

УДК 669.295:669.71:661.882

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

© 2023 г. Р. И. Гуляева<sup>1</sup> \*, К. В. Пикулин<sup>1</sup> \*\*, А. Н. Мансурова<sup>1</sup>, С. М. Пикалов<sup>1</sup>, Л. И. Леонтьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт 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  $\text{TiO}_2$  различных модификаций: стабильного рутила и метастабильного анатаза. Методами термического и рентгенографического анализов изучены взаимодействия реагентов при мольных соотношениях  $\text{TiO}_2/\text{Al}$ , 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  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$ ,  $\text{AlTi}_3$ ) 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  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{AlTi}_3$ , 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  $\text{TiO}_2$ , важно для понимания механизма алюминотермической выплавки сплавов [3, 4]. Известно, что  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  различных модификаций с алюминием немногочисленны и противоречивы [8–10]. Так, согласно имеющимся в литературе данным, взаимодействие  $\text{TiO}_2$  (анатаз) с алюминием протекает через стадии образования  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ , а первичным продуктом восстановления является фаза  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , которая при взаимодействии с алюминием образует интерме-

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

| Образец | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>общ</sub> | MgO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------|------------------|-------------------|------|------------------|--------------------------------|
| Рутил   | 93.0–95.0        | 0.7–1.4           | <1.0 | <1.0             | 2.0–2.2                        |
| Анализ  | 98.0             | 0.01              | –    | –                | –                              |

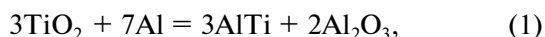
таллид TiAl [11]. Методом термического анализа при нагревании до 1300°C смеси анатаза с алюминием (3TiO<sub>2</sub> + 4Al) выявлен один экзотермический эффект при 975°C [12]. Кроме того, при этой температуре, по результатам рентгенофазового анализа, зафиксировано полное превращение TiO<sub>2</sub> в Al<sub>3</sub>Ti. В продуктах нагревания механоактивированной в течение 0.5 и 20 ч смеси 3TiO<sub>2</sub> + 4Al [13] обнаружены соответственно TiAl–TiAl<sub>3</sub> 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 (KClO<sub>4</sub>) в алюминотермическом процессе. Композиты TiO<sub>2</sub> + Al изучены в работах [15, 16], а кинетические закономерности процесса алюминотермического восстановления TiO<sub>2</sub> – в работе [11].

Целью настоящей работы явилось определение последовательности фазовых превращений и влияния полиморфных модификаций TiO<sub>2</sub> (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 TiO<sub>2</sub>/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<sub>α</sub>-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

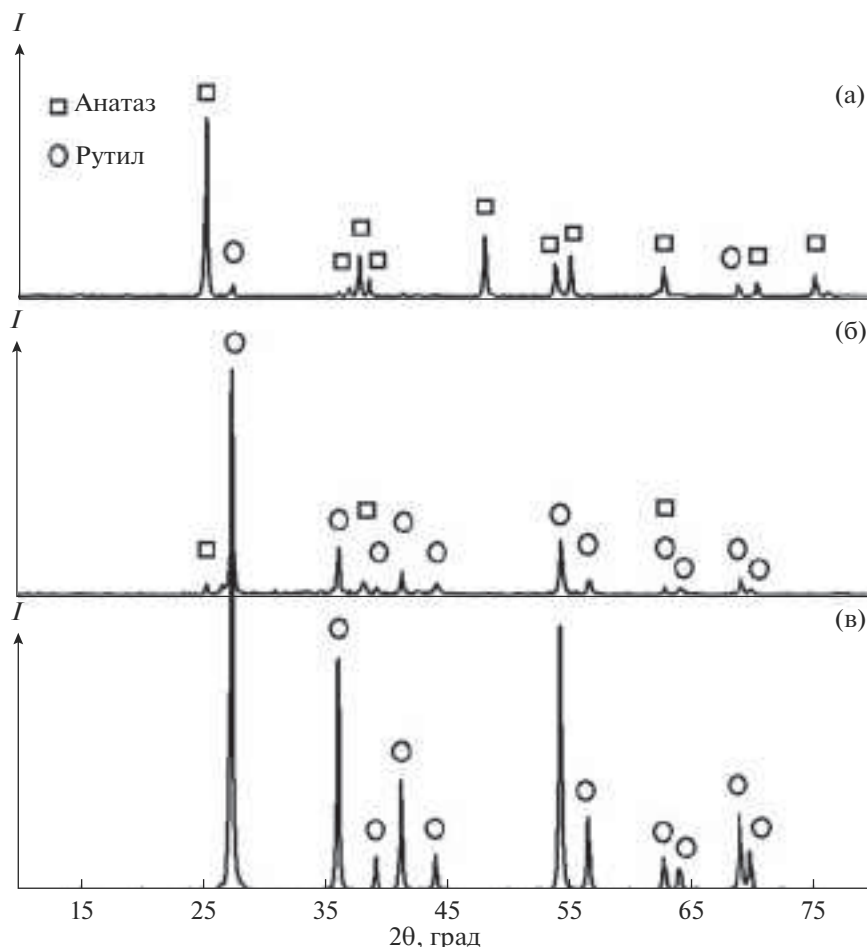
$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_0 - \beta_1)\cos\theta}, \quad (3)$$

где  $D$  – средний размер кристаллита (нм),  $k$  – коэффициент, зависящий от формы кристаллита ( $k = 0.9$ ),  $\lambda$  – длина волны CuK<sub>α</sub>-излучения ( $\lambda = 0.15406$  нм),  $\beta_0$  – физическая ширина дифракционного пика,  $\beta_1$  – инструментальное уширение дифракционного пика,  $\theta$  – 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 <sup>3</sup> | 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.

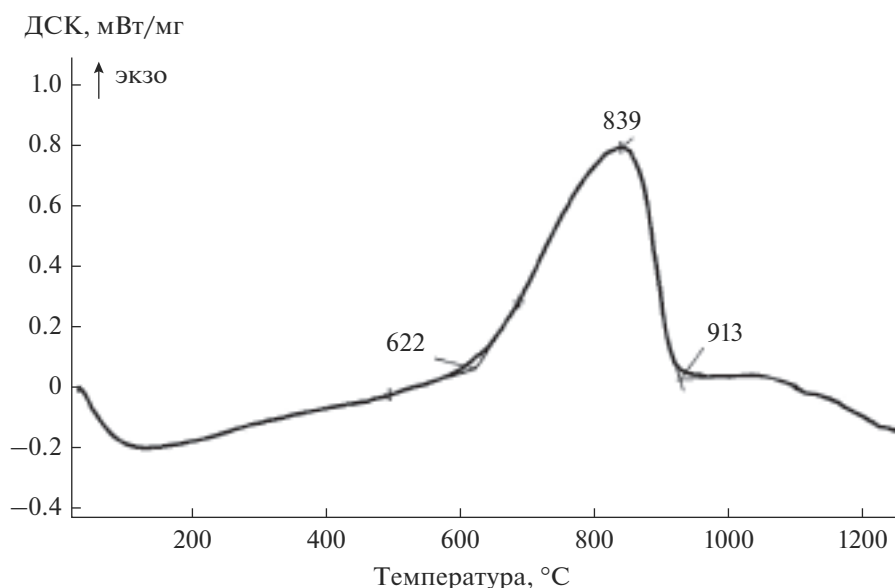


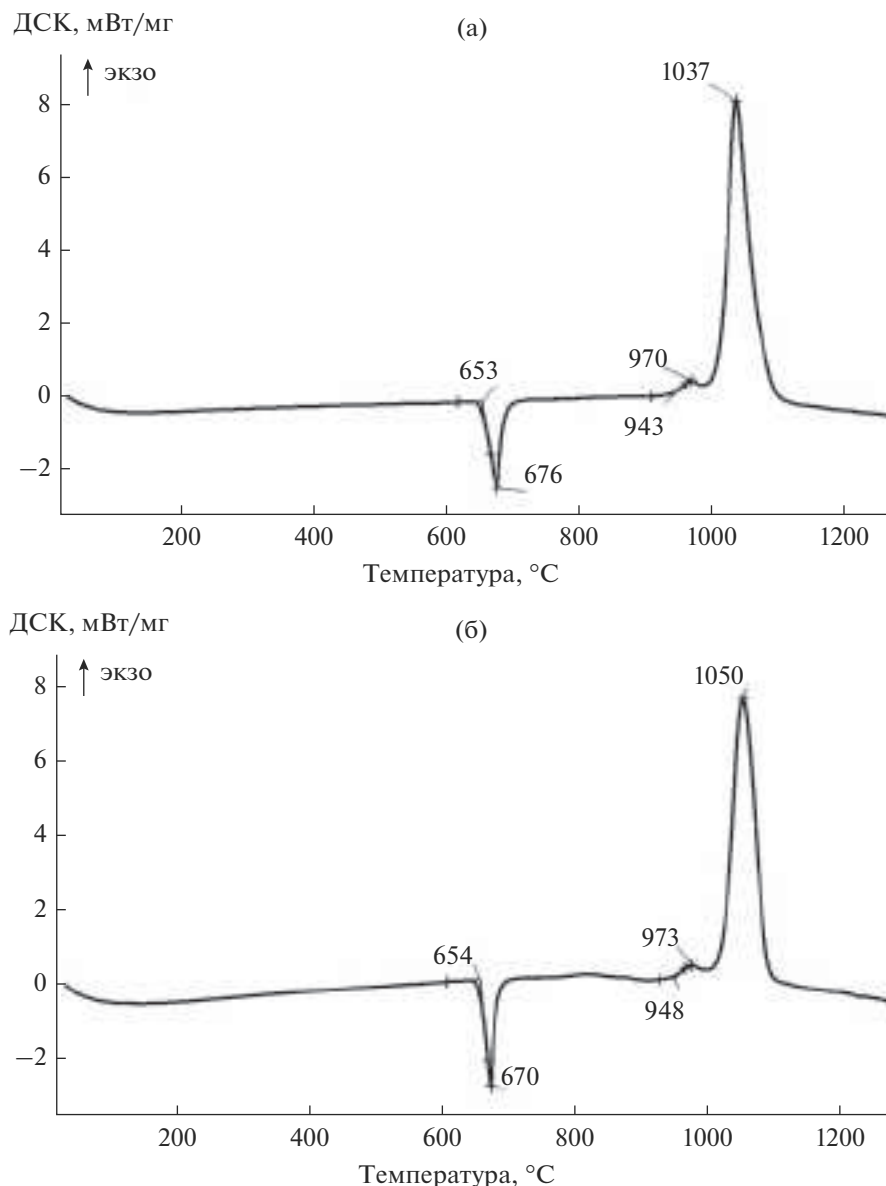
Рис. 2. ДСК-кривая анатаза при нагреве со скоростью 20°C/мин (аргон).

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  $670^\circ\text{C}$  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  $948^\circ\text{C}$ , а максимумы — при  $973$  и  $1050^\circ\text{C}$ . Результаты выполненных измерений согласуются с данными [11–13]. Так, исходя из результатов исследований, проведенных методом дифференциального термического анализа, взаимодействие  $\text{TiO}_2$  (анатаз) с  $\text{Al}$  сопровождается образованием экзотермических эффектов для смесей  $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al}$  и  $\text{TiO} + 2\text{Al}$  при  $975^\circ\text{C}$  [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  $\text{TiO}_2/\text{Al}$ , равных  $0.43$  и  $0.23$ , приведен в табл. 3. Согласно данным РФА, непрерывный нагрев смеси  $3\text{TiO}_2$  (анатаз) +  $7\text{Al}$  до  $1270^\circ\text{C}$  приводит к образованию интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , содержание которого в продуктах достигает  $47$  мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{TiO}_2$  (анатаз)/ $\text{Al} = 0.23$  способствовало об-

разованию интерметаллидов  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$ ,  $\text{AlTi}_3$  и небольшого количества титана (около  $7\%$ ) при значительном снижении содержания оксидов  $\text{TiO}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}$ . Полученные данные свидетельствуют о протекании процесса без достижения полного восстановления титана в условиях непрерывного нагрева до  $1270^\circ\text{C}$ . При изучении алюминотермического восстановления  $\text{TiO}_2$  установлено, что процесс сопровождается образованием оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}$ , а первичными продуктами взаимодействия являются либо  $\text{Al}_3\text{Ti}$  [9], либо  $\text{AlTi}$  [11].

Вид ДСК-кривых, полученных при нагреве до  $1450^\circ\text{C}$  смесей природного рутила с алюминием, указывает на слабое взаимодействие реагентов (рис. 4). Экзотермический эффект при  $920/997^\circ\text{C}$ , выявленный при нагреве смеси  $\text{TiO}_2$  (рутил)/ $\text{Al} = 0.43$ , имеет небольшую ( $-70$  Дж/г) энтальпию. Увеличение количества алюминия в смеси до  $\text{TiO}_2$  (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 ( $\text{TiO}_2$  (рутил)/ $\text{Al} = 0.43$ ) до  $1450^\circ\text{C}$  (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 ( $654^\circ\text{C}$ ) и небольшого количества вновь образовавшихся фаз ( $1308$ ,  $1323$ ,  $1371^\circ\text{C}$ ). 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 ( $1450^\circ\text{C}$ ) смеси реагентов с соотношением  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в продуктах выявлены оксиды  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_{0.428}$ . Металлические фазы представлены интерметаллидами  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ti}_3\text{Al}$  в количестве 20 мас. %, а также непрореагировавшим алюминием. При соотношении реагентов  $\text{TiO}_2$  (рутил)/ $\text{Al} = 0.23$  в продуктах нагрева количество металлических составляющих

$\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ti}_3\text{Al}$  уменьшается до 12 и 2 мас. % соответственно, а остаточного алюминия возрастает. Наряду с этим зафиксировано значительное (до 70%) количество промежуточных оксидов титана  $\text{Ti}_{0.78}\text{O}_{0.937}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_{0.428}$ ,  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ti}_{1.68}\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$  и  $\text{TiO}_2$ , что указывает на незавершенность процесса восстановления. По данным [24], образование субоксидов, например  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  и  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ , 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 <sub>2</sub>   | Al  |                            | металлические фазы                                                                                                        | оксидные фазы                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Анатаз  | 3.0                | 7.0 | 1270                       | Al <sub>3</sub> Ti (46)                                                                                                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (23), Ti <sub>0.78</sub> O <sub>0.937</sub> (17), (Ti <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8), Al <sub>2.67</sub> O <sub>4</sub> (6)                                                                                               |
| Анатаз  | 1.5                | 6.5 | 1270                       | Al <sub>3</sub> Ti (25), Al <sub>2</sub> Ti (19), Al <sub>1.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> (14), Ti (7), AlTi <sub>3</sub> (5) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18), TiO (6), Ti <sub>2</sub> O (2)                                                                                                                                                                                                                            |
| Рутил   | 3.0                | 7.0 | 1450                       | Al <sub>3</sub> Ti (16), Al (6), AlTi <sub>3</sub> (4)                                                                    | Ti <sub>0.78</sub> O <sub>0.937</sub> (32), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (16), Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (11), TiO <sub>0.428</sub> (8)                                                                                                                                                 |
| Рутил   | 1.5                | 6.5 | 1450                       | Al <sub>3</sub> Ti (13), Al (10), AlTi <sub>3</sub> (2)                                                                   | Ti <sub>0.78</sub> O <sub>0.937</sub> (18), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15), TiO (10), Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9), TiO <sub>0.428</sub> (9), Ti <sub>9</sub> O <sub>17</sub> (5), Ti <sub>1.68</sub> O <sub>3</sub> (4), Ti <sub>7</sub> O <sub>13</sub> (4), TiO <sub>2</sub> (2) |

**Таблица 4.** Фазовый состав продуктов взаимодействия смеси TiO<sub>2</sub> с алюминием при изотермическом (1400°C) нагреве в течение 60 мин

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

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

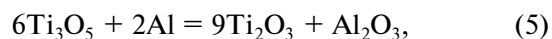
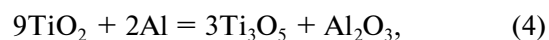
Изучение взаимодействия диоксида титана с алюминием в изотермических условиях при фиксированной температуре (1400°C) и продолжительности 60 мин позволяет более корректно проследить влияние модификаций TiO<sub>2</sub> на фазообразование. Фазовый состав продуктов изотермического нагрева смесей анатаза и рутила с алюминием при 1400 °C представлен на рис. 5, 6 и в табл. 4.

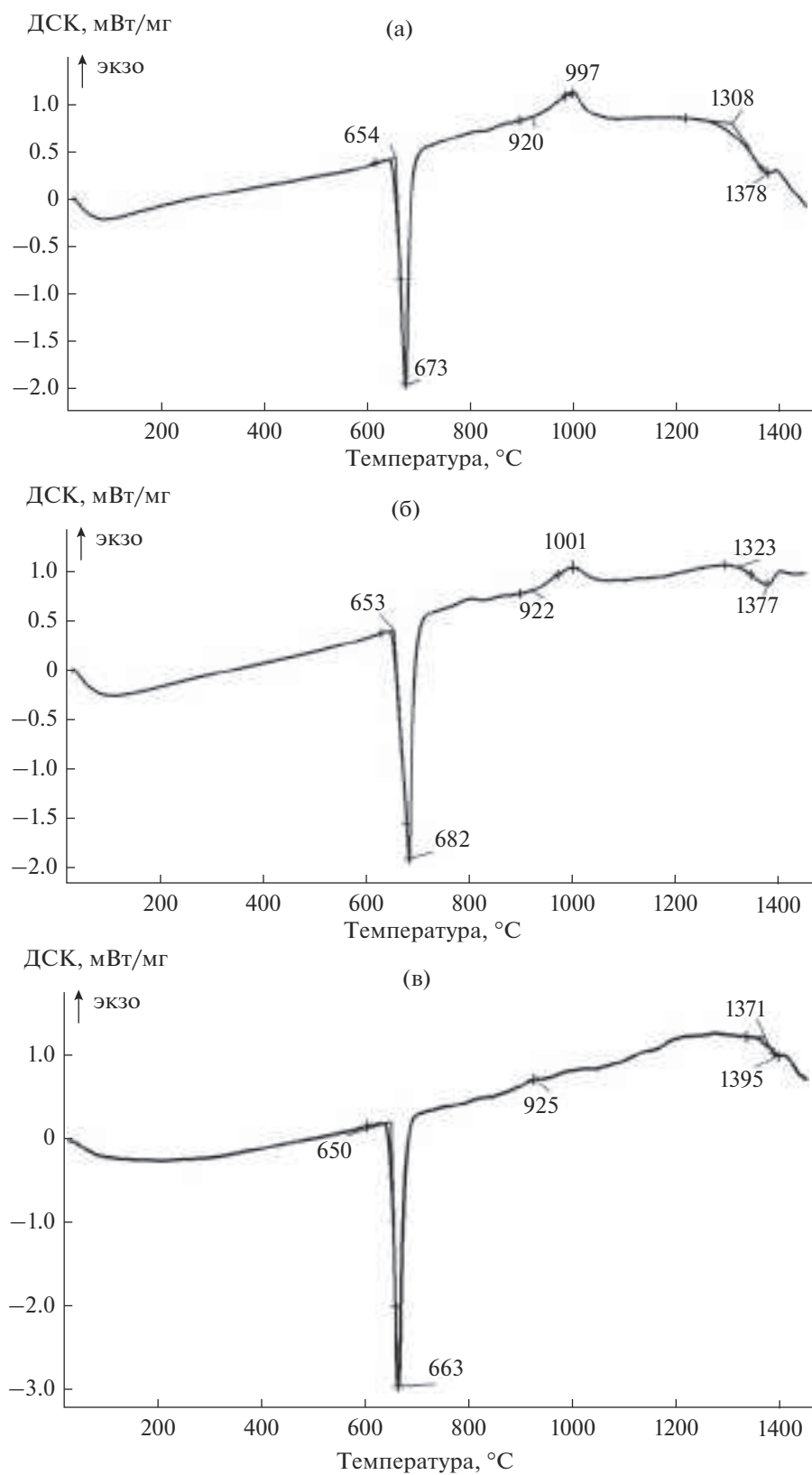
Анализ результатов РФА показал (табл. 4), что в процессе восстановления анатаза образуется интерметаллид Al<sub>3</sub>Ti при любых изученных соотношениях реагентов. Наряду с Al<sub>3</sub>Ti и остаточным Al присутствуют металлические фазы продуктов взаимодействия анатаза с алюминием: Al<sub>1.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>, Al<sub>0.95</sub>Ti<sub>1.05</sub> при TiO<sub>2</sub>/Al = 0.43 и Ti при TiO<sub>2</sub>/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<sub>0.716</sub>)<sub>3.76</sub>, TiO<sub>1.04</sub>, TiO<sub>2</sub>) 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

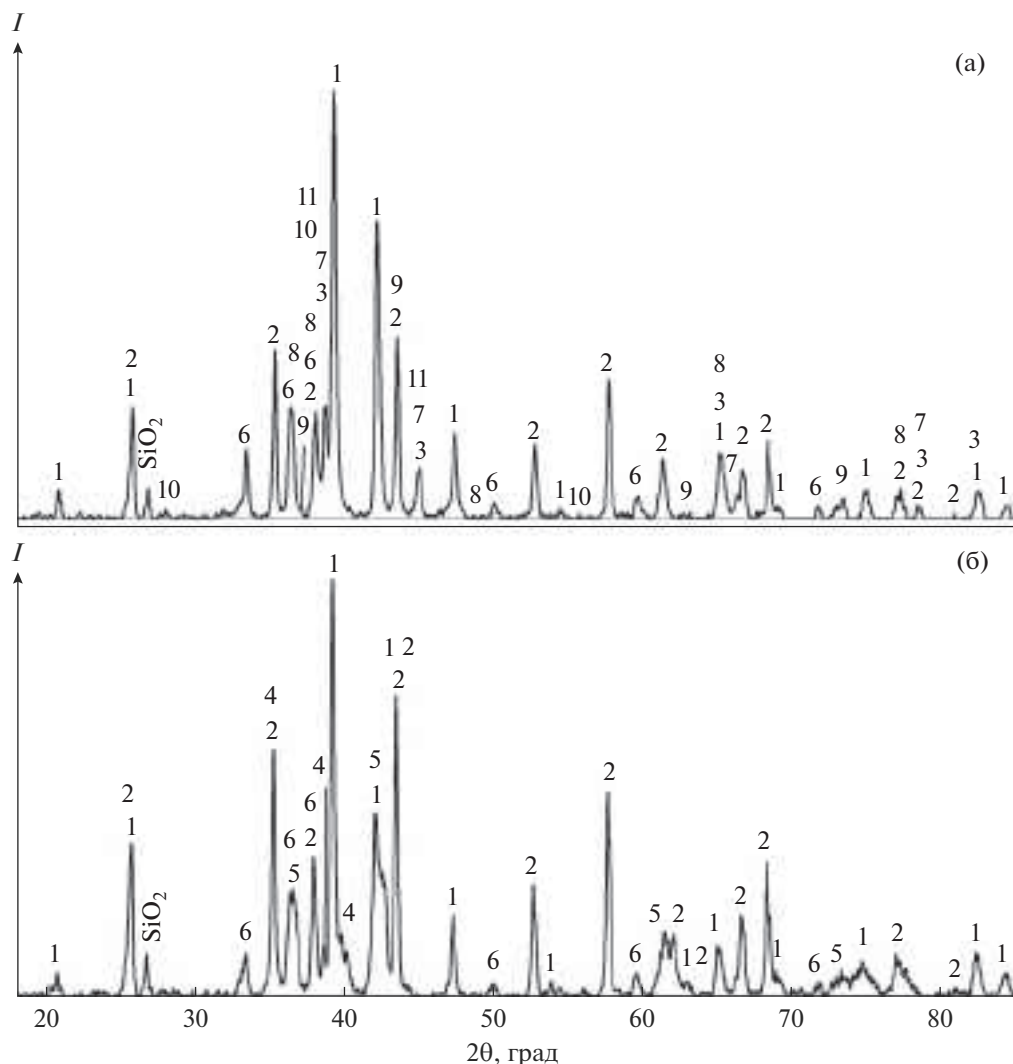
выявленного интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti в опытах с повышением расхода алюминия несколько возрастает, так же как и промежуточных оксидных соединений титана ((TiO<sub>1.156</sub>)<sub>3.19</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Однако доля Al<sub>3</sub>Ti, в сравнении с восстановлением анатаза, существенно ниже, что подтверждает результаты неизотермических опытов о меньшей реакционной способности рутила в процессах алюминотермического восстановления титана.

В целом, взаимодействие TiO<sub>2</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti, а также промежуточных оксидов и субоксидов титана переменного состава с общей формулой Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> [25–27]:

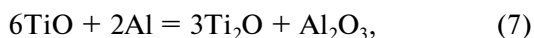
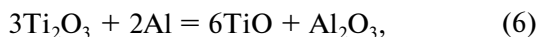




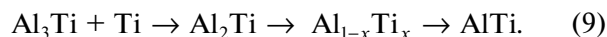
**Рис. 4.** ДСК-кривые смесей природного (а, б) и синтетического (в) рутила с алюминием при мольном соотношении  $\text{TiO}_2/\text{Al} = 0.43$  (а, в) и 0.23 (б) при нагреве со скоростью 20°C/мин (аргон).



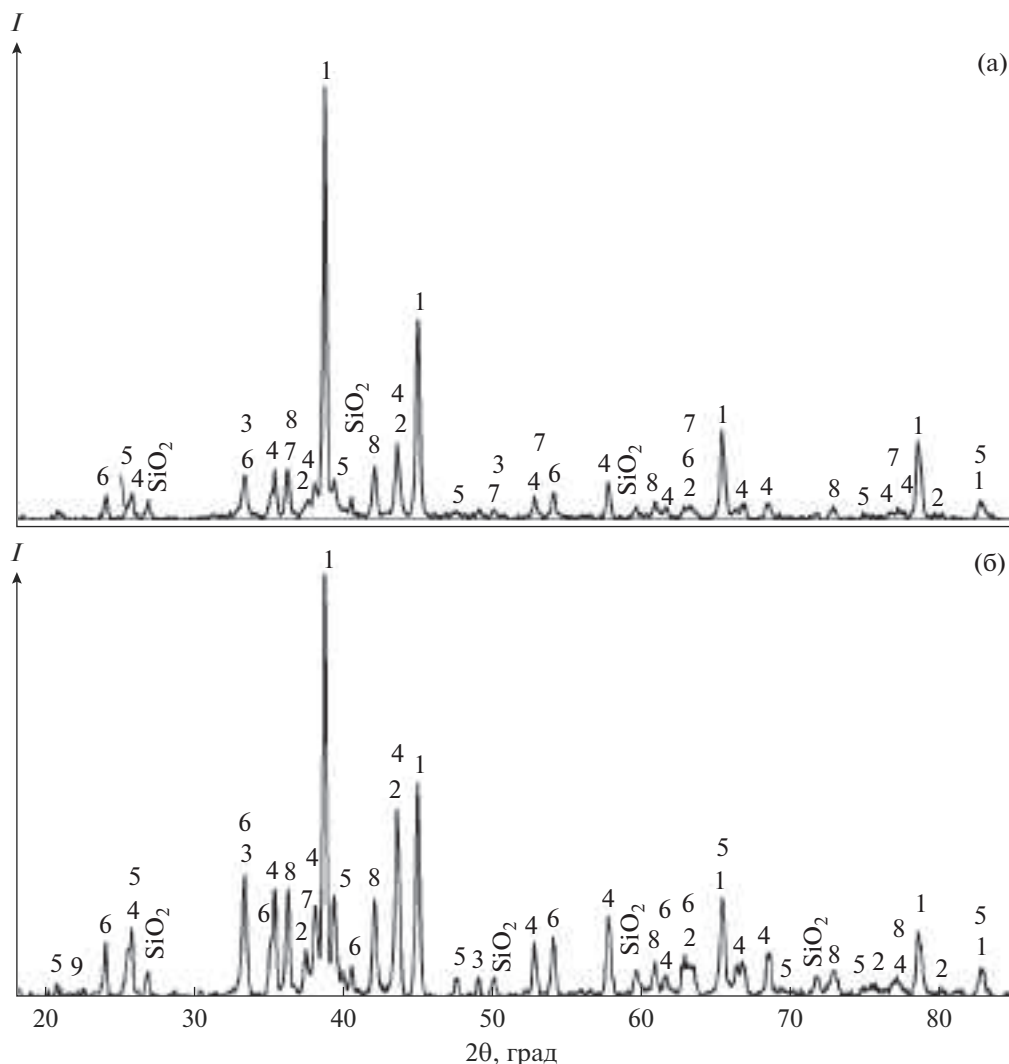
**Рис. 5.** Дифрактограммы продуктов алуминотермического восстановления анатаза при мольных соотношениях  $\text{TiO}_2/\text{Al}$ , равных 0.43 (а) и 0.23 (б), после изотермического нагрева при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 60 мин: 1 –  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF2 № 00-010-0173), 3 –  $\text{Al}$ , 4 –  $\text{Ti}$ , 5 –  $\text{TiO}$ , 6 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (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 –  $\text{TiO}_2$ , 11 –  $\text{Al}_{0.95}\text{Ti}_{1.05}$ , 12 –  $(\text{TiO}_{0.716})_{3.76}$ .



Механизм взаимодействия  $\text{TiO}_2$  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 ( $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}$ ,  $\text{AlTi}_3$ ), для гомогенизации которых требуются температуры выше  $1400^\circ\text{C}$ . В целом превращения интерметаллидных фаз могут реализовываться по схеме

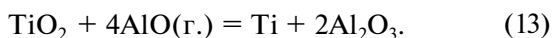
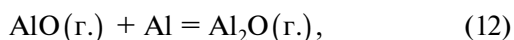
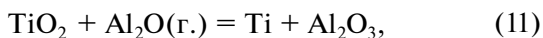


Помимо этого, взаимодействие оксидов металлов с алюминием, по-видимому, протекает с образованием низших оксидов алюминия:  $\text{Al}_2\text{O}$  и  $\text{AlO}$  [12]. Согласно данным [29, 30], более низкотемпературный субоксид  $\text{Al}_2\text{O}$  образуется в температурном интервале  $1050\text{--}1600^\circ\text{C}$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



**Рис. 6.** Дифрактограммы продуктов алюминотермического восстановления рутила при мольных соотношениях  $\text{TiO}_2/\text{Al}$ , равных 0.43 (а) и 0.23 (б), после изотермического нагрева при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 60 мин: 1 – Al, 2 –  $(\text{TiO}_{1.156})_{3.19}$ , 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF2 № 01-078-5519), 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF2 № 00-010-0173), 5 –  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , 6 –  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{TiO}_2/\text{Al}$ , 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 ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$  и др.), а также образование интерметаллидов преимущественного состава  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и нестехиометрических  $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ . 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  $\text{TiO}_2$  // *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 ( $\text{Ti,Cr,Nb}$ ) $\text{O}_2$  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,  $\text{Al-TiO}_2$  // 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  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{TiO}_2$  and Doped- $\text{TiO}_2$  // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. P. 1527–1534.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.246>
21. *Локишин 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –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  $\text{TiO}_2$  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:  $\text{Al}_2\text{O}$  and  $\text{AlO}$  // *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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 2300–2600 К, энтальпии атомизации  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$  // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 4. С. 609–612.