взаимодействии тантала с азотом образуются твердый раствор азота в тантале – β -фаза, кубическая решетка которой несколько отличается от решетки чистого металла, гексагональные фазы: γ ($TaN_{0.4}$ – $TaN_{0.5}$), δ ($TaN_{0.8}$ – $TaN_{0.9}$), ϵ и θ (TaN), а также нитрид состава Ta_3N_5 с ромбической решеткой [4]. Имеет место и высокотемпературная кубическая модификация нитрида TaN [5].

Существует несколько способов получения нитридов ниобия и тантала, отличающихся ис-

пользуемыми прекурсорами и температурными режимами. Синтез нитридов с большой удельной поверхностью, применяемых, в частности, в качестве катализаторов различных реакций, осуществляют обычно аммонолизом порошков пентаоксидов ниобия [3, 6–8] и тантала [9–13] в токе NH_3 при высокой температуре. В работе [14] предложено получать нитрид тантала взаимодействием смеси гептафторотанталата калия (K_2TaF_7) с азидом натрия (NaN_3) в режиме горения. Температура процесса в зависимости от условий синтеза составляла 700–1200°C. Продукт реакции представлял смесь гексагональных фаз $\epsilon-TaN$, $TaN_{0.8}$ и Ta_2N . При температуре 1200°C преобладала фаза TaN . Взаимодействием в атмосфере азота смеси $K_2TaF_7 + (5 + k) NaN_3 + kNH_4F$, где k – количество молей вещества (в режиме горения $k = 4$), при температуре 850–950°C был получен порошок кубического нитрида $\delta-TaN$ с удельной поверхностью 30.59 м²/г [15].

Различные варианты синтеза нитридов ниобия и тантала с использованием в качестве пре-

курсора пентахлоридов NbCl_5 и TaCl_5 рассматриваются в работах [16–18]. Нитриды ниобия состава NbN_x ($x = 1.64\text{--}1.33$) получали аммонолизом NbCl_5 в хлороформе при комнатной температуре с последующей термообработкой при 600°C [16]. Нанокристаллические NbN и TaN со средним размером частиц 28 нм синтезировали взаимодействием пентахлоридов с азидом натрия при температуре 300°C и аутогенном давлении [17]. Нитриды тантала различного фазового состава и морфологии с удельной поверхностью $9.87\text{--}11.64\text{ м}^2/\text{г}$ получали восстановлением TaCl_5 натрием при низкой температуре с последующей термообработкой в высоком вакууме [18].

Существует несколько подходов к получению нитридов ниобия и тантала с использованием в качестве прекурсора порошков этих металлов. Кубический нитрид $\delta\text{-NbN}_x$ ($x = 0.87\text{--}1.015$) был синтезирован азотированием в режиме горения. Значение x определялось давлением азота в реакторе, которое изменяли в интервале $48\text{--}230\text{ МПа}$ [19]. Возможен синтез нитридов в процессе измельчения порошков ниобия и тантала в атмосфере азота [20–24]. Однако традиционным способом следует считать азотирование при нагреве компактного металла или его порошка в атмосфере азота [3, 25–27].

В работе [25] осуществляли азотирование порошков ниобия и тантала со средним размером частиц от 2 до 7 мкм в токе азота. Оптимальный режим получения Nb_2N – выдержка 30–60 мин при температуре 900°C , NbN – выдержка 60–120 мин при 1200°C . Заметная диффузия азота в тантал при выдержке 10–15 мин начинается только с температуры 700°C . Оптимальный режим получения Ta_2N – температура $800\text{--}900^\circ\text{C}$, выдержка 60–120 мин. Для получения TaN необходимы нагрев до 1200°C и выдержка в течение 60 мин. Наблюдавшееся незначительное отклонение параметров кристаллической решетки нитридов, полученных азотированием натриетермического порошка ниобия, от литературных данных объясняется присутствием небольших количеств кислорода [26]. Взаимодействие компактного ниобия с азотом при давлении 150 кПа в интервале $1100\text{--}1900^\circ\text{C}$ исследовали в работе [27]. Авторы установили, что образующаяся фаза $\delta\text{-NbN}$ при охлаждении превращается в $\gamma\text{-NbN}$ и $\varepsilon\text{-NbN}$. Скорость роста толщины слоя нитрида определяется в основном диффузией азота через нитриды. Следовательно, уменьшение размеров частиц порошка металла позволит значительно ускорить процесс образования нитридов при взаимодействии с азотом. В этом плане большой интерес представляет использование в качестве прекурсора наноразмерных порошков ниобия и тантала, получаемых металлотермическим восстановлением их оксидных соединений [28, 29]. К сожалению,

на поверхности металлических ниобия и тантала всегда присутствует слой естественного оксида толщиной около 2 нм [30, 31].

После отмывки металла от побочных продуктов реакции содержание кислорода в порошках с удельной поверхностью $50\text{ м}^2/\text{г}$ составляет около 15 мас. %. Азотирование мезопористых порошков ниобия и тантала с большой удельной поверхностью в токе аммиака может быть осуществлено уже при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ [32, 33]. При этом в случае аммонолиза порошка тантала вплоть до температуры 870°C получали только оксинитрид TaON , а удельная поверхность порошка снижалась с 56 до $18\text{ м}^2/\text{г}$ [32]. Еще более значительное сокращение поверхности наблюдалось при аммонолизе порошка ниобия с удельной поверхностью $123\text{ м}^2/\text{г}$, которая уменьшалась в 6 раз [33].

Цель работы – исследование возможности получения порошков нитридов ниобия и тантала с большой удельной поверхностью непосредственно в процессе восстановления, когда на образовавшихся частичках металла отсутствует поверхностный оксид, а коагуляция частиц металла затруднена присутствующим оксидом кальция. Порошки получали при азотировании непосредственно продуктов восстановления пентаоксидов ниобия и тантала, а также ниобата и танталата магния парама кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали пентаоксиды тантала и ниобия производства АО “Соликамский магниевый завод”, а также танталат $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и ниобат магния $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, синтезированные спеканием стехиометрической смеси исходных оксидов при температуре 1300°C в течение 2 ч. В этих же условиях термообработывали пентаоксиды для уменьшения их удельности. Продукты после термообработки измельчали в порошок крупностью менее 800 мкм. Процесс восстановления с последующим азотированием вели в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали. Контейнер с кальцием помещали в нижней части реакционного стакана, выше располагали поддон с 4 контейнерами, в которые загружали по 10 г оксидных соединений. Стакан закрывали крышкой и устанавливали в реактор. Реактор герметизировали, вакуумировали и нагревали до требуемой температуры. Процесс осуществляли в 2 этапа [32]. Вначале вели восстановление при температуре $750\text{--}850^\circ\text{C}$ в вакууме (10 Па) в течение 1–6 ч или при температуре 900°C и остаточном давлении аргона в реакторе 1 кПа. После завершения стадии восстановления реактор заполняли азотом до избыточного давления 30–100 кПа и осуществляли выдержку в течение 1–5 ч при заданной температуре, поддержи-

вая избыточное давление азота. Азот высокой чистоты подавали в реактор непосредственно из баллона, без дополнительной очистки.

После охлаждения реактора до комнатной температуры продукты реакции взвешивали и определяли степень восстановления как разницу в массах полученных продуктов и прекурсора по отношению к теоретическому изменению массы по реакции. Следует отметить, что, если процесс восстановления парами кальция был недостаточно стабилен, продукты реакции вновь загружали в реактор и реакцию восстановления-азотирования повторяли. Отмывку порошка от побочных продуктов реакции осуществляли двукратной в течение 0.5 ч обработкой 18%-ным раствором азотной кислоты. Затем порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили при температуре 85°C.

Фазовый состав продуктов реакции определяли на дифрактометре ДРФ-2 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. Идентификацию фаз осуществляли по базе дифрактометрических данных PDF-2 ICPDS-ICCD, 2002. Для уточнения параметров кристаллической решетки использовали автоматизированный рентгеновский дифрактометр ДРОН-4, метод Ритвельда и базу данных структур неорганических кристаллов ICSD, Карлсруе, 2013. На приборе Micromeritics TriStar II 3020 измеряли удельную поверхность адсорбционным статическим методом БЭТ и параметры пористости методом ВЖН. Содержание азота и кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 приведены удельная поверхность (S), содержания азота (C_N), кислорода (C_O) и фазовый состав порошков, полученных азотированием продуктов восстановления оксидных соединений ниобия и тантала в зависимости от температуры восстановления (t_B), азотирования (t_{az}) и длительности выдержек на стадии восстановления (τ_B) и азотирования (τ_{az}). Ориентировочное содержание фаз определено по соотношению высот соответствующих рефлексов на рентгенограммах. Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что содержание азота в продуктах восстановления-азотирования пентаоксидов коррелирует с величиной удельной поверхности полученных порошков (опыты 1–4, табл. 1 и 2) и температурой на стадии восстановления. С повышением температуры в реакторе скорость испарения кальция увеличивается. Это приводит к дополнительному росту локальной температуры в зоне реакции и, соответственно, уменьшению удельной поверхности порошка. Остаточное давление ар-

гона в реакторе 1 кПа позволило значительно снизить скорость испарения кальция при температуре восстановления 900°C (опыты 5, табл. 1 и 2), что привело к увеличению удельной поверхности по сравнению с порошками, полученными при температуре 850°C в вакууме (опыты 3, 4, табл. 1 и 2). Аналогичная зависимость удельной поверхности порошков от скорости поступления паров магния в зону реакции наблюдалась нами ранее [28]. Содержание азота в продуктах, рассчитанное на основе фазового состава, согласуется с результатами газового анализа (C_N). Несмотря на большую величину удельной поверхности порошков, полученных восстановлением $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, содержание азота в них не превышало 1.5 и 0.7% соответственно.

На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов, полученных азотированием восстановленных оксидных соединений Nb_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ при 750 и 900°C (образцы 1, 5 и 6, 10, табл. 1). Уточненный методом Ритвельда фазовый состав и параметры кристаллической структуры этих образцов приведены в табл. 3. Аналогичные данные для образцов, полученных азотированием продуктов восстановления оксидных соединений тантала, приведены на рис. 2 (образцы 1, 5 и 6, 10, табл. 2) и в табл. 4. По уточненным данным, азотированные продукты восстановления пентаоксида ниобия представлены гексагональными фазами: $\epsilon\text{-NbN}$ (ICSD № 76384, пр. гр. $P6_3/mmc$) и $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ (ICSD № 31165, пр. гр. $P6_3/mmc$). Азотированные продукты восстановления пентаоксида тантала представлены фазами: $\theta\text{-TaN}$ (ICSD № 76455, пр. гр. $P\bar{6}m2$) и Ta_2N (ICSD № 76015, пр. гр. $P\bar{3}m1$). Фаза TaN может иметь разные кристаллические модификации: $\theta\text{-TaN}$ (ICSD № 76455) и $\delta\text{-TaN}$ (ICSD № 76016). Обе имеют группу симметрии $P\bar{6}m2$. При уточнении структуры методом Ритвельда установлено, что лучший вариант реализуется для $\theta\text{-TaN}$. В этом случае фактор неадекватности $R_{wp}(\%) = 10.25$, тогда как в варианте с $\delta\text{-TaN}$ он не опускается ниже 13.21. Присутствие гидрида тантала объясняется взаимодействием металлического тантала с выделяющимся в процессе кислотной обработки водородом.

Обращает на себя внимание отсутствие в азотированных продуктах фазы $\epsilon\text{-TaN}$ и кубической модификации NbN , которые наблюдались в азотированных продуктах магниетермического восстановления [34]. Пиков, соответствующих этим фазам, на рентгенограммах нет. С другой стороны, наблюдается некоторое количество нитридов NbN и Nb_2N в азотированных продуктах восстановления ниобата магния, которые отсутствовали в азотированных продуктах магниетермического восстановления [34]. В случае азотирования продукта восстановления танталата магния при 900°C так-

Таблица 1. Характеристики азотированных продуктов, полученных после восстановления Nb_2O_5 и $Mg_4Nb_2O_9$

Опыт	$t_B, ^\circ C$	$\tau_B, ч$	$t_{аз}, ^\circ C$	$\tau_{аз}, ч$	$C_N, \%$	$C_O, \%$	$S, м^2/г$	Содержание фаз, %		
								NbN	Nb_2N	Nb
Nb_2O_5										
1	750	6	750	5	6.9	7.3	26.2	25	50	25
2	800	4	800	1	3.9	8.1	15.7	20	19	61
3	850	1	850	2	4.1	6.2	16.2	15	15	60**
4	850	4	850	2	3.4	4.9	14.5	18	20	62
5	900*	6	900	3	7.2	4.1	18.4	35	35	30
$Mg_4Nb_2O_9$										
6	750	6	750	5	1.5	>12	50.6	сл.	сл.	99
7	800	4	800	1	1.0	>12	52.8	сл.	сл.	99
8	850	1	850	2	0.6	>12	60.1	—	—	100
9	850	4	850	2	0.52	9.9	56.4	—	—	100
10	900*	6	900	3	1.0	9.6	51.4	сл.	сл.	99

* Остаточное давление аргона в реакторе 1 кПа.

** В продукте содержится 10% Nb_2O_5 .**Таблица 2.** Характеристики азотированных продуктов, полученных после восстановления Ta_2O_5 и $Mg_4Ta_2O_9$

Опыт	$t_B, ^\circ C$	$\tau_B, ч$	$t_{аз}, ^\circ C$	$\tau_{аз}, ч$	$C_N, \%$	$C_O, \%$	$S, м^2/г$	Содержание фаз, %		
								TaN	Ta_2N	Ta
Ta_2O_5										
1	750	6	750	5	4.6	4.0	26.2	35	60	5
2	800	4	800	1	3.1	3.5	16.4	40	10	50
3	850	1	850	2	3.0	3.1	13.3	32	20	48
4	850	4	850	2	2.7	2.5	11.6	30	20	50
5	900*	6	900	3	4.3	2.9	14.5	40	35	25
$Mg_4Ta_2O_9$										
6	750	6	750	5	0.7	5.7	36.6	—	4	86**
7	800	4	800	1	0.6	7.9	29.8	—	—	100
8	850	1	850	2	0.43	5.7	33.7	—	5	85***
9	850	4	850	2	0.52	4.4	26.4	сл.	—	99
10	900*	6	900	3	0.5	3.2	17.3	сл.	сл.	99

* Остаточное давление аргона в реакторе 1 кПа.

** В продукте содержится 10% $Mg_4Ta_2O_9$.*** В продукте содержится 5% $Mg_4Ta_2O_9$.

же образовалось небольшое количество фазы $\beta-Ta_2N$, имеющей пр. гр. $P\bar{3}1m$ и ромбоэдрическую сингонию. Отличие этой модификаций нитрида в том, что при практически одинаковом с Ta_2N параметре c параметры a и b увеличены в 1.7 раза. На одну элементарную ячейку $\beta-Ta_2N$ приходится 9 атомов, тогда как в Ta_2N их число 3. Как следствие, объем элементарной ячейки $\beta-Ta_2N$ практически в 3 раза больше и составляет 119 \AA^3 . Периоды кристаллической решетки для одинако-

вых модификаций полученных нитридов практически не зависят от температуры процесса и находятся в хорошем согласии с данными базы ICSD. Рассчитанные по формуле Шеррера размеры кристаллитов фаз приведены в табл. 5. Размер металлических фаз практически не зависит от температуры реакции. Что касается нитридных фаз, то с ростом температуры наблюдается увеличение размеров кристаллитов.

Известно, что частица оксида тантала после восстановления парами магния характеризуется

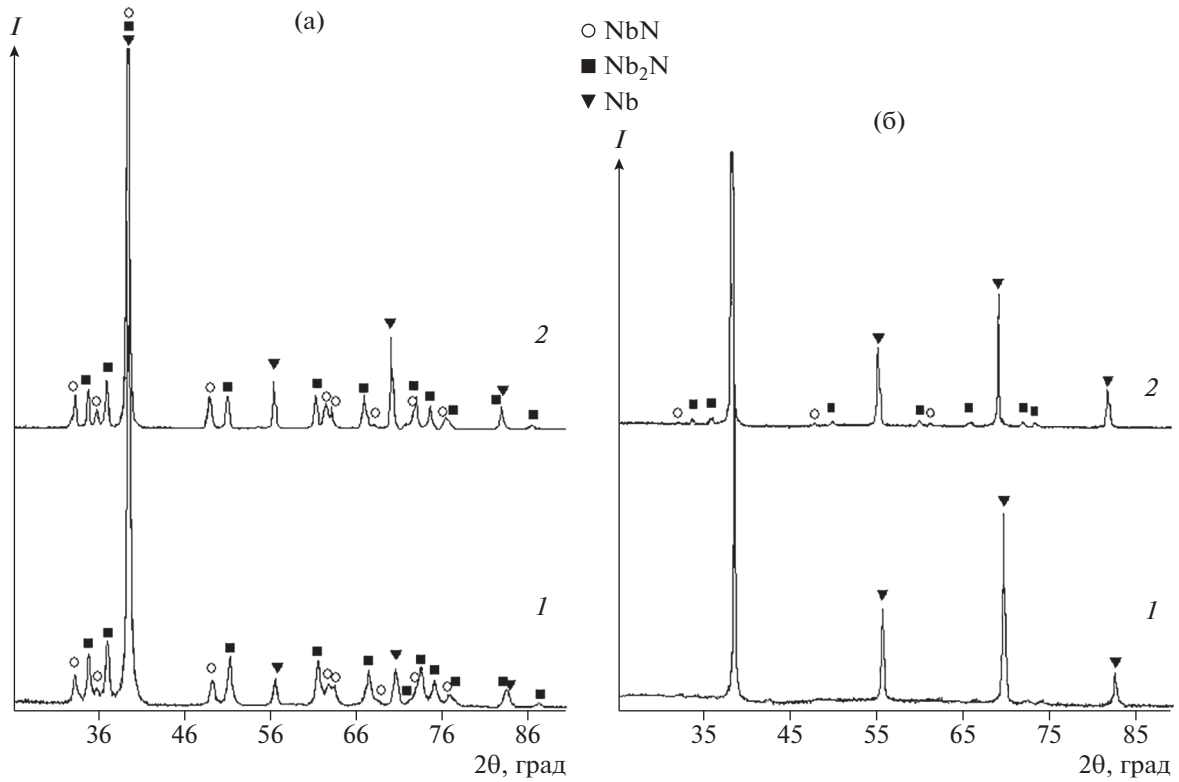


Рис. 1. Рентгенограммы азотированных продуктов после восстановления Nb₂O₅ (образцы 1 и 5, табл. 1) (а), Mg₄Nb₂O₉ (образцы 6 и 10, табл. 1) (б); t_{аз} = 750 (1), 900°C (2).

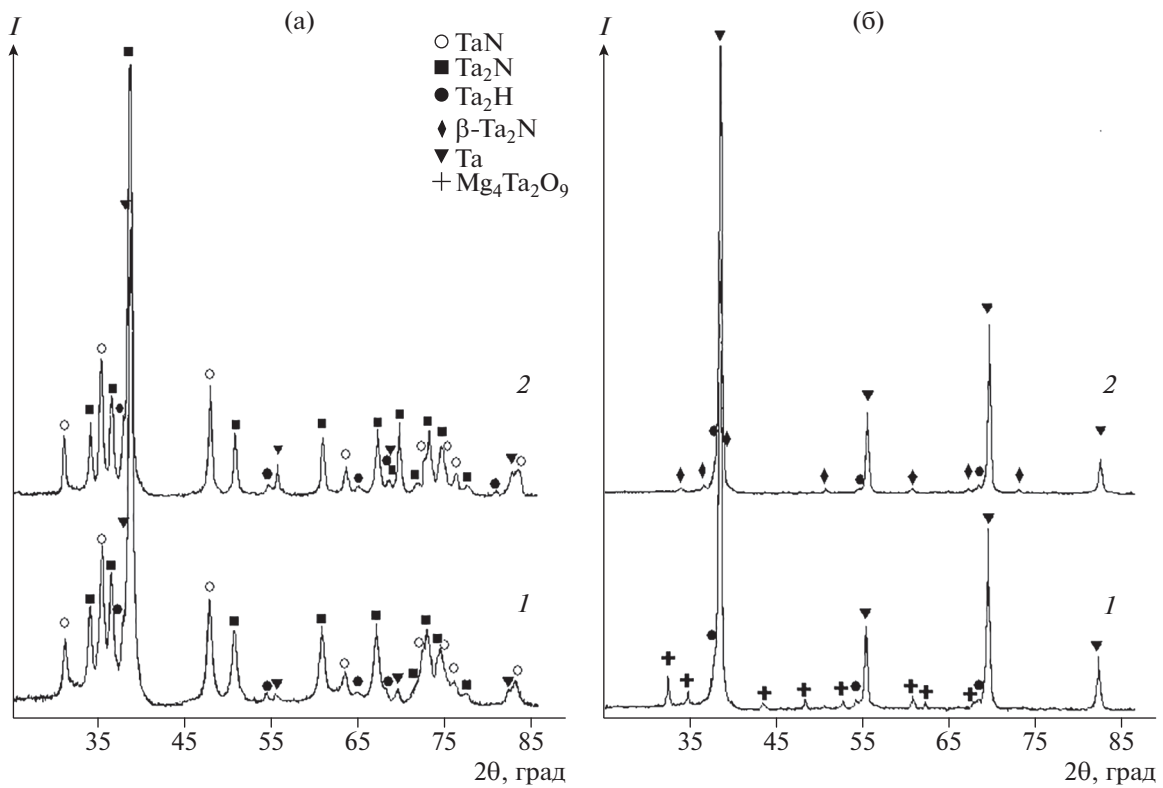


Рис. 2. Рентгенограммы азотированных продуктов после восстановления Ta₂O₅ (образцы 1 и 5, табл. 2) (а), Mg₄Ta₂O₉ (образцы 6 и 10, табл. 2) (б); t_{аз} = 750 (1), 900°C (2).

Таблица 3. Фазовый состав и параметры решетки продуктов восстановления-азотирования Nb₂O₅ и Mg₄Nb₂O₉

Фаза	№ ICSD	Пр. гр.	a, Å		c, Å		Содержание фазы, %
			ICSD	эксп.	ICSD	эксп.	
Образец 1, табл. 1							
NbN	76384	<i>P6₃/mmc</i>	2.968	2.9696(8)	5.549	5.5365(9)	25
Nb ₂ N	31165	<i>P6₃/mmc</i>	3.064	3.0530(0)	4.971	4.9767(8)	59
Nb	645059	<i>Im$\bar{3}m$</i>	3.3063	3.3034(4)	<i>c = a</i>		16
Образец 6, табл. 1							
Nb*	645059	<i>Im$\bar{3}m$</i>	3.3063	3.3010(9)	<i>c = a</i>		~100
Образец 5, табл. 1							
NbN	76384	<i>P6₃/mmc</i>	2.968	2.96794	5.549	5.5459(2)	35
Nb ₂ N	31165	<i>P6₃/mmc</i>	3.064	3.0524(6)	4.971	4.9853(2)	39
Nb	645059	<i>Im$\bar{3}m$</i>	3.3063	3.3018(1)	<i>c = a</i>		26
Образец 10, табл. 1							
NbN	76384	<i>P6₃/mmc</i>	2.968	2.9677(7)	5.549	5.54587	2
Nb ₂ N	31165	<i>P6₃/mmc</i>	3.064	3.0526(6)	4.971	4.9873(5)	10
Nb	645059	<i>Im$\bar{3}m$</i>	3.3063	3.3004(7)	<i>c = a</i>		88

* Со следами NbN и Nb₂N.

полосчатой структурой, представленной перемежающимися пластинчатыми частицами оксида магния и металлического тантала. Между ними имеется свободное пространство (зазор), размеры которого позволяют атомам магния или кальция проникать вглубь частицы к фронту реакции [35]. Размеры зазора между частицами образовавшегося оксида восстановителя и тантала зависят от толщины пластинок оксида восстановителя. Чем они тоньше, тем меньше зазор. После выщелачивания оксида магния или кальция частица металла характеризуется губчатой мезопористой структурой, и по размерам пор можно косвенно судить о размерах зазоров между частицами оксида и металла. Диаметр молекулы азота (3.18 Å) значительно больше диаметров атомов Mg и Ca (1.6 и 1.97 Å соответственно) [36]. Поэтому для проникновения азота к поверхности частичек тантала необходим зазор больших размеров. Это объясняет неполное азотирование продуктов восстановления.

Форма кривых сорбции (рис. 3) полученных продуктов азотирования соответствует IV типу по классификации IUPAC, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры. Представляет интерес сравнение пористой структуры порош-

ков, полученных в настоящей работе и при азотировании продуктов магнетермического восстановления [34]. Удельная поверхность порошков нитридов при использовании в качестве прекурсора пентаоксидов ниобия и тантала находится на одном уровне. При этом средний размер пор кальциетермических продуктов меньше на 13 и 21% соответственно. С другой стороны, удельная поверхность порошков, полученных в кальциетермическом процессе с использованием в качестве прекурсора ниобата или танталата магния, меньше в 2–3 раза, а средний размер пор больше на 50 и 75% соответственно. Этими особенностями пористой структуры можно объяснить меньшее содержание азота в порошках, полученных азотированием продуктов кальциетермического восстановления пентаоксидов, и появление некоторого количества нитридов при использовании в качестве прекурсора танталата и ниобата магния. В первом случае уменьшение размера пор, образовавшихся после выщелачивания оксида кальция, приводит к уменьшению зазора между прослойками оксида и металла. Во втором, наоборот, происходит некоторое увеличение зазора, вероятно, в поверхностных слоях восстанавливаемой частицы.

Таблица 4. Фазовый состав и параметры решетки продуктов восстановления-азотирования Ta₂O₅ и Mg₄Ta₂O₉

Фаза	№ ICSD	Пр. гр.	a {b}, Å		c, Å		Содержание фазы, %
			ICSD	эксп.	ICSD	эксп.	
Образец 1, табл. 2							
θ-TaN	76455	$P\bar{6}m2$	2.931	2.9325(8)	2.879	2.8750(1)	24
Ta ₂ N	76015	$P\bar{3}m1$	3.0476	3.0466(1)	4.9187	4.9294(6)	72
Ta ₂ H	41774	C222	4.738 {3.398}	4.7855(3) {3.3727(2)}	4.763	4.6961(4)	2
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3139(5)	$c = a$		2
Образец 6, табл. 2							
Ta ₂ H	41774	C222	4.738 {3.398}	4.7786(2) {3.3768(1)}	4.763	4.6912(3)	10
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3066(5)	$c = a$		74
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	65301	$P\bar{3}C1$	5.1654(1)	5.1579(2)	14.0463(6)	14.0331(3)	16
Образец 5, табл. 2							
θ-TaN	76455	$P\bar{6}m2$	2.931	2.9322(3)	2.879	2.8766(2)	26
Ta ₂ N	76015	$P\bar{3}m1$	3.0476	3.0471(6)	4.9187	4.9263(4)	57
Ta ₂ H	41774	C222	4.738 {3.398}	4.7663(1) {3.3711(2)}	4.763	4.7047(6)	4
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3078(4)	$c = a$		13
Образец 10, табл. 2							
β-Ta ₂ N	1456	$P\bar{3}1m$	5.285(5)	5.28178	4.919(3)	4.9162(2)	4
Ta ₂ H	41774	C222	4.738 {3.398}	4.7974(1) {3.3725(5)}	4.763	4.7065(1)	13
Ta	167903	$Im\bar{3}m$	3.24842(8)	3.3065(2)	$c = a$		83

Таблица 5. Размеры кристаллитов фаз в порошках, полученных азотированием при 750 и 900°C

Прекурсор	t _{аз} , °C	Размеры кристаллитов, Å					
		Ta	Ta ₂ N	TaN	Nb	Nb ₂ N	NbN
Ta ₂ O ₅	750	258	100	137	—	—	—
	900	257	124	168	—	—	—
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	750	250	—	—	—	—	—
	900	321	174	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	750	—	—	—	345	200	178
	900	—	—	—	394	277	208
Mg ₄ Nb ₂ O ₉	750	—	—	—	362	—	—
	900	—	—	—	367	278	205

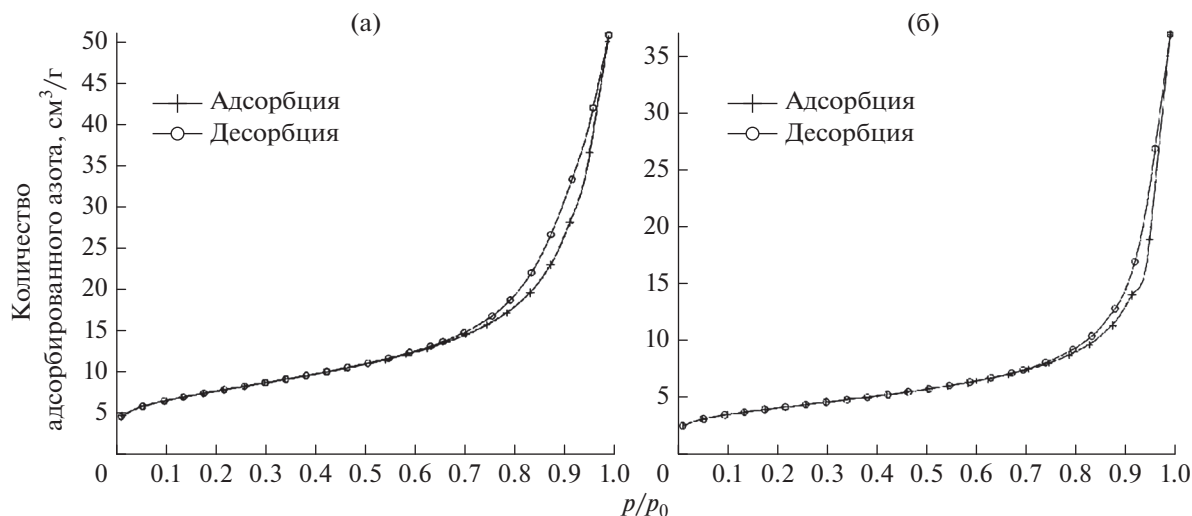


Рис. 3. Кривые адсорбции-десорбции азота порошками, полученными азотированием продуктов восстановления Ta_2O_5 при 750 (а), 900°C (б).

Полученные результаты подтверждают высказанное ранее предположение, что степень азотирования продуктов восстановления определяется величиной зазоров между пластинками оксида и металла в структуре восстановленной частицы оксида, а размер зазоров определяется толщиной пластинок оксида [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность получения порошков нитридов ниобия и тантала с большой удельной поверхностью непосредственным азотированием продуктов кальциетермического восстановления оксидных соединений (Nb_2O_5 и $Mg_4Nb_2O_9$; Ta_2O_5 и $Mg_4Ta_2O_9$). Процесс вели при температуре 750–900°C в две стадии: 1 – восстановление парами кальция; 2 – выдержка продуктов реакции восстановления в атмосфере азота. В этих условиях при использовании в качестве прекурсора Nb_2O_5 образуются нитриды NbN с ГПУ-решеткой (ICSD № 76384, пр. гр. $P6_3/mmc$) и Nb_2N (ICSD № 31165, пр. гр. $P6_3/mmc$). При использовании в качестве прекурсора Ta_2O_5 фазовый состав представлен нитридами $\theta-TaN$ (ICSD № 76455, пр. гр. $P\bar{6}m2$) и Ta_2N (ICSD № 76015, пр. гр. $P\bar{3}m1$). При азотировании продуктов восстановления ниобата $Mg_4Nb_2O_9$ или танталата $Mg_4Ta_2O_9$ в полученных порошках наблюдалось незначительное количество нитридов NbN, Nb_2N и $\beta-Ta_2N$ (ICSD № 1456, пр. гр. $P\bar{3}1m$).

Максимальная величина удельной поверхности порошков нитридов, полученных с использованием в качестве прекурсора пентаоксидов, находится на уровне 26 м²/г. Она определялась условиями стадии восстановления и уменьшалась с повышением температуры от 750 до 850°C,

что объясняется увеличением скорости испарения кальция. Пропорционально уменьшалось и содержание азота в полученных продуктах.

Анализ пористой структуры порошков подтверждает высказанное ранее предположение, что степень азотирования продуктов восстановления определяется величиной зазоров между пластинками оксида восстановителя и металла в структуре восстановленной частицы оксида, а размер зазоров определяется толщиной пластинок оксида восстановителя [34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов: пер. с англ.; под ред. Гельда П.В. М.: Мир, 1974. 296 с.
2. Ningthoujam R.S., Gajbhiye N.S. Synthesis, Electron Transport Properties of Transition Metal Nitrides and Applications // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 70. P. 50–154. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.11.004>
3. Brauer G. Nitrides, Carbonitrides and Oxynitrides of Niobium // J. Less-Common Met. 1960. V. 2. № 2–4. P. 131–137.
4. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. Думка, 1978. 318 с.
5. Zhizhun Yu., Zaulichny Ya.V., Zhurakovskii E.A. Features of the Electronic Structure of Different Modifications of Tantalum Mononitrides // Powder Metall. Met. Ceram. 1998. V. 37. № 7–8. P. 425–431. <https://doi.org/10.1007/BF02676030>
6. Guidotti R.A., Kesterke D.G. The Use of Nitride Intermediates in the Preparation of Metals. A Study of the Reduction of Nb_2O_5 with NH_3 // Metallurg. Trans. 1973. V. 4. № 5. P. 1233–1237.
7. Kim H.S., Shin Ch.H., Bugli G. et al. Catalytic Activity of Niobium Oxynitride and Carbide I. Preparation, Characterization and Thermal Stability of Finely Divided Niobium Oxynitrides // Appl. Catal., A. 1994. V. 119. № 2. P. 223–240.

8. Wang P., Wang R., Lang J. et al. Porous Niobium Nitride as a Capacitive Anode Material for Advanced Li-Ion Hybrid Capacitor with Superior Cycling Stability // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 25. P. 9760–9766. <https://doi.org/10.1039/C6TA02971J>
9. Brauer G., Weldlein J., Strahle J. Über das Tantalnitrid Ta_3N_5 und das Tantaloxidnitrid TaON // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966. B. 348. № 5–6. S. 298–309.
10. Swisher J.H., Read M.H. Thermodynamic Properties and Electrical Conductivity of Ta_3N_5 and TaON // *Metall. Trans.* 1972. V. 3. № 2. P. 489–494.
11. Zhang Q., Gao L. Ta_3N_5 Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Efficiency under Visible Light Irradiation // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 22. P. 9821–9827. <https://doi.org/10.1021/la048807i>
12. Fu B., Gao L. Synthesis of Nanocrystalline Cubic Tantalum(iii) Nitride Powders by Nitridation–Thermal Decomposition // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 12. P. 3519–3521. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00617.x>
13. Henderson S.J., Hector A.L. Structural and Compositional Variations in Ta_3N_5 Produced by High-Temperature Ammonolysis of Tantalum Oxide // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. № 18. P. 3518–3524. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.021>
14. Lee Y.-J., Kim D.-Y., Nersisyan H.H. et al. Rapid Solid-Phase Synthesis for Tantalum Nitride Nanoparticles and Coatings // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2013.03.006>
15. Lee Y.-J., Kim D.-Y., Lee K.-H. et al. Ammonium Fluoride-Activated Synthesis of Cubic δ -TaN Nanoparticles at Low Temperatures // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. № 1. Article.126. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-126>
16. Choi D. Synthesis and Characterization of Nanostructured Niobium and Molybdenum Nitrides by a Two-Step Transition Metal Halide Approach // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 8. P. 2371–2378. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04412.x>
17. George P. P., Gedanken A., Makhlof S. B.-D. et al. Synthesis and Characterization of Titanium Nitride, Niobium Nitride, and Tantalum Nitride Nanocrystals Via the RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperature) Technique // *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. № 4. P. 995–1003. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9550-5>
18. Liu L., Huang K., Hou J., Zhu H. Structure Refinement for Tantalum Nitrides Nanocrystals with Various Morphologies // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. P. 1630–1635. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.050>
19. Lindea A.V., Grachev V.V., Marin-Ayral R.-M. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Cubic Niobium Nitride Under High Pressures of Nitrogen // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 155. № 1–2. P. 542–547. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.014>
20. Sherif El-Es. M., Sumiyama K., Aoki K., Masumoto T. Mechanism of Solid-Gas Reaction for Formation of Metastable Niobium-Nitride Alloy Powders by Reactive Ball Milling // *J. Mater. Res.* 1994. V. 9. № 11. P. 2891–2898. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2891>
21. Qin Y., Liu L., Chen L. Characterization of Nanocrystalline Tantalum Nitride Formed by Solid–Gas Reaction During Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 1998. V.269. № 1–2. P. 238–240. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00136-4)
22. Liu L., Lu L., Chen L., Qin Y., Zhang L.D. Solid-Gas Reactions Driven by Mechanical Alloying of Niobium and Tantalum in Nitrogen // *Metall. Trans. A*. 1999. V. 30. № 4. P. 1097–1100. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0161-2>
23. Linde A.V., Marin-Ayral R.-M., Granier D. et al. Synthesis of Cubic Niobium Nitride by Reactive Diffusion under Nitrogen Pressure // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 5. P. 1025–1030. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11>
24. Garcia-Mendoza T., Martinez-Garciab A., Becerril-Juarezd I.G. et al. Mechano-synthesis of Metastable Cubic δ - $Ta_{1-x}N$ // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 14. P. 23049–23058. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.082>
25. Верхоглядова Т.С., Дубовик Г.Д., Самсонов Г.В. Азотирование порошков переходных металлов // *Порошковая металлургия*. 1961. № 4. С. 9–20.
26. Самсонов Г.В., Верхоглядова Т.С. Азотирование порошкообразного ниобия и некоторые свойства образующихся фаз // *Журн. неорган. химии*. 1961. Т. 6. Вып. 12. С. 2732–2736.
27. Musenich R., Fabbriatore P., Gemme et al. Growth of Niobium Nitrides by Nitrogen-Niobium Reaction at High Temperature // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 209. № 1–2. P. 319–328. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)91120-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)91120-7) Get rights and content
28. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // *Металлы*. 2015. № 4. С. 93–97.
29. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // *ДАН*. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185. <https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
30. Розенберг Л.А., Штельман С.В. Состояние кислорода в танталовых порошках // *Извест. АН СССР. Металлы*. 1985. № 4. С. 163–164.
31. Delheusy M., Stierle A., Kasper N. et al. X-ray Investigation of Subsurface Interstitial Oxygen at Nb/oxide Interfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. Art. 101911. <https://doi.org/10.1063/1.2889474>
32. Орлов В.М., Кузнецов В.Я., Осауленко Р.Н. Аммонолиз магнетермических порошков тантала // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 1. С. 38–43. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17010135>
33. Орлов В.М., Осауленко Р.Н. Свойства нитридов, полученных аммонолизом магнетермических порошков ниобия // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 7. С. 675–680. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070047>
34. Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Кузнецов В.Я. Синтез нитридов в процессе магнетермического восстановления оксидных соединений тантала и ниобия // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 11. С. 1183–1189. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110101>
35. 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.
36. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964. 624 с.