

Кальциетермическое восстановление танталатов железа и марганца

Р. И. Гуляева, С. В. Сергеева, С. А. Петрова, Л. Ю. Удоева

Изучены процессы кальциетермического восстановления металлов из танталатов железа (FeTa_2O_6) и марганца (MnTa_2O_6), а также оксида тантала (Ta_2O_5). По результатам термодинамического анализа, выполненного в интервале температур 373 – 2773 К, взаимодействие FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 с кальцием протекает до полного восстановления металлов. Расчет и сравнение констант равновесия $\lg K$ реакций алюмини- и кальциетермического восстановления танталатов железа и марганца показали термодинамическое преимущество использования в качестве восстановителя металлического кальция. Экспериментальные исследования кальциетермического восстановления выполнены на образцах синтезированных оксидов методом совмещенной термогравиметрии и дифференциально-термического анализа в режиме неизотермического нагрева до 1473 К в потоке аргона. Для определения фазового состава исходных образцов и продуктов взаимодействия использован метод рентгеновской порошковой дифракции. Показано, что кальциетермическое восстановление металлов из синтезированного танталата марганца активно протекает при температурах выше 1196 К, а танталата железа и оксида тантала — при появлении расплавленного кальция. В состав основных металлических составляющих продуктов взаимодействия FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 с кальцием входят тантал и его твердые растворы с железом или марганцем, соответствующие структурному типу Ta_7Fe_6 .

Ключевые слова: кальциетермическое восстановление, танталат железа, танталат марганца, термический анализ, рентгенография, термодинамика.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-10-56-64

Введение

Танталит-колумбитовые рудные концентраты являются наиболее распространенным сырьем для получения тантала и ниобия. Разложение концентратов и получение металлических тантала и ниобия либо их соединений представляет собой одну из сложных задач технологии редких металлов [1]. Гидрометаллургическое или пирометаллургическое получение редких металлов из исходного рудного материала всегда являлось многофакторной задачей [2]. Выбор того или иного способа переработки зависит от широкого спектра особенностей сырья. Минерал танталит-колумбит ($\text{Fe,Mn}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$) представляет собой изоморфную смесь метаниобатов и метатанталатов железа и марганца. Соединения MnTa_2O_6 и FeTa_2O_6 являются крайни-

ми членами в ряду непрерывных твердых растворов, образующих минерал танталит. В результате гидрометаллургической обработки танталит-колумбитовых минералов получают соединения ниобия и тантала высокой чистоты: оксиды, фториды или хлориды, из которых выделяют целевые металлы путем восстановления [3], например, металлотермического, где в качестве восстановителя используют алюминий, кальций, натрий, магний, и другие реагенты [4 – 8]. Металлотермические процессы широко используют для получения металлических порошков. Так, для получения мелких порошков Ta и Nb непосредственно из Ta_2O_5 и Nb_2O_5 в работах [9, 10] было использовано кальциетермическое восстановление в расплавленном CaCl_2 . Информации о применении кальция или его смесей для восстановления сложных оксидов, та-

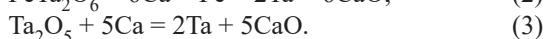
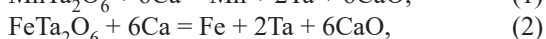
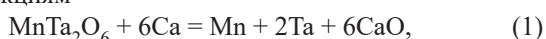
ких как танталаты железа и марганца, в литературных источниках нами не найдено.

Цель данной работы — изучение процессов кальциетермического восстановления металлов из танталатов железа и марганца.

Методы и материалы

Танталат марганца (MnTa_2O_6) синтезирован методом спекания прессованной (100 МПа) порошковой стехиометрической смеси MnO (99,2 %) и Ta_2O_5 (99,9 %) при нагреве при 1200 °С в течение 12 ч в потоке гелия (99,995 % He). Оксид марганца — Mn(II)O порошок, взят в виде реактива. Оксид Ta_2O_5 получен окислением танталового порошка (99,5 % Ta, 0,3 % O, 0,2 % N) крупностью менее 0,1 мм при двукратном нагреве (1100 °С) на воздухе в течение 4 ч. Синтез танталата железа FeTa_2O_6 выполнен из спрессованной (100 МПа) порошковой смеси FeO (99,2 %) и Ta_2O_5 (99,9 %) также нагревом при 1200 °С в течение 12 ч в потоке гелия (99,995 % He). Оксид железа (II) получен путем нагрева спрессованной смеси Fe_2O_3 (марка “ч”) и Fe (карбонильное) в течение 360 ч при 700 °С в герметизированной кварцевой ампуле. В качестве восстановителя использован металлический кальций, содержащий не менее 98,7% Ca и не более 0,03% Mg, 0,01% Cu.

Смеси реагентов готовили путём тщательного перемешивания порошков оксидов крупностью менее 0,1 мм и крупки металлического кальция (менее 1 мм), взятых в мольном отношении $\text{Ca/MnTa}_2\text{O}_6$ равном 6, $\text{Ca/FeTa}_2\text{O}_6$ — 6 и $\text{Ca/Ta}_2\text{O}_5$ — 5, согласно реакциям



Эксперименты по неизотермическому нагреву образцов смеси оксидов с металлическим кальцием проводили на термоанализаторе NETZSCH STA

449 F3 Jupiter с применением совмещённого метода термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Навески 59,5 – 65,1 мг уплотнённой шихты помещали в алундовые тигли с крышками, нагревали от 303 до 1473 К и затем охлаждали до 773 К со скоростью 20 К/мин в потоке (40 см³/мин) аргона (99,995 %). Температуры тепловых эффектов определяли с применением калибровочного файла, созданного на основе измерений термических свойств пяти сертифицированных эталонных образцов металлов (In, Sn, Al, Au и Pd) чистотой $\geq 99,99$ масс. %. Погрешность измерений составляла: для массы — $\pm 0,01$ мг, для температуры — ± 3 К.

Образцы синтезированных оксидов и продуктов нагрева их смесей с металлическим кальцием исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (излучение $\text{CuK}\alpha$, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β фильтр). Данные регистрировали с шагом 0,021° (2 θ) и экспозицией в точке 493 с. Препараты для анализа готовили осаждением порошка материала из спиртовой суспензии на бесфоновую подложку из монокристаллического кремния. Идентификацию фаз вели с использованием базы данных ICDD PDF-4 [11]. Количественный фазовый анализ и уточнение структурных параметров фаз осуществляли методом Ритвельда [12].

Термодинамические расчеты выполнены на основе программного комплекса HSC Chemistry 6.12 [13]. Значения стандартной энтальпии ($\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль) и энтропии ($\Delta S_{f,298}^\circ$, Дж/(моль·К)) образования, а также коэффициенты зависимости изобарной теплоёмкости ($C_{p,T} = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2$, Дж/(моль·К)) от абсолютной температуры для FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 , отсутствующие в базе данных программы, заимствовали из литературных источников или рассчитывали по известным методикам [14 – 16] (табл. 1).

Таблица 1

Термодинамические свойства соединений FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 в интервале температур от 323 до 1203 К

Table 1

Thermodynamic properties of FeTa_2O_6 and MnTa_2O_6 compounds in the temperature range from 323 to 1203 K

Фаза	Энтальпия, $\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	Энтропия, $\Delta S_{f,298}^\circ$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты зависимости изобарной теплоёмкости $C_{p,T}$ Дж/(моль·К) от абсолютной температуры			
			A	B	C	D
MnTa_2O_6	-2608,0	201,6	191,33	67,45	-32,70	-18,76
FeTa_2O_6	-2365,6	200,7	197,40	47,83	-31,80	-19,72

Результаты и их обсуждение

По данным РФА синтезированный образец танталата марганца $MnTa_2O_6$ представлен фазой танталита (100 масс. %). Основной фазой синтезированного танталата железа является ферротанталит с формулой $FeTa_2O_6$. Наличие в танталате железа незначительного количества (1,8 масс. %) примеси связано с присутствием непрореагировавшего оксида тантала.

В отличие от восстановления пентаоксида тантала взаимодействие танталатов с кальцием или алюминием зависит от сродства к кислороду не только редких металлов, но и входящих в состав сложных оксидов катионов железа и марганца. Для сравнения последовательности восстановления соединений кальцием рассчитаны величины энергии Гиббса ($-\Delta G$), приведенные к 1 г-ат. кислорода (табл. 2). Результаты расчетов подтвердили высокую вероятность полного (до металлов) восстановления как $FeTa_2O_6$, так и $MnTa_2O_6$ в интервале температуры 373 – 2773 К. При этом склонность к восстановлению оксида $FeTa_2O_6$ выше, чем $MnTa_2O_6$. Более того, изменение свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия танталата железа с кальцием или алюминием несколько превышает значения $-\Delta G$ металлотормического восстановления пентаоксида тантала (табл. 2, реакции (3) и (6)).

Расчет констант равновесия реакций ($\lg K$) взаимодействия танталатов Fe и Mn с кальцием показал, что процесс идет до полного восстановления оксидов до металлов (рис. 1). С увеличением температуры в интервале 1073 – 2773 К значения константы снижаются, что свойственно экзотермическим процессам. Сравнение величин $\lg K$ для

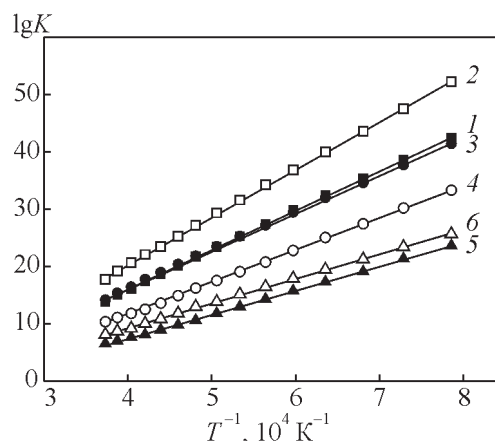


Рис. 1. Зависимости константы равновесия металлотормического восстановления $MnTa_2O_6$, $FeTa_2O_6$ и Ta_2O_5 от температуры, нумерация согласно реакциям табл. 2.

Fig. 1. Dependences of the equilibrium constant of metallothermic reduction of $MnTa_2O_6$, $FeTa_2O_6$ and Ta_2O_5 on temperature, numbering according to the reactions in table 2.

реакций взаимодействия Ta_2O_5 и сложных оксидов с кальцием и алюминием показало термодинамическое преимущество использования в качестве восстановителя металлического кальция.

Результаты термического анализа взаимодействия смеси $MnTa_2O_6$ с металлическим кальцием, взятой в мольном соотношении $Ca/MnTa_2O_6$, равном 6, при нагреве до 1473 К приведены на рис. 2. На линии теплового потока ДТА, полученной при нагреве образца, выявлены эндотермические эффекты с началом/максимумом при 713/721 и 1102/1108 К, обусловленные фазовым переходом кальция из $\alpha \rightarrow \beta$ модификацию и его плавлением.

Таблица 2

Изменение свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$) реакций кальциетермического и алюминотермического восстановления танталатов железа и марганца в интервале температур 1073 – 2773 К

Table 2

Change in Gibbs free energy ($-\Delta G$) of the reactions of calciothermic and aluminothermic reduction of iron and manganese tantalates in the temperature range 1073 – 2773 K

№	Уравнение реакции	Энергия Гиббса ($-\Delta G$), кДж/г-ат. кислорода при температурах, К					
		1073	1173	1273	1773	2273	2773
1	$MnTa_2O_6 + 6Ca = 2Ta + Mn + 6CaO$	179,5	176,4	173,1	155,2	135,7	114,4
2	$FeTa_2O_6 + 6Ca = 2Ta + Fe + 6CaO$	218,9	215,8	212,3	192,9	171,2	146,6
3	$Ta_2O_5 + 5Ca = 2Ta + 5CaO$	207,7	205,1	202,0	185,6	166,4	142,0
4	$FeTa_2O_6 + 4Al = 2Ta + Fe + 2Al_2O_3$	141,8	138,6	135,4	117,9	98,7	84,6
5	$MnTa_2O_6 + 4Al = 2Ta + Mn + 2Al_2O_3$	102,3	99,26	96,1	80,2	96,5	52,5
6	$Ta_2O_5 + 10/3Al = 2Ta + 5/3Al_2O_3$	130,6	127,8	125,1	110,6	93,8	80,1

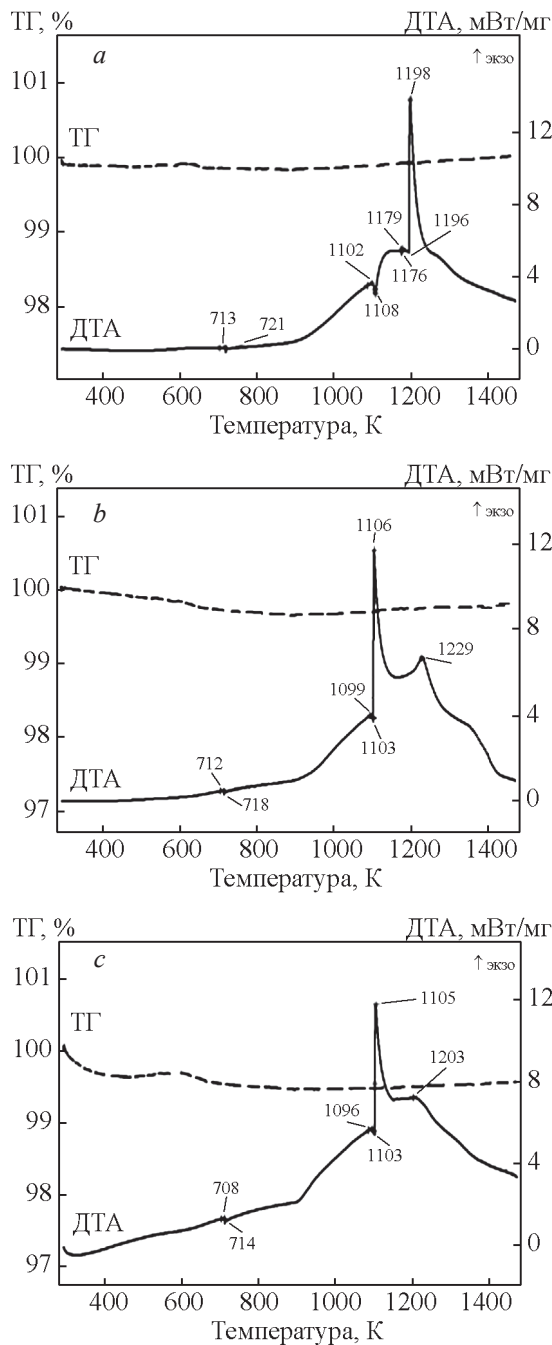


Рис. 2. ДТА и ТГ линии при нагреве до 1473 К со скоростью 20 К/мин смесей: *a* — MnTa_2O_6 и Ca , *b* — FeTa_2O_6 и Ca , *c* — Ta_2O_5 и Ca , в потоке аргона.

Fig. 2. DTA and TG curves during heating to 1473 K at a rate of 20 K/min for mixtures of: *a* — MnTa_2O_6 and Ca , *b* — FeTa_2O_6 and Ca , *c* — Ta_2O_5 and Ca , in an argon flow.

Причём температура плавления кальция несколько снижена за счёт присутствия в металле кислорода [17] и других примесей. Экзотермические эф-

фекты: небольшой — с началом/максимумом при 1176/1179 К и значительный — при 1196/1198 К указывают на протекание химических реакций. При охлаждении на ДТА кривой эффектов не выявлено. Следует отметить отсутствие эффекта $\beta \leftrightarrow \gamma$ перехода элементного марганца, имеющего место при 1373 К [18]. Незначительное увеличение (0,12 %) массы (ТГ) образца при нагреве выше 873 К связано с окислением металлов небольшим количеством окислительных газов, присутствующим в аргоне.

На кривой ДТА (рис. 2), полученной при нагреве до 1473 К смеси танталата железа с металлическим кальцием, взятой в мольном соотношении согласно реакции (2), выявлены эндотермические эффекты с началом при 712 и 1099 К, отвечающие $\alpha \rightarrow \beta$ переходу и плавлению кальция. Совмещенный экзотермический эффект при 1103/1106/1229 К указывает на протекание химического взаимодействия, которое инициируется и активно развивается с появлением расплавленного кальция. Присутствие двух экзотермических эффектов, по-видимому, обусловлено протеканием восстановления с образованием промежуточных соединений.

Взаимодействие в смеси Ta_2O_5 с кальцием, взятой согласно стехиометрии по уравнению (3), схоже с восстановлением танталата железа. На линии ДТА (рис. 2) при нагреве смеси Ta_2O_5 с кальцием также имеются эндотермические эффекты, относящиеся к фазовым переходам кальция. Экзотермический совмещенный эффект с началом при 1103 К и максимумами 1105 и 1203 К указывает на активное протекание процесса восстановления также при расплавлении кальция. При охлаждении образцов смесей как FeTa_2O_6 , так и Ta_2O_5 с кальцием на линии ДТА эффектов не выявлено. Небольшое уменьшение массы (менее 0,5 %) при нагреве всех образцов до 873 К, вероятно, вызвано выделением адсорбированных и растворенных газов.

Дифрактограмма и результаты РФА продуктов взаимодействия смеси танталата марганца с кальцием при нагреве до 1473 К представлены на рис. 3 и в табл. 3. Исходя из данных полнопрофильного уточнения дифрактограммы, основную часть образовавшихся продуктов составляют CaO , металлический тантал, а также твердый раствор $(\text{Ta-Mn})\text{-ss}$ со структурой интерметаллида Ta_7Fe_6 . Согласно диаграмме состояния системы Ta-Mn [19], образование твердого раствора со структурой Ta_7Fe_6 существенно понижает температуру плавления тантала. Присутствие на дифрактограмме $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 3) вызвано контактом продукта взаимодействия с

Таблица 3

Состав и содержание фаз, образовавшихся при взаимодействии $MnTa_2O_6$, $FeTa_2O_6$ и Ta_2O_5 с кальцием при нагреве до 1473 К со скоростью 20 К/мин

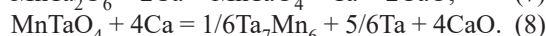
Table 3

Composition and content of phases formed during the interaction of $MnTa_2O_6$, $FeTa_2O_6$, and Ta_2O_5 with calcium when heated to 1473 K at a rate of 20 K/min

№ п/п	Фазы	Содержание фаз в образцах, масс. %		
		$MnTa_2O_6 + Ca$	$FeTa_2O_6 + Ca$	$Ta_2O_5 + Ca$
1, 1*	Известь, CaO	42	41	39
2	Ta	31	13	25
3	Ta_7Fe_6	—	25	—
4	Ta-Mn-ss, структура Ta_7Fe_6	22	—	—
5	$MnTa_2O_6$	5	—	—
6	$TaFe_2$	—	3	—
7	Ta-ss	—	7	25
8	Вюрцит, FeO	—	3	—
9	Fe	—	1	—
10	Ca	—	6	—
11	Тапиолит-(Fe), $FeTa_2O_6$	—	1	—
12	Ta_2O_5	—	—	10
13	Ринерсонит, $Ca(Ta_2O_6)$	—	—	1

1* — $Ca(OH)_2$ в пересчете на CaO.

влажой воздуха, поэтому в табл. 3 его содержание пересчитано на CaO. Незначительное количество $MnTa_2O_6$ (4,8 %) указывает на практически полную завершенность процесса. Вероятными промежуточными продуктами восстановления танталата марганца могут быть соединения типа Mn_xTaO_{4-y} [20], образующиеся из $MnTa_2O_6$ и затем взаимодействующие с кальцием до образования металлов:



Поскольку процесс кальциетермии характеризуется высокой скоростью, и указанные реакции протекают практически одновременно, то тормозящей стадией восстановления $MnTa_2O_6$, учитывая размер частиц использованного Ca (до 1 мм) и неравномерность его распределения в шихте, может быть диффузия относительно крупных капель расплавленного кальция через слой образовавшихся твердых продуктов.

Основными продуктами восстановления танталата железа металлическим кальцием при нагреве

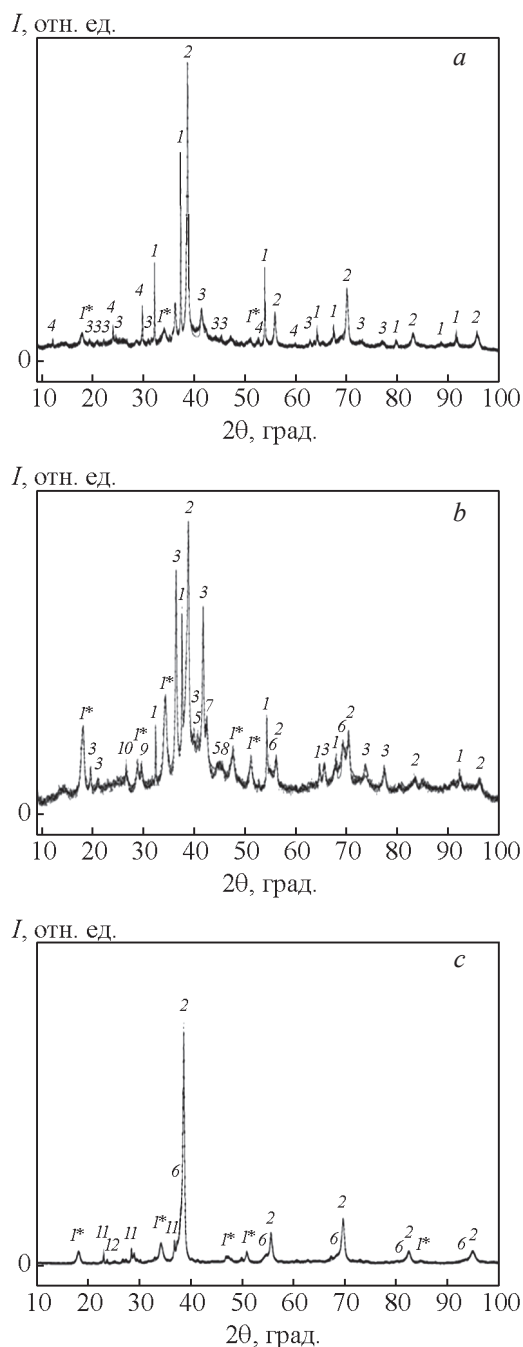
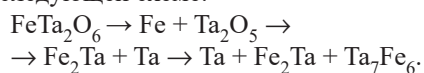


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов взаимодействия $MnTa_2O_6$ (a), $FeTa_2O_6$ (b) и Ta_2O_5 (c) с кальцием при нагреве до 1473 К со скоростью 20 К/мин с результатами полнопрофильного анализа. Номера фаз соответствуют номерам в табл. 3.

Fig. 3. The XRD patterns of the products of the interaction of (a) $FeTa_2O_6$, (b) $MnTa_2O_6$, and (c) Ta_2O_5 with calcium when heated to 1473 K at a rate of 20 K/min with the results of a full-profile analysis. The phase numbers correspond to the numbers in table 3.

до 1473 К являются Ta, его твердый раствор Ta-ss, а также интерметаллиды Ta_7Fe_6 и $TaFe_2$ (табл. 3). Исходя из данных о растворимости железа в тантале [22], твердый раствор Ta-ss в исследуемом интервале температур содержит, по-видимому, только Fe, поскольку растворимость кальция незначительна [22]. Присутствие в продуктах остаточного количества исходных реагентов (Ca, $FeTa_2O_6$) и недовосстановленного железа (FeO) можно пояснить недостатком продолжительности контакта реагирующих фаз при температуре активного взаимодействия, учитывая неизотермический режим нагрева в условиях эксперимента. Предположительно последовательность превращений танталата железа при его взаимодействии с металлическим кальцием выражается в первичном образовании металлического железа и Ta_2O_5 с последующим восстановлением тантала и формированием интерметаллидов по следующей схеме:



В сравнении с $MnTa_2O_6$ взаимодействие $FeTa_2O_6$ с кальцием протекает при более низких температурах, что согласуется с термодинамическими расчетами. Так величины константы равновесия реакции (1) (табл. 2, рис. 1) меньше, чем реакции (2) во всем интервале температур. Стабильность $MnTa_2O_6$ может быть связана с тем, что сродство к кислороду Mn значительно выше, чем Fe. Кроме этого соединения имеют различные кристаллические решетки: $MnTa_2O_6$ — орторомбическую, более устойчивую к термическим деформациям [14], а $FeTa_2O_6$ — тетрагональную, подверженную при нагреве анизотропному расширению [15], что, вероятно, и объясняет более высокую реакционную способность в изучаемом процессе танталата железа.

Взаимодействие Ta_2O_5 с кальцием протекает (табл. 3), с образованием, наряду с CaO, металлического тантала и твердого раствора Ta-ss, который формируется, по-видимому, за счет растворения кислорода, содержание которого в тантале может при 1473 К достигать ~ 3,5 ат. % [23]. Однако, присутствие непрореагировавшего Ta_2O_5 указывает на необходимость использования некоторого избытка кальция, учитывая его способность к быстрому окислению. Кроме этого, неполное восстановление Ta_2O_5 металлическим кальцием в условиях непрерывного нагрева смеси до 1473 К может происходить за счет блокирования реакционной поверхности твердыми продуктами. Так, в продуктах кальциетермии пентаоксида тантала найдены малые содержания $CaTa_2O_6$ (табл. 3), что

согласуется с результатами работы [9], в которой полного восстановления Ta из Ta_2O_5 добивались, удаляя CaO растворением в расплаве $CaCl_2$, и, как следствие, отмечали отсутствие формирования танталата кальция.

Процесс восстановления как танталатов железа и марганца, так и пентаоксида тантала в исследованном интервале температур протекает между расплавленным кальцием и твердыми оксидами, температуры плавления которых составляют: для $FeTa_2O_6$ — 1887 К [15], для $MnTa_2O_6$ — 1863 К [15], для Ta_2O_5 — 3293 К [23]. Продукты взаимодействия (CaO, Ta, Ta_7Fe_6 , Ta_7Mn -ss, Fe_2Ta) при температурах эксперимента (до 1473 К) также находятся в твердом состоянии. Следовательно, кальциетермическое восстановление исследуемых оксидов является гетерогенным процессом, который зависит не только от температуры, продолжительности взаимодействия, расхода и крупности исходных реагентов, а также от возможности расплавленного кальция диффундировать к реакционной поверхности через слой образовавшихся продуктов.

Выводы

В ходе изучения кальциетермии танталатов железа и марганца, а также пентаоксида тантала установлены температуры начала взаимодействия, составившие 1196 К для $MnTa_2O_6$ и 1103 К для $FeTa_2O_6$ и Ta_2O_5 . Процесс восстановления $FeTa_2O_6$ и Ta_2O_5 активно развивается с появлением расплавленного кальция.

Полученные данные по кальциетермическому восстановлению металлов из синтезированных танталатов марганца и железа показывают, что при непрерывном нагреве до 1473 К процесс протекает с образованием тантала и его интерметаллидов. Восстановление металлов из $FeTa_2O_6$ реализуется в интервале более низких температур, чем $MnTa_2O_6$, что согласуется с термодинамическими расчетами и объясняется различием структурных типов соединений, а также особенностями термического поведения их кристаллических решеток. Основными фазовыми составляющими продуктов взаимодействия танталатов с кальцием при непрерывном нагреве до 1473 К являются Ta, Ta_7Fe_6 или (Ta-Mn)-ss, а также CaO. Степень восстановления металлов зависит от температуры, продолжительности взаимодействия, расхода восстановителя и размера частиц исходных реагентов, а также диффузии расплавленного кальция через слой образовавшихся продуктов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24051_мк с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

Литература

1. Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К., Елизарова И.Р. Технология переработки танталита (месторождение Конго) и колумбита (Зашихинское месторождение). Химическая технология, 2015, т. 16, № 1, с. 32 – 38.
2. Белоусова О.В. Структурные и технологические особенности тантало-ниобатов при переработке руд редких металлов. Вестник ИрГТУ, 2011, № 8 (55), с. 132 – 135.
3. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Metallurgy, 1991, 432 с.
4. Bose D.K., Gupta C.K. Extractive metallurgy of tantalum. Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2001, vol. 22, no. 2, pp. 389 – 412, doi:10.1080/08827509808962508.
5. Okabe T.H., Sato N., Mitsuda Y., Ono S. Production of tantalum powder by magnesiothermic reduction of feed preform. Mater. Trans., 2003, vol. 44 (12), pp. 2646 – 2653.
6. Осинкина Т.В., Красиков С.А., Жилина Е.М., Агафонов С.Н., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Влияние ниобия и тантала на особенности фазообразования при металлотермическом взаимодействии алюминия с диоксидом титана. Расплавы, 2018, № 5, pp. 554 – 561.
7. Агафонов С.Н., Пономаренко А.А., Русских А.С. Термодинамический анализ совместного алюминиотермического восстановления ZrO_2 и Nb_2O_5 . Расплавы, 2019, №1, с. 71 – 75.
8. Jacob K.T., Rajput A. Phase relations in the system Ca-Ta-O and thermodynamics of calcium tantalates in relation to calciothermic reduction of Ta_2O_5 . J. Alloys Compd., 2015, vol. 620, pp. 256 – 262, doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.123.
9. Okabe T.H., Park I., Jacob K.T., Waseda Y. Production of niobium powder by electronically mediated reaction (EMR) using calcium as a reductant. J. Alloys Compd., 1999, vol. 288 (1 – 2), pp. 200 – 210.
10. 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, 2004, vol. 66 (2 – 4), pp. 466 – 470.
11. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD, 2019.
12. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallograf., 1967, vol. 22, pp. 151 – 152.
13. Roine A. HSC Chemistry 6.12. Outotec, Pori, 2006, <https://www.outotec.com/HSC>.
14. Gulyaeva R.I., Petrova S.A., Chumarev V.M., Selivanov E.N. High-temperature heat capacity and thermal expansion of the $MnTa_2O_6$. J. Alloys Compd., 2020, vol. 834, art. 155153, doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155153.
15. Гуляева Р.И., Петрова С.А., Чумарев В.М., Мансурова А.Н. Высокотемпературная теплоемкость и термическое расширение $FeTa_2O_6$. Физика твердого тела, 2019, т. 61, № 10, с. 1985 – 1992, doi: 10.21883/FTT.2019.10.48281.459.
16. Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Гуляева Р.И. Термодинамические свойства $FeNb_2O_6$ и $FeTa_2O_6$. Неорганические Материалы, 2018, т. 54, № 7, с. 739 – 744, doi:10.7868/S0002337X1807014X.
17. Wriedt H.A. The Ca-O (Calcium-Oxygen) system. Bull. Alloy Phase Diagrams, 1985, vol. 6, no. 4, pp. 337 – 342.
18. Šalák A, Selecká M. Manganese in powder metallurgy steels. Cambridge International Science Publishing, 2012, 480 p.
19. Yan X., Brož P., Vřešťál J. et al. On the constitution and thermodynamic modeling of the phase diagrams Nb-Mn and Ta-M. J. Alloys Compd., 2021, vol. 865, art. 158715.
20. Sergeeva S.V., Gulyaeva R.I., Udоева L.Yu., Petrova S.A., Pikulin K.V. Study of phase transformations during aluminum thermal reduction of metals from tantalite. In: Book of Abstracts. XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020). Moscow, Pero Publ. 2020, 190 p.
21. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Voblikov V.M., Fomichov O.S., Petyukh V.M., Rex S. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Fe-Ta system. Intermetallics, 2011, vol. 19, pp. 1059-1075, doi:10.1016/j.intermet.2011.03.018.
22. https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ca-Ta.jpg&dir=FTlite.
23. Garg S.P., Krishnamurthy N., Awasthi A., Venkatraman M. The O-Ta (Oxygen-Tantalum) system. J. Phase Equilib., 1996, vol. 17, no. 1, pp. 63 – 77.

References

1. Mayorov V.G., Nikolayev A.I., Kopkov V.K., Yelizarova I.R. Tekhnologiya pererabotki tantalita (mestorozhdeniye Kongo) i kolumbita (Zashikhinskoye mestorozhdeniye) [Tantalite processing technology (Congo deposit) and columbite (Zashikhinskoe deposit)]. *Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemical Technology*, 2015, vol. 16, no. 1, pp. 32 – 38, (in Russian).
2. Belousova O.V. Strukturnyye i tekhnologicheskiye osobennosti tantalo-niobatov pri pererabotke redredkikh metallov [Structural and technological features of tantalum-niobates during processing of rare metal ores]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta — Proceedings of Irkutsk State Technical University*, 2011, no. 8 (55), pp. 132 – 135, (in Russian).
3. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991, 432 p, (in Russian).
4. Bose D.K., Gupta C.K. Extractive metallurgy of tantalum. Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2001, vol. 22, no. 2, pp. 389 – 412, doi:10.1080/08827509808962508.

5. Okabe T.H., Sato N., Mitsuda Y., Ono S. Production of tantalum powder by magnesiothermic reduction of feed preform. *Mater. Trans.*, 2003, vol. 44 (12), pp. 2646 – 2653.
6. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina Ye.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Influence of niobium and tantalum on the features of phase formation during metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, no. 2, pp. 85 – 89, doi: 10.1134/S0036029519020198.
7. Agafonov S.N., Ponomarenko A.A., Russkikh A.S. Thermodynamic analysis of the joint aluminothermic reduction of ZrO_2 and Nb_2O_5 . *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, no. 2, pp. 173 – 175, doi: 10.1134/S0036029519020022.
8. Jacob K.T., Rajput A. Phase relations in the system Ca – Ta – O and thermodynamics of calcium tantalates in relation to calciothermic reduction of Ta_2O_5 . *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 620, pp. 256 – 262, doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.123.
9. Okabe T.H., Park I., Jacob K.T., Waseda Y. Production of niobium powder by electronically mediated reaction (EMR) using calcium as a reductant. *J. Alloys Compd.*, 1999, vol. 288 (1 – 2), pp. 200 – 210.
10. 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*, 2004, vol. 66 (2 – 4), pp. 466 – 470.
11. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD, 2019.
12. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallograf.*, 1967, vol. 22, pp. 151 – 152.
13. Roine A. HSC Chemistry 6.12. Outotec, Pori, 2006, <https://www.outotec.com/HSC>.
14. Gulyaeva R.I., Petrova S.A., Chumarev V.M., Selivanov E.N. High-temperature heat capacity and thermal expansion of the $MnTa_2O_6$. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 834, art. 155153, doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155153.
15. Gulyaeva R.I., Petrova S.A., Chumarev V.M., Mansurova A.N. High-temperature heat capacity and thermal extension of $FeTa_2O_6$. *Phys. Solid State*, 2019, vol. 61 (10), pp. 1947 – 1954.
16. Mansurova A.N., Chumarev V.M., Gulyaeva R.I. Thermodynamic properties of $FeNb_2O_6$ and $FeTa_2O_6$. *Inorg. Mater.*, 2018, vol. 54, pp. 700 – 705, doi.org/10.1134/S0020168518070087.
17. Wriedt H.A. The Ca-O (Calcium-Oxygen) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1985, vol. 6, no. 4, pp. 337 – 342.
18. Šalák A, Selecká M. Manganese in powder metallurgy steels. Cambridge International Science Publishing, 2012, 480 p.
19. Yan X., Brož P., Vřešťál J. et al. On the constitution and thermodynamic modeling of the phase diagrams Nb-Mn and Ta-M. *J. Alloys Compd.*, 2021, vol. 865, art. 158715.
20. Sergeeva S.V., Gulyaeva R.I., Udоеva L.Yu., Petrova S.A., Pikulin K.V. Study of phase transformations during aluminum thermal reduction of metals from tantalite. In: Book of Abstracts. XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC–2020). Moscow, Pero Publ. 2020, 190 p.
21. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Voblikov V.M., Fomichov O.S., Petyukh V.M., Rex S. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Fe-Ta system. *Intermetallics*, 2011, vol. 19, pp. 1059 – 1075, doi:10.1016/j.intermet.2011.03.018.
22. https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ca-Ta.jpg&dir=FTlite.
23. Garg S.P., Krishnamurthy N., Awasthi A., Venkatraman M. The O-Ta (Oxygen-Tantalum) system. *J. Phase Equilib.*, 1996, vol. 17, no. 1, pp. 63 – 77.

*Статья поступила в редакцию — 25.01.2021 г.
после доработки — 23.03.2021 г.
принята к публикации — 24.03.2021 г.*

Гуляева Роза Иосифовна — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области термического анализа и calorimetрии, кинетики, структуры материалов. E-mail: gulroza@mail.ru.

Сергеева Светлана Владимировна — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области фазовых превращений и синтеза, исследований минералов, оксидов. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Петрова Софья Александровна — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области высокотемпературной рентгенографии, фазовых переходов. E-mail: danaus@mail.ru.

Удоева Людмила Юрьевна — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области термодинамического моделирования, фазовых превращений, химии и металлургии сплавов редких металлов. E-mail: lyuid@yandex.ru.

Calciothermal reduction of tantalate iron and manganese

R. I. Gulyaeva, S. V. Sergeeva, S. A. Petrova, L. Yu. Udоеva

Processes of calciothermal reduction of metals from iron (FeTa_2O_6) and manganese (MnTa_2O_6) tantalates as well as tantalum oxide (Ta_2O_5) were studied in this work. According to the results of thermodynamic analysis performed in the temperature range 373 – 2773 K, the interaction of FeTa_2O_6 and MnTa_2O_6 with calcium proceeds with complete reduction of metals. By the calculation and comparison of the $\lg K$ equilibrium constants for the reactions of aluminio- and calciothermal reduction of iron and manganese tantalates were showed the thermodynamic advantage of using metallic calcium as a reducing agent. Experimental investigations of calciothermal reduction on samples of synthesized oxides were carried out by the method of combined thermogravimetry and differential thermal analysis in the mode of non-isothermal heating to 1473 K in an argon flow. X-ray powder diffraction was used to determine the phase composition of the initial samples and interaction products. It was shown that the calciothermal reduction of metals from the synthesized manganese tantalate proceeds actively at temperatures above 1196 K, while iron tantalate and tantalum oxide with the appearance of molten calcium. Tantalum and its solid solutions with iron or manganese, corresponding to the structural type Ta_7Fe_6 , were included in the main metal components of the products of the interaction of FeTa_2O_6 and MnTa_2O_6 with calcium.

Keywords: calcium thermal reduction, iron tantalate, manganese tantalate, thermal analysis, X-ray, thermodynamics.

Gulyaeva Roza — Institute of Metallurgy, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russia), PhD (Chem), senior researcher, specialist in thermal analysis and calorimetry. E-mail: gulroza@mail.ru.

Sergeeva Svetlana — Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russia), PhD (Eng), senior researcher, specialist in the field of phase transformations and synthesis, the study of minerals, oxides. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Petrova Sofia — Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russia), PhD (Phys-Math), senior researcher, specialist in the field of high-temperature radiography, phase transitions. E-mail: danaus@mail.ru.

Udоеva Lyudmila — Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences (101, Amundsen str., Yekaterinburg, 620016, Russia), PhD (Eng), senior researcher, specialist in the field of thermodynamic modeling, phase transformations, of chemistry and metallurgy of rare metal alloys. E-mail: lyuid@yandex.ru.