

СОВМЕСТНОЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИТАНА И РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ

© 2021 г. **В.Ф. Балакирев, Т.В. Осинкина, С.А. Красиков, Е.М. Жилина, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия
Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 20.01.20 г., доработана 23.09.20 г., подписана в печать 28.09.20 г.

Аннотация: Изучены особенности фазообразования при совместном алюминотермическом восстановлении титана, ниобия, тантала, ванадия из их оксидов с использованием методов термодинамического моделирования, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Применение компьютерного термодинамического моделирования позволило прогнозировать в металлотермическом процессе оптимальные температурные условия, состав и соотношение реагентов в шихтах, поведение элементов и последовательность формирования фаз. Для выявления кинетической и термохимической составляющих процесса термодинамические расчеты были дополнены дифференциально-термическими исследованиями с помощью метода совмещенной сканирующей калориметрии. Анализ теоретических и экспериментальных данных позволил установить, что взаимодействие алюминия с диоксидом титана протекает через стадию образования монооксида титана и характеризуется, в зависимости от соотношения в шихтах Al и TiO₂, формированием интерметаллических соединений Ti_xAl_y различного состава (TiAl₃, TiAl, Ti₂Al). При частичной замене диоксида титана на оксиды ниобия, тантала и ванадия металлотермический процесс при взаимодействиях в системах Al–TiO₂–Nb₂O₅, Al–TiO₂–Ta₂O₅ и Al–TiO₂–V₂O₅ имеет аналогичный характер, вступает в активную фазу после появления жидкого алюминия, сопровождается экзотермическими эффектами и характеризуется приоритетным образованием алюминидов титана и двойных и тройных интерметаллических соединений алюминия с редкими тугоплавкими металлами V группы – AlNb₃, Al₃Nb, Al₃Ta, Al₃(Ti_{1-x}Ta_x), Al₃(Ti_{0,8}V_{0,2}). Совместное превращение диоксида титана и пентаоксидов редких тугоплавких металлов в процессе восстановления осуществляется через последовательные и параллельные стадии образования простых и сложных оксидов элементов с низкими степенями окисления.

Ключевые слова: фазообразование, алюминотермическое восстановление, титановые сплавы, редкие металлы, интерметаллические соединения.

Балакирев В.Ф. – советник РАН, чл.-кор. РАН, докт. хим. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). E-mail: vfbal@mail.ru.

Осинкина Т.В. – аспирант, мл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. E-mail: cool-ezhk@yandex.ru.

Красиков С.А. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН, проф. Уральского гос. горного университета (620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30). E-mail: sankr@mail.ru.

Жилина Е.М. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. E-mail: ezhilina@bk.ru.

Ведмидь Л.Б. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН, ст. науч. сотр. УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: elarisa100@mail.ru.

Жидовинова С.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. E-mail: zhysv@yandex.ru.

Для цитирования: Балакирев В.Ф., Осинкина Т.В., Красиков С.А., Жилина Е.М., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Совместное металлотермическое восстановление титана и редких тугоплавких металлов V группы. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 1. С. 57–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-57-65.

Joint metallothermic reduction of titanium and rare refractory metals of V group

V.F. Balakirev, T.V. Osinkina, S.A. Krasikov, E.M. Zhilina, L.B. Vedmid', S.V. Zhidovinova

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 20.01.2020, revised 23.09.2020, accepted for publication 28.09.2020

Abstract: The features of phase formation during the joint aluminothermic reduction of titanium, niobium, tantalum, vanadium from their oxides using methods of thermodynamic modeling, differential thermal and X-ray phase analysis were studied. Computer thermodynamic

modeling made it possible to predict the optimal temperature conditions in the metallothermic process, composition and ratio of reagents in the charge, behavior of elements and sequence of phase formation. Thermodynamic calculations were supplemented by differential thermal studies using the combined scanning calorimetry method to identify the kinetic and thermochemical components of the process. An analysis of theoretical and experimental data allowed us to establish that the interaction of aluminum with titanium dioxide proceeds through the stage of titanium monoxide formation and features by the formation of Ti_xAl_y intermetallic compounds of various compositions ($TiAl_3$, $TiAl$, Ti_2Al) depending on the Al and TiO_2 ratio in the charge. When titanium dioxide is partially replaced by niobium, tantalum and vanadium oxides, the metallothermic process during interactions in the $Al-TiO_2-Nb_2O_5$, $Al-TiO_2-Ta_2O_5$ and $Al-TiO_2-V_2O_5$ systems has a similar nature, enters the active phase once liquid aluminum appears, is accompanied by exothermic effects and features by the priority formation of titanium aluminides and binary and ternary intermetallic aluminum compounds with Group 5 rare refractory metals – $AlNb_3$, Al_3Nb , Al_3Ta , $Al_3(Ti_{1-x}, Ta_x)$, $Al_3(Ti_{0,8}V_{0,2})$. The joint conversion of titanium dioxide and rare refractory metal pentoxides during the reduction process is carried out through sequential and parallel stages of the formation of simple and complex element oxides with low oxidation states.

Keywords: phase formation, aluminothermic reduction, titanium alloys, rare metals, intermetallic compounds.

Balakirev V.F. – advisor of the Russian Academy of Sciences (RAS), corresponding member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), chief researcher of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch (UrB) of the RAS (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsena str., 101). E-mail: vfbal@mail.ru.

Osinkina T.V. – postgraduate student, junior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS. E-mail: cool-ezhk@yandex.ru.

Krasikov S.A. – Dr. Sci. (Eng.), chief researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS, prof. of the Ural State Mining University (620144, Russia, Ekaterinburg, Kuibysheva str., 30). E-mail: sankr@mail.ru.

Zhilina E.M. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS. E-mail: ezhilina@bk.ru.

Vedmid' L.B. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS, senior researcher of the Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: elarisa100@mail.ru.

Zhidovinova S.V. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS. E-mail: zhysv@yandex.ru.

For citation: Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Joint metallothermic reduction of titanium and rare refractory metals of V group. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 1. P. 57–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-57-65.

Введение

Макромеханизм процессов восстановления металлов из их оксидов газообразными и углеродсодержащими восстановителями в свое время был представлен в «адсорбционно-каталитической теории восстановления окислов металлов», разработанной научной школой под руководством чл.-кор. АН СССР Г.И. Чуфарова [1, 2]. Использование металлотермических восстановителей, а также комплексное восстановление сложных полиметаллических оксидов имеют некоторые особенности, но подчиняются закономерностям адсорбционно-каталитической теории, которая остается по-прежнему актуальной [3].

Металлические композиции на основе системы $Al-Ti$ обладают уникальными теплофизическими [4, 5] и структурными [6–13] характеристиками и востребованы в качестве конструкционных материалов для авиа- и ракетной техники (например, деталей газотурбинных двигателей), могут использоваться как защитные покрытия, характеризую-

ющиеся высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также как лигатуры для производства специальных алюминиевых и титановых сплавов. Известны методы металлотермического восстановления титана [14] и других металлов (например, Zr, Nb, Ta, Mo, Ni, V) из оксидных соединений, среди которых применяются процессы как с использованием только тепла экзотермических реакций [15, 16], так и с дополнительным подводом электрической энергии [17–21]. При получении сплавов с содержанием Ti более 40 % последний способ представляется перспективным, так как позволяет исключить применение в шихтах необходимых для поддержания теплового режима процесса дорогостоящих и экологически вредных тепловых добавок.

Для успешной реализации металлотермического процесса требуются данные о последовательности образования металлических и оксидных соединений и целесообразности использования того

или иного восстановителя. В выполненных ранее исследованиях рассмотрены особенности фазообразования при алюминотермическом получении сплавов Al—Ti [18, 19] и Al—Zr [19], Al—Ti—Ni и Al—Ti—Ni—Mo [20], Al—Ti—Zr [21] и Al—Nb—Ta [22]. Было выявлено, что алюминотермическое восстановление титана из его диоксида при температурах более 1000 °С протекает через стадию образования монооксида титана [19—21] и характеризуется, в зависимости от соотношения Al и TiO₂, образованием интерметаллидов Ti_xAl_y (TiAl₃, TiAl, Ti₂Al).

Совместное восстановление титана с никелем и молибденом [20] и цирконием [21] при взаимодействии алюминия со смесями TiO₂—NiO, TiO₂—MoO₂, TiO₂—NiO—MoO₂, ZrO₂—TiO₂ характеризовалось образованием интерметаллидов Ni₃Ti, MoNi₄, NiAl, TiAl, Al₃Ti, Al₃Ni₂, NiAl₃, Al₆MoTi, ZrAl₂, Al₃Zr. При этом извлечение Ni, Mo и Ti в металлическую фазу составляло более 90 %. В настоящей статье представлены данные физико-химических исследований фазообразования при взаимодействии алюминия с бинарными смесями диоксида титана и оксидов редких тугоплавких металлов V группы: TiO₂—Nb₂O₅, TiO₂—Ta₂O₅ и TiO₂—V₂O₅.

Методика проведения исследований

Возможность осуществления совместного алюминотермического восстановления металлов из оксидов оценивалась при использовании термодинамического моделирования (ТМ) с помощью программного пакета HSC-8 [23], работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы. В металлотермических процессах температурные изменения в интервале от 100 до 1500 °С не существенно влияют на вероятность протекания реакций [17—21]. Поэтому выполненное ТМ было направлено на выявление зависимостей образования соединений от изменения расхода алюминия по отношению к массе оксидных смесей в диапазоне от 0 до 80 % для $t = 1450$ °С и общего давления 1 атм.

Металлотермический процесс, как правило, имеет многостадийный характер. Для определения стадий формирования фаз, подбора оптимальных условий восстановления термодинамические расчеты были дополнены дифференциально-терми-

ческими исследованиями (ДТА) с применением метода совмещенной сканирующей калориметрии, где учитывались кинетическая и термодинамическая составляющие процесса. При проведении экспериментов ДТА использовался синхронный термоанализатор «STA 449F3 Jupiter» (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия), позволяющий проводить термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) исследования на одном образце в идентичных условиях. Измерения выполнялись в тиглях из Al₂O₃ с крышками в токе аргона, расход газа составлял 30 мл/мин. Нагрев шихт от комнатной температуры до 1450 °С осуществлялся со скоростью 5°/мин. В экспериментах применяли навески с массой 30—50 мг.

Полученные после ДТА образцы продуктов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционная картина фиксировалась с помощью дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu, Япония) с автоматическим программным управлением. По относительной интенсивности линий различных фаз оценивалось их количественное соотношение. Расшифровка дифрактограмм выполнялась с использованием литературных данных, а также карточек JCPDS (International Centre for Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

Результаты и их обсуждение

Термодинамический анализ взаимодействий в смеси Al—12,1TiO₂—40,2Nb₂O₅ (мас.%) при изменении расхода Al-восстановителя показал, что ниобий и титан могут практически полностью перейти в металлическую фазу в виде металлического ниобия или алюминидов Al₃Ti, Nb₂Al, Nb₃Al, TiAl (рис. 1, а). При расходе алюминия менее 30 % предпочтительнее образование алюминидов ниобия, чем алюминидов титана. Как видно из рис. 1, б, восстановление ниобия и титана происходит через образование их оксидов низшей валентности — NbO₂, NbO и TiO соответственно.

Результаты дифференциально-термического анализа (рис. 2) выявили эндотермический эффект с пиком при температуре 664 °С на кривой ДСК, что свидетельствует о плавлении алюминия. С ростом температуры на кривой ТГ, видимо за счет окисления алюминия кислородом газовой атмосферы, зафиксировано увеличение массы образца. При температуре 1073 °С начинается образование

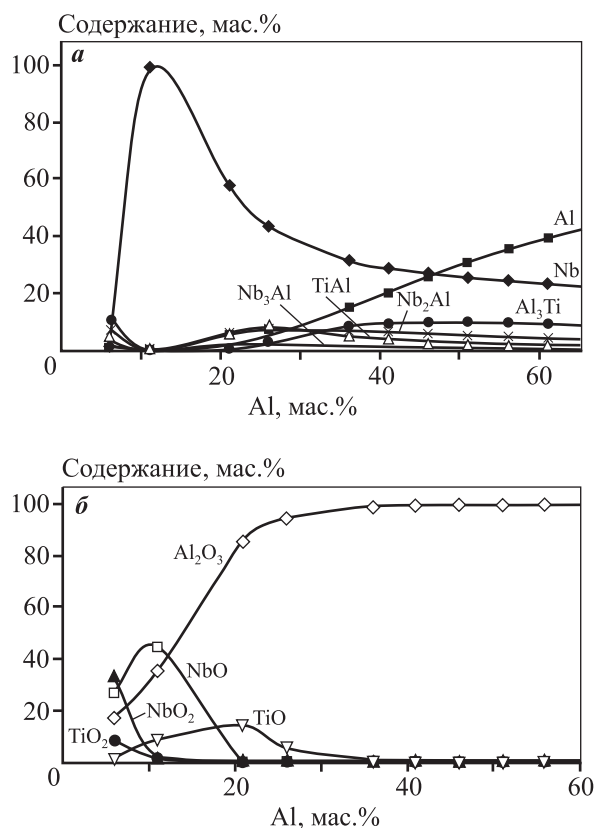


Рис. 1. Зависимость равновесного состава металлической (а) и оксидной (б) фаз от расхода восстановителя – алюминия при его взаимодействии со смесью 12,1TiO₂–40,2Nb₂O₅ при $t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 1. Dependence of equilibrium composition of metal (а) and oxide (б) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture 12,1TiO₂–40,2Nb₂O₅ at $t = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

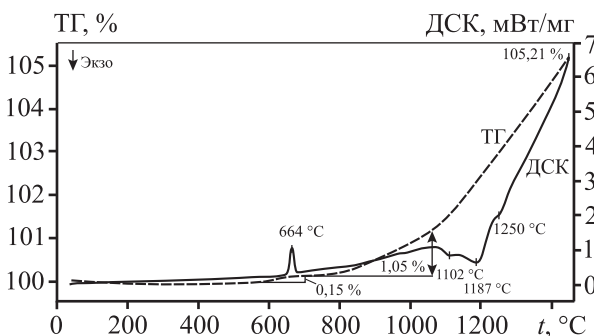


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты состава 12,1TiO₂–40,2Nb₂O₅–47,7Al (мас.%) со скоростью 5°/мин в атмосфере аргона

Fig. 2. TG and DSC curves at 12,1TiO₂–40,2Nb₂O₅–47,7Al (wt.%) charge heating at a rate of 5°/min in argon atmosphere

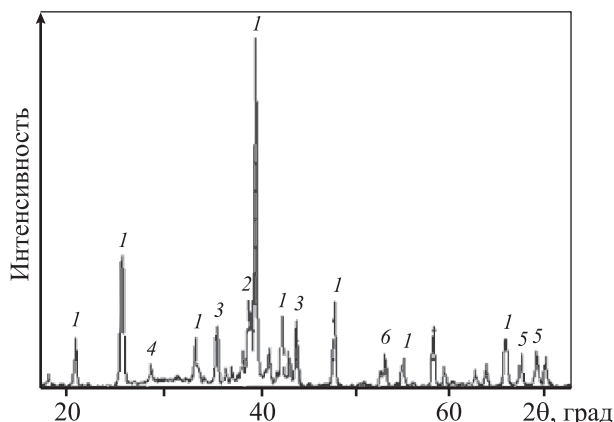


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов восстановления шихты состава 12,1TiO₂–40,2Nb₂O₅–47,7Al (мас.%)

1 – Al₃Nb, 2 – AlNb₃, 3 – Al₂O₃, 4 – Nb₂O₅, 5 – TiO₂, 6 – Al₃Ti

Fig. 3. XRD pattern of 12,1TiO₂–40,2Nb₂O₅–47,7Al (wt.%) charge reduction products

1 – Al₃Nb, 2 – AlNb₃, 3 – Al₂O₃, 4 – Nb₂O₅, 5 – TiO₂, 6 – Al₃Ti

интерметаллидов, проявляющееся на кривой ДСК как сочетание экзотермических эффектов для разных соединений в диапазоне $t = 1070\div 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. По результатам РФА (рис. 3), в продуктах эксперимента обнаружены алюминиды ниобия и титана: AlNb₃, Al₃Nb, Al₃Ti, а также оксиды алюминия, титана [24] и ниобия. Вследствие относительно низкого содержания в исходной шихте диоксида титана, в условиях эксперимента образование алюминидов титана происходит в незначительном количестве. Фиксация на дифрактограммах только рефлексов TiO₂ и Nb₂O₅ может свидетельствовать о больших скоростях превращения промежуточных оксидов титана и ниобия (например, TiO, NbO, NbO₂) до металлов с нулевой степенью окисления.

Замена в шихте пентаоксида ниобия на пентаоксид тантала в соотношении 22,5TiO₂–34,5Ta₂O₅–43,0Al, согласно термодинамическим расчетам (рис. 4, а), должна приводить к образованию алюминидов титана (Al₃Ti) и тантала (Al₃Ta). Восстановление титана и тантала происходит через образование их оксидов (рис. 4, б) с низшими степенями окисления элементов – TiO и TaO соответственно.

По данным термического анализа (рис. 5), в температурном диапазоне 900–1050 °C на кривой ДСК зафиксирован экзотермический эффект с пиком при $t = 1010\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вероятно, это свя-

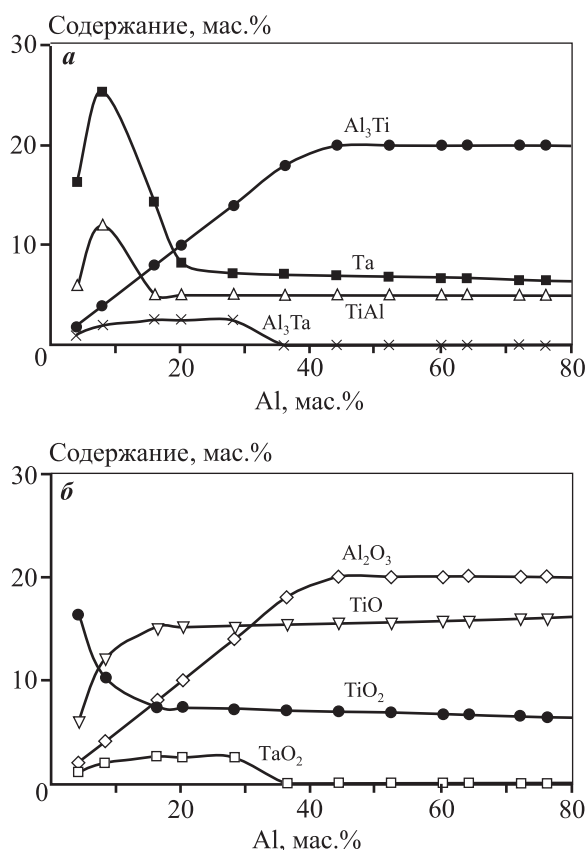


Рис. 4. Зависимость равновесного состава металлической (а) оксидной (б) фазы от расхода восстановителя – алюминия при его взаимодействии со смесью $22,5\text{TiO}_2-34,5\text{Ta}_2\text{O}_5$ при $t = 1450^\circ\text{C}$

Fig. 4. Dependence of equilibrium composition of metal (a) and oxide (b) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture $22,5\text{TiO}_2-34,5\text{Ta}_2\text{O}_5$ at $t = 1450^\circ\text{C}$

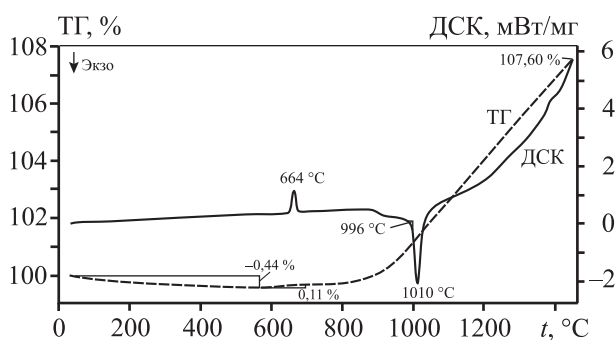


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты состава $22,5\text{TiO}_2-34,5\text{Ta}_2\text{O}_5-43,0\text{Al}$ (мас.%) со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ в токе аргона

Fig. 5. TG and DSC curves at $22,5\text{TiO}_2-34,5\text{Ta}_2\text{O}_5-43,0\text{Al}$ (wt.%) charge heating at a rate of $5^\circ/\text{min}$ in argon flow

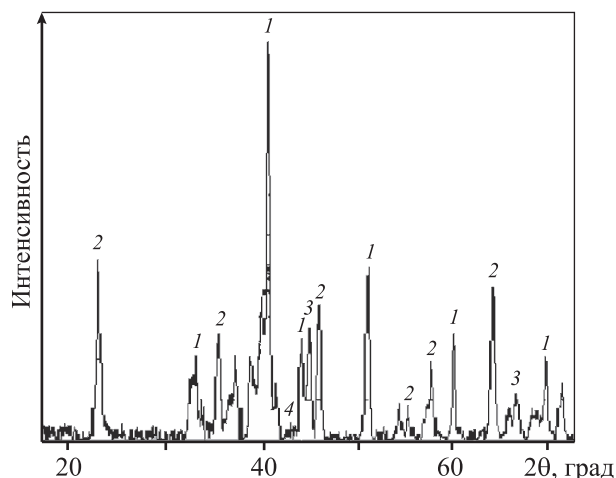


Рис. 6. Дифрактограмма продуктов после нагрева смеси $22,5\text{TiO}_2-34,5\text{Ta}_2\text{O}_5-43,0\text{Al}$ (мас.%) до $t = 1450^\circ\text{C}$
1 – $\text{Al}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)$, 2 – Al_2O_3 , 3 – TaO , 4 – TiO_2

Fig. 6. XRD pattern of products after $22,5\text{TiO}_2-34,5\text{Ta}_2\text{O}_5-43,0\text{Al}$ (wt.%) mixture heating to $t = 1450^\circ\text{C}$
1 – $\text{Al}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)$, 2 – Al_2O_3 , 3 – TaO , 4 – TiO_2

зано с формированием обогащенной танталом матрицы интерметаллида $\text{Al}-\text{Ti}$ в виде (рис. 6) твердого раствора $\text{Al}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)$, что согласуется с данными термодинамического моделирования (см. рис. 4, б). Восстановление тантала, по данным РФА, согласуется с результатами термодинамического моделирования и протекает через стадию образования его монооксида TaO (рис. 6). Существенный рост массы опытного образца с повышением температуры более 850°C , очевидно, объясняется окислением жидкого алюминия.

Снижение содержания пентаоксида тантала Ta_2O_5 в шихте с 34,5 до 6 % при термодинамической оценке взаимодействия компонентов не отразилось на полноте восстановления металлов и образовании алюминидов Al_3Ti , TiAl и Al_3Ta (рис. 7, а). Оксидная фаза (рис. 7, б) характеризовалась присутствием Al_2O_3 и оксидов титана и тантала различной валентности.

Экспериментальное изучение взаимодействия в смеси $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-6\text{Ta}_2\text{O}_5$ (мас.%) методом ДТА (рис. 8) показало, что процесс восстановления металлов из их оксидов и характеризуется на кривой ДСК несколькими экзотермическими эффектами с пиковыми температурами 885,9 и 1312°C . Значительный прирост массы при $t > 850^\circ\text{C}$, очевидно,

связан с преимущественным окислением алюминия. Рентгенофазовый анализ (рис. 9) выявил в продуктах ДТА присутствие обогащенного титаном тройного интерметаллида $Al_3(Ti_{1-x}, Ta_x)$,

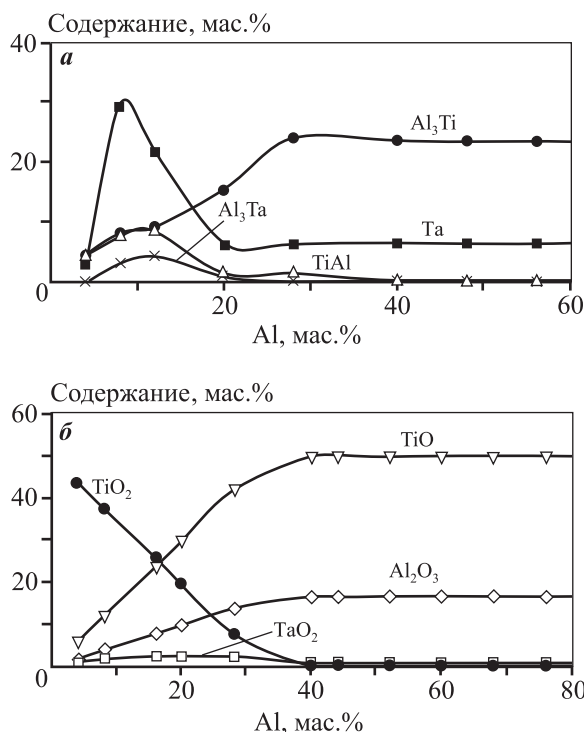


Рис. 7. Зависимость равновесного состава металлической (а) и оксидной (б) фаз от расхода восстановителя – алюминия при его взаимодействии со смесью $50TiO_2-6Ta_2O_5$ при $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 7. Dependence of equilibrium composition of metal (а) and oxide (б) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture $50TiO_2-6Ta_2O_5$ at $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$

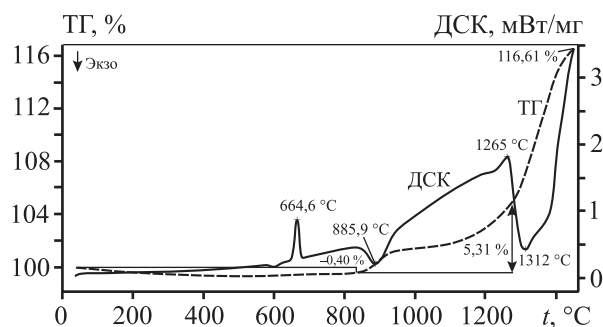


Рис. 8. Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты состава $44Al-50TiO_2-6Ta_2O_5$ (мас.%) со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ в токе аргона

Fig. 8. TG and DSC curves at $44Al-50TiO_2-6Ta_2O_5$ (wt.%) charge heating at a rate of $5^\circ/\text{min}$ in argon flow

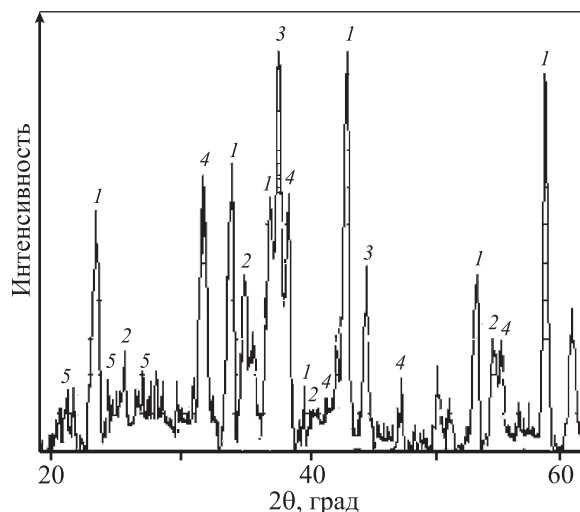


Рис. 9. Дифрактограммы продуктов восстановления шихты $44Al-50TiO_2-6Ta_2O_5$ (мас.%)

1 – Al_2O_3 ; 2 – TiO_2 ; 3 – Al; 4 – $Al_3(Ti_{1-x}Ta_x)$; 5 – Ta_2O_5

Fig. 9. XRD pattern of $44Al-50TiO_2-6Ta_2O_5$ (wt.%) charge reduction products

1 – Al_2O_3 ; 2 – TiO_2 ; 3 – Al; 4 – $Al_3(Ti_{1-x}Ta_x)$; 5 – Ta_2O_5

а также оксидов алюминия, титана и тантала. Отсутствие рефлексов низших оксидов Ti и Ta, очевидно, свидетельствует о больших скоростях превращения TiO до металлической формы и, возможно, малом количестве образующихся TaO или TaO_2 .

Термодинамическая оценка взаимодействия в смесях $Al-50TiO_2-6V_2O_5$ (рис. 10, а) указывает на преимущественное образование алюминида AlTi и возможное формирование интерметаллида Al_3V . Оксидная фаза (рис. 10, б) характеризовалась присутствием оксида алюминия и оксидов титана и ванадия различной валентности.

Данные ДТА (рис. 11) указывают на многостадийный процесс при совместном восстановлении титана и ванадия алюминием с проявлением большого экзотермического эффекта при $t = 1400\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно результатам РФА (рис. 12), это может быть связано с образованием сложного оксида $(Ti_{0,7}V_{0,3})_2O_3$ и интерметаллида $Al_3(Ti_{0,8}V_{0,2})$. Обнаруженные на дифрактограмме рефлексы свидетельствуют о восстановлении титана и ванадия через стадию образования оксидов с низшими степенями окисления элементов. Заметное увеличение массы образцов, начинающееся при температурах более $700\text{ }^\circ\text{C}$, как и в случае с системами, содержащими ниобий и тантал, очевидно, связано

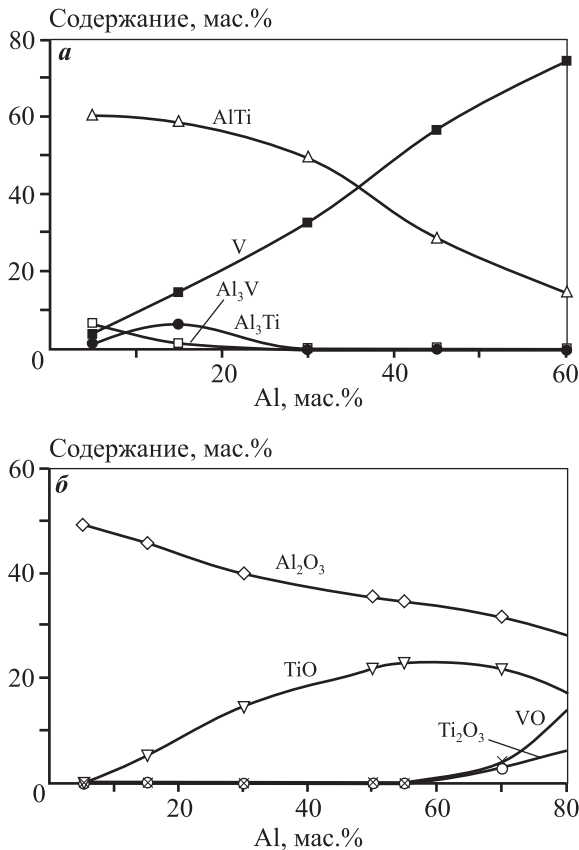


Рис. 10. Зависимость равновесного состава металлической (а) и оксидной (б) фаз от расхода восстановителя – алюминия при его взаимодействии со смесью $50\text{TiO}_2-6\text{V}_2\text{O}_5$ при $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 10. Dependence of equilibrium composition of metal (a) and oxide (b) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture $50\text{TiO}_2-6\text{V}_2\text{O}_5$ at $t = 1450\text{ }^\circ\text{C}$

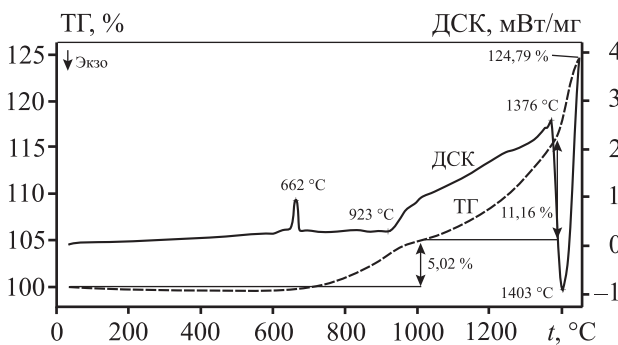


Рис. 11. Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты состава $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-6\text{V}_2\text{O}_5$ (мас.%) со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ в среде аргона

Fig. 11. TG and DSC curves at $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-6\text{V}_2\text{O}_5$ (wt.%) charge heating at a rate of $5^\circ/\text{min}$ in argon atmosphere

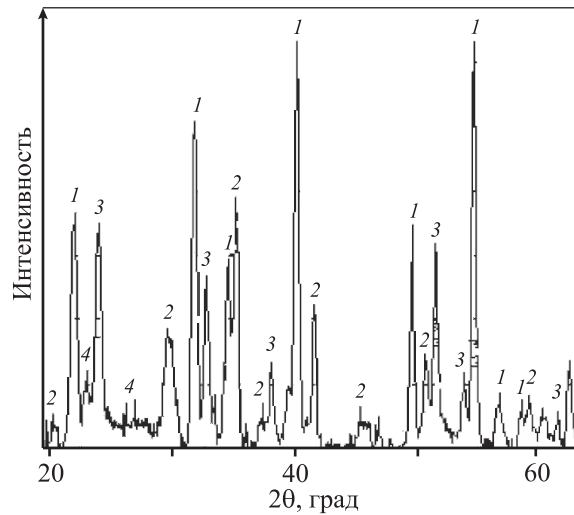


Рис. 12. Дифрактограмма продуктов восстановления шихты $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-6\text{V}_2\text{O}_5$

1 – Al_2O_3 , 2 – $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_2\text{O}_3$, 3 – TiO_2 , 4 – $\text{Al}_3\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}$

Fig. 12. XRD pattern of $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-6\text{V}_2\text{O}_5$ charge reduction products

1 – Al_2O_3 , 2 – $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_2\text{O}_3$, 3 – TiO_2 , 4 – $\text{Al}_3\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2}$

с активным окислением алюминия кислородом газовой атмосферы, что и подтверждается данными РФА.

Заключение

Поведение ниобия, тантала и ванадия при взаимодействиях в системах $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ имеет аналогичный характер и сопровождается приоритетным образованием бинарных (Al_3Nb , AlNb_3 , Al_3Ta , Al_3V) и тройных ($\text{Al}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x)$ и $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{0.2})$) алюминидов. Совместное алюминотермическое восстановление титана как с ниобием, так и с танталом и ванадием протекает через стадию образования промежуточных соединений – оксидов Ti , Nb , Ta , V с низкими степенями окисления элементов и характеризуется большими скоростями превращения этих оксидов до металлической формы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с привлечением оборудования ЦКП «Урал-М».

Acknowledgments: *The research was conducted as part of the government task to the Institute of Metallurgy of the RAS Ural Branch using the equipment of the Ural-M Common Use Center.*

Литература/References

1. Чуфаров Г.И., Татиевская Е.П. Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов. В сб.: *Проблемы металлургии*. Под ред. А.Н. Самарина. М.: АН СССР, 1953. С. 15–32.
Chufarov G.I., Tatievskaya E.P. Adsorption-catalytic theory of metal oxides reduction. In: *Problemy metallurgii*. Ed. A.N. Samarin. Moscow: AN SSSR, 1953. P. 15–32 (In Russ.).
2. Чуфаров Г.И., Татиевская Е.П. Механизм и кинетика восстановления окислов металлов. В сб.: *Физико-химические основы доменного процесса и современная практика производства чугуна*. Под ред. В.В. Михайлова. Свердловск: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1956. С. 21–64.
Chufarov G.I., Tatievskaya E.P. Mechanism and kinetics of metal oxides reduction. In: *Physicochemical foundations of the blast furnace process and modern practice of cast iron production*. Ed. V.V. Mikhailov. Sverdlovsk: GNTI po chernoj i tsvetnoj metallurgii, 1956. P. 21–64 (In Russ.).
3. Крутилин А.Н., Кухарчук М.Н., Сычева О.А. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом. *Литье и металлургия*. 2012. No. 2. С. 11–16.
Krutilin A.N., Kukharchuk M.N., Sycheva O.A. Solid phase recovery of iron oxides by carbon. *Lit'e i metallurgiya*. 2012. No. 2. P. 11–16 (In Russ.).
4. Egrý I, Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical properties of γ -titanium aluminate: The European IMPRESS Project. *Int. J. Thermophys.* 2007. No. 28. P. 1026–1036.
5. Mahdouk K., Gachon J.-C., Boirden L. Enthalpies of formation of the Al–Nb intermetallic compounds. *J. Alloys Compd.* 1998. No. 268. P. 118–121.
6. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egrý I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al–Ti alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2012. No. 258. P. 3269–3275.
7. Asta M. de Fontaine D., Van Schilfgaarde M. First-principles study of phase stability of Ti–Al intermetallic compounds. *J. Mater. Res.* 1993. Vol. 8. P. 2554.
8. Boehlert C.J. Part III. The tensile behavior of Ti–Al–NbO + Bcc orthorhombic alloys. *Metal. Trans. A.* 2001. Vol. 32A. P. 1977–1988.
9. Popil F., Douin J. The dislocation microstructure in orthorhombic O Ti₂AlNb deformed between room temperature and 800 °C. *Phil. Mag. A.* 1996. Vol. 73. No. 5. P. 1401–1418.
10. Chunggen Zhou, Huibin Xu, Kyoo Young Kim. The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy. *Met. Mater. Trans. A.* 2000. Vol. 31A. No. 10. P. 2391–2394.
11. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti₂AlNb alloys: opportunities and challenges. *Adv. Mater. Process.* 2014. Vol. 175. No. 5. P. 23–27.
12. Jihua Peng, Shiqiong Li, Yong Mao, Xunfang Sun. Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system. *Mater. Lett.* 2002. No. 53. P. 57–62.
13. Li-Hua Ye, Hao Wang, Gang Zhou, Qing-Miao Hu, Rui Yang. Phase stability of TiAl–X (X = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, and Mn) alloys. *J. Alloys Compd.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153291>.
14. Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I. SVS metallurgy of titanium aluminides. *Int. J. SHS.* 2005. Vol. 14. No. 3. P. 219–234.
15. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
Napalkov V.I., Makhov S.V. Alloying and modifying of aluminum and magnesium. Moscow: MISIS, 2002 (In Russ.).
16. Мурач Н.Н. Аллюминотермия титана. М.: ЦНИИцветмет, 1958.
Murach N.N., Lisienko V.T. Aluminothermy of Titanium. Moscow: TsNIITsvetmet, 1958 (In Russ.).
17. Гасик М.И., Лякишев И.Л., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988.
Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Theory and technology of ferroalloy production. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).
18. Красиков С.А., Надольский А.Л., Пономаренко А.А., Ситникова О.А., Жидовинова С.В. Металлотермическое получение сплавов титан–алюминий в контролируемых температурных условиях. *Цвет. металлы*. 2012. No. 6. С. 68–71.
Krasikov S.A., Nadol'skii A.L., Ponomarenko A.A., Sitnikova O.A., Zhidovinova S.V. Metallothermic preparation of titanium–aluminum alloys under temperature-controlled conditions. *Tsvetnye Metally*. 2012. No. 6. P. 68–71 (In Russ.).
19. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of

- titanium and zirconium from oxides. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2018. No. 8. P. 733—736.
20. Krasikov S.A., Zhilina E.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Zhidovinova S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic reduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 8. P. 771—775.
21. Жилина Е.М., Красиков С.А., Агафонов С.Н., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Термодинамические и кинетические особенности совместного алюминиотермического восстановления титана и циркония из оксидов. *Бутлеровские сообщения*. 2016. Т. 45. No. 1. С. 130—135.
- Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Thermodynamic and kinetic peculiarities of joint aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2016. Vol. 45. No. 1. P. 130—135 (In Russ.).
22. Nunes C.A., Pinatti D.G., Robin A. Nb—Ta alloys by aluminothermic reduction of Nb₂O₅/Ta₂O₅ mixtures and electron beam melting. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. No. 17. P. 305—314.
23. Roine A. Outokumpu HSC chemistry for windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
24. Feng W., Wang Q., Kong Q., Zhu X., Wu J., Sun Ch. Influence of high-temperature water vapor on titanium film surface. *Oxidat. Met.* 2016. Vol. 86. P. 179—192.