

УДК 669.715

**ОСОБЕННОСТИ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНА
В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ ТАНТАЛА И ВАНАДИЯ**

© 2019 г. Л. Б. Ведмидь^{a, b, *}, Е. М. Жилина^a, Т. В. Осинкина^a, С. А. Красиков^a,
С. В. Жидовинова^a, Е. В. Никитина^{b, c}

^aИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^cИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: elarisa100@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2018

После доработки 02.08.2018

Принята к публикации 15.08.2018

Выполнено теоретическое и экспериментальное моделирование процессов совместного алюминотермического восстановления титана и тантала, титана и ванадия из их пентаоксидов. Установлена последовательность и особенности образования соединений в системах $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$.

Ключевые слова: сплав, алюминотермическое восстановление, интерметаллические соединения, фазообразование.

DOI: 10.1134/S0235010619040133

ВВЕДЕНИЕ

Востребованность интерметаллидных сплавов на основе титана и алюминия в промышленности обусловлена их высокой коррозионной стойкостью, повышенными механическими и технологическими свойствами. Легирование базового состава сплава системы $\text{Ti}-\text{Al}$ тугоплавкими металлами V подгруппы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева позволит расширить диапазон их технико-экономических показателей, таких как жаропрочность, жаростойкость, предел текучести сплавов, устойчивость к агрессивным средам применения.

Алюминотермическое восстановление является широко применяемым видом получения титановых лигатур и сплавов [1, 2]. Эффективность реализации процесса легирования сплава может быть определена по содержанию в конечном продукте заданного целевого компонента. Для достоверного моделирования протекания сложных металлотермических процессов используют как расчетные методы, так и экспериментальные.

В более ранних работах [3–6] описаны особенности взаимодействия оксида титана и алюминия и обогащения их металлами V, VI, VIII групп и гадолинием. Отмечено, что общей закономерностью при восстановлении алюминием титана из его диоксида на начальной стадии процесса является образование монооксида титана TiO . При дальнейшем повышении температуры наблюдается образование различных интерметаллических соединений в зависимости от состава исходной шихты и введения легирующих элементов. Целью настоящей работы является моделирование процесса фазообразования в шихте на основе Ti и Al при введении пентаоксидов тантала и ванадия, выявления особенностей протекания процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального определения эволюции фазовых превращений при восстановлении титана из шихты, обогащенной оксидом тантала или оксидом ванадия: $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-6\text{Ta}_2\text{O}_5$; $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-6\text{V}_2\text{O}_5$ (мас. %), использовали метод дифференци-

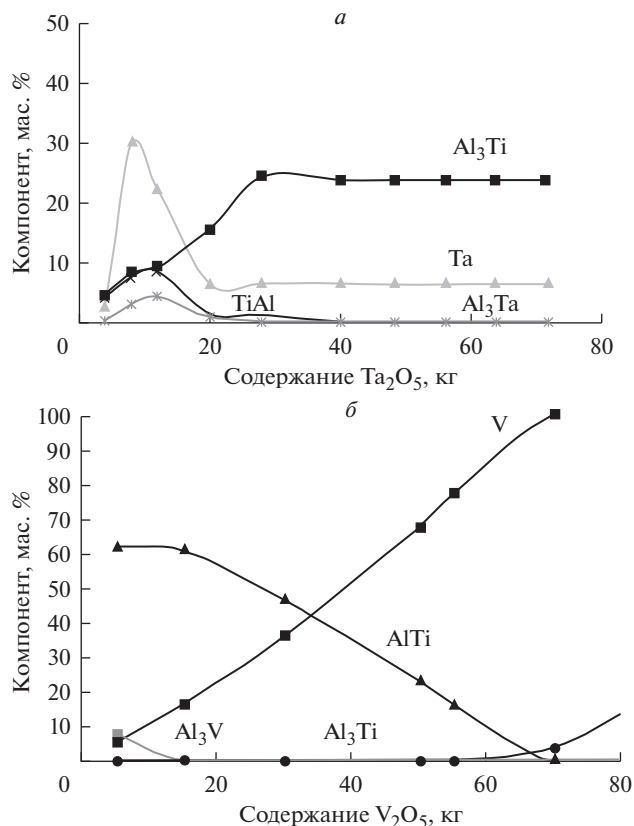


Рис. 1. Зависимость равновесного состава фаз от расхода восстановителя в системах (а) 44Al–50TiO₂–6Ta₂O₅; (б) 44Al–50TiO₂–6V₂O₅ (мас. %).

альной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенный с методом термogrавиметрии (ТГ).

Опыты проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH). Температурная программа обеспечила нагрев шихт от комнатной температуры до 1450°C со скоростью 5°/мин в атмосфере аргона, расход газа составлял 30 мл/мин. Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления выполнен с помощью дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) с автоматическим программным управлением, в CuK_α-излучении. Идентификация рентгенограмм проведена на основе карточек JCPDS (International Centre For Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее рациональным способом прогнозирования закономерностей взаимодействия составляющих компонентов шихт, на наш взгляд, является термодинамическое моделирование, которое проведено с использованием программного пакета HSC-6.1 [7]. Расчеты выполнены для интервала температур 30–1500°C и давления 1 атм. Основываясь на результатах моделирования для шихты Al : TiO₂ = 1 : 1, представленных в [6] и для шихт с легированием танталом и ванадием (рис. 1, 2) можно прогнозировать образование соединений AlTi, Al₃Ti, Al₂O₃, оксидов титана и ванадия.

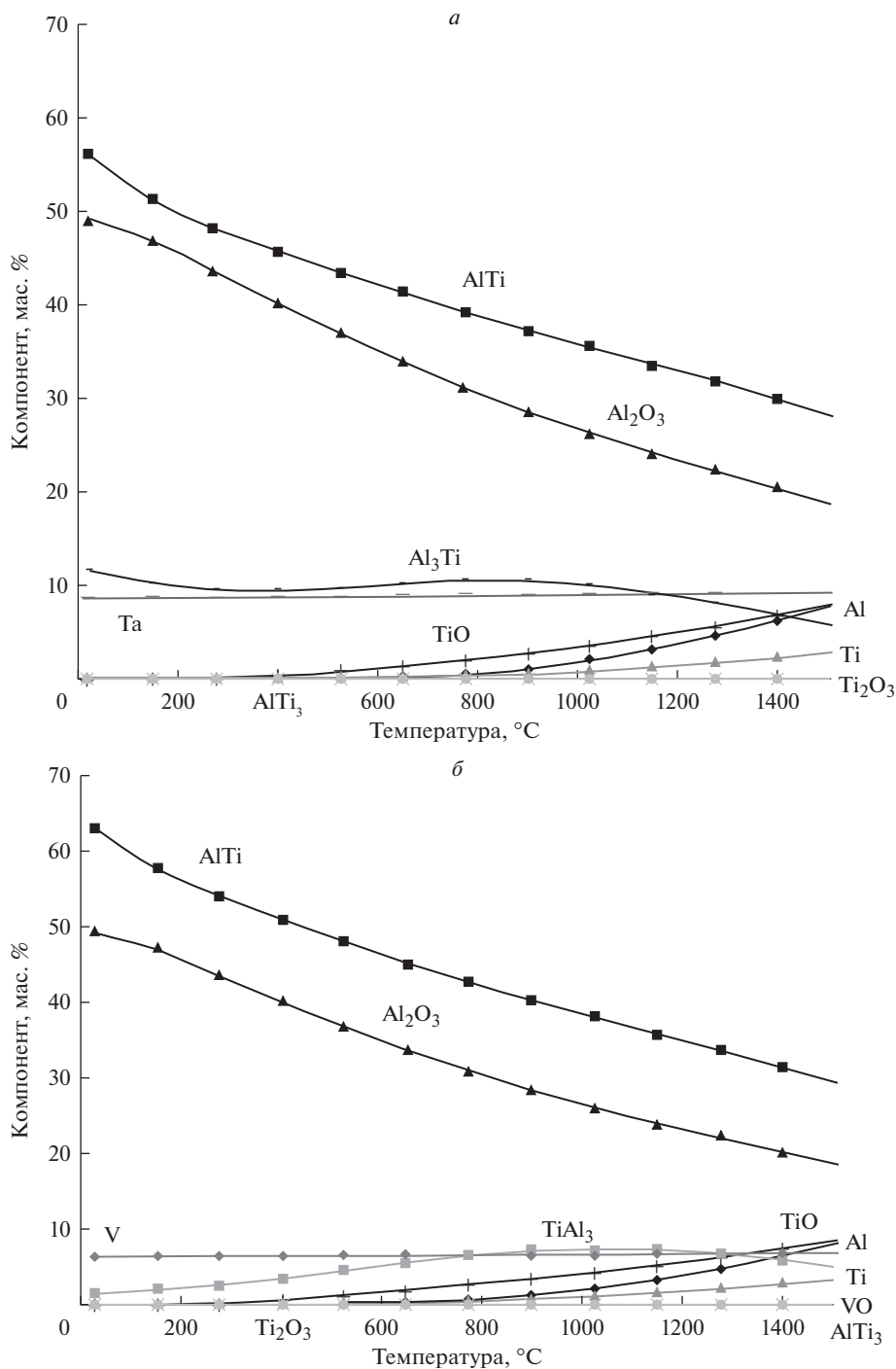


Рис. 2. Зависимость равновесного состава фаз от температуры в системах (а) 44Al–50TiO₂–6Ta₂O₅; (б) 44Al–50TiO₂–6V₂O₅ (мас. %).

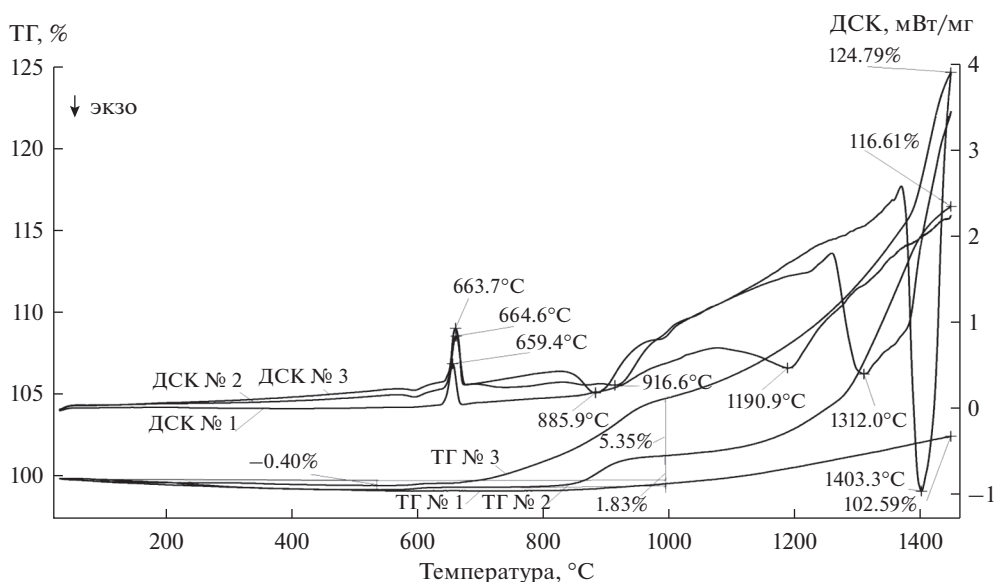


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты (1) 50Al–50TiO₂; (2) 44Al–50TiO₂– 6Ta₂O₅; (3) 44Al–50TiO₂– 6V₂O₅ (мас. %).

Алюминий взаимодействует с TiO₂ с образованием интерметаллических соединений общей формулы Al_xTi_y, проходя через стадию образования монооксида титана. Эти данные подтверждаются результатами дифференциально-термического (рис. 3) и рентгенофазового анализов (РФА) (рис. 4). При замене части диоксида титана на оксиды тантала и ванадия по данным термодинамического моделирования возможно образование интерметаллидов Al₃Ta и Al₃V. Термограммы дифференциально-термического анализа демонстрируют наличие эффектов в пиком 1312°C (для системы содержащей оксид тантала) и 1403.3°C (для системы включающей оксид ванадия) свидетельствующие об образовании Al₃(Ta,Ti) и Al₃(Ti_{0.8}V_{0.2}), соответственно. Несмотря на похожесть диаграмм состояния систем Al–Ti, Al–Ta и Al–V [8] наблюдается существенное отличие в кинетике образования интерметаллического соединения. Вероятной причиной этого является разная реакционная способность оксидов тантала и ванадия при взаимодействии с восстановителем – алюминием. Дополнительно по данным РФА в обеих системах фиксируется наличие рефлексов Al₂O₃, TiO₂. Заметные изменения массы образцов в температурном интервале 850–1000°C, совпадающие с эффектами на кривых ДСК, показывают окисление образцов, приводящее к образованию сложных оксидов тантала и ванадия на основе оксидов титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена эволюция образования оксидных и металлических соединений при термическом восстановлении алюминием титана и тантала из их оксидов. Отмечено различие в кинетике образования интерметаллических соединений в системах.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН, с привлечением оборудования ЦКП “Урал-М”.

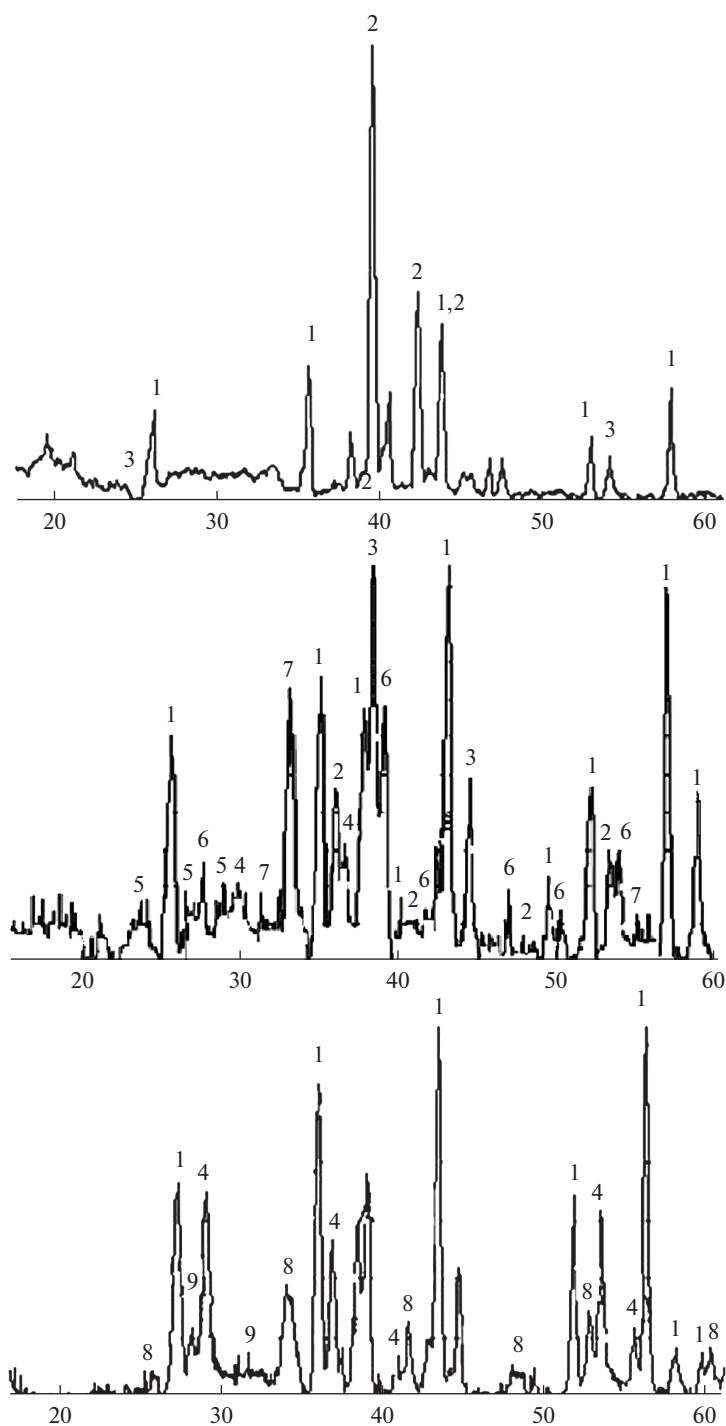


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления шихты (а) 50Al–50TiO₂; (б) 44Al–50TiO₂–6Ta₂O₅; (в) 44Al–50TiO₂–6V₂O₅ (мас. %). Обозначения фаз: (1) Al₂O₃; (2) Al₃Ti; (3) TiO; (4) TiO₂; (5) Ta₂O₅; (6) Al₃(TiTa); (7) (TiTa)₂O₃; (8) (TiV)₂O₃; (9) Al₃(Ti_{0.8}V_{0.2}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I. SVS Metallurgy of titanium aluminides // Int. J. SHS. 2005. **14**. № 3. P. 219–234.
2. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирования алюминия и магния Москва: МИСИС, 2002.
3. Красиков С.А., Надольский А.Л., Пономаренко А.А., Ситникова О.А., Жидовинова С.В. Металлотермическое получение сплавов титан-алюминий в контролируемых температурных условиях // Цветные металлы. 2012. № 6. С. 68–71.
4. Krasikov S.A., Zhilina Ye.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Vedmid' L. B., Zhidovinova S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic coreduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides // Russian Metallurgy. 2016. № 8. P. 771–775.
5. Осинкина Т.В., Красиков С.А., Жилина Е.М., Агафонов С.Н., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Влияние ниобия и тантала на особенности фазообразования при металлотермическом взаимодействии алюминия с диоксидом титана // Расплавы. 2018. № 5. С. 553–560.
6. Vedmid' L.B., Zhilina Ye.M., Krasikov S.A., Merkushev A.G. Experimental evaluation of the interaction of titanium and gadolinium oxides with aluminum // Russian Metallurgy. 2018. № 8. P. 787–791.
7. Roine A. Outokumpu HSC chemistry for Windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical Database. Pori: Outokumpu research OY, 2006.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева М.: Машиностроение, 1996.

**Features of the Aluminothermal Restoration of Titanium in the Presence
of Tantal and Vanadium Oxides**

*L. B. Vedmid'^{1, 2}, E. M. Zhilina¹, T. V. Osinkina¹, S. A. Krasikov¹,
S. V. Zhidovinova¹, E. V. Nikitina^{2, 3}*

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural federal university, Yekaterinburg, Russia*

³*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia*

Theoretical and experimental modeling of the joint aluminothermic reduction of titanium and tantalum, titanium and vanadium from their pentooxides has been performed. The sequence and features of the formation of compounds in the systems Al–TiO₂–Ta₂O₅ and Al–TiO₂–V₂O₅ are established.

Keywords: alloy, aluminothermic reduction, intermetallic compounds, phase formation

REFERENCES

1. Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I. SVS Metallurgy of titanium aluminides // Int. J. SHS. 2005. **14**. № 3. P. 219–234.
2. Napalkov V.I., Mahov S.V. Legirovanie i modifizirovanija aljuminija i magnija [Doping and Modifying Aluminum and Magnesium] M.: MISIS. 2002 (in Russian).
3. Krasikov S.A., Nadol'skij A.L., Ponomarenko A.A., Sitnikova O.A., Zhidovinova S.V. Metallo-termicheskoe poluchenie spлавov titan-aljuminij v kontroliruemyh temperaturnyh uslovijah [Metal-thermal production of titanium-aluminum alloys in controlled temperature conditions] // Tsvetnye metally. 2012. № 6. P. 68–71 (in Russian).
4. Krasikov S.A., Zhilina Ye.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic coreduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides // Russian Metallurgy. 2016. № 8. P. 771–775.

5. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Vliyaniye niobiya i tantala na osobennosti fazoobrazovaniya pri metallotermicheskom vzaimodeystvii alyuminiya s dioksidom titana [Effect of niobium and tantalum on the peculiarities of phase formation during the metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide] // Rasplavy. 2018. № 5. P. 553–560 (in Russian).
6. Vedmid' L.B., Zhilina Ye.M., Krasikov S.A., Merkushev A.G. Experimental evaluation of the interaction of titanium and gadolinium oxides with aluminum // Russian Metallurgy. 2018. № 8. P. 787–791.
7. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
8. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem [State diagrams of double metallic systems]: Spravochnik: T.I. / Pod red. N.P. Lyakisheva M.: Mashinostroyeniye, 1996 (in Russian).