

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН, В. В. БОГОЛЮБОВ и В. В. ЛАПИН

### НИЗШИЕ ОКИСЛЫ ТИТАНА В ШЛАКАХ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Общеизвестно, что материальный баланс алюмотермических плавок для получения высокотитанистых металлических сплавов неизменно показывает повышенный угар алюминия сверх нормального его количества, расходующегося на восстановление окислов шихты до металла. Естественно полагать, что эта излишняя его затрата идет на параллельное восстановление части титана до низших его окислов, остающихся в шлаке.

Теоретически рассуждая, в алюмотермическом процессе должны протекать следующие химические реакции:



Для восстановления двуокиси титана до полтораоксида по реакции (2) требуется расход на 1 кг титана 0,188 кг алюминия, а для восстановления ее до одноокиси по реакции (3) — 0,376 кг алюминия.

И вот на практике оказывается, что при расчете баланса отношение избыточного алюминия к количеству титана, остающемуся в шлаке, получается всегда в пределах между 0,188 и 0,376, что должно отвечать одновременному присутствию в нем как полтораоксида, так и одноокиси титана (ср. рис. 1).

Представляло значительный интерес определить, в каких же именно минералогических формах содержатся эти окислы в соответственных шлаках, и одновременно решить не менее важный вопрос,

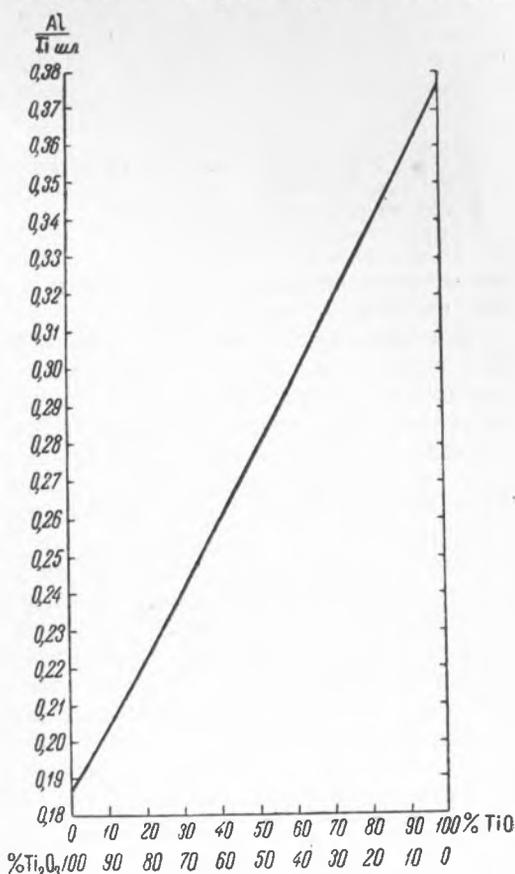


Рис. 1

## Количественно-минералогический состав шлака № 1154

	%	Мол. кол.	Металл	Плавиковый шпат CaF <sub>2</sub>	Ольгатит CaS	Нитрид титана TiN	β-глинозем CaO · 6 (Al, Ti) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Полутораокись титана Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Одноокись титана TiO	Шпинель (Mg, Fe)O · F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Корунд	Остаток
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,42	—	—	—	—	—	0,16	12,26	—	—	—	—
TiO . . . . .	13,21	—	—	—	—	—	—	—	13,21	—	—	—
Ti . . . . .	1,34	—	—	—	—	1,34*	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	62,14	0,6030	—	—	—	—	14,88	—	—	0,07	47,19	—
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,11	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—
FeO . . . . .	0,32	0,0045	—	—	—	—	—	—	—	0,32	—	—
CaO . . . . .	1,38	0,0246	—	—	—	—	1,38	—	—	—	—	—
Ca . . . . .	0,62	—	—	0,47	0,15	—	—	—	—	—	—	—
MgO . . . . .	0,14	0,0035	—	—	—	—	—	—	—	0,14	—	—
Щелочи . . . . .	0,26	0,0028	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,26
S . . . . .	0,12	0,0037	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—
F . . . . .	0,44	0,0232	—	0,44	—	—	—	—	—	—	—	—
N . . . . .	0,39	0,0279	—	—	—	0,39	—	—	—	—	—	—
Металл . . . . .	5,72	—	5,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма . . . . .	99,79	—	5,72	0,91	0,27	1,73	16,42	12,26	13,21	1,64	47,19	0,44

\* Ti 1,34% эквивалентно TiO 1,79%; прибавляя сюда 13,21% TiO в форме свободной одноокиси титана получаем 15% золотисто-желтой массы, подсчитанной под микроскопом (см. текст).

не возникают ли здесь также еще и какие-либо иные неокислородные соединения титана, в особенности азотистые (TiN), также устойчивые при высоких температурах.

Занимаясь вообще подобными шлаками, для разрешения поставленных только что вопросов мы воспользовались нижеследующими двумя их (шлаков) образцами от опытных плавок: №№ 1063 и 1154. В том и другом случае, как и во всех подобных шлаках, оба низших окисла титана оказались в свободной форме, а полутораокись титана, кроме того, еще и в связанном виде, в кристаллической решетке β-глинозема. Добавочно, наряду с одноокисью, обнаружилось выделение азотистого титана.

Переходим теперь к некоторым деталям исследования.

Как вообще характерно для титанистых шлаков от алюмотермических процессов, оба наши образца были хорошо окристаллизованы и имели каменистый вид. Цвет их был темносерый, строение крупнопористое. Стенки пор покрыты были металловидным налетом золотисто-желтого цвета. Под микроскопом в проходящем свете наблюдалась отличная кристаллизация корунда, β-глинозема и плавикового шпата, α-окислы титана образовывали непрозрачную часть препарата. В отраженном свете, в случае № 1063, эта последняя определилась почти как мономинеральная, с умеренным отражающим эффектом и светлорозовой окраской, а в образце № 1154 она была биминеральная, из прорастаний предыдущего минерала золотисто-желтыми выделениями той же минеральной природы, как и вышеупомянутые налеты на стенках пор (ср. рис. 2).

В соответствии с указанными только что соотношениями мы, как само собою понятно, обратились в первую очередь к светлорозовому минералу. Для точного определения его состава мы выделили его из шлака № 1063 с помощью тяжелой жидкости Клеричи, и затем он

был подвергнут как химическому (Р. Е. Арест-Якубович), так и рентгеновскому (В. П. Бугузов) анализу. Под микроскопом определены были в выделенном порошке все же оставшиеся в нем загрязнения корундом и следами  $\beta$ -глинозема; общая их сумма была приблизительно 10%.

Результаты химического анализа порошка были следующие:  $\text{SiO}_2$  0,31%,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  88,58%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,76%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,50%,  $\text{MgO}$  0,53%,  $\text{CaO}$  1,47%, нерастворимые 0,92%, сумма 100,07%.

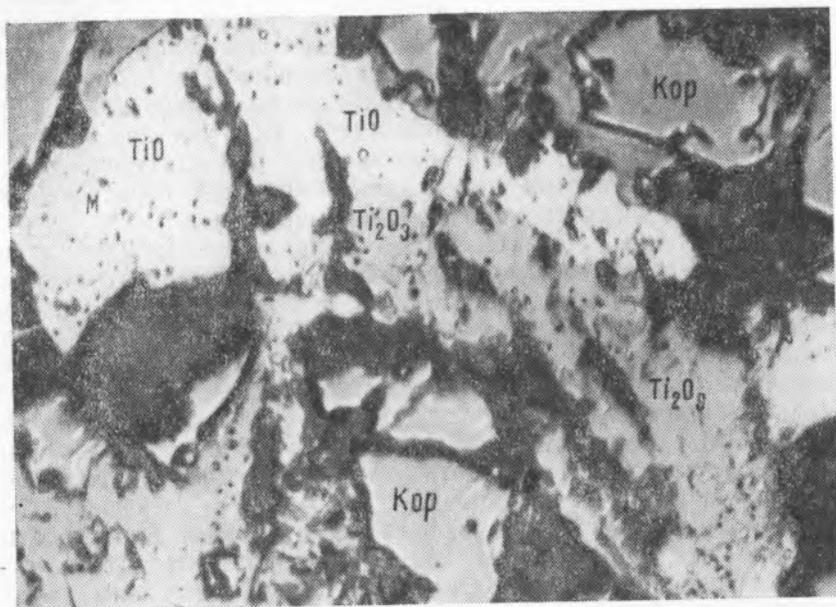


Рис. 2. Взаимоотношения металла (М), однооксида ( $\text{TiO}$ ) и полутораоксида ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) титана. Серые зерна корунда (кор). Черные участки — выщерблинки в шлифе. Шлак 1154. Отраженный свет,  $\times 720$

Розовый наш минерал оказался, таким образом, состоящим из полутораоксида титана, что согласовалось также и с данными рентгенограммы анализированного порошка, в которой преобладали линии  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Хуже обстояло дело с золотисто-желтым минералом. В самом деле, в теле шлака № 1154 он находился, по сказанному, в тесном прорастании с полутораокисью, а налеты его на стенках шлаковых полостей и на поверхности металлических корольков, запутавшихся в шлаке, были слишком тонки, чтобы было возможно изолировать их механически. В результате предпринятой нами обработки корольков 5% соляной кислотой (при кипячении) налеты эти, правда, оставались нерастворенными, но одновременно вещество их окислилось до двуокиси в виде светложелтого порошка, показавшего состав и рентгенограмму рутила.

Очевидно, что приведенные данные, в связи с оптикой золотисто-желтого минерала и принимая во внимание подобную же оптику однооксида титана, как она описана была в свое время Девиллом и Шретером<sup>(3)</sup> и вслед затем Эрлихом<sup>(4)</sup>, должны в первом приближении отвечать одноокисной его природе. Согласно Баннистеру<sup>(2)</sup>, однако, подобным же цветом и блеском обладает добавочно еще и азотистый титан, так что оказалось необходимым учесть здесь также и это последнее обстоятельство.

Более или менее полностью разрешило возникшее таким образом

сомнение дальнейшее наше исследование минералогии и химии шлака № 1154.

Повторяя минералогические особенности всех вообще шлаков алюмотермических плавов, как  $\beta$ -глинозем, так и отчасти корунд этого образца, судя по оптике их, содержали в своем составе некоторое количество титана. Так,  $\beta$ -глинозем его сильно плеохроировал в синих тонах и обладал весьма повышенным светопреломлением:  $N_0 = 1,775 \pm 0,004$ , что должно было отвечать приблизительно 1% примеси в нем  $Ti_2O_3$ . Корунд, слегка желтоватый, также показывал повышенное светопреломление:  $N_0 = 1,771$ , против нормы, установленной нами<sup>(1)</sup>, в 1,765, что условно относим мы к той же причине. Подсчет под микроскопом в полированном шлифе дал для золотисто-желтой массы 15 объемн. %. Как показывает выполненный Р. Е. Арест-Якубович химический анализ шлака (табл. 1), в составе этой массы, кроме предположенной выше одноокиси, присутствует также и азотистый титан, учтенный нами в дальнейшем при пересчете аналитических данных на составляющие шлак минералы.

В табл. 1, таким образом, титан распределен между четырьмя минералами:  $\beta$ -глиноземом, двумя окислами и азотистым титаном. Цифры для одноокиси титана, в сущности говоря, в табл. 1 немного преуменьшены, так как объемный процент  $TiO$ , полученный в результате микроскопического исследования, не вполне законно приравнен здесь к весовому. В соответствии, однако, с удельными весами преобладающих шлаковых минералов: металла около 7, окислов титана около 5 и глиноземных минералов около 4, небольшое преуменьшение это не должно было оказать какого-либо влияния на общий порядок принятых нами процентов.

Так или иначе, результаты нашего исследования, если не считать небольшого отклонения из-за наличия в шлаке азотистого титана, вполне отвечают тем теоретическим предположениям, которые иллюстрированы были в самом начале настоящего сообщения диаграммой рис. 1. Соотношение избыточного алюминия к количеству титана, остающемуся в шлаке, для плавки № 1154 получено было 0,29. Отсюда по диаграмме рис. 1 выходит, что  $TiO:Ti_2O_3$  составляет 56:44; по петрографическим данным, оно примерно такое же, а именно 52:48.

Поступило  
17 II 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Д. С. Белянкин, В. В. Лапин и И. М. Шумило, ДАН, 30, № 8 (1941). <sup>2</sup> F. A. Vanpister, Miner. Magaz., 26, No. 173, 36 (1941). <sup>3</sup> W. Dawohl u. K. Schröter, Z. anorg. allg. Chem., 233, H. 2, 178 (1937). <sup>4</sup> P. Ehrlich, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem., 45, No. 5, 362 (1939).