

УДК 669.295:669.71:661.882

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ТИТАНА ИЗ ЕГО ОКСИДОВ СО СТРУКТУРАМИ АНАТАЗА И РУТИЛА

© 2023 г. Р. И. Гуляева¹ *, К. В. Пикулин¹ **, А. Н. Мансурова¹, С. М. Пикалов¹, Л. И. Леонтьев¹

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: gulroza@mail.ru

**e-mail: pikulin.imet@gmail.com

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

В условиях непрерывного, а также изотермического нагрева изучены процессы низкотемпературного (до 1270–1450°C) фазообразования при алюминотермическом восстановлении титана из TiO_2 различных модификаций: стабильного рутила и метастабильного анатаза. Методами термического и рентгенографического анализов изучены взаимодействия реагентов при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.23 и 0.43. Показано, что при непрерывном нагреве порошков анатаза с алюминием ($\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$) процесс восстановления начинается при температуре 943 и до 1270°C протекает неполно с образованием интерметаллида Al_3Ti и Al_2O_3 , а также промежуточных оксидов титана ($\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, $(\text{Ti}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_2\text{O}_3$). Увеличение расхода алюминия в смеси ($\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.23$) повышает степень восстановления титана, что проявляется в увеличении в продуктах восстановления количества интерметаллидов (Al_3Ti , Al_2Ti , $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, AlTi_3) и в снижении промежуточных оксидов титана. Установлена слабая реакционная активность рутила, при нагреве которого до 1450°C в смеси с алюминием образуется, наряду с небольшим количеством Al_3Ti и AlTi_3 , множество промежуточных оксидов титана. Полученные результаты подтверждены нагревом смесей анатаза и рутила с алюминием в изотермических условиях (1400°C, 60 мин). Выявлена область (622–913°C) полиморфного превращения анатаза в рутил при нагреве в потоке аргона. Установлено, что в процессе восстановления расплавленный алюминий ингибирует фазовый переход анатаза, сохраняя его повышенную, в сравнении с рутилом, реакционную способность.

Ключевые слова: анатаз, рутил, алюминотермия, восстановление, термический анализ, фазообразование

DOI: 10.31857/S0002337X23020069, **EDN:** YDFCSG

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его алюминиды находят широкое применение в таких областях, как аэрокосмическая, автомобильная, турбинная энергетика и др. [1]. Сплавы титана с алюминием представляют интерес из-за их относительно низкой плотности, отличной стойкости к окислению и коррозии, а также сопротивлению ползучести при высоких температурах. Одним из способов получения таких сплавов является алюминотермическое восстановление титана из его оксидов [2]. Изучение фазовых превращений, протекающих на низкотемпературных стадиях восстановления титана из его оксида TiO_2 , важно для понимания механизма алюминотермической выплавки сплавов [3, 4]. Известно, что TiO_2 имеет три полиморфных мо-

дификации: рутил (стабильная), анатаз и брукит (метастабильные), а также несколько модификаций при высоком давлении [5, 6]. Фазовый переход анатаза в рутил наблюдается в температурном диапазоне 600–1200°C [6] или при 828°C [7]. Число атомов в тетрагональной элементарной ячейке при переходе от анатаза к рутилу уменьшается вдвое. Между тем, сведения о механизме и температурах начала взаимодействия TiO_2 различных модификаций с алюминием немногочисленны и противоречивы [8–10]. Так, согласно имеющимся в литературе данным, взаимодействие TiO_2 (анатаз) с алюминием протекает через стадии образования Ti_2O_3 , TiO , а первичным продуктом восстановления является фаза Ti_3Al , которая при взаимодействии с алюминием образует интерме-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) исходных образцов анатаза и рутила

Образец	TiO ₂	Fe _{общ}	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Рутил	93.0–95.0	0.7–1.4	<1.0	<1.0	2.0–2.2
Анализ	98.0	0.01	—	—	—

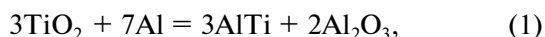
таллид TiAl [11]. Методом термического анализа при нагревании до 1300°C смеси анатаза с алюминием (3TiO₂ + 4Al) выявлен один экзотермический эффект при 975°C [12]. Кроме того, при этой температуре, по результатам рентгенофазового анализа, зафиксировано полное превращение TiO₂ в Al₃Ti. В продуктах нагревания механоактивированной в течение 0.5 и 20 ч смеси 3TiO₂ + 4Al [13] обнаружены соответственно TiAl–TiAl₃ или только TiAl. Температуры экзотермических эффектов составили от 1000 до 1025°C. Применительно к рутиловому концентрату авторы [14] предложили использовать механоактивацию для уменьшения количества бустерной добавки (KClO₄) в алюминотермическом процессе. Композиты TiO₂ + Al изучены в работах [15, 16], а кинетические закономерности процесса алюминотермического восстановления TiO₂ – в работе [11].

Целью настоящей работы явилось определение последовательности фазовых превращений и влияния полиморфных модификаций TiO₂ (анатаза и рутила) на начальные (низкотемпературные) стадии алюминотермического восстановления титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы образцы оксида титана различных модификаций: анатаз в виде реактива с маркировкой “специальный”, природный минерал рутил Малышевского (Самотканского) месторождения (Украина). Химический состав образцов представлен в табл. 1. Наряду с этим был исследован образец синтезированного рутила, полученный путем нагрева анатаза со скоростью 20°C/мин до 1250°C в токе аргона. В качестве реагента-восстановителя использовали алюминий марки ПА-4. Размер частиц исследуемых образцов и алюминия был менее 0.063 мм.

Компоненты смесей взвешивали на аналитических весах, тщательно перемешивали и спрессовывали под давлением около 100 МПа. В опытах использовали стехиометрические соотношения компонентов, согласно уравнениям реакций:



Взаимодействие реагентов изучали на термоанализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter при нагреве до 1270 и 1450°C и охлаждении до 600°C со

скоростью 20°C/мин в потоке (30 мл/мин) аргона квалификации “ос.ч.”. Температуры фазовых превращений определены с точностью менее ±3°C, а их теплоты – ±10%. В опытах при непрерывном нагревании образцов молярные соотношения компонентов TiO₂/Al составили 0.43 и 0.23.

Изотермическую выдержку смесей реагентов осуществляли при 1400°C в течение 60 мин в атмосфере гелия в печи СШВЛ-0.6/16М2. Нагрев печи до заданной температуры выполняли со средней скоростью около 20°C/мин.

Фазовый состав исходных материалов и продуктов взаимодействия анализировали на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α-излучение). Идентификацию и количественную оценку фазового состава продуктов взаимодействия выполняли с использованием базы данных PDF2 (ICDD, USA, release 2018) [17]. Размер кристаллитов в оксидах оценивали по уширению основных дифракционных максимумов по формуле [18] Селякова–Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_0 - \beta_1)\cos\theta}, \quad (3)$$

где D – средний размер кристаллита (нм), k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита ($k = 0.9$), λ – длина волны CuK_α-излучения ($\lambda = 0.15406$ нм), β_0 – физическая ширина дифракционного пика, β_1 – инструментальное уширение дифракционного пика, θ – угол рассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа исходных образцов анатаза (97% анатаз, 3% рутил) и рутила (98% рутил, 2% анатаз), обладающих тетрагональной кристаллической решеткой, но относящихся к различным пространственным группам, представлены на рис. 1. Расчетные значения параметров элементарных ячеек (ЭЯ) анатаза и рутила, использованных в работе, близки к значениям, приведенным в базе данных PDF2 (табл. 2).

Термический анализ (рис. 2), проведенный при нагреве до 1250°C (20°C/мин, аргон), позволил выявить фазовый переход исследуемого анатаза в рутил, проявившийся на кривой ДСК в виде растянутого экзотермического эффекта с началом/максимумом при 622/839°C. Аналогичный эффект фазового перехода анатаза, полученного методом термогидролиза, выявлен авторами [19] в области температур 797–950°C. Фазовое превращение кинетически стабилизированного ана-

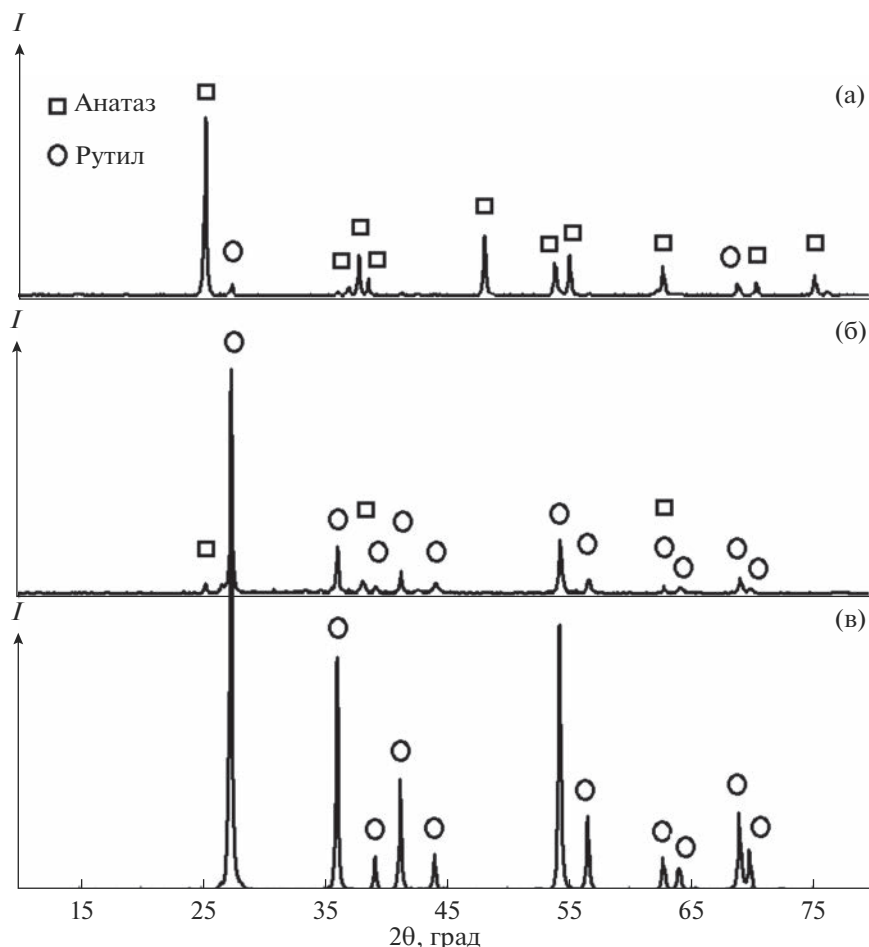


Рис. 1. Дифрактограммы образцов анатаза (а), рутила (б) и рутила, полученного после нагрева анатаза до 1250°C (в).

таза в термодинамически устойчивый рутил не имеет четко выраженной температуры. Согласно данным [5–7, 20–22], температура и продолжительность фазового перехода зависят от ряда факторов (размер и форма частиц, площадь поверхности, наличие примесных элементов и др.), а также от условий синтеза (газовая среда, скорость нагрева). Дифрактограмма (рис. 1) подвергнутого нагреву образца анатаза подтвердила образование и стабилизацию рутила, параметры ЭЯ которого

близки к параметрам природного образца (табл. 2). Сравнение размеров кристаллитов исходного анатаза и вновь образовавшегося рутила выявило их увеличение с 50 до 100 нм.

При нагреве до 1270°C смеси анатаза и алюминия и при мольном соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$ на кривой ДСК (рис. 3) образуются два совмещенных экзотермических эффекта с началом при 943°C и максимумами при 970 и 1037°C, что указывает на протекание восстановительного процесса

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек исходных образцов природного рутила, анатаза и синтезированного рутила в сравнении с табличными данными

Образец	Пр. гр.	a , нм	c , нм	c/a	V , нм ³	Источник
Рутил	$P4_2/mnm$	0.4589	0.2957	0.644	0.0623	Настоящая работа
Анализ	$I4_1/amd$	0.3780	0.9499	2.513	0.1357	Настоящая работа
Рутил*	$P4_2/mnm$	0.4588	0.2956	0.644	0.0622	Настоящая работа
Рутил	$P4_2/mnm$ (136)	0.45937	0.29587	0.644	0.06243	01-073-1232
Анализ	$I4_1/amd$ (141)	0.37848	0.95237	2.513	0.13626	01-084-1285

* Получен после нагрева анатаза до 1250°C в потоке аргона.

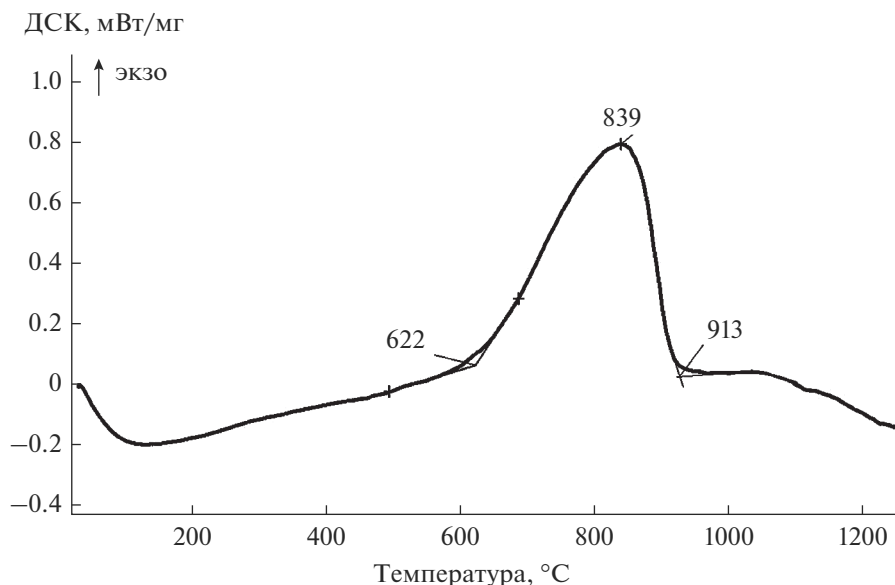


Рис. 2. ДСК-кривая анатаза при нагреве со скоростью 20°C/мин (аргон).

и его многостадийность. Энтальпия суммарного экзотермического эффекта составила -1130 Дж/г. Эндотермический эффект с началом/максимумом при $653/676^\circ\text{C}$ свидетельствует о плавлении алюминия, температура которого несколько снижена в сравнении с чистым металлом за счет наличия примесей. Незначительное возрастание массы (на 0.4%) при температурах выше 670°C вызвано окислением алюминия и титана. Увеличение количества алюминия до 81.25 мол. % ($\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.23$) в реакционной смеси практически не влияет на вид ДСК-кривой (рис. 3). Начало совмещенного экзотермического эффекта зафиксировано при 948°C , а максимумы — при 973 и 1050°C . Результаты выполненных измерений согласуются с данными [11–13]. Так, исходя из результатов исследований, проведенных методом дифференциального термического анализа, взаимодействие TiO_2 (анатаз) с Al сопровождается образованием экзотермических эффектов для смесей $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$ и $\text{TiO} + 2\text{Al}$ при 975°C [12], смеси $3\text{TiO}_2 + 7\text{Al}$ — в области $1021\text{--}1055^\circ\text{C}$ [11] и для механоактивированной в течение 0.5 и 20 ч смеси $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$ — при $1000\text{--}1025^\circ\text{C}$ [13].

Фазовый состав продуктов взаимодействия реагентов при соотношениях TiO_2/Al , равных 0.43 и 0.23 , приведен в табл. 3. Согласно данным РФА, непрерывный нагрев смеси 3TiO_2 (анатаз) + 7Al до 1270°C приводит к образованию интерметаллида Al_3Ti , содержание которого в продуктах достигает 47 мас. %, Al_2O_3 и промежуточных оксидов титана переменного состава ($\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, $(\text{Ti}_{0.99}\text{Al}_{0.01})_2\text{O}_3$). Увеличение количества алюминия в смеси до соотношения TiO_2 (анатаз)/ $\text{Al} = 0.23$ способствовало об-

разованию интерметаллидов Al_3Ti , Al_2Ti , $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, AlTi_3 и небольшого количества титана (около 7%) при значительном снижении содержания оксидов TiO и Ti_2O . Полученные данные свидетельствуют о протекании процесса без достижения полного восстановления титана в условиях непрерывного нагрева до 1270°C . При изучении алюминотермического восстановления TiO_2 установлено, что процесс сопровождается образованием оксидов Al_2O_3 , Ti_2O_3 и TiO , а первичными продуктами взаимодействия являются либо Al_3Ti [9], либо AlTi [11].

Вид ДСК-кривых, полученных при нагреве до 1450°C смесей природного рутила с алюминием, указывает на слабое взаимодействие реагентов (рис. 4). Экзотермический эффект при $920/997^\circ\text{C}$, выявленный при нагреве смеси TiO_2 (рутил)/ $\text{Al} = 0.43$, имеет небольшую (-70 Дж/г) энтальпию. Увеличение количества алюминия в смеси до TiO_2 (рутил)/ $\text{Al} = 0.23$ приводит к образованию также небольшого экзотермического эффекта при $922/1001^\circ\text{C}$ с энтальпией, равной -50 Дж/г. Нагрев смеси синтезированного рутила и алюминия (TiO_2 (рутил)/ $\text{Al} = 0.43$) до 1450°C (рис. 4) показал отсутствие выраженных экзотермических эффектов, что указывает на слабое взаимодействие реагентов. Это доказывает низкую реакционную способность рутила независимо от происхождения: будь то природный стабилизированный образец либо синтетическое соединение. Эндотермические эффекты, выявленные на ДСК-кривых взаимодействия рутила с алюминием, свидетельствуют о плавлении алюминия (654°C) и небольшого количества вновь образовавшихся фаз (1308 , 1323 , 1371°C). Исходя из диаграммы состояния $\text{Ti}\text{--}\text{Al}$ [23] высоко-

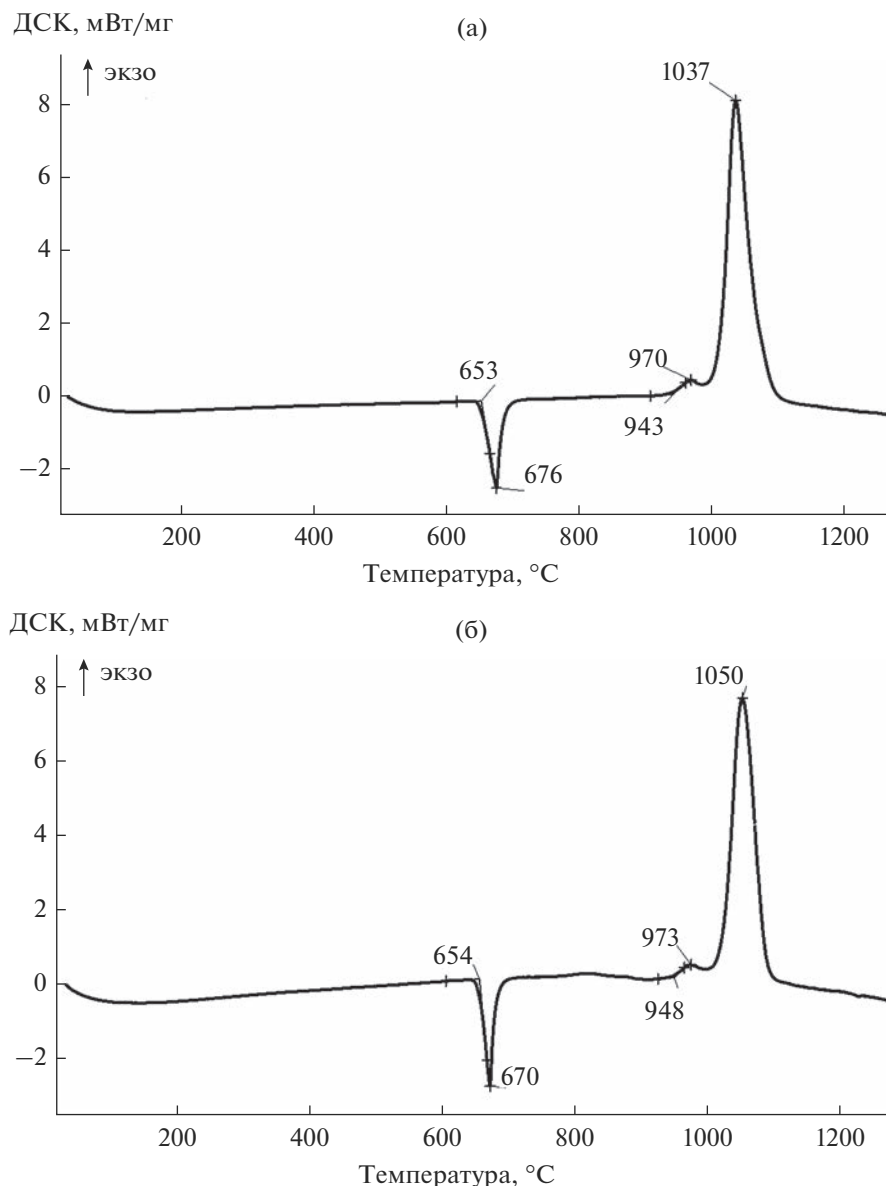


Рис. 3. ДСК-кривые смесей анатаза с алюминием при мольном соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$ (а) и 0.23 (б) при нагреве со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

температурные эндотермические эффекты могут быть обусловлены плавлением смеси $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$.

Согласно фазовому составу продуктов непрерывного нагрева (1450°C) смеси реагентов с соотношением TiO_2 (рутил)/ $\text{Al} = 0.43$ (табл. 3), дифракционные линии максимальной интенсивности относятся к оксиду $\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, содержание которого составляет $\sim 30\%$. Наряду с Al_2O_3 в продуктах выявлены оксиды Ti_2O_3 и $\text{TiO}_{0.428}$. Металлические фазы представлены интерметаллидами Al_3Ti и Ti_3Al в количестве 20 мас. %, а также непрореагировавшим алюминием. При соотношении реагентов TiO_2 (рутил)/ $\text{Al} = 0.23$ в продуктах нагрева количество металлических составляющих

Al_3Ti и Ti_3Al уменьшается до 12 и 2 мас. % соответственно, а остаточного алюминия возрастает. Наряду с этим зафиксировано значительное (до 70%) количество промежуточных оксидов титана $\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$, Ti_2O_3 , TiO , $\text{TiO}_{0.428}$, Ti_9O_{17} , $\text{Ti}_{1.68}\text{O}_3$, Ti_7O_{13} и TiO_2 , что указывает на незавершенность процесса восстановления. По данным [24], образование субоксидов, например Ti_3O_5 и Ti_6O_{11} , возможно при низких значениях парциального давления кислорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что полнота протекания взаимодействия диоксида титана с алюминием в условиях непрерывного нагрева в большей степени определяется

Таблица 3. Соотношение реагентов и фазовый состав продуктов при неизотермическом нагреве смесей анатаза и рутила с алюминием

Образец	Состав смеси, моли		$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав продуктов (мас. %)	
	TiO ₂	Al		металлические фазы	оксидные фазы
Анатаз	3.0	7.0	1270	Al ₃ Ti (46)	Al ₂ O ₃ (23), Ti _{0.78} O _{0.937} (17), (Ti _{0.99} Al _{0.01}) ₂ O ₃ (8), Al _{2.67} O ₄ (6)
Анатаз	1.5	6.5	1270	Al ₃ Ti (25), Al ₂ Ti (19), Al _{1.1} Ti _{0.9} (14), Ti (7), AlTi ₃ (5)	Al ₂ O ₃ (18), TiO (6), Ti ₂ O (2)
Рутил	3.0	7.0	1450	Al ₃ Ti (16), Al (6), AlTi ₃ (4)	Ti _{0.78} O _{0.937} (32), Al ₂ O ₃ (16), Ti ₂ O ₃ (11), TiO _{0.428} (8)
Рутил	1.5	6.5	1450	Al ₃ Ti (13), Al (10), AlTi ₃ (2)	Ti _{0.78} O _{0.937} (18), Al ₂ O ₃ (15), TiO (10), Ti ₂ O ₃ (9), TiO _{0.428} (9), Ti ₉ O ₁₇ (5), Ti _{1.68} O ₃ (4), Ti ₇ O ₁₃ (4), TiO ₂ (2)

Таблица 4. Фазовый состав продуктов взаимодействия смеси TiO₂ с алюминием при изотермическом (1400°C) нагреве в течение 60 мин

Образец	Состав смеси, моли		Фазовый состав продуктов (мас. %)	
	TiO ₂	Al	металлические фазы	оксидные фазы
Анатаз	3.0	7.0	Al ₃ Ti (49), Al (9), Al _{1.1} Ti _{0.9} (4), Al _{0.95} Ti _{1.05} (4)	Al ₂ O ₃ (30), TiO _{1.04} (2), (TiO _{1.06}) _{3.32} (1), TiO ₂ (1)
Анатаз	1.5	6.5	Al ₃ Ti (43), Ti (9), Al (1)	Al ₂ O ₃ (26), TiO (1), (TiO _{0.716}) _{3.76} (3)
Рутил	3.0	7.0	Al (57), Al ₃ Ti (6)	Al ₂ O ₃ (15), Ti ₂ O ₃ (4), TiO _{0.5} (4)
Рутил	1.5	6.5	Al (34), Al ₃ Ti (12)	Al ₂ O ₃ (23), (TiO _{1.156}) _{3.19} (12), Ti ₂ O ₃ (6)

его модификацией. Так, явно прослеживается лучшая способность к восстановлению у анатаза.

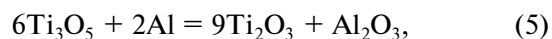
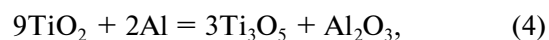
Изучение взаимодействия диоксида титана с алюминием в изотермических условиях при фиксированной температуре (1400°C) и продолжительности 60 мин позволяет более корректно проследить влияние модификаций TiO₂ на фазообразование. Фазовый состав продуктов изотермического нагрева смесей анатаза и рутила с алюминием при 1400 °C представлен на рис. 5, 6 и в табл. 4.

Анализ результатов РФА показал (табл. 4), что в процессе восстановления анатаза образуется интерметаллид Al₃Ti при любых изученных соотношениях реагентов. Наряду с Al₃Ti и остаточным Al присутствуют металлические фазы продуктов взаимодействия анатаза с алюминием: Al_{1.1}Ti_{0.9}, Al_{0.95}Ti_{1.05} при TiO₂/Al = 0.43 и Ti при TiO₂/Al = 0.23. Количество остаточного алюминия в конечных продуктах снижается с повышением доли реагента-восстановителя в исходной смеси. Наличие в продуктах оксидов титана различного состава (TiO, (TiO_{0.716})_{3.76}, TiO_{1.04}, TiO₂) указывает на незавершенность процесса восстановления.

Согласно данным РФА (рис. 6, табл. 4), основной фазой продуктов изотермической выдержки (1400°C) рутила с алюминием является непрореагировавший алюминий, что указывает на слабое взаимодействие исходных реагентов. Количество

выявленного интерметаллида Al₃Ti в опытах с повышением расхода алюминия несколько возрастает, так же как и промежуточных оксидных соединений титана ((TiO_{1.156})_{3.19}, Ti₂O₃). Однако доля Al₃Ti, в сравнении с восстановлением анатаза, существенно ниже, что подтверждает результаты неизотермических опытов о меньшей реакционной способности рутила в процессах алюминотермического восстановления титана.

В целом, взаимодействие TiO₂ и Al начинается после расплавления алюминия и дальнейшего значительного перегрева (на ~300°C для анатаза и ~270°C для рутила), что согласуется с данными работы [25], где изучались процессы самораспространяющегося синтеза композитов Al₂O₃ + алюминиды Ti. Такое течение процесса, возможно, объясняется преодолением диффузионного торможения оксидной пленки, обычно покрывающей порошки алюминия. С началом восстановления процесс развивается с выделением тепла, особенно это ярко выражено при взаимодействии анатаза с алюминием, в результате чего реализуются реакции с формированием Al₂O₃, интерметаллида Al₃Ti, а также промежуточных оксидов и субоксидов титана переменного состава с общей формулой Ti_nO_{2n-1} [25–27]:



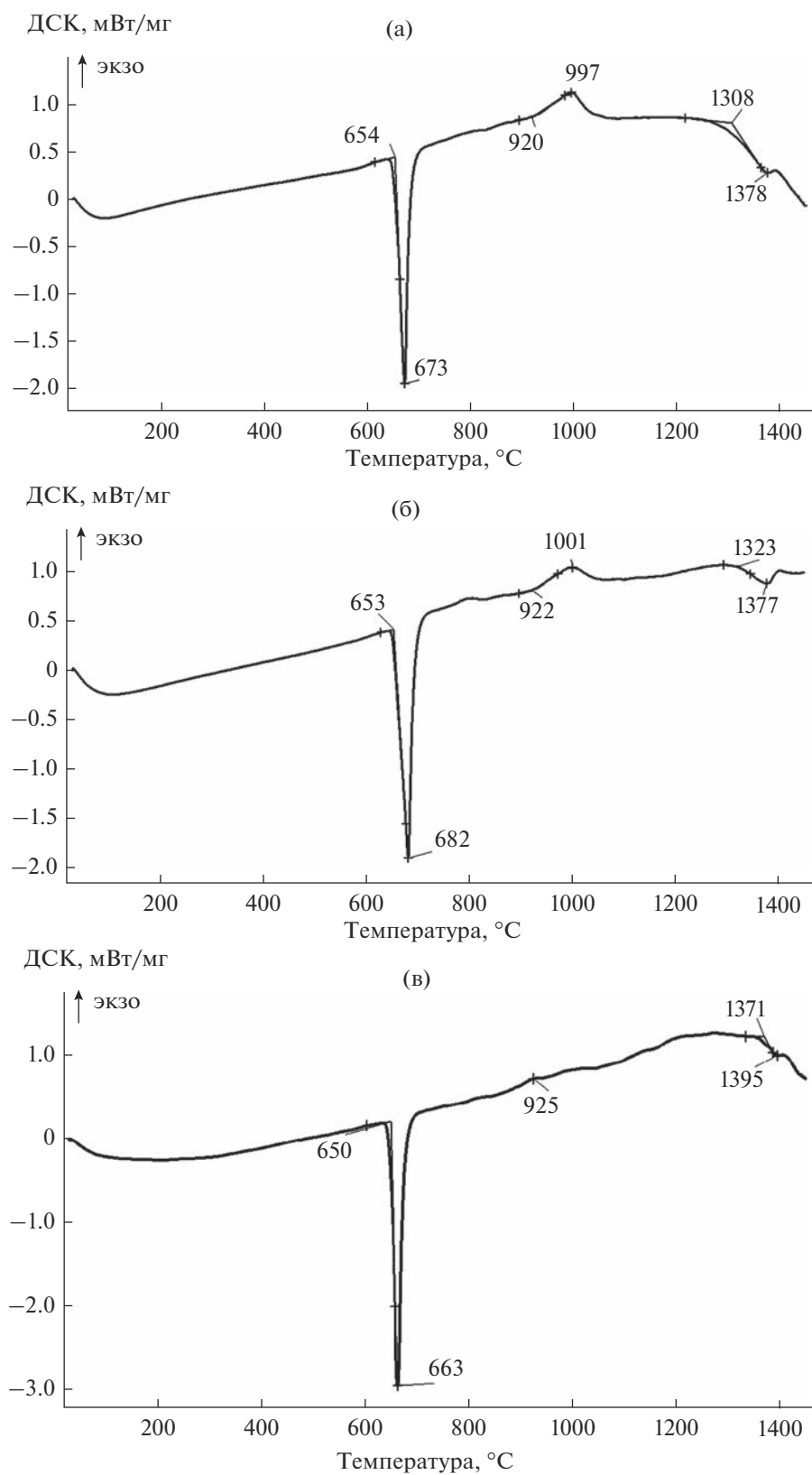


Рис. 4. ДСК-кривые смесей природного (а, б) и синтетического (в) рутила с алюминием при мольном соотношении $\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$ (а, в) и 0.23 (б) при нагреве со скоростью 20°C/мин (аргон).

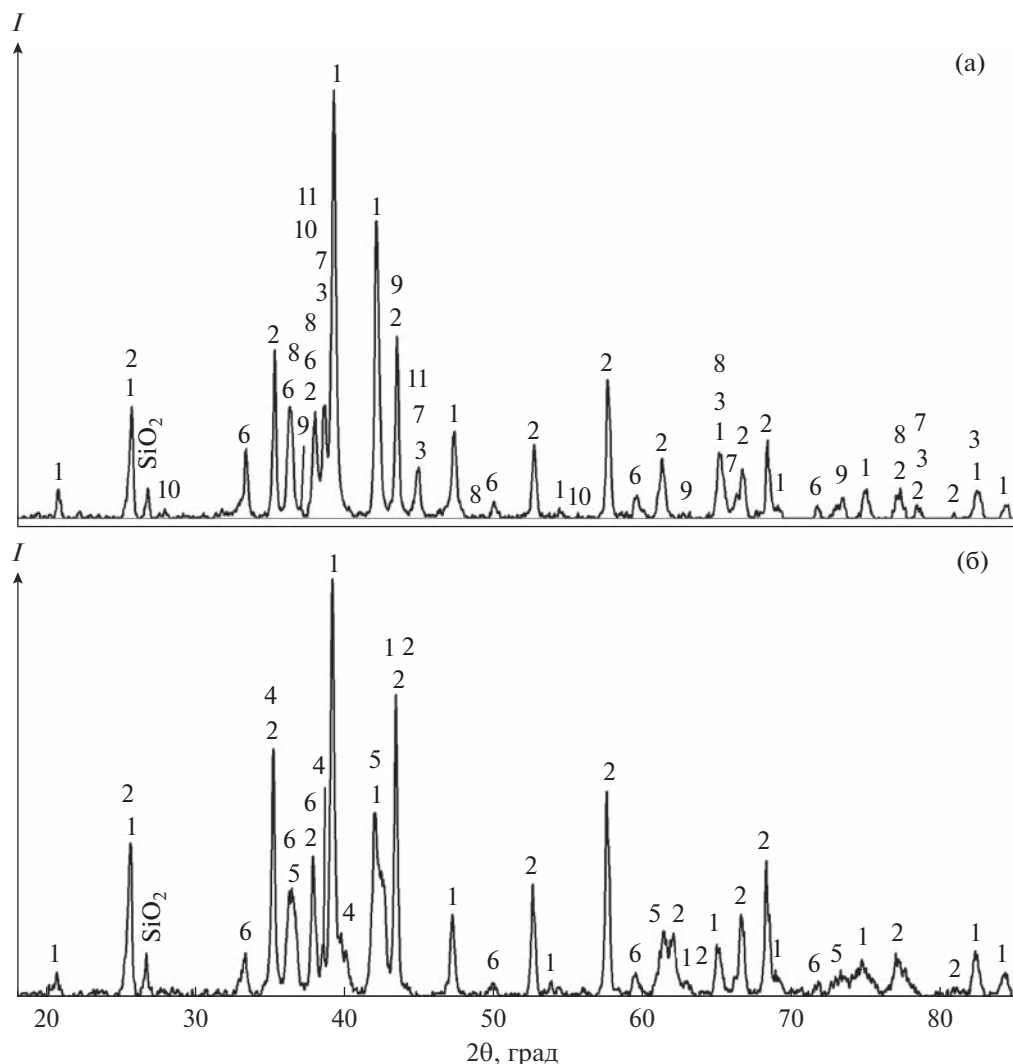
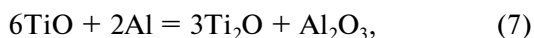
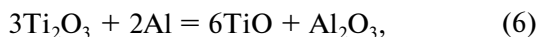
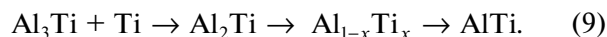


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов алуминотермического восстановления анатаза при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.43 (а) и 0.23 (б), после изотермического нагрева при 1400°C в течение 60 мин: 1 – Al_3Ti , 2 – Al_2O_3 (PDF2 № 00-010-0173), 3 – Al , 4 – Ti , 5 – TiO , 6 – Al_2O_3 (PDF2 № 01-078-5519), 7 – $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, 8 – $\text{TiO}_{1.04}$, 9 – $(\text{TiO}_{1.06})_{3.32}$, 10 – TiO_2 , 11 – $\text{Al}_{0.95}\text{Ti}_{1.05}$, 12 – $(\text{TiO}_{0.716})_{3.76}$.



Механизм взаимодействия TiO_2 с алюминием хорошо согласуется с результатами работы [28], показывающими последовательное снижение степени окисления титана в процессе карботермического восстановления его оксидов. Диффузия восстановившегося титана приводит к образованию в случае $\text{TiO}_2(\text{анатаз})/\text{Al} = 0.43$ промежуточных интерметаллидов (Al_2Ti , $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$, AlTi_3), для гомогенизации которых требуются температуры выше 1400°C . В целом превращения интерметаллидных фаз могут реализовываться по схеме



Помимо этого, взаимодействие оксидов металлов с алюминием, по-видимому, протекает с образованием низших оксидов алюминия: Al_2O и AlO [12]. Согласно данным [29, 30], более низкотемпературный субоксид Al_2O образуется в температурном интервале $1050\text{--}1600^\circ\text{C}$, высокотемпературный AlO – выше 1600°C . Существование твердых субоксидов алюминия до сих пор является дискуссионным [31]. Масс-спектральные исследования [32] подтверждают присутствие AlO и Al_2O в составе пара, образующегося в результате испарения Al_2O_3 или смеси $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$. При охлаждении или быстрой закалке субоксиды диспропорционируют на Al и Al_2O_3 [31]. С учетом локальных перегревов газообразные субоксиды алюминия

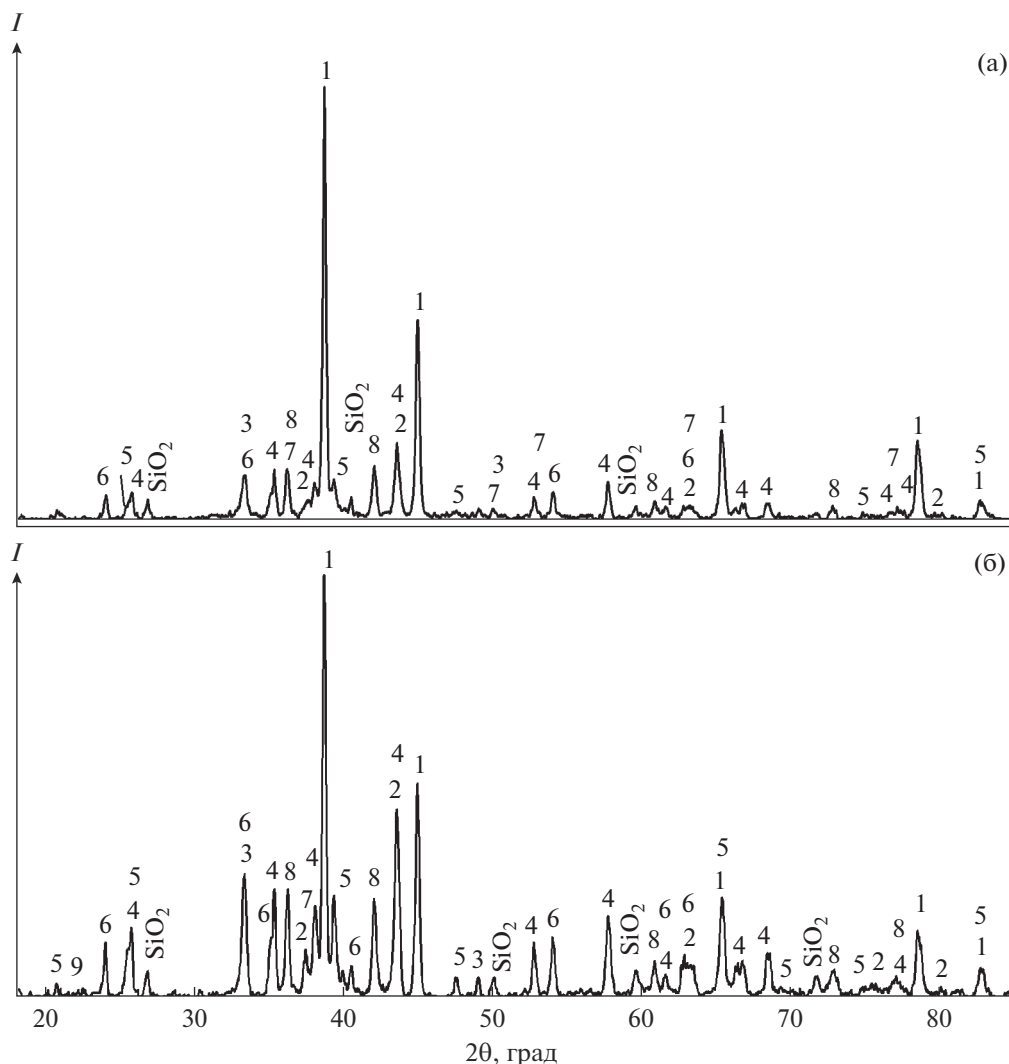
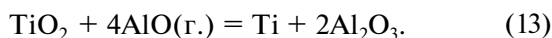
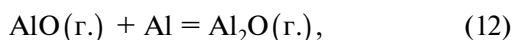
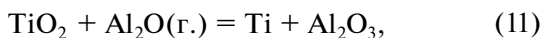


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов алюминотермического восстановления рутила при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.43 (а) и 0.23 (б), после изотермического нагрева при 1400°C в течение 60 мин: 1 – Al, 2 – $(\text{TiO}_{1.156})_{3.19}$, 3 – Al_2O_3 (PDF2 № 01-078-5519), 4 – Al_2O_3 (PDF2 № 00-010-0173), 5 – Al_3Ti , 6 – Ti_2O_3 , 7 – $\text{TiO}_{0.5}$, 8 – $\text{TiN}_{0.62}$.

могут активно участвовать в процессе восстановления, например, согласно уравнениям реакций



Согласно полученным результатам, механизмы фазообразования при восстановлении титана из анатаза и рутила во многом схожи. Однако реакционная способность этих модификаций существенно различается. Объемный рутил термодинамически более стабилен, чем анатаз, при всех температурах и давлениях. Кроме того, рутил является более плотным, чем анатаз, что затрудняет диффузионные процессы, сопровождающие алю-

минотермический процесс. По мере перехода анатаза в рутил наблюдается значительный рост зерен [6]. Зерна рутила укрупняются за счет соседнего анатаза при коалесценции до тех пор, пока крупные кристаллиты рутила не начнут соприкасаться друг с другом. Так, используемый в работе анатаз имел кристаллиты вдвое меньшие по размеру, чем образовавшийся в результате его нагрева рутил. Это увеличение размера кристаллитов вызывает уменьшение площади поверхности и последующее снижение реакционной активности рутила. Авторы [22] подтвердили значительное снижение удельной поверхности при переходе анатаза в рутил. Тот факт, что восстановление анатаза начинается при температуре выше его фазового перехода в рутил, не влияет на его активность. По-видимому, это объясняется тем, что присутствие расплавленного алюминия ингибирует фазовое

превращение анатаза в рутил до температур выше начала процесса восстановления. Данные работы [6] подтверждают возможность этого явления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение взаимодействия анатаза и рутила с алюминием при мольных соотношениях TiO_2/Al , равных 0.23 и 0.43, в условиях изотермического и непрерывного нагревов показало, что процесс восстановления в низкотемпературной (до 1270–1450°C) области протекает через ряд промежуточных стадий, включающих последовательное снижение степени окисления титана (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O и др.), а также образование интерметаллидов преимущественного состава Al_3Ti и нестехиометрических Ti_xAl_y . Увеличение количества восстановителя в смеси повышает степень восстановления титана, что проявляется в снижении количества промежуточных оксидов титана в конечных продуктах восстановления.

Показано, что при алюминотермическом восстановлении титана анатаз в сравнении с рутилом проявляет существенно лучшую реакционную способность. Сравнение реакционной способности природного и синтезированного образцов рутила при алюминотермическом восстановлении подтвердило их низкую химическую активность независимо от происхождения.

Установлено, что при нагреве в потоке аргона фазовый переход анатаза в рутил находится в области температур 622–913°C. Однако наличие расплавленного алюминия в процессе восстановления ингибирует фазовый переход анатаза, не снижая его реакционную способность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamaguchi M., Inui H., Ito K. High-Temperature Structural Intermetallics // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 307–322. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00301-8)
2. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Алюминотермия. М.: Металлург, 1978. 424 с.
3. Мурач Н.Н., Мусиенко В.Т. Алюминотермия титана. М.: ЦИИИцветмет, 1958. 52. с.
4. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Металлургия, 1963. 174 с.
5. Bose P., Pradhan S.K., Suchitra Sen. Rietveld Analysis of Polymorphic Transformations of Ball Milled Anatase TiO_2 // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 80. P. 73–81. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00463-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00463-7)
6. Hanaor D.A.N., Sorrell Ch.C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
7. Večera J., Dohnalová Z., Mikulášek P. Anatase-Rutile Transformation at the Synthesis of Rutile Pigments (Ti,Cr,Nb) O_2 and Their Color Properties // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 113. P. 61–67. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2901-6>
8. Подергин В.А. Алюминий–титан диоксид, Al-TiO_2 // Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. С. 87–91.
9. Kobayakov V.P., Barinova T.V. Combustion of $\text{TiO}_2\text{-Al}$ Thermit Mixtures Containing C and Cs in Air: Phase Composition of Products // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2011. V. 20. № 3. P. 161–165. <https://doi.org/10.3103/S1061386211030046>
10. Красиков С.А., Надольский А.Л., Пономаренко А.А., Ситникова О.А., Жидовинова С.В. Металлотермическое получение сплавов титан-алюминий в контролируемых температурных условиях // *Цв. металлы.* 2012. № 6. С. 68–71.
11. Fan Run-hua, Liu Bing, Bi Jian-qiang, Yin Yan-sheng. Kinetic Evaluation of Combustion Synthesis $3\text{TiO}_2 + 7\text{Al} \rightarrow 3\text{TiAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ Using Non-Isothermal DSC Method // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 91. P. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.004>
12. Самсонов Г.В., Синельникова В.С. Алюминотермическое восстановление оксидов титана // Металлотермические процессы в химии и металлургии. Материалы конф. Новосибирск: Наука, 1971. С. 32–38.
13. Kamali A.R., Fahim J. Mechanically Activated Aluminothermic Reduction of Titanium Dioxide // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2009. V. 18. № 1. P. 7–10. <https://doi.org/10.3103/S1061386209010026>
14. Hassan-Pour S., Vonderstein C., Achimovičova M., Vogt V., Gock E., Friedrich B. Aluminothermic Production of Titanium Alloys (Part 2): Impact of Activated Rutile on Process Sustainability // *Metall. Mater. Eng.* 2015. V. 21. № 2. P. 101–114. <https://doi.org/10.30544/100>
15. Claussen N., Garcia D.E., Janssen R. Reaction Sintering of Alumina-Aluminide Alloys (3A) // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. P. 2884–2888. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0364>
16. Maity P.C., Chakraborty P.N., Panigrahi S.C. Processing and Properties of $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ (TiO_2) in situ Particle Composite // *J. Mater. Process. Technol.* 1995. V. 53. P. 857–870. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(94\)01757-R](https://doi.org/10.1016/0924-0136(94)01757-R)
17. Powder Diffraction File PDF2+ ICDD. 2018.
18. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.
19. Пойлов В.З., Лобанов С.А., Казанцев А.Л., Смирнов С.А., Исламов К.Ф. Получение ультрадисперсного диоксида титана методом термогидролиза // *Вестн. Пермского гос. техн. ун-та. Хим. технология и биотехнология.* 2010. № 11. С. 5–14.

20. *Reidy D.J., Holmes J.D., Morris M.A.* The Critical Size Mechanism for the Anatase to Rutile Transformation in TiO_2 and Doped- TiO_2 // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. P. 1527–1534.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.246>
21. Локшин Э.П., Седнева Т.А. Особенности перехода анатаза в рутил // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81. № 9. С. 1409–1414.
22. Дорошева И.Б., Валеева А.А., Ремпель А.А., Тресцова М.А., Утепова И.А., Чупахин О.Н. Синтез и физико-химические свойства наноструктурированного TiO_2 с повышенной фотокаталитической активностью // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 5. С. 528–535.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2105002X>
23. *Schuster J.C., Palm M.* Reassessment of the Binary Aluminum-Titanium Phase Diagram // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2006. V. 27. P. 255–277.
<https://doi.org/10.1361/154770306X109809>
24. *Barrios de Arenas I.* Reactive Sintering of Aluminum Titanate // *Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques* / Ed. Lakshmanan A. London: InTech. 2012. P. 501–526.
25. *Horvitz D., Gotman I., Gutmanas E.Y., Claussen N.* In situ Processing of Dense Al_2O_3 –Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 947–954.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00396-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00396-X)
26. *Lee Jong Hyeon, Nersisyan Hayk, Lim Kyu-Seok, Kim Wan-Bae, Choi Woo-Seok.* Combustion-Aluminothermic Reduction of TiO_2 to Produce Titanium Low Oxygen Suboxides // *Metall. Mater. Trans. B.* 2021. V. 52. P. 4012–4022.
<https://doi.org/10.1007/s11663-021-02316-1>
27. *Okamoto H.* O-Ti (Oxygen-Titanium) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2011. V. 32. № 5. P. 473–474.
<https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>
28. Любимов В.Д., Алямовский С.И., Швейкин Г.П. О механизме восстановления окислов титана // *Журн. неорган. химии.* 1981. Т. 26. № 9. С. 2314–2322.
29. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 176 с.
30. *Michael Hoch, Herrick L. Johnston.* Formation Stability and Crystal Structure of the Solid Aluminum Suboxide: Al_2O and AlO // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 9. P. 2560–2561.
<https://doi.org/10.1021/ja01638a076>
31. *Wefers K., Misra Ch.* Oxides and Hydroxides of Aluminum. Pittsburgh: Alcoa Laboratories, 1987. 100 p.
32. Червонный А.Д. Состав газовой фазы над Al_2O_3 при 2300–2600 К, энтальпии атомизации AlO , Al_2O , Al_2O_2 // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 4. С. 609–612.