

УДК 669.293:621.762.242

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
ИЗ НИОБАТОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА**

© 2022 г. С. В. Сергеева^а, *, Р. И. Гуляева^а, **, Л. Ю. Удоева^а,
С. А. Петрова^а, С. Н. Тюшняков^а

^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: lazarevasv@mail.ru

**e-mail: gulroza@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Представлены результаты изучения кальциетермического восстановления металлов из ниобатов марганца ($MnNb_2O_6$) и железа ($FeNb_2O_6$), являющихся аналогами природного минерала колумбита ($(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$), содержащегося в редкометалльных рудах промышленного значения. Методами термодинамического моделирования с использованием программы HSC Chemistry рассчитаны величины изменения свободной энергии Гиббса, констант равновесия и тепловых эффектов реакций взаимодействия $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$ и Nb_2O_5 с кальцием, показавшие высокую вероятность образования, как ниобия, так и его сплавов с железом или марганцем. Оценены изменения равновесных фазовых составов продуктов взаимодействия оксидов с кальцием в зависимости от температуры (в интервале 1000–2500°C) и соотношений реагентов. Согласно расчетам адиабатической температуры и удельного теплового эффекта, восстановление металлов из $FeNb_2O_6$ осуществимо в условиях “внепечного” процесса, а из $MnNb_2O_6$ – потребует предварительного разогрева шихты до 600–800°C. Экспериментально в условиях непрерывного нагрева до 1200°C методами совмещенной термогравиметрии и дифференциально-термического анализа установлены температуры термических эффектов, связанных с превращениями реагентов и формированием фаз в продуктах взаимодействия. Выявлено, что полное восстановление ниобатов марганца и железа происходит при участии расплавленного кальция и при мольном соотношении ниобат/кальций, равном 6, с образованием, как металлического ниобия, так и его интерметаллидов – $NbMn_2$ или $FeNb$ соответственно. При избытке восстановителя твердофазные продукты затрудняют диффузию расплава кальция к реакционной поверхности, что тормозит завершение процесса и способствует развитию вторичных взаимодействий между промежуточными оксидами (NbO , $Mn_{0,95}O$, $Mn_{2,907}O_4$) и оксидом кальция. Для завершения процесса восстановления требуется повышение температуры, либо продолжительность нагрева.

Ключевые слова: ниобаты марганца и железа, расплавленный кальций, металлотермия, восстановление

DOI: 10.31857/S0235010622030094

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокотемпературным свойствам (температура плавления 2468°C, кипения – 4742°C), включая жаростойкость в окислительных средах, в сочетании с относительно низкой для тугоплавких металлов плотностью, ниобий широко используется в

химическом аппаратостроении, атомной энергетике, космической технике, радиоэлектронике и пр. [1]. Одним из основных способов производства чистого металла является восстановление ниобия кальцием [2, 3], алюминием [4–7], магнием [8, 9] или их комбинацией из пентаоксида. Порошки ниобия высокой чистоты можно получить восстановлением из K_2NbF_7 жидким натрием в растворах солей [10] или из Nb_2O_5 парами магния или газообразной смесью $Mg + H_2$ [11, 12]. Авторы работы [13] предлагают использовать кальциетермическое восстановление ниобия из гидроксида в расплавленном $CaCl_2$. Для производства тонкодисперсных порошков Ta и Nb из Ta_2O_5 и Nb_2O_5 [14, 15] также рассматривается возможность применения кальция в расплаве $CaCl_2$. В статье [16] рассмотрен механизм данных процессов, основанный на так называемых электронно-опосредованных реакциях, в которых перенос электронов между центрами электрохимического окисления и восстановления может происходить без физического контакта между реагентами.

Взросшее внимание к методам кальциетермического получения редких металлов связано с увеличением их потребления. Большинство материалов для микроэлектроники и вычислительной техники содержат интерметаллиды, для получения которых кальциетермический метод [17–19] является наиболее эффективным. Кальций как восстановитель обладает высоким сродством к кислороду, относительно низкой растворимостью во многих редких металлах, а также меньшей, чем магний, пирофорностью. К недостаткам кальция можно отнести его высокую стоимость, трудность его использования и хранения вследствие его высокой реакционной способности.

Металлотермия ниобия широко освещена в литературе, но касается в основном его получения из пентаоксида. Представляет интерес изучение процесса восстановления ниобия из сложных оксидов – ниобатов железа $FeNb_2O_6$ и марганца $MnNb_2O_6$, которые являются основными фазовыми составляющими природных минералов колумбита и танталита $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$, содержащихся в редкометалльных рудах и имеющих промышленное значение. Ранее [20] были исследованы фазовые превращения при взаимодействии ниобата железа $FeNb_2O_6$ с алюминием в зависимости от расхода восстановителя. Кальциетермическое восстановление металлов из ниобатов железа и марганца практически не изучено.

Цель данной работы – теоретическое и экспериментальное обоснование возможности и условий кальциетермического восстановления металлов из синтетических оксидов $MnNb_2O_6$ и $FeNb_2O_6$, определение фазового состава и термодинамических характеристик продуктов взаимодействия методами термодинамического моделирования и термического анализа.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Термодинамический анализ взаимодействий в системах $FeNb_2O_6-Ca$ и $MnNb_2O_6-Ca$ выполнен с помощью пакета прикладных программ HSC Chemistry 6.12 (Outotec) [21]. Для расчета изменения свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$) и констант равновесия ($\lg K$) отдельных реакций оксидов с кальцием в интервале 1000–3000°C использовали функциональный модуль “Уравнения реакций (Reaction Equations)”, для определения вещественного состава продуктов восстановления в интервале 1000–3000°C – модуль “Равновесные составы (Equilibrium Composition)”, для расчета зависимости адиабатической температуры ($T_{ад}$), а также изменения энтальпии (ΔH) процесса от состава продуктов и температуры шихты – модуль “Тепловые и материальные балансы (Heat and Material Balances)”. Базу данных HSC Chemistry 6.12 (Outotec) дополнили отсутствующими термодинамическими характеристиками соединений $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$, $NbFe$ и $NbMn_2$, сведения о которых получили расчетным путем, либо заимствовали из литературных источников [20, 22–25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец FeNb_2O_6 синтезирован последовательным нагревом спрессованной порошкообразной смеси $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) и Nb_2O_5 (х. ч.) при 900°C в течение 2 ч и при 1200°C в течение 24 ч в токе гелия (99.995% He). Полученный образец FeNb_2O_6 имел кристаллическую решетку орторомбической сингонии (пространственная группа $Pbcn(60)$) с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ) $a = 14.2662(2) \text{ \AA}$, $b = 5.7341(1) \text{ \AA}$, $c = 5.0497(1) \text{ \AA}$, $V = 413.08(1) \text{ \AA}^3$, близкими к справочным данным (PDF 04-014-2991 [26]). Для соединения FeNb_2O_6 известны две модификации: низкотемпературная – орторомбическая со структурой колумбита и высокотемпературная – тетрагональная со структурой трирутила. По сведениям [25], температура структурного перехода составила 1357°C , а плавления – 1420°C .

Ниобат марганца MnNb_2O_6 получен спеканием спрессованной (100 МПа) порошковой смеси MnO (х. ч.) и Nb_2O_5 (х. ч.) стехиометрического состава при 1100°C в течение 4 ч в потоке гелия. Синтетический образец MnNb_2O_6 имел аналогичную FeNb_2O_6 кристаллическую решетку орторомбической сингонии со значениями ПЭЯ: $a = 14.4392(2) \text{ \AA}$, $b = 5.7661(1) \text{ \AA}$, $c = 5.0854(1) \text{ \AA}$ и $V = 423.43(1) \text{ \AA}^3$. Температура плавления полученного ниобата марганца – 1494°C [22].

В экспериментах использовали измельченные образцы ниобатов крупностью менее 0.1 мм и крупку металлического кальция с размером частиц менее 1 мм. Исследования взаимодействий синтезированных оксидов с металлическим кальцием в условиях непрерывного нагрева проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter* с применением метода совмещенной термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Навески (59.5–65.1 мг) уплотненной смеси реагентов (шихты) помещали в алуновы тигли с крышками, нагревали от 30 до 1200°C и затем охлаждали до 500°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке ($40 \text{ см}^3/\text{мин}$) аргона (99.995%). Погрешность измерений массы составляла ± 0.01 мг, температуры – $\pm 3^\circ\text{C}$.

Фазовый состав продуктов взаимодействия FeNb_2O_6 и MnNb_2O_6 с металлическим кальцием определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β -фильтр, геометрия Bragg–Brentano). Для анализа порошки материалов наносили в виде спиртовой суспензии на бесфоновую подложку из монокристаллического кремния. Идентифицировали фазы по базе данных ICDD PDF-4 [26]. Количественный фазовый анализ и уточнение структуры проводили по методу Rietveld [27] с использованием программного комплекса TOPAS [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения энергии Гиббса для реакций взаимодействия оксидов Nb_2O_5 , FeNb_2O_6 и MnNb_2O_6 с кальцием, рассчитанные на атом кислорода в соответствующих соединениях, что позволяет сопоставить их реакционную способность. Судя по величинам $-\Delta G$, в интервале 1000 – 2500°C взаимодействия сложных оксидов – ниобатов марганца, железа и пентаоксида ниобия с кальцием характеризуются близкими значениями энергии Гиббса и высокой вероятностью восстановления до металлов (реакции (1)–(3)) или интерметаллидов, как в реакциях (4)–(6). Это подтверждают и результаты расчета констант равновесия реакций (1)–(6), температурные зависимости которых в координатах $\lg K - 1/T$ лежат в довольно узкой области значений и изменяются симбатно (рис. 1а). С увеличением температуры в интервале 1000 – 2500°C величина констант равновесия снижается, что характерно для экзотермических процессов.

На кривых зависимости $(-\Delta H)$ от T (рис. 1б) видно, что с ростом температуры в интервале 1000 – 3000°C теплота реакций восстановления Nb из Nb_2O_5 и MnNb_2O_6 слабо

Таблица 1. Изменение свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$) реакций кальциетермического восстановления металлов из Nb_2O_5 , $MnNb_2O_6$ и $FeNb_2O_6$ в интервале 1000–2500°C

№ реакции	Уравнение реакции	Изменение энергии Гиббса ($-\Delta G$), кДж/г-ат. О			
		1000°C	1500°C	2000°C	2500°C
(1)	$Nb_2O_5 + 5Ca = 2Nb + 5CaO$	230.6	214.6	191.6	167.2
(2)	$MnNb_2O_6 + 6Ca = 2Nb + Mn + 6CaO$	200.5	181.2	159.3	134.1
(3)	$FeNb_2O_6 + 6Ca = 2Nb + Fe + 6CaO$	228.5	212.5	197.1	182.5
(4)	$FeNb_2O_6 + 6Ca = 1.5Nb + 0.5NbFe_2 + 6CaO$	231.3	213.6	195.5	178.0
(5)	$FeNb_2O_6 + 6Ca = Nb + NbFe + 6CaO$	228.9	210.0	191.0	172.6
(6)	$MnNb_2O_6 + 6Ca = 1.5Nb + 0.5NbMn_2 + 6CaO$	204.7	183.6	159.5	132.0

возрастает, а реакций (3)–(5) с $FeNb_2O_6$ – почти не меняется как при образовании Nb и Fe, так и интерметаллидов NbFe или NbFe₂. Участие в процессе не только ниобия, но и переходных металлов (Fe, Mn), дает больший тепловой эффект, чем восстановление ниобия из Nb_2O_5 , причем влияние железа выражено в большей степени, чем марганца. В области температур плавления Nb и CaO (2899°C) на всех кривых зависимости ($-\Delta H$) от T наблюдается закономерное снижение теплового эффекта реакций. К ним добавляются слабые перегибы в области плавления Mn (1246°C) при восстановлении $MnNb_2O_6$ (реакция (2)) и плавления Fe (1538°C) по реакции (3). Следует отметить, что на величину теплоты реакций (4)–(6), протекающих с образованием интерметаллидов, расход тепла на их плавление влияет незначительно.

Расчет равновесных составов продуктов восстановления $FeNb_2O_6$ и $MnNb_2O_6$ при стехиометрических расходах кальция и его 35%-ном избытке (6.0 и 8.1 моль на 1 моль ниобата соответственно) указывает на преимущественное образование интерметаллидов по мере снижения температуры процесса (рис. 2). Выше 1300–1400°C в твердых

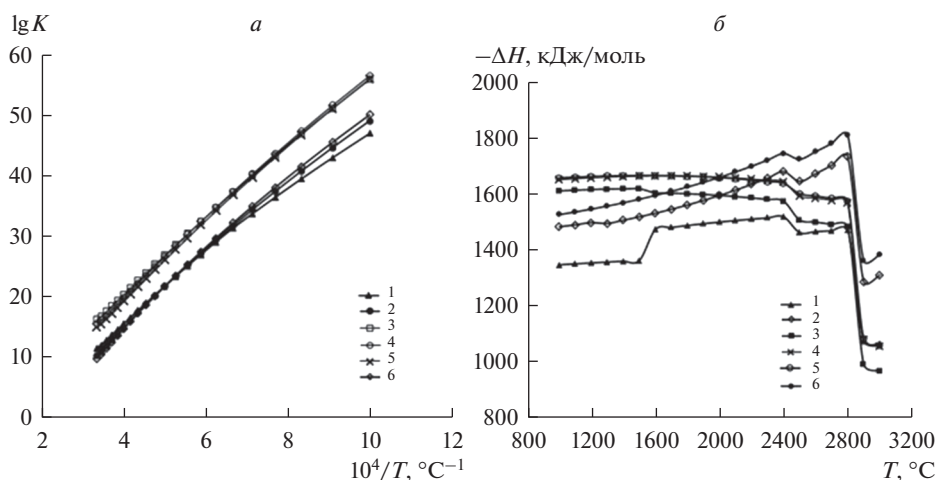


Рис. 1. Зависимости константы равновесия (а) и теплового эффекта (б) реакций кальциетермического восстановления металлов из Nb_2O_5 , $MnNb_2O_6$ и $FeNb_2O_6$ от температуры. Нумерация кривых соответствует реакциям в табл. 1.

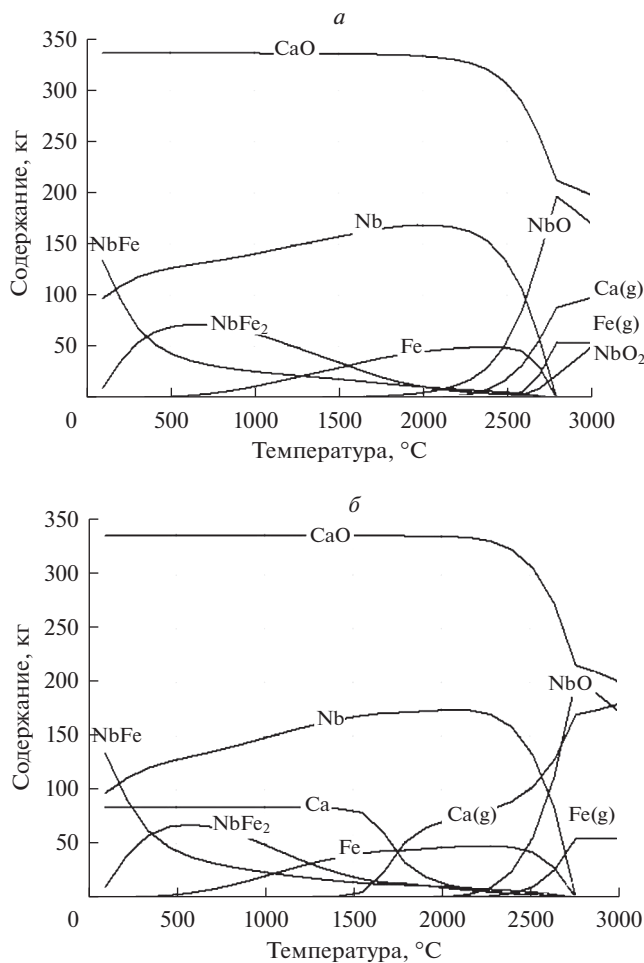


Рис. 2. Температурные зависимости равновесных составов продуктов взаимодействия FeNb_2O_6 (а, б) и MnNb_2O_6 (в, г) с различным количеством кальция: а, в – со стехиометрически необходимым (6 моль); б, г – с 35% избытком (8.1 моль).

продуктах взаимодействия смесей FeNb_2O_6 и MnNb_2O_6 с 6 молями Ca могут присутствовать NbO и NbO₂, образующиеся в результате обратной реакции ниобия с оксидом кальция. При расходах восстановителя на 35% больше стехиометрически необходимого для полного восстановления ниобатов обратные процессы возможны при более высокой температуре (выше 2000°C). Избыточный кальций выше 1000°C начинает заметно сублимировать.

Для успешного течения металлотермического процесса необходима определенная разность теплот образования исходного оксида и оксида металла-восстановителя, т.е. определенный тепловой эффект реакции восстановления. Этого тепла должно быть достаточно для плавления компонентов исходной смеси (шихты) и продуктов взаимодействия – получаемого металла или сплава и оксида металла-восстановителя. Термичность процесса характеризует удельный тепловой эффект взаимодействия –

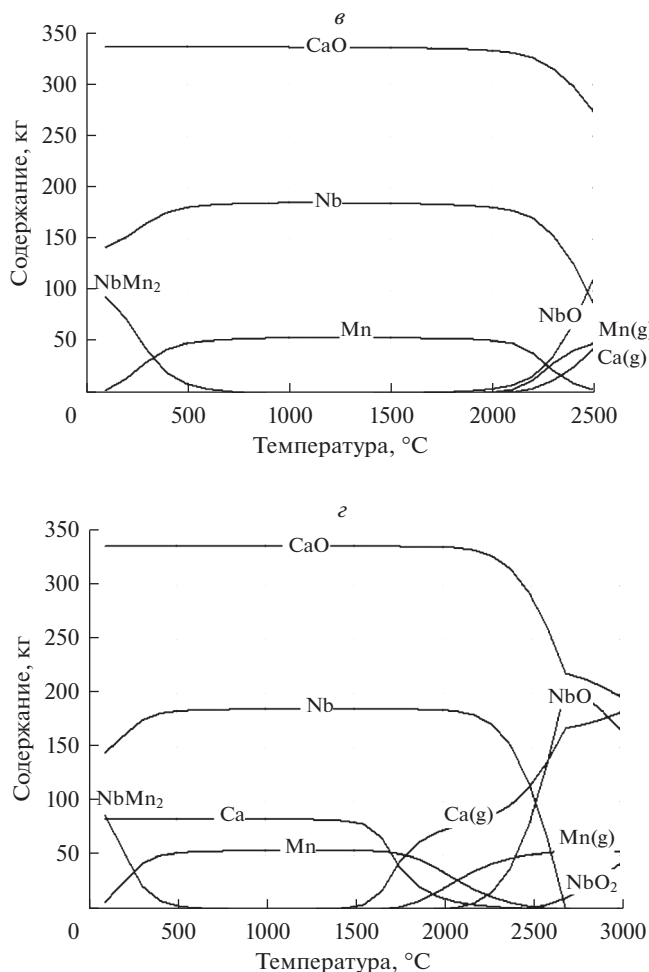


Рис. 2. Окончание.

количество выделяемого тепла на единицу массы шихты. По результатам расчетов теплового баланса в реагирующих системах $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{--Ca}$ и $\text{MnNb}_2\text{O}_6\text{--Ca}$ определен удельный тепловой эффект процесса кальциетермического восстановления металлов из FeNb_2O_6 и MnNb_2O_6 как разность суммарной энтальпии исходных и суммарной энтальпии полученных веществ в продуктах взаимодействия, приведенная к единице массы исходной смеси реагентов. Если разность равна нулю, то процесс находится в состоянии теплового баланса, а температуры исходных веществ – $T_{\text{ш}}$ (25–1000°C) и продуктов взаимодействия будут такими, как были приняты в расчете. В рассмотренных системах получены отрицательные значения удельных тепловых эффектов (табл. 2), что указывает на наличие в системе избыточного тепла, а значит, продукты восстановления будут разогреты до температур гораздо выше принятых в расчетах.

В табл. 2 представлены результаты расчета адиабатической (равновесной) температуры продуктов взаимодействия без учета возможных тепловых потерь. Анализ данных показал, что равновесная температура $T_{\text{ад}}$ процесса восстановления FeNb_2O_6 до-

Таблица 2. Расчет адиабатической температуры ($T_{ад}$) и удельного теплового эффекта ($-\Delta H_{уд}$) процессов восстановления $FeNb_2O_6$ и $MnNb_2O_6$ кальцием до образующихся при 1000 и 1500°C продуктов различного равновесного состава

Состав и температура шихты		Равновесный состав продуктов при температуре			
		1000°C		1500°C	
Состав, моль	$T_{ш}$, °C	$-\Delta H_{уд}$, кДж/кг шихты	$T_{ад}$, °C	$-\Delta H_{уд}$, кДж/кг шихты	$T_{ад}$, °C
1FeNb ₂ O ₆ + 6Ca	25	2057.4	2898.9	1671.8	2898.9
	200	2163.3	2898.9	1774.0	2898.9
	400	2296.5	2898.9	1907.1	2898.9
	600	2449.7	2944.6	2060.3	2898.9
	800	2606.3	3086.8	2216.9	3035.3
	1000	2847.9	3305.3	2458.5	3254.8
1FeNb ₂ O ₆ + 8.1Ca	25	1653.0	2898.9	1238.8	2897.4
	200	1760.1	2898.9	1350.2	2898.9
	400	1895.4	2898.9	1485.5	2898.9
	600	2053.2	2898.9	1655.5	2898.9
	800	2214.4	2898.9	1804.5	2898.9
	1000	2475.7	3047.1	2065.3	2988.3
1MnNb ₂ O ₆ + 6Ca	25	1729.6	2898.8	1320.1	2898.8
	200	1838.8	2898.8	1436.1	2898.8
	400	1979.1	2898.8	1576.3	2898.8
	600	2142.0	2898.8	1738.8	2898.8
	800	2312.4	2898.8	1909.6	2898.8
	1000	2573.6	2985.5	2170.9	2982.3
1MnNb ₂ O ₆ + 8.1Ca	25	1375.0	2581.2	958.4	2565.4
	200	1486.3	2710.8	1068.9	2898.8
	400	1627.4	2874.9	1210.0	2898.8
	600	1793.6	2898.8	1376.2	2898.8
	800	1967.4	2898.8	1549.9	2898.8
	1000	2245.8	2898.9	1828.4	2898.8

стигает 2899°C и не зависит от исходной температуры шихты при стехиометрическом расходе кальция и с избытком восстановителя в интервалах 25–400 и 25–800°C, соответственно. Для $MnNb_2O_6$ в первом случае постоянство равновесной температуры отмечено до 800°C, а во втором – от 400 до 1000°C. Очевидно, нагрев исходных компонентов до указанных температур компенсирует расходы тепла на эндотермические обратные реакции между оксидом кальция и восстановленными металлами, а при более высокой температуре шихты – позволяет их превысить. Избыток кальция в смеси с ниобатами ведет к дополнительным расходам на нагрев и испарение “лишнего” восстановителя, постоянство равновесной температуры сохраняется и при более высоких температурах шихты.

Отметим, что в целом, энергетика изучаемых процессов позволяет рассчитывать на самопроизвольное течение кальциетермического восстановления металлов из $FeNb_2O_6$ и $MnNb_2O_6$, поскольку равновесные температуры отвечают условию реали-

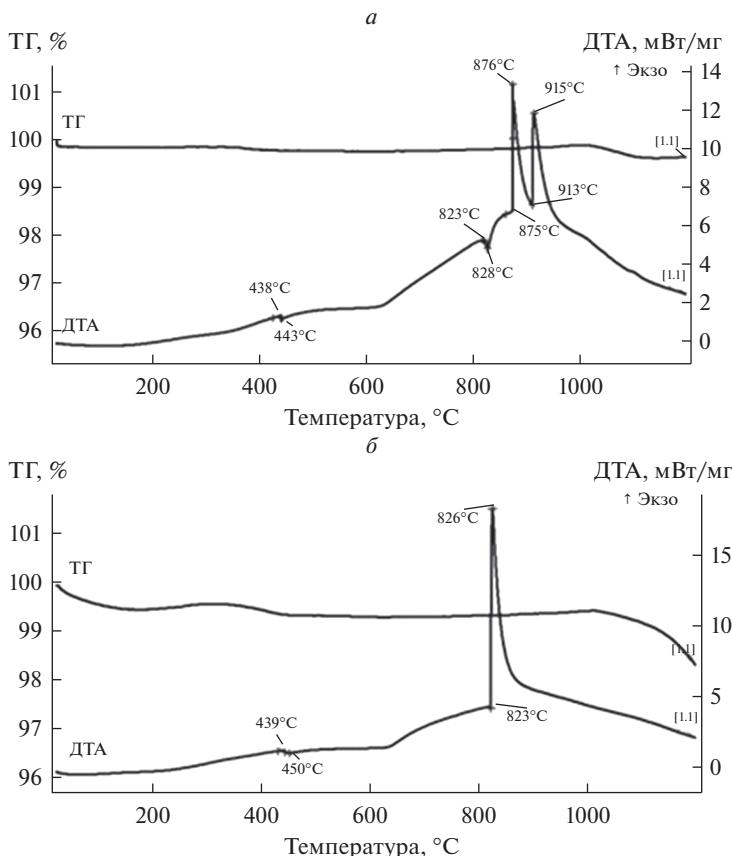


Рис. 3. Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДТА) при нагреве смеси $MnNb_2O_6$ с кальцием со скоростью $20^\circ C/мин$ в потоке аргона при мольных отношениях $MnNb_2O_6/Ca$: *a* – 6.0; *б* – 8.1.

зации металлотермических реакций: температура продуктов должна быть выше температуры плавления образующегося металла или сплава на $200–250^\circ C$ [29]. Согласно расчетам, восстановление металлов из $FeNb_2O_6$ при стехиометрических расходах кальция осуществимо при комнатной температуре, а из $MnNb_2O_6$ – потребует предварительного разогрева шихты до $600–800^\circ C$.

Результаты термического анализа смеси $1MnNb_2O_6 + 6Ca$ показали (рис. 3*a*), что на линии ДТА, кроме эндотермических эффектов при 438 и $823^\circ C$, относящихся к фазовым переходам металлического кальция, имеются выраженные экзотермические эффекты с началом при $875^\circ C$ и максимумами при 876 и $915^\circ C$. Температура плавления кальция несколько ниже табличных значений [30] за счет содержания в нем примесей. Наличие на линии ДТА двух экзотермических эффектов свидетельствует о течении процесса восстановления ниобата марганца через образование промежуточных фаз, таких как $MnTaO_4$. С другой стороны, активное начало взаимодействия расплавленного кальция с $MnNb_2O_6$ приводит к образованию твердых продуктов, которые могут препятствовать дальнейшему развитию процесса. С повышением температуры диффузия кальция через слой образовавшихся продуктов инициирует появление нового экзотермического пика. При охлаждении образца тепловых эффектов не выявлено.

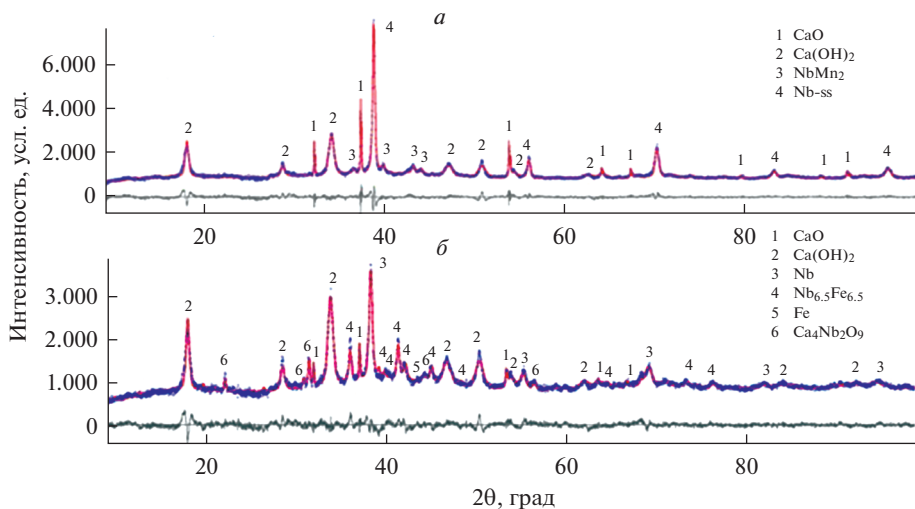


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов нагрева MnNb_2O_6 (а) и FeNb_2O_6 (б) со стехиометрическим количеством Са до 1200°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Нагрев смеси до 1000°C сопровождается незначительными изменениями массы, дальнейшее повышение температуры ведет к ее убыли на 0.21% за счет испарения кальция и разложения примесных соединений, вероятно, гидридов [31].

Увеличение расхода восстановителя до содержания 8.1 моль на 1 моль MnNb_2O_6 снижает температуру начала взаимодействия реагентов до 823°C , что совпадает с температурой плавления кальция (рис. 3б). Процесс восстановления идет активно в одну стадию и сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 826°C . Заметно уменьшение массы смеси, которое составляет 0.65% от исходной при нагреве до 500°C и около 1.7% при 1200°C . В области $200\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается небольшая прибыль массы за счет следовых примесей кислорода и воды в используемом аргоне. Непрореагировавший кальций выше 1000°C начинает испаряться.

Продукты нагрева смеси $\text{MnNb}_2\text{O}_6 + 6\text{Ca}$ до 1200°C по данным РФА (рис. 4, табл. 3) представлены твердым раствором на основе Nb-ss, интерметаллидом NbMn₂ и оксидной фазой – CaO, что соответствует реакции (6) в табл. 1. Твердый раствор на основе Nb-ss, скорее всего, содержит Mn, растворимость которого в ниобии при 1200°C составляет около 10 ат. % [32], и, возможно, кислород [33]. Кальций в ниобии практически не растворим. С повышением расхода кальция в продукте восстановления смеси $\text{MnNb}_2\text{O}_6 + 8.1\text{Ca}$ дополнительно появляются небольшие количества металлического Mn и промежуточных оксидов Mn_{0.95}O, Mn_{2.907}O₄, NbO, CaNb_{0.08}Mn_{0.92}O₃ (табл. 3). При избытке кальция, согласно расчетам равновесных температур, термичность шихты снижается, и образовавшийся слой твердых продуктов вызывает диффузионные затруднения для завершения процесса восстановления промежуточных оксидов марганца и ниобия. Присутствие в продуктах нагрева соединения CaNb_{0.08}Mn_{0.92}O₃ является результатом вторичных реакций между низшими оксидами и CaO. Очевидно, для полного восстановления металлов из ниобата Mn необходимы более высокие температуры и/или более продолжительный нагрев.

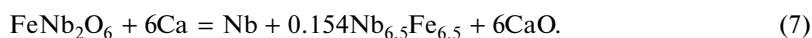
При нагреве смеси $\text{FeNb}_2\text{O}_6 + 6\text{Ca}$ линия ДТА также характеризуется (рис. 5) наличием выраженного экзотермического эффекта с началом/максимумом при $874/876^\circ\text{C}$,

Таблица 3. Фазовый состав продуктов, образовавшихся при взаимодействии $MnNb_2O_6$ и $FeNb_2O_6$ с кальцием при нагреве до $1200^\circ C$ со скоростью $20^\circ C/мин$

№	Фаза	Фазовый состав продуктов (мас. %) при соотношении реагентов			
		$MnNb_2O_6 + 6Ca$, моль	$MnNb_2O_6 + 8.1Ca$, моль	$FeNb_2O_6 + 6Ca$, моль	$FeNb_2O_6 + 8.1Ca$, моль
1, 2*	CaO	58	65	62	73
3	NbMn ₂	18	9	—	—
4	Nb-ss	24	20	12	11
4	Mn	—	1.6	—	—
5	Mn _{0.95} O	—	2	—	—
6	Mn _{2.907} O ₄	—	1	—	—
7	NbO	—	1	—	—
8	CaNb _{0.08} Mn _{0.92} O ₃	—	0.4	—	—
9	Nb _{6.5} Fe _{6.5}	—	—	16	12
10	Fe	—	—	1	—
12	Ca ₄ Nb ₂ O ₉	—	—	9	—
13	FeNb ₂ O ₆	—	—	—	2
14	Ca _{2.67} Nb _{1.33} O ₆	—	—	—	1
15	Nb _{0.67} Fe _{0.33} O ₂	—	—	—	1

2* – Ca(OH)₂ в пересчете на CaO.

связанного с процессами восстановления. Выше $920^\circ C$ значительное выделение тепла ведет к разогреву образца и частичному испарению кальция, что отражается на кривой ТГ снижением массы. В результате взаимодействие $FeNb_2O_6$ с кальцием приводит к формированию металлических фаз: Nb, Nb_{6.5}Fe_{6.5} и небольшого количества Fe (табл. 3). Таким образом, процесс кальциетермического восстановления металлов из ниобата железа протекает по следующей реакции:



Идентифицированный в продукте взаимодействия интерметаллид Nb_{6.5}Fe_{6.5}, согласно диаграмме состояния [34], имеет температуру плавления выше $1600^\circ C$ и образует с ниобием эвтектику, плавящуюся при $1400^\circ C$. Наряду с оксидом кальция обнаружен Ca₄Nb₂O₉ – продукт вторичного взаимодействия CaO и Nb₂O₅.

Нагрев $FeNb_2O_5$ с 35%-ным избытком кальция протекает аналогично $MnNb_2O_5$, и ведет к смещению начала процесса восстановления в область более низких температур, что подтверждает присутствие на линии ДТА экзоэффекта при $828/832^\circ C$ (рис. 5). Восстановление металлов с появлением в системе расплавленного кальция протекает интенсивно. Как и в случае с $MnNb_2O_6$, в продуктах нагрева, кроме ожидаемых соединений, выявлены незначительные количества исходного соединения $FeNb_2O_6$ и оксидов Ca_{2.67}Nb_{1.33}O₆, Nb_{0.67}Fe_{0.33}O₂ – продуктов вторичных реакций между промежуточными фазами и CaO.

В целом при неизотермическом нагреве до $1200^\circ C$ кальциетермическое восстановление металлов из ниобатов марганца и железа протекает достаточно полно. Взаимодействие реагентов идет с участием расплавленного кальция, температуры начала реакций лежат в области температурного диапазона образования твердых продуктов – ниобия, интерметаллидов Nb_{6.5}Fe₆ или NbMn₂ и оксида кальция. Температуры начала взаимодействия оксидов с алюминием практически не различаются, что связано с

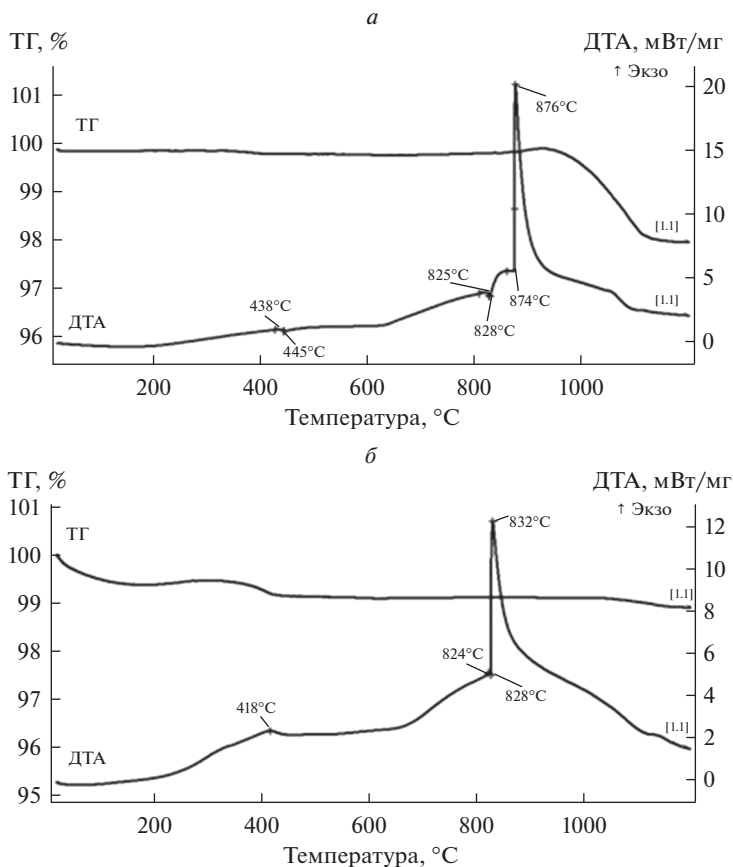


Рис. 5. Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДТА) при нагревании со скоростью 20°C/мин в потоке аргона смеси FeNb_2O_6 с кальцием при мольных отношениях $\text{FeNb}_2\text{O}_6/\text{Ca}$: *a* – 6.0; *б* – 8.1.

одинаковой структурой и близкими свойствами ниобатов марганца и железа. При 35%-ном избытке кальция формирование диффузионного барьера из продуктов взаимодействия создает затруднения для завершения процесса восстановления и способствует образованию соединений типа $\text{Ca}_{2.67}\text{Nb}_{1.33}\text{O}_6$, $\text{Nb}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ либо $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ в результате вторичных реакций между низшими оксидами ниобия и CaO. Для удаления оксида кальция и отделения его от металлической фазы может быть использована методика выщелачивания, основанная на растворении CaO путем гидрохимической обработки порошкового продукта слабым раствором кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет изменения свободной энергии Гиббса, констант равновесия и величин тепловых эффектов реакций взаимодействия MnNb_2O_6 , FeNb_2O_6 и Nb_2O_5 с кальцием показал высокую термодинамическую вероятность образования, как ниобия, так и его сплавов с железом или марганцем. Равновесные температуры продуктов кальциетермического восстановления металлов из FeNb_2O_6 и MnNb_2O_6 имеют близкие значения (2898.9 и 2898.8°C), превышающие температуры плавления исходных и образующихся

соединений, что отвечает условиям реализации металлотермического процесса и способствует выделению металлов. Судя по величине удельного теплового эффекта, при стехиометрических расходах кальция высока вероятность восстановления металлов из FeNb_2O_6 в режиме “внепечной” плавки, а из MnNb_2O_6 – только при условии предварительного разогрева шихты до 600–800°C.

Экспериментально установлено, что при непрерывном нагреве MnNb_2O_6 со стехиометрическим количеством кальция до 1200°C образуются металлический ниобий, интерметаллид NbMn_2 и оксид кальция. Взаимодействие FeNb_2O_6 с кальцием также сопровождается формированием ниобия и интерметаллида $\text{Nb}_{6,5}\text{Fe}_{6,5}$. При 35%-ном избытке восстановителя твердофазные продукты затрудняют диффузию расплава кальция к реакционной поверхности, что тормозит завершение процесса и способствует развитию вторичных взаимодействий между промежуточными продуктами восстановления (NbO , $\text{Mn}_{0,95}\text{O}$, $\text{Mn}_{2,907}\text{O}_4$) и оксидом кальция с образованием соединений типа $\text{Ca}_{2,67}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_6$, $\text{Nb}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_2$, либо $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Для полного восстановления металлов из ниобатов Fe и Mn, очевидно, необходим нагрев до более высокой температуры и увеличение продолжительности процесса. Продукты гетерофазного восстановления могут быть разделены без предварительного расплавления гидрохимическими методами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ_мк № 18-29-24051) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar T.S., Balaji T., Kumar S.R., Kumar A., Prakash T.L. Issues and challenges in the preparation of niobium for strategic applications // *Int. J. Chem. Stud.* 2013. **1**. № 2. P. 86–89.
2. Guptha C.K., Jena P.K. Preparation of niobium (columbium) pentoxide // *Trans. TME-AIME.* 1964. **230**. P. 1433–1438.
3. Sehra J.C., Bose D.K., Jena P.K. Preparation of niobium and tantalum metal powders by calciothermic reduction of their pentoxides // *Trans. Ind. Inst. Metals.* 1968. **21**. № 1. P. 21–23.
4. Mendes M.W.D., Santos A.C.P., Medeiros F.F.P., Alves C., Da Silva A.G.P., Gomes U.U. Aluminothermic reduction of niobium pentoxide in a hydrogen plasma furnace // *Mater. Sci. Forum.* 2006. **514–516**. P. 599–603.
5. Nunes C.A., Pinatti D.G., Robin A. Nb–Ta alloys by aluminothermic reduction of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ mixtures and electron beam melting // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. **17**. № 4. P. 305–314.
6. Lazzari C.P.D., Cintho O.M., Capocchi J.D.T. Kinetics of the non-isothermal reduction of Nb_2O_5 with aluminium // *ISIJ Int.* 2005. **45**. № 1. P. 19–22.
7. 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. С. 554–561.
8. Toru H., Okabe T.H., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by preform reduction process using various fluxes and alloy reductant // *ISIJ Int.* 2004. **44**. № 2. P. 285–293.
9. Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L. Preparation of niobium metal powder by two stage magnesium vapor reduction of niobium pentoxide // *J. Metallurgy.* 2013. **2013**. P. 1–6.
10. Izumi T. Processing of metallic material prospect to the next generation. Powder production prospect of tantalum and niobium // *Kinzoku (Met. Sci. Technol.)* 1999. **69**. № 10. P. 875–880.
11. Park I., Okabe T.H., Waseda Y., Yu H.S., Lee O.Y. Semi-continuous production of niobium powder by magnesiothermic reduction of Nb_2O_5 // *Mater. Trans.* 2001. **42**. № 5. P. 850–855.
12. Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by magnesiothermic reduction of feed preform // *ISIJ Int.* 2003. **43**. № 12. P. 1882–1889.
13. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. **78**. P. 101–109.
14. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. **66**. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
15. Suzuki R.O., Aizawa M., Ono K. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. № 1–2. P. 173–182. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00116-4)
16. Okabe T.H., Park I., Jacob K.T., Waseda Y. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. P. 200–210. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00130-9)

17. Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Юдин С.Н. // Цвет. металлы. 2021. № 1. С. 47–57.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2021.01.05>
18. Орлов В.М., Крыжанов М.В. // Неорган. материалы. 2020. 56. № 7. С. 774–779.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2007012X>
19. Орлов В.М., Крыжанов М.В. // Неорган. материалы. 2021. 57. № 1. С. 33–40.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120131>
20. 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.
21. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation. Pori: Outokumpu research Oy, 2006.
22. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Mar'evich V.P. Thermochemical properties of $MnNb_2O_6$ // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. 101. № 1. P. 45–47
23. He C., Qin Y., Stein F. // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. 38. P. 771–787.
<https://doi.org/10.1007/s11669-017-0566-3>
24. Liu S., Hallstedt B., Music D., Du Y. // Calphad. 2012. 38. P. 43–58.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.03.004>
25. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Petrova S.A. // J. Alloys Compd. 2017. 695. P. 2483–2487.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.11.148>
26. Powder Diffraction File PDF4 + ICDD Release, 2016.
27. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. № 2. P. 65–71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
28. DIFFRAC^{Plus}. TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
29. Подергин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия. 1972.
30. Wriedt H.A. The Ca–O (Calcium–Oxygen) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. 6. № 4. P. 337–342.
31. Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. Металлургия. М.: 1967.
32. Yan X., Brož P., Vřešťál J. et al. // J Alloys Compd. 2021. 865. 158715.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158715>
33. Massih A.R., Pérez R.J. Thermodynamic evaluation of the Nb–O system // Quantum Technologies AB. PM 05-002. 2006. 2. P. 1–31.
34. Paul E., Swartzendruber L.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. 7. № 3. P. 248–254.
<https://doi.org/10.1007/BF02869000>

THERMODYNAMIC SIMULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CALCIOTHERMAL REDUCTION OF METALS FROM MANGANESE AND IRON NIOBATES

S. V. Sergeeva¹, R. I. Gulyaeva¹, L. Yu. Udova¹, S. A. Petrova¹, S. N. Tyushnyakov¹

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The research results of calciothermal reduction of metals from manganese ($MnNb_2O_6$) and iron ($FeNb_2O_6$) niobates, which are analogs of the $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ natural mineral columbite, contained in rare metal ores of industrial importance were presented. The change values in the Gibbs free energy, equilibrium constants, and thermal effects of interaction reactions of $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$, and Nb_2O_5 with calcium, which showed a high probability of the formation of both niobium and its alloys with iron or manganese, were calculated by the methods of thermodynamic simulation using the HSC Chemistry software. Changes in the equilibrium phase compositions of the interaction products of the oxides with calcium as a function of temperature (in the range of 1000–2500°C) and reagent ratios were estimated. According to the calculations of adiabatic temperature and specific heat effect, the reduction of metals from $FeNb_2O_6$ is feasible under the conditions of an “out-of-furnace” process, while that from $MnNb_2O_6$ would require charge preliminary heating to 600–800°C. The thermal effects temperatures associated with transformations of reagents and formation of phases in the interaction products were established experimentally under conditions of continuous heating up to 1200°C by the methods of combined thermogravimetry and differential thermal analysis. It was revealed that complete metals reduction from manganese and iron niobates occurs with the participation of molten calcium and at the niobate/calcium

molar ratio equal to 6, with the formation of both metallic niobium and its intermetallic compounds (NbMn_2 or FeNb), respectively. With an excess of the reducing agent, the solid-phase products impede the diffusion of calcium melt to the reaction surface, inhibiting the process completion and promoting the development of secondary interactions between intermediate oxides (NbO , $\text{Mn}_{0.95}\text{O}$ $\text{Mn}_{2.907}\text{O}_4$) and calcium oxide. An increase in temperature or heating time is required to complete the reduction process.

Keywords: manganese and iron niobates, molten calcium, metallothermic process, reduction

REFERENCES

1. Kumar T.S., Balaji T., Kumar S.R., Kumar A., Prakash T.L. Issues and challenges in the preparation of niobium for strategic applications // *Int. J. Chem. Stud.* 2013. **1**. № 2. P. 86–89.
2. Guptha C.K., Jena P.K. Preparation of niobium (columbium) pentoxide // *Trans. TME-AIME.* 1964. **230**. P. 1433–1438.
3. Sehra J.C., Bose D.K., Jena P.K. Preparation of niobium and tantalum metal powders by calciothermic reduction of their pentoxides // *Trans. Ind. Inst. Metals.* 1968. **21**. № 1. P. 21–23.
4. Mendes M.W.D., Santos A.C.P., Medeiros F.F.P., Alves C., Da Silva A.G.P., Gomes U.U. Aluminothermic reduction of niobium pentoxide in a hydrogen plasma furnace // *Mater. Sci. Forum.* 2006. **514–516**. P. 599–603.
5. Nunes C.A., Pinatti D.G., Robin A. Nb–Ta alloys by aluminothermic reduction of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ mixtures and electron beam melting // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. **17**. № 4. P. 305–314.
6. Lazzari C.P.D., Cintho O.M., Capocchi J.D.T. Kinetics of the non-isothermal reduction of Nb_2O_5 with aluminium // *ISIJ Int.* 2005. **45**. № 1. P. 19–22.
7. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid L.B., Zhidovinova S.V. Vliyaniye niobiya i tantala na osobennosti fazoobrazovaniya pri metallotermicheskom vzaimodeystvii alyuminiya s dioksidom titana [Influence of niobium and tantalum on the features of phase formation during metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide] // *Rasplavy.* 2018. № 5. P. 554–561. [In Russian].
8. Toru H. Okabe, Iwata S., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by preform reduction process using various fluxes and alloy reductant // *ISIJ Int.* 2004. **44**. № 2. P. 285–293.
9. Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L. Preparation of niobium metal powder by two stage magnesium vapor reduction of niobium pentoxide // *J. Metallurgy.* 2013. **2013**. P. 1–6.
10. Izumi T. Processing of metallic material prospect to the next generation. Powder production prospect of tantalum and niobium // *Kinzoku (Met. Sci. Technol.)* 1999. **69**. № 10. P. 875–880.
11. Park I., Okabe T.H., Waseda Y., Yu H.S., Lee O.Y. Semi-continuous production of niobium powder by magnesiothermic reduction of Nb_2O_5 // *Mater. Trans.* 2001. **42**. № 5. P. 850–855.
12. Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by magnesiothermic reduction of feed preform // *ISIJ Int.* 2003. **43**. № 12. P. 1882–1889.
13. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. **78**. P. 101–109.
14. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. **66**. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
15. Suzuki R.O., Aizawa M., Ono K. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. № 1–2. P. 173–182. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00116-4)
16. Okabe T.H., Park I., Jacob K.T., Waseda Y. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. P. 200–210. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00130-9)
17. Kasimtev A.V., Levinsky Yu.V., Yudin S.N. // *Tsvet. metall.* 2021. № 1. P. 47–57. [In Russian]. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.01.05>
18. Orlov V.M., Kryzhanov M.V. // *Neorgan. materialy.* 2020. **56**. № 7. P. 774–779. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2007012X>
19. Orlov V.M., Kryzhanov M.V. // *Neorgan. materialy.* 2021. **57**. № 1. P. 33–40. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20120131>
20. Mansurova A.N., Chumarev V.M., Leontiev L.I., Gulyaeva R.I., Selmenskikh N.I. Fazovyie prevrashcheniya pri vzaimodeystvii Nb_2O_5 i FeNb_2O_6 s alyuminiyem [Phase transformations during the interaction of Nb_2O_5 and FeNb_2O_6 with aluminum] // *Metals.* 2012. № 6. P. 15–21. [In Russian].
21. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation. Pori: Outokumpu research Oy, 2006.
22. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Mar'evich V.P. Thermochemical properties of MnNb_2O_6 // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. **101**. № 1. P. 45–47.
23. He C., Qin Y., Stein F. // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017. **38**. P. 771–787. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0566-3>

24. Liu S., Hallstedt B., Music D., Du Y. // *Calphad*. 2012. **38**. P. 43–58.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.03.004>
25. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Petrova S.A. // *J. Alloys Compd.* 2017. **695**. P. 2483–2487.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.11.148>
26. Powder Diffraction File PDF4 + ICDD Release, 2016.
27. Rietveld H.M. // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. № 2. P. 65–71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
28. DIFFRAC^{Plus}; TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
29. Podergin V.A. *Metallotermicheskiye sistemy [Metal-thermal systems]*. M.: Metallurgy. 1972. [In Russian].
30. Wriedt H.A. The Ca–O (Calcium–Oxygen) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1985. **6**. № 4. P. 337–342.
31. Rodyakin V.V. *Kal'tsiy, yego soyedineniya i splavy [Calcium, its compounds and alloys]*. Metallurgy. M.: 1967. [In Russian].
32. Yan X., Brož P., Vřešťál J. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. **865**. 158715.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158715>
33. Massih A.R., Pérez R.J. Thermodynamic evaluation of the Nb–O system // *Quantum Technologies AB. PM 05-002*. 2006. **2**. P. 1–31.
34. Paul E., Swartzendruber L.J. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1986. **7**. № 3. P. 248–254.
<https://doi.org/10.1007/BF02869000>