

Кинетика низкотемпературного алюминотермического восстановления танталата железа

Р. И. Гуляева, А. М. Ключников, С. А. Петрова, Л. Ю. Удоева

Изучена кинетика низкотемпературного (900 – 1180 °С) восстановления танталата железа (98,2 масс. % FeTa_2O_6 , 1,8 масс. % Ta_2O_5 , размер частиц < 0,1 мкм) избытком алюминия (размер частиц < 0,14 мкм) при мольном соотношении $\text{Al}:\text{FeTa}_2\text{O}_6$, равном 6. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа процесс восстановления практически завершается при 1180 °С, металлическими продуктами являются TaFeAl , TaAl_3 и $\text{Ta}_{17}\text{Al}_{12}$. По результатам термокинетических расчётов (методы Озавы – Флинна – Уолла и нелинейной регрессии) формальный механизм процесса представлен схемой $\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$, включающей две последовательные стадии, контролируемые автокаталитически активированными реакциями. Кинетические параметры стадий: 1) $E_1 = 429 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $A_1 = 10^{15,3} \text{ с}^{-1}$; 2) $E_2 = 176 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $A_2 = 10^{3,9} \text{ с}^{-1}$ (E_j — энергия активации, A_j — предэкспоненциальный множитель). Прогнозирование в рамках модели $\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$ указывает на возможность получения реакционной смеси, содержащей ≥ 98 мол. % формального конечного продукта восстановления, при изотермической выдержке в интервале температур 1040 – 1120 °С в течение 1,5 – 5 минут. Предложенную модель можно использовать для разработки научных основ и обоснования технологических режимов получения сплавов тантала из минерального и техногенного сырья.

Ключевые слова: танталат железа, восстановление, алюминотермия, термодинамика, кинетика.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-6-60-72

Введение

Одним из источников получения тантала являются концентраты, содержащие минералы группы тантало-ниобатов, которые представляют собой изоморфный ряд сложных оксидов с общей формулой $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ [1]. Получение тантала из таких концентратов возможно по схеме, включающей кислотное выщелачивание с переводом тантала и ниобия в раствор, жидкостную экстракцию тантала, алюминотермическое восстановление Ta_2O_5 с легирующими добавками железа или марганца (в виде металлов или оксидов), нагрев в вакууме и электронно-лучевую плавку сплавов $\text{Ta} - \text{Al} - \text{Fe}$ или $\text{Ta} - \text{Mn} - \text{Fe}$ с получением чистого тантала [2]. Легирующие добавки и избыток алюминия при восстановлении Ta_2O_5 необходимы для снижения температур плавления сплава и шлака

и их эффективного разделения в жидкой фазе [3]. Между тем, элементный состав тантало-ниобатов позволяет получать сплавы тантала методом прямого алюминотермического восстановления танталосодержащих концентратов.

Разработка научных основ подобной технологии требует знания особенностей взаимодействия алюминия с тантало-ниобатами широкого диапазона составов, в том числе обогащённого танталом и железом крайнего члена их изоморфного ряда с формулой FeTa_2O_6 . Это соединение диморфно и может существовать в виде минералов ферротанталита и ферротаниолита, кристаллизующихся в ромбической и тетрагональной модификациях соответственно [4]. Сведений по термодинамике и кинетике его прямого алюминотермического восстановления в литературе не найдено. Результаты изучения взаимодействия алюминия с простыми

оксидами тантала, ниобия и хрома и пироклоровыми концентратами [5 – 7], а также химизма восстановления синтетических танталата марганца и ниобата железа [8, 9] могут служить лишь начальной базой для понимания закономерностей алюминотермического восстановления танталата железа.

Высокая температура алюминотермических процессов обуславливает их интенсивную динамику. Однако существенное влияние на показатели восстановления в целом оказывают полнота и скорость взаимодействия жидкого алюминия с твёрдыми оксидами [6].

Цель настоящей работы — изучение кинетики низкотемпературного взаимодействия танталата железа с избытком алюминия.

Материалы и методы исследования

Образец танталата железа синтезировали методом твердофазного спекания смеси оксида железа (II) (99,2 масс. % FeO) и оксида тантала (V) (99,9 масс. % β -Ta₂O₅). Для получения оксида железа (II) навески порошкообразных (размер частиц < 0,1 мм) оксида железа (III) квалификации “ч” (99 масс. % Fe₂O₃) и карбонильного железа (99,96 масс. % Fe), взятых в стехиометрическом соотношении, перемешивали, брикетировали на гидравлическом прессе (100 МПа), помещали в кварцевую ампулу, которую затем вакуумировали до остаточного давления 10⁻⁴ атм и выдерживали в муфельной электрической печи в течение 360 ч при 700 °С. Полученный продукт охлаждали в печи и измельчали в агатовой ступке до крупности < 0,1 мм. Для синтеза оксида тантала (V) навеску металлургического танталового порошка сорта Б (99,5 масс. % Ta, размер частиц < 0,1 мм) помещали в алундовую лодочку и в течение 4 ч выдерживали при 1100 °С в муфельной электрической печи при доступе воздуха. Полученный продукт охлаждали на воздухе, измельчали в агатовой ступке до крупности < 0,1 мм и подвергали повторному нагреву в аналогичных условиях. Навески оксидов железа (II) и тантала (V), взятых в стехиометрическом соотношении, перемешивали, брикетировали на гидравлическом прессе (100 МПа) и в алундовой лодочке выдерживали в течение 12 ч при температуре 1200 °С в трубчатой электрической печи, в рабочую камеру которой непрерывно подавали гелий (99,995 об. % He) с расходом 30 см³·мин⁻¹. Полученный продукт охлаждали в печи и измельчали в агатовой ступке до крупности < 0,1 мм. Температуру во всех случаях измеряли хромель-алюмелевой термопарой с погрешностью ± 10 °С.

В качестве восстановителя использовали алюминиевый порошок марки ПА4 крупностью < 0,14 мм, содержащий, в масс. %: Al — ≥ 98, Fe — ≤ 0,35, Si — ≤ 0,40, Cu — ≤ 0,02, H₂O — ≤ 0,2.

Навески алюминия и танталата железа, взятых в мольном соотношении Al : FeTa₂O₆, равном 6, тщательно перемешивали и уплотняли в алундовом тигле. Элементный и фазовый состав смесей рассчитывали с помощью пакета прикладных программ HSC Chemistry 6.12 [10].

Эксперименты по алюминотермическому восстановлению танталата железа проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter методом совмещённой термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Навески (25,2 – 30,2 мг) смесей помещали в алундовый тигель с крышкой, имеющей калиброванное отверстие, нагревали от 30 до 1180 °С и затем охлаждали от 1180 до 500 °С со скоростями 10, 15 и 20 °С·мин⁻¹ в потоке (50 см³·мин⁻¹) аргона (99,995 об. % Ar). Материалом сравнения служил прокалённый алундовый тигель. Погрешность измерений для массы составляла ± 0,01 мг, для температуры — ± 3 °С и для теплоты — ± 5 %. Корректирующие параметры оценивали по энтальпии плавления химически чистого индия (99,99 масс. % In) с использованием программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics 3.0 [11].

Образцы танталата железа и продуктов его восстановления исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Bruker D8 ADVANCE. Данные регистрировали в диапазонах 5 – 130 и 5 – 90° (2θ) соответственно для исходного танталата и продуктов его взаимодействия с алюминием с шагом 0,021° (2θ) и экспозицией в точке 493 с. Режим съёмки: Cu K_α-излучение (λ = 0,154051 нм), напряжение — 34 кВ, сила тока на трубке — 40 мА, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β-фильтр, геометрия Брэгга – Брентано. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-4 [12]. Кристаллическую структуру образцов оценивали с применением программного обеспечения DIFFRAC. EVA [13]. Параметры элементарных ячеек фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программы Celref [14]. Количественный фазовый анализ и уточнение структурных параметров фаз осуществляли методом Ритвельда [15] с использованием программы TOPAS [16].

Термодинамическое моделирование алюминотермического восстановления танталата железа выполнено методом минимизации стандартной энергии Гиббса (ΔG_T) фаз в температурном интер-

Таблица 1

Термодинамические свойства FeTa_2O_6 , Ta_2Al и TaAl_3 в интервале температур от T_1 до T_2

Table 1

Thermodynamic properties of FeTa_2O_6 , Ta_2Al and TaAl_3 in the temperature range from T_1 to T_2

Фаза	Энтальпия, $\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Энтропия, $\Delta S_{f,298}^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Коэффициенты зависимости изобарной теплоёмкости				$T_1 - T_2$, К
			A	B	C	D	
FeTa_2O_6	-2365,6	200,7	197,40	47,83	-31,80	-19,72	323 – 1203
Ta_2Al	-70,62	111,3	87,67	-22,54	-7,2	0	298 – 933
TaAl_3	-122,36	126,34	126,26	-62,97	-13,95	0	298 – 933

вале 500 – 3000 °С и при мольных соотношениях $\text{Al}:\text{FeTa}_2\text{O}_6$ от 1 до 6 ед. с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 [10]. Значения стандартной энтальпии ($\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж·моль⁻¹) и энтропии ($\Delta S_{f,298}^\circ$, Дж·моль⁻¹·К⁻¹) 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⁻¹·К⁻¹) от абсолютной температуры (T , К) для FeTa_2O_6 , Ta_2Al и TaAl_3 , отсутствующие в базе данных программы, брали из литературных источников или рассчитывали по известным методикам [17 – 21] (табл. 1). В состав изучаемой системы были включены газообразный N_2 и ряд конденсированных соединений: Al_2O_3 , FeTa_2O_6 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Ta_2O_5 , FeAlO_4 , Al , Fe , Ta , Fe_2Ta , Ta_2Al и TaAl_3 .

Для оценки эффективной энергии активации, предэкспоненциального множителя, и числа формальных стадий реакции алюминотермического восстановления танталата железа данные ДСК для нагрева смеси реагентов при соотношении $\text{Al}:\text{FeTa}_2\text{O}_6$, равном 6, обрабатывали с использованием следующих кинетических уравнений [22 – 24]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{R(T_{in} + \beta t)}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\int_{T_{in}}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_{T_m}^{T_f} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}, \quad (2)$$

где α — степень превращения исходного реагента в продукт; t — время, с; dH — бесконечно малое изменение энтальпии реакции, Дж·г⁻¹; da/dt — скорость превращения, с⁻¹; $k(T)$ — константа скорости реакции, с⁻¹; T_{in} , T и T_f — абсолютные температуры образца в начальный, текущий и конечный моменты реакции соответственно, К; A — предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; E — эффективная энергия активации реакции, Дж·моль⁻¹; R — уни-

версальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $f(\alpha)$ — кинетическая модель реакции, β — скорость изменения температуры, К·с⁻¹, ($\beta = dT/dt$).

Модельнозависимый кинетический анализ (исходя из первоначальной гипотезы об одностадийном механизме процесса) проводили, оперируя выражением

$$\ln \beta_i = \text{const} - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}, \quad (3)$$

которое представляет собой преобразованное в рамках формализма Озавы – Флинна – Уолла [25 – 27] уравнение (1). Для серии температурных программ ($\beta_i = 10, 15$ и 20 °С·мин⁻¹) и ряда значений α проведена линейная аппроксимация зависимости $\ln \beta_i$ от $1/T_{\alpha,i}$, по наклону изоконверсионной линии оценена величина E_α , а по точке её пересечения с осью ординат — A_α (в предположении реакции первого порядка). Нижние индексы α и i указывают на то, что соответствующие величины взяты при фиксированных значениях α и β . По виду зависимости E_α от α определено число (j) элементарных стадий для многостадийного представления процесса. Кинетические параметры (A_j и E_j) стадий уточняли методом нелинейной регрессии путём подбора приемлемой стандартной реакционной модели $f_j(\alpha_j)$ [22]. Полученные данные использовали для представления кинетических уравнений элементарных стадий в виде аналитических выражений [23, 28]:

$$\frac{d\alpha_j}{dt} = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) f_j(\alpha_j), \quad (4)$$

где α_j — степень превращения исходного реагента j -й стадии в её конечный продукт. Степень превращения (α_Σ) исходного формального реагента суммарной реакции в её формальные продукты находили по выражению [23]:

$$\alpha_\Sigma = \sum_j w_j \alpha_j, \quad (5)$$

Таблица 2

Характеристики фаз, выявленных в синтезированном образце танталата железа

Table 2

Characteristics of the phases detected in the synthetic iron tantalate sample

Фаза	Пространственная группа	Параметры кристаллической ячейки				Содержание, масс. %	PDF [12]
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³		
FeTa ₂ O ₆	<i>P4₂/mnm</i>	4,7565(1)	—	9,1992(1)	208,13(1)	98,2	04-007-9309
Ta ₂ O ₅	<i>Pmmm</i>	6,193(2)	3,663(1)	3,890(1)	88,26(4)	1,8	04-013-9608

где w_j — вклад теплового эффекта j -й стадии в суммарный тепловой эффект реакции. Выбранную модель процесса применили для прогнозирования кинетики восстановления танталата железа в изотермическом режиме. Для расчётов использовали программное обеспечение NETZSCH Thermokinetics 3.0 [11].

Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме синтезированного образца танталата железа (рис. 1) выявлены рефлексы ферротанталоита тетрагональной структуры (04-007-9309 [12]) и оксида тантала (V) орторомбической структуры (04-013-9608 [12]). Характеристики фаз представлены в табл. 2. Содержание в танталате железа примеси (Ta₂O₅) не превышает 1,8 масс. %.

Для выбора оптимального режима восстановления проведено термодинамическое моделирование процесса. Согласно полученным данным (рис. 2), в составе продуктов взаимодействия восстановленные тантал и железо могут находиться как в элементной форме, так и в виде интерметаллидов Fe₂Ta, Ta₂Al и TaAl₃. В области низких температур металлическая фаза преимущественно состоит из соединений тантала с железом и алюминием, но по мере повышения температуры она обогащается танталом. Анализируя зависимость изменения состава продуктов реакции от количества восстановителя, можно предположить следующую последовательность превращений танталсодержащих фаз в системе:

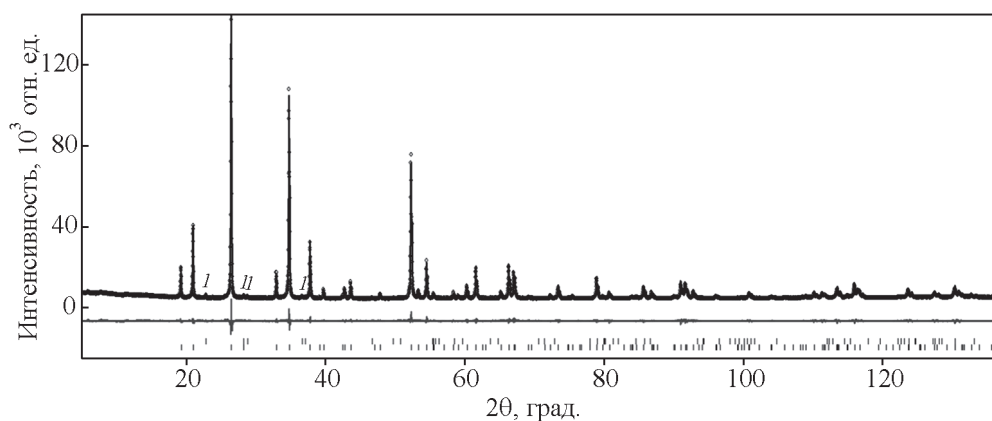
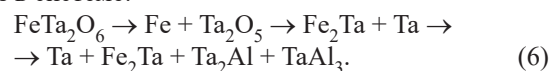


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца танталата железа с результатами полнопрофильного анализа (точки и линия на дифрактограмме — экспериментальная и расчетная кривые соответственно, горизонтальная линия ниже — разностная кривая, вертикальные штрихи — разрешённые брэгговские отражения для каждой фазы, I — линии Ta₂O₅). Показатели достоверности расчёта: ожидаемый фактор $R_{exp} = 2,17$, профильно-взвешенный фактор $R_{wp} = 2,87$, профильный фактор $R_p = 2,20$, качество приближения $GoF = 1,32$.

Fig. 1. XRD pattern of the synthetic iron tantalate sample with the results of full-profile analysis (points and lines on the XRD pattern are experimental and calculated curves, respectively, the horizontal line below is the difference curve, vertical strokes are Bragg reflections allowed for each phase, I — Ta₂O₅ lines). Reliability factors: expected factor $R_{exp} = 2.17$, profile-weighted factor $R_{wp} = 2.87$, profile factor $R_p = 2.20$, goodness of fit $GoF = 1.32$.

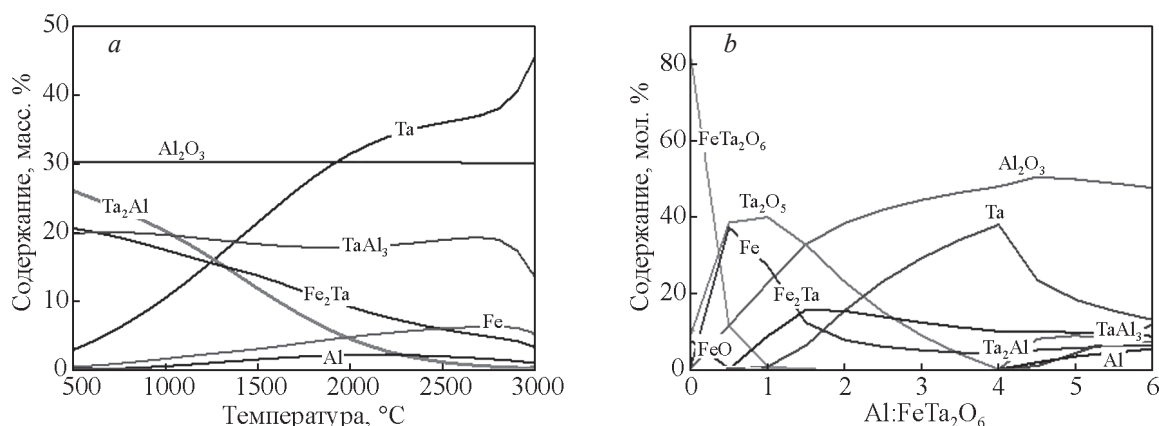


Рис. 2. Изменение равновесного состава реакционной смеси при алуминотермическом восстановлении $FeTa_2O_6$ в зависимости: *a* — от температуры для мольного соотношения $Al:FeTa_2O_6 = 6$, *b* — от мольного соотношения $Al:FeTa_2O_6$ при 1200 °C.

Fig. 2. Changes in the equilibrium composition of the reaction mixture during aluminothermic reduction of $FeTa_2O_6$ depending on: *a* — temperature for the molar ratio $Al:FeTa_2O_6 = 6$, *b* — the molar ratio $Al:FeTa_2O_6$ at 1200 °C.

Полного восстановления тантала и железа из оксидов при 1200 °C можно ожидать при отношении $Al:FeTa_2O_6$ не менее 4 и 1 соответственно. Учитывая возможность снижения температуры плавления металлических продуктов восстановления за счет образования интерметаллидных фаз, в экспериментах взят избыток восстановителя, соответствующий мольному соотношению $Al:FeTa_2O_6$, равному 6. По данным РФА рассчитан состав смеси танталата железа с алюминием, использованной в экспериментах (табл. 3).

При нагреве смеси танталата железа с алюминием от 30 до 1180 °C ($\beta = 10$ °C·мин⁻¹) на кривой ДСК (рис. 3) отмечен ряд эффектов. Эндотермический пик с началом/максимумом при 647/661 °C отвечает плавлению алюминия [29]. Появление двух экзотермических пиков с температурами начала/максимума 891/899 и 987/1032 °C и теплотами 7 и 415 Дж·г⁻¹ можно связать с протеканием реакций восстановления оксида тантала и танталата железа соответственно. В связи с

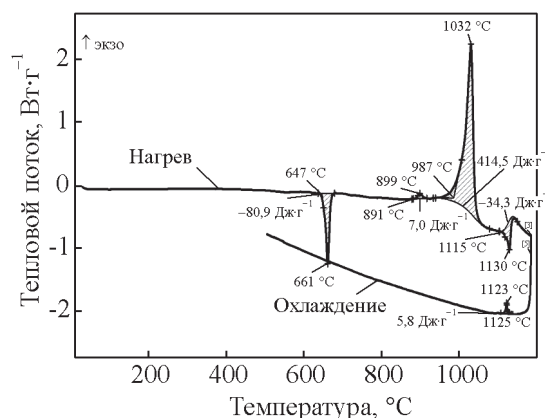


Рис. 3. Кривая ДСК нагрева от 30 до 1180 °C и охлаждения до 500 °C ($\beta = 10$ °C·мин⁻¹) в потоке аргона смеси танталата железа с алюминием.

Fig. 3. DSC curve of the mixture of iron tantalate and aluminum during heating from 30 to 1180 °C and cooling to 500 °C ($\beta = 10$ °C·мин⁻¹) in the argon flow.

Таблица 3

Расчётный состав смеси алюминия с танталатом железа, использованной в экспериментах

Table 3

Calculated composition of the mixture of aluminum and iron tantalate used in the experiments

Элементный состав, масс. %					Фазовый состав, масс. %			
Fe	Ta	Al	O	Прочие	$FeTa_2O_6$	Ta_2O_5	Al	Прочие
8,1	53,7	23,5	14,2	0,5	74,6	1,4	23,5	0,5

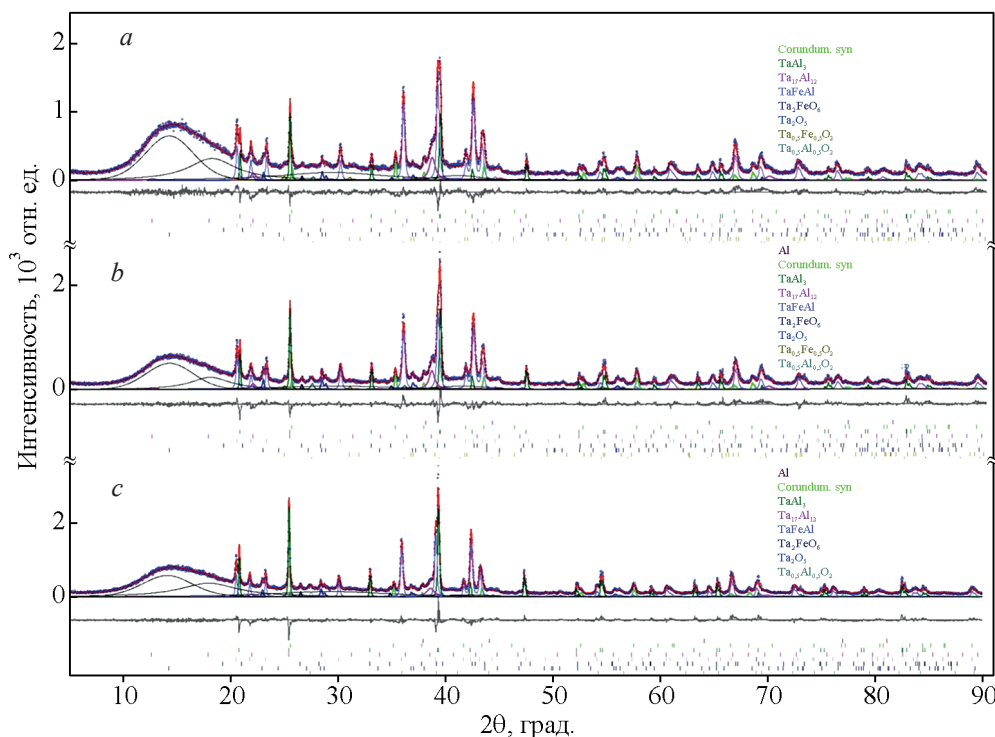


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов нагрева от 30 до 1180 °С и охлаждения смеси танталата железа с алюминием в потоке аргона со скоростями, °С·мин⁻¹: *a* — $\beta = 10$, *b* — $\beta = 15$, *c* — $\beta = 20$.

Fig. 4. XRD patterns of products of heating from 30 to 1180 °C and cooling in the argon flow of the mixture of iron tantalate with aluminum at rates, °C·min⁻¹: *a* — $\beta = 10$, *b* — $\beta = 15$, *c* — $\beta = 20$.

этим для последующего кинетического анализа использовали данные ДСК в температурном интервале 900 – 1117 °С. Эндотермический пик с началом/максимумом при 1115/1130 °С указывает

на плавление одного из легкоплавких продуктов восстановления — эвтектики Fe – Al – Ta [29]. Кристаллизацией этой же эвтектики можно объяснить экзотермический эффект с температурами

Таблица 4

Состав и структурные характеристики фаз, выявленных в продуктах нагрева от 30 до 1180 °С и охлаждения ($\beta = 10, 15$ и 20 °С мин⁻¹) в потоке аргона смеси танталата железа с алюминием

Table 4

Composition and structural characteristics of the phases detected in the products of heating from 30 to 1180 °C and cooling ($\beta = 10, 15$ and 20 °C min⁻¹) in the argon flow of the mixture of iron tantalate with aluminum.

Фаза	Пространственная группа	Параметры кристаллической ячейки				Содержание, масс. %	PDF [12]
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³		
Al	<i>Fm-3m</i>	4,095	—	—	68,69	0,0 – 0,4	04-012-7848
Al ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	4,757	—	12,995	254,64	33,2 – 37,5	04-015-8608
TaAl ₃	<i>I4/mmm</i>	3,840	—	8,545	126,03	11,1 – 21,6	04-001-3363
Ta ₁₇ Al ₁₂	<i>I-43m</i>	9,904	—	—	971,51	5,9 – 7,8	04-003-2132
TaFeAl	<i>P63/mmc</i>	4,998	—	8,156	176,42	31,9 – 37,3	04-005-0134
FeTa ₂ O ₆	<i>P4₂/mnm</i>	4,754	—	9,207	208,11	0,6 – 1,2	04-007-9309
Ta ₂ O ₅	<i>Pmmm</i>	6,217	3,646	3,877	87,87	1,8 – 2,9	04-013-9608
Al _{0,5} Ta _{0,5} O ₂	<i>P42/mnm</i>	4,591	—	2,970	62,61	1,5 – 3,1	04-002-2521
Fe _{0,5} Ta _{0,5} O ₂	<i>Pbcn</i>	4,634	5,621	4,904	127,74	2,1 – 2,2	04-005-8833

начала/максимума 1125/1123 °С, проявившийся на кривой ДСК при охлаждении реакционной смеси от 1180 до 500 °С. Характер изменения кривой при охлаждении указывает на отсутствие в продуктах восстановления непрореагировавшего алюминия. В ходе нагрева образца до 1180 °С изменение его массы составило 0,30 %, что обусловлено присутствием незначительного количества кислорода в использованном аргоне.

Результаты полнопрофильного анализа дифрактограмм продуктов нагрева от 30 до 1180 °С и охлаждения смеси танталата железа с алюминием (рис. 4, табл. 4) подтверждают выводы термодинамического моделирования о возможности практически полного восстановления металлов из танталата железа при низких температурах (около 1200 °С). Об этом свидетельствуют незначительные количества непрореагировавших исходных реагентов (масс. %: $\leq 0,4$ Al; 0,6 – 1,2 FeTa₂O₆ и 1,8 – 2,9 Ta₂O₅) и промежуточных оксидов (масс. %: 1,5 – 3,1 Al_{0,5}Ta_{0,5}O₂ и 2,1 – 2,2 Fe_{0,5}Ta_{0,5}O₂). На долю металлических продуктов восстановления (TaFeAl, TaAl₃ и Ta₁₇Al₁₂) приходится 60,0 – 66,7 масс. %. Следует отметить некоторое изменение состава продуктов в зависимости от скорости нагрева (рис. 5). Так, с её снижением возрастают содержания TaFeAl, Ta₁₇Al₁₂ и Al₂O₃, тогда как доля TaAl₃ при этом сокращается. Это указывает на приоритетное образование TaAl₃, из которого при более медленном (то есть более продолжительном) на-

греве дополнительно образуются интерметаллиды TaFeAl и Ta₁₇Al₁₂.

На основании полученных данных предположен следующий химизм процесса:

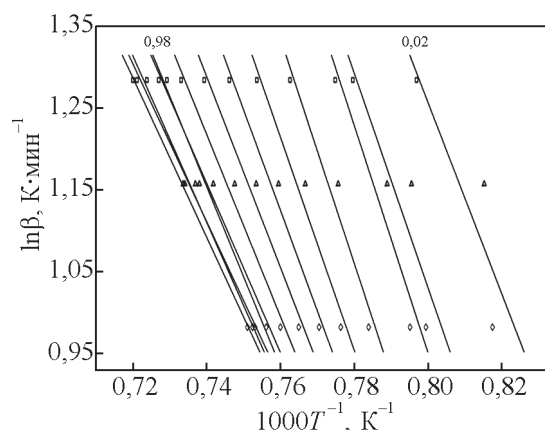
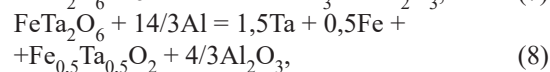


Рис. 6. График Озавы – Флинна – Уолла, построенный по данным ДСК нагрева (900 – 1117 °С, $\beta = 10, 15, 20$ °С·мин⁻¹) в потоке аргона смеси танталата железа с алюминием.

Fig. 6. Ozawa – Flynn – Wall plot based on DSC data for heating (900 – 1117 °С, $\beta = 10, 15, 20$ °С·мин⁻¹) in the argon flow of the mixture of iron tantalate and aluminum.

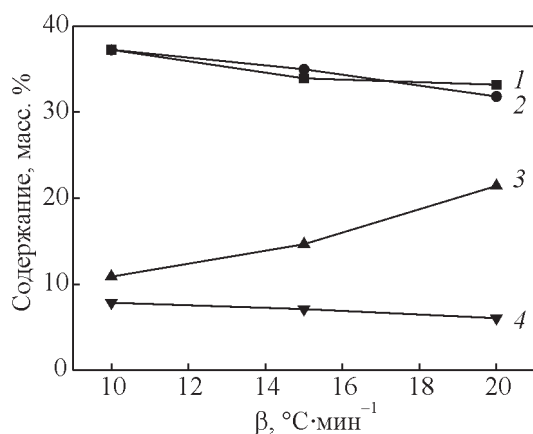


Рис. 5. Изменение содержания фаз в продуктах низкотемпературного алюминотермического восстановления танталата железа в зависимости от скорости нагрева: 1 — Al₂O₃, 2 — TaFeAl, 3 — TaAl₃, 4 — Ta₁₇Al₁₂.

Fig. 5. Changes in composition of the products of low-temperature aluminothermic reduction of iron tantalate depending on heating rate: 1 — Al₂O₃, 2 — TaFeAl, 3 — TaAl₃, 4 — Ta₁₇Al₁₂.

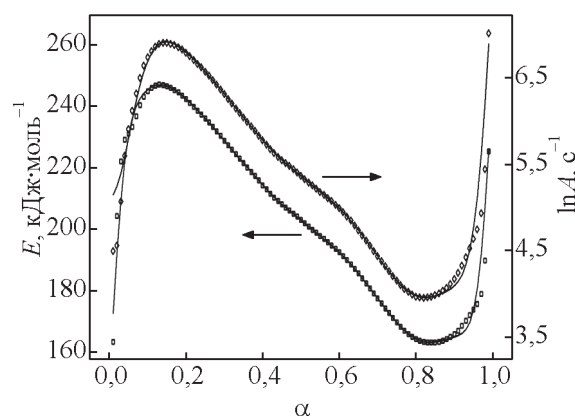


Рис. 7. Изменение кинетических параметров низкотемпературного алюминотермического восстановления танталата железа в зависимости от степени превращения (по результатам анализа Озавы – Флинна – Уолла).

Fig. 7. Changes in the kinetic parameters of low-temperature aluminothermic reduction of iron tantalate depending on the conversion degree (by Ozawa – Flynn – Wall analysis).

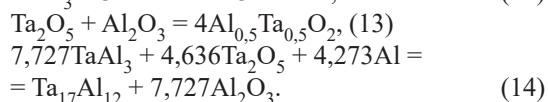
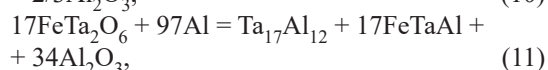
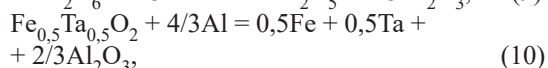
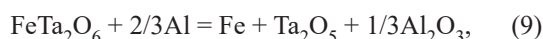
Таблица 5

Кинетические параметры низкотемпературного алюминотермического восстановления танталата железа, рассчитанные по методу Озавы – Флинна – Уолла

Table 5

Kinetic parameters of low-temperature aluminothermic reduction of iron tantalate calculated by the Ozawa – Flynn – Wall method

Степень превращения исходного реагента в продукт, α	Эффективная энергия активации реакции, E , кДж·моль ⁻¹	Предэкспоненциальный множитель, $\lg A$, с ⁻¹
0,02	204 ± 116	4,56
0,05	231 ± 106	5,90
0,10	245 ± 80	6,74
0,20	243 ± 55	6,78
0,30	229 ± 42	6,31
0,40	214 ± 33	5,77
0,50	203 ± 30	5,36
0,60	192 ± 27	4,99
0,70	178 ± 19	4,44
0,80	164 ± 16	3,97
0,90	166 ± 4	4,17
0,95	174 ± 13	4,63
0,98	190 ± 20	5,44



Результаты оценки кинетических параметров алюминотермического восстановления танталата железа в интервале температур 900 – 1117 °С, выполненной методом Озавы – Флинна – Уолла (рис. 6 и 7), указывают на две контролирующие стадии процесса. Кинетические параметры стадий изменяются в следующих пределах (табл. 5): для первой $\alpha = 0,02 - 0,4$, $E = 204 - 245$ кДж·моль⁻¹, $\lg A = 4,56 - 6,78$ с⁻¹, для второй $\alpha = 0,4 - 0,98$, $E = 164 - 214$ кДж·моль⁻¹, $\lg A = 3,97 - 5,77$ с⁻¹.

Результаты нелинейного регрессионного анализа экспериментальных данных (рис. 8 и табл. 6) свидетельствуют о том, что кинетику низкотемпературного этапа восстановления можно с высоким уровнем достоверности и адекватности описать последовательностью двух контролирующих стадий:



Первая стадия контролируется автокаталитической реакцией, описываемой расширенным уравнением Праута – Томпкинса (Вна) [11], и характеризуется следующими параметрами:

$$E_1 = 429 \text{ кДж·моль}^{-1}, A_1 = 10^{15,3} \text{ с}^{-1},$$

$$f_1(\alpha_1) = (1 - \alpha_1)^{0,73} \alpha_1^{0,24}, w_1 = 0,33.$$

Вторая стадия контролируется автокаталитической реакцией n -го порядка (СnC) [11], её кинетические параметры имеют следующие значения:

$$E_2 = 176 \text{ кДж·моль}^{-1}, A_2 = 10^{3,9} \text{ с}^{-1},$$

$$f_2(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{0,63} (1 + 29,51\alpha_2), w_2 = 0,67,$$

а катализатором являются образовавшиеся продукты.

В аналитической форме уравнения, описывающие в двухстадийном (Вна → СnC) приближении кинетику алюминотермического восстановления танталата железа ($\text{Al}:\text{FeTa}_2\text{O}_6 = 6$) при 900 – 1117 °С, можно представить следующим образом:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = 10^{15,3} (1 - \alpha_1)^{0,73} \alpha_1^{0,24} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{429000}{RT}\right), \quad (16)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = 10^{3,9} (1 - \alpha_2)^{0,63} (1 + 29,51\alpha_2) \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{176000}{RT}\right), \quad (17)$$

$$\alpha_\Sigma = 0,33 \alpha_1 + 0,67 \alpha_2. \quad (18)$$

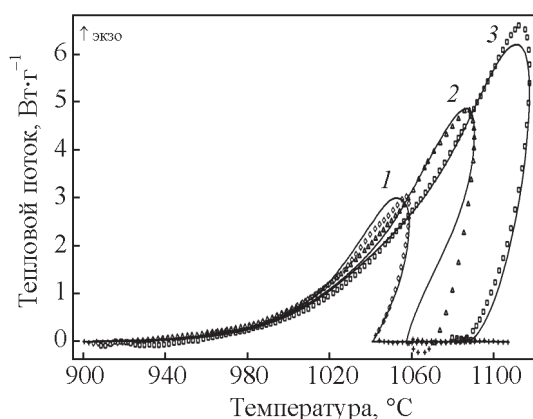


Рис. 8. Экспериментальные (точки) и аппроксимирующие их расчётные (линии) кривые ДСК нагрева в потоке аргона смеси танталата железа с алюминием со скоростью β , °C·мин⁻¹: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20.

Fig. 8. Experimental (points) and approximating calculated (lines) DSC curves of the iron tantalate mixture with aluminum in the argon flow β , °C·min⁻¹: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20.

Результаты прогнозирования изотермической кинетики восстановления танталата железа в рамках модели $\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$ (рис. 9) указывают на интенсивный характер взаимодействий. Получение реакционной смеси, содержащей ≥ 98 мол. % формального конечного продукта восстановления, воз-

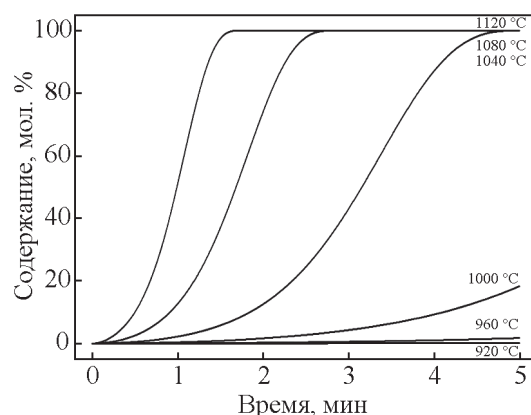


Рис. 9. Прогнозируемое влияние температуры и продолжительности изотермической выдержки на содержание формального конечного продукта низкотемпературного алюминотермического восстановления танталата железа в реакционной смеси для двухстадийной ($\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$) модели процесса.

Fig. 9. Predicted effect of temperature and time of isothermal exposure on the content in the reaction mixture of the formal final product of low-temperature aluminothermic reduction of iron tantalate for $\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$ model.

можно при изотермической выдержке в интервале температур 1040 – 1120 °C в течение 1,5 – 5 мин.

Процесс алюминотермического восстановления танталата железа сопровождается активным

Таблица 6

Кинетические параметры низкотемпературного алюминотермического восстановления танталата железа, рассчитанные для двухстадийной ($\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$) модели процесса

Table 6

Kinetic parameters of low-temperature aluminothermic reduction of iron tantalate calculated for $\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$ model

Параметр	Формальные стадии процесса	
	Первая стадия	Вторая стадия
Реакционная модель	Расширенное уравнение Праута – Томпкинса (Bna)	Реакция n -го порядка с автокатализом (CnC)
$f_j(\alpha_j)$	$(1 - \alpha_1)^n \alpha_1^m$	$(1 - \alpha_2)^n (1 + K_{cat} \alpha_2)$
E_j , кДж моль ⁻¹	429 ± 21	176 ± 4
$\lg A_j$, с ⁻¹	$15,3 \pm 0,8$	$3,9 \pm 0,2$
$\lg K_{cat}$	—	$1,47 \pm 0,09$
n_j	$0,73 \pm 0,06$	$0,63 \pm 0,03$
m_j	$0,24 \pm 0,06$	—
w_j	0,33	0,67

Примечание. Статистические характеристики расчёта: $r = 0,994$, $d = 0,023$, $F_{exp} = 1$, $F_{crit}(0,95) = 1,12$, $t_{crit}(0,95) = 1,954$ (r — коэффициент корреляции, d — критерий Дурбина – Ватсона, F_{exp} и $F_{crit}(0,95)$ — соответственно экспериментальное и критическое значения критерия Фишера при доверительной вероятности 95 %, $t_{crit}(0,95)$ — критическое значение критерия Стьюдента при доверительной вероятности 95 %).

выделением тепла, и после локального инициирования реакция взаимодействия жидкого алюминия с твёрдым оксидом распространяется по всей системе. Температура плавления FeTa_2O_6 составляет 1614°C [17], промежуточные оксиды систем $\text{FeO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ в условиях эксперимента также остаются в твёрдом состоянии [30, 31]. Механизм протекания реакций с участием жидкой и твёрдых фаз имеет сложный характер и включает в себя процессы реакционной диффузии. Поскольку исходные частицы реагентов достаточно дисперсны, образующиеся твердые продукты, такие как $\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Al}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2$ и Al_2O_3 , по-видимому, не препятствуют диффузии жидкого алюминия к реакционной поверхности. В связи с этим процесс контролируется автокаталитически активированными реакциями, при этом катализаторами являются один или несколько металлических продуктов.

Несмотря на то, что предложенная модель алюминотермического восстановления танталата железа рассчитана для определенных реагентного режима ($\text{Al}:\text{FeTa}_2\text{O}_6 = 6$) и крупности компонентов ($< 0,14$ мм), она отражает принципиальные кинетические закономерности и макромеханизм процесса, что может быть полезно для разработки и обоснования технологических режимов получения сплавов из танталсодержащего сырья.

Выводы

Восстановление танталата железа (масс. %: 98,2 FeTa_2O_6 , 1,8 Ta_2O_5 ; размер частиц $< 0,1$ мм) избытком алюминия (размер частиц $< 0,14$ мм) при мольном соотношении Al к FeTa_2O_6 , равном 6, практически завершается до 1180°C . Металлическими продуктами взаимодействия являются TaFeAl , TaAl_3 и $\text{Ta}_{17}\text{Al}_{12}$. Возможно образование небольшого количества промежуточных оксидов $\text{Al}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2$ и $\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2$.

Формальный механизм процесса можно представить схемой, включающей две последовательные лимитирующие стадии. Первая стадия контролируется автокаталитической реакцией, описываемой расширенным уравнением Праута – Томпкинса (Вна), и характеризуется следующими параметрами: $E_1 = 429$ кДж·моль $^{-1}$, $A_1 = 10^{15,3}$ с $^{-1}$, $f_1(\alpha_1) = (1 - \alpha_1)^{0,73} \alpha_1^{0,24}$, $w_1 = 0,33$. Вторая стадия контролируется реакцией n -го порядка с автокатализом (CnC): $E_2 = 176$ кДж·моль $^{-1}$, $A_2 = 10^{3,9}$ с $^{-1}$, $f_2(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{0,63} (1 + 29,51\alpha_2)$, $w_2 = 0,67$, а катализаторами являются образующиеся металлические продукты. Получение реакционной смеси, содер-

жащей ≥ 98 мол. % формального конечного продукта восстановления, возможно при изотермической выдержке в интервале температур $1040 - 1120^\circ\text{C}$ в течение 1,5 – 5 минут.

Предложенную модель можно использовать для разработки научных основ и обоснования технологических режимов получения сплавов тантала из минерального и техногенного сырья.

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

Литература

1. Mackay D.A.R., Simandl G.J. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum — a review. *Mineralium Deposita*, 2014, v. 49, no. 8, pp. 1025 – 1047.
2. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. Ниобий и тантал, М.: Металлургия, 1990, 296 с.
3. Wilhelm H.A., Bergman R.M., Schmidt F.A. Tantalum metal by bomb reduction of Ta_2O_5 . *JOM*, 1970, v. 22, no. 1, pp. 45 – 49.
4. Wise M.A., Cerny P. The crystal chemistry of the tapiolite series. *Canadian Mineralogist*, 1996, v. 34, no. 3, pp. 631 – 647.
5. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Алюминотермия. М.: Металлургия, 1978, 424 с.
6. Muntera R., Parshin A., Yamshchikov L., Plotnikov V., Gorkunov V., Kobere V. Reduction of tantalum pentoxide with aluminium and calcium: thermodynamic modelling and scale skilled tests. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2010, v. 59, no. 3, pp. 243 – 252.
7. Mostaan H., Karimzadeh F., Abbasi M.H. Non-isothermal kinetic studies on the formation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ composite. *Thermochimica Acta*, 2010, v. 511, pp. 32 – 36.
8. Мансурова А.Н., Чумарёв В.М., Леонтьев Л.И., Гуляева Р.И., Сельменских Н.И. Фазовые превращения при взаимодействии Ta_2O_5 и MnTa_2O_6 с алюминием. Приволжский научный вестник, 2013, № 12(28), ч. 1, с. 8 – 14.
9. Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Леонтьев Л.И., Гуляева Р.И., Сельменских Н.И. Фазовые превращения при взаимодействии Nb_2O_5 и FeNb_2O_6 с алюминием. *Металлы*, 2012, № 6, с. 15 – 21.
10. Roine A. HSC Chemistry 6.12. Outotec, Pori, 2006, <https://www.outotec.com/HSC>.
11. Opffermann J. NETZSCH Thermokinetics, version 2006.08, <https://www.therm-soft.com>.
12. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD, 2019.
13. DIFFRAC. EVA V5 Bruker AXS 2010–2018.
14. Laugier J., Bochu B. Checkcell, LMGP-Suite of programs for the interpretation of X-ray experiments.

- ENSP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46, 38042 Saint Martin d'Heres, France, 2004, <https://www.ccp14.ac.in/tutorial/lmgp/>.
15. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 1967, no. 22, pp. 151 – 152.
 16. DIFFRAC^{Plus}: TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
 17. Гуляева Р.И., Петрова С.А., Чумарёв В.М., Мансурова А.Н. Высокотемпературная теплоёмкость и термическое расширение FeTa_2O_6 . *Физика твёрдого тела*, 2019, т. 61, вып. 10, с. 1985 – 1992.
 18. 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.
 19. Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия реакции образования FeTa_2O_6 при 1470 – 1750 К. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1981, т. 17, № 9, с. 1725 – 1726.
 20. Garg S.P., Krishnamurthy N., Awasthi A., Venkatraman M. The O–Ta (Oxygen–Tantalum) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1996, v. 17, no. 1, pp. 63 – 77.
 21. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford–New York–Toronto–Sydney–Paris–Frankfurt, Pergamon Press, 1979, 363 p.
 22. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta*, 2011, v. 520, pp. 1 – 19.
 23. Vyazovkin S., Burnham A.K., Favregeon L., Koga N., Moukhina E., Perez-Maqueda L.A., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochimica Acta*, 2020, v. 689, art. no. 178597, pp. 1 – 22.
 24. Arshad M.A., Maaroufi A.K. Recent advances in kinetics and mechanisms of condensed phase processes: a mini-review, *Reviews on advanced materials science*, 2017, no. 51, pp. 177 – 187.
 25. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, v. 38, no. 11, pp. 1881 – 1886.
 26. Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1970, v. 2, no. 3, pp. 301 – 324.
 27. Flynn J.H., Wall L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers, *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 1966, no. 70A, pp. 487 – 523.
 28. Moukhina E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, no. 109, pp. 1203 – 1214.
 29. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Voblikov V.M., Tsyganenko N.I., Fomichov O.S., Karpets M.V., Petyukh V.M., Velikanova T.Y. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al–Fe–Ta system, *Journal of Materials Science*, 2013, no. 48, pp. 377 – 412.
 30. Kitayama K. Experimental Study of Equilibria of the Ta_2O_5 – Fe – Fe_2O_3 system at 1200 °C. *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, no. 64, pp. 162 – 168.
 31. Lee M., Koch E.F., Hale T.E. A study of the coating-substrate interface layer of an Al_2O_3 -coated cemented carbide cutting tool. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1996, no. 14, pp. 335 – 343.

References

1. Mackay D.A.R., Simandl G.J. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum — a review. *Mineralium Deposita*, 2014, vol. 49, no. 8, pp. 1025 – 1047.
2. Zelikman A.N., Korshunov B.G., Elyutin A.V., Zakharov A.M. *Niobij i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 296 p.
3. Wilhelm H.A., Bergman R.M., Schmidt F.A. Tantalum metal by bomb reduction of Ta_2O_5 . *JOM*, 1970, vol. 22, no. 1, pp. 45 – 49.
4. Wise M.A., Cerny P. The crystal chemistry of the tapiolite series. *Canadian Mineralogist*, 1996, vol. 34, no. 3, pp. 631 – 647.
5. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Ignatenko G.F., Lappo S.I. *Alyuminotermya* [Aluminothermy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 424 p.
6. Muntera R., Parshin A., Yamshchikov L., Plotnikov V., Gorkunov V., Kobere V. Reduction of tantalum pentoxide with aluminium and calcium: thermodynamic modelling and scale skilled tests. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2010, vol. 59, no. 3, pp. 243 – 252.
7. Mostaan H., Karimzadeh F., Abbasi M.H. Non-isothermal kinetic studies on the formation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ composite. *Thermochimica Acta*, 2010, vol. 511, pp. 32 – 36.
8. Mansurova A.N., Chumarev V.M., Leont'ev L.I., Gulyaeva R.I., Sel'menskikh N.I. Fazovye prevrashcheniya pri vzaimodejstvii Ta_2O_5 i MnTa_2O_6 s alyuminiem [Phase transformations in the interaction of Ta_2O_5 and MnTa_2O_6 with aluminum]. *Privolzhsky nauchnyj vestnik — Privolzhsky scientific bulletin*, 2013, no. 12(28), part 1, pp. 8 – 14.
9. Mansurova A.N., Chumarev V.M., Leont'ev L.I., Gulyaeva R.I., Sel'menskikh N.I. Phase transformations during the interaction of Nb_2O_5 and FeNb_2O_6 with aluminum. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, no. 11, pp. 929 – 934.
10. Roine A. HSC Chemistry 6.12. Outotec, Pori, 2006, <https://www.outotec.com/HSC>.
11. Oppfermann J. NETZSCH Thermokinetics, version 2006.08, <https://www.therm-soft.com>.
12. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD, 2019.
13. DIFFRAC. EVA V5 Bruker AXS 2010–2018.
14. Laugier J., Bochu B. Checkcell. LMGP-Suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46, 38042 Saint Martin d'Heres, France, 2004, <https://www.ccp14.ac.in/tutorial/lmgp/>.

15. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 1967, no. 22, pp. 151 – 152.
16. DIFFRAC^{Plus}: TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
17. Gulyaeva R.I., Petrova S.A., Chumarev V.M., Mansurova A.N. High-temperature heat capacity and thermal extension of FeTa₂O₆. *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, no. 10, pp. 1947 – 1954.
18. Mansurova A.N., Chumarev V.M., Gulyaeva R.I. Thermodynamic properties of FeNb₂O₆ and FeTa₂O₆. *Inorganic Materials*, 2018, no. 54, pp. 700 – 705.
19. Zabejvorota N.S., Lykasov A.A., Mikhajlov G.G. Svobodnaya energiya reakcii obrazovaniya FeTa₂O₆ pri 1470 – 1750 K [Free energy of the FeTa₂O₆ formation reaction at 1470 – 1750 K]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy — News of Academy of Sciences of the USSR, Inorganic materials*, 1981, vol. 17, no. 9, pp. 1725 – 1726.
20. Garg S.P., Krishnamurthy N., Awasthi A., Venkatraman M. The O–Ta (oxygen–tantalum) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1996, vol. 17, no. 1, pp. 63 – 77.
21. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical thermochemistry*. Oxford–New York–Toronto–Sydney–Paris–Frankfurt, Pergamon Press, 1979, 363 p.
22. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520, pp. 1 – 19.
23. Vyazovkin S., Burnham A.K., Favregeon L., Koga N., Moukhina E., Perez-Maqueda L.A., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 689, 178597, pp. 1 – 22.
24. Arshad M.A., Maaroufi A.K. Recent advances in kinetics and mechanisms of condensed phase processes: a mini-review. *Reviews on advanced materials science*, 2017, no. 51, pp. 177 – 187.
25. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, vol. 38, no. 11, pp. 1881 – 1886.
26. Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1970, vol. 2, no. 3, pp. 301 – 324.
27. Flynn J.H., Wall L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 1966, no. 70A, pp. 487 – 523.
28. Moukhina E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, no. 109, pp. 1203 – 1214.
29. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Voblikov V.M., Tsyganenko N.I., Fomichov O.S., Karpets M.V., Petyukh V.M., Velikanova T.Y. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al – Fe – Ta system. *Journal of Materials Science*, 2013, no. 48, pp. 377 – 412.
30. Kitayama K. Experimental study of equilibria of the Ta₂O₅ – Fe – Fe₂O₃ system at 1200 °C. *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, vol. 64, iss. 2, pp. 162 – 168.
31. Lee M., Koch E.F., Hale T.E. A study of the coating-substrate interface layer of an Al₂O₃-coated cemented carbide cutting tool. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1996, no. 14, pp. 335 – 343.

Статья поступила в редакцию — 10.11.2020 г.
после доработки — 25.11.2020 г.
принята к публикации — 26.11.2020 г.

Гуляева Роза Иосифовна — Институт металлургии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии металлургических процессов. E-mail: gulroza@mail.ru.

Клюшников Александр Михайлович — Институт металлургии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии металлургических процессов. E-mail: amk8@mail.ru.

Петрова Софья Александровна — Институт металлургии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгеноструктурного анализа. E-mail: danaus@mail.ru.

Удоева Людмила Юрьевна — Институт металлургии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии металлургических процессов. E-mail: lyuud@yandex.ru.

Kinetics of low-temperature aluminothermic reduction of iron tantalate

R. I. Gulyaeva, A. M. Klyushnikov, S. A. Petrova, L. Yu. Udоеva

The kinetics of low-temperature (900 – 1180 °C) reduction of iron tantalate (98.2 wt % FeTa_2O_6 , 1.8 wt % Ta_2O_5 , particle size < 0.1 mm) by excess aluminum (particle size < 0.14 mm) at the molar ratio $\text{Al}:\text{FeTa}_2\text{O}_6 = 6$ was studied. According to differential scanning calorimetry and X-ray powder diffraction, reduction is almost completed at 1180 °C, the metal products are TaFeAl , TaAl_3 , and $\text{Ta}_{17}\text{Al}_{12}$. Based on the results of thermokinetic calculations (Ozawa – Flynn – Wall and nonlinear regression methods), the formal mechanism of the process is represented by the $\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$ model, which includes two consecutive steps controlled by autocatalytically activated reactions. Kinetic parameters of the steps are: 1) $E_1 = 429 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_1 = 10^{15.3} \text{ s}^{-1}$; 2) $E_2 = 176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_2 = 10^{3.9} \text{ s}^{-1}$ (E_j is the activation energy, A_j is the preexponential factor). Prediction in the $\text{Bna} \rightarrow \text{CnC}$ model frames indicates the possibility of obtaining a reaction mixture containing $\geq 98 \text{ mol. \%}$ the final formal reduction product, with isothermal exposure in the temperature range of 1040 – 1120 °C during 1.5 – 5 minutes. The proposed model can be used to develop scientific foundations and substantiate technological modes for obtaining tantalum alloys from mineral and technogenic raw materials.

Keywords: iron tantalate, reduction, aluminothermy, thermodynamics, kinetics.

Gulyaeva Roza — Institute of Metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, 620016, Amundsen str., 101), PhD (Chem), senior researcher, specialist in the field of physical chemistry of metallurgical processes. E-mail: gulroza@mail.ru.

Klyushnikov Alexander — Institute of Metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, 620016, Amundsen str., 101), PhD (Eng), senior researcher, specialist in the field of physical chemistry of metallurgical processes. E-mail: amk8@mail.ru.

Petrova Sofia — Institute of Metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, 620016, Amundsen str., 101), PhD (Phys-Math), senior researcher, specialist in the field of X-ray structural analysis. E-mail: danaus@mail.ru.

Udоеva Lyudmila — Institute of Metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, 620016, Amundsen str., 101), PhD (Eng), senior researcher, specialist in the field of physical chemistry of metallurgical processes. E-mail: lyuud@yandex.ru.