

На правах рукописи

ИСТОМИН ПАВЕЛ ВАЛЕНТИНОВИЧ

**КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА
В ВАКУУМЕ**

Специальность 02.00.01. - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук**

Екатеринбург 1999 г.

Работа выполнена в лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми научного центра УрО РАН

Научные руководители:

академик РАН

ШВЕЙКИН

Геннадий Петрович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

РЯБКОВ

Юрий Иванович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

ВОРОБЬЕВ

Юрий Павлович

кандидат химических наук,
доцент

ПИЙР

Ирина Вадимовна

Ведущая организация: Уральский государственный технический университет

Защита состоится "___" _____ 1999 г. в ___ часов на заседании Диссертационного Совета Д.002.04.01 в Институте химии твердого тела УрО РАН по адресу: 620219, Екатеринбург, Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения Российской Академии наук.

Автореферат разослан "___" _____ 1999 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

ШТИН А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время целый ряд технических отраслей промышленности испытывает потребность в титановом сырье, необходимым, в частности, для получения пигментных, абразивных, износостойких, высокотвердых и тугоплавких материалов. Одним из наиболее перспективных для развития титановой промышленности России является Ярегское нефтетитановое месторождение Республики Коми.

Нефтетитановые руды Ярегского месторождения являются уникальным титановым сырьем и по своему минеральному и химическому составу практически не имеют аналогов в мире. Продуктом их первичного обогащения является 50 %-й лейкоксеновый концентрат (ЛК), в составе которого содержится около 50 масс.% TiO_2 и около 40 масс.% SiO_2 . Извлечение титановых минералов из лейкоксена традиционными для переработки титанового сырья способами (сернокислотная и хлоридная технологии, автоклавное выщелачивание) оказывается неэффективным. Кроме того, они предполагают вовлечение в технологический процесс больших материальных ресурсов и экологически вредных химических реагентов. При этом также возникают трудности с утилизацией отходов.

Альтернативным подходом к решению проблемы переработки лейкоксена является применение методов карботермического восстановления, широко используемых в промышленности для получения бескислородных соединений, в том числе карбидов титана и кремния. Это позволит расширить диапазон технически важных продуктов, получаемых из лейкоксена, а также обойти присущие традиционным способам переработки сложности, такие как низкая эффективность извлечения из лейкоксена титановых минералов, большой расход химических реагентов, угроза экологии, проблема утилизации отходов.

Цели и задачи работы. Цель работы заключается в изучении совместного карботермического восстановления оксидов титана и кремния в условиях динамического вакуума на примере модельной системы $TiO_2 - SiO_2 - C$ и природной системы ЛК – углерод, а также в определении условий получения из ЛК методом вакуумного карботермического восстановления технически важных материалов. Основными задачами исследования являются:

- 1) Термодинамический анализ реакций, происходящих при совместном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния, определение преимущественного направления химических превращений.
- 2) Экспериментальное исследование закономерностей фазообразования в модельной системе $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ и природной системе ЛК – углерод в области температур $1000 \div 1500$ °С и давлений газовой фазы $10^{-3} \div 10^{-1}$ Па.
- 3) Определение последовательности фазовых превращений и построение общей схемы совместного карботермического восстановления диоксидов титана и кремния.
- 4) Определение условий образования целевых и промежуточных продуктов при вакуумном карботермическом восстановлении ЛК.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование совместного карботермического восстановления оксидов титана и кремния в условиях вакуума (системы $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ и ЛК – углерод). Установлен и исследован эффект восстановления диоксида кремния низшими оксидами титана с образованием газообразного компонента – монооксида кремния SiO , показана роль этого процесса в механизме фазообразования при совместном восстановлении оксидов титана и кремния углеродом. Впервые для получения карбосилицида титана Ti_3SiC_2 применен метод вакуумного карботермического восстановления оксидов. Показано, что формирование фазы карбосилицида титана происходит с участием газообразного реагента – монооксида кремния.

Практическая значимость. Проведенное в работе исследование процесса карботермического восстановления ЛК в вакууме дает физико-химические основы для развития новой экологически безопасной безотходной технологии переработки лейкоксенового сырья, обеспечивающей регулирование степени разделения кремний- и титансодержащих компонентов. В работе определены условия получения из ЛК методом вакуумного карботермического восстановления ряда материалов на основе оксидных и карбидных соединений титана и кремния, среди которых наиболее важное практическое значение имеют: карбид титана TiC , карбосилицид титана Ti_3SiC_2 и монооксид кремния SiO . Предложенный в работе новый способ получения карбосилицида титана методом вакуумного карботермического восстановления оксидов титана и кремния выгодно отличается от используемых в настоящее время методов синтеза Ti_3SiC_2 (химическое осаждение из газовой фазы, самораспространяющийся

высокотемпературный синтез) относительной простотой и низкой стоимостью исходных реагентов, а также возможностью получения целевого продукта в больших масштабах.

Положения, выносимые на защиту. 1) Кристаллохимические превращения, происходящие при совместном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния в условиях динамического вакуума, определяются процессами восстановления TiO_2 углеродом; восстановления SiO_2 углеродом и низшими оксидами титана; разрушения SiC под действием оксидов титана и кремния. 2) Установленная последовательность кристаллохимических превращений обеспечивает регулируемое разделение кремний- и титансодержащих компонентов лейкоксена, а также получение из него материалов на основе монооксида кремния SiO , карбида титана TiC и карбосилицида титана Ti_3SiC_2 .

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на XII Коми республиканской молодежной научной конференции (Сыктывкар, 1994 г.); Всероссийской конференции "Химия твердого тела и новые материалы" (Екатеринбург, 14-18 октября, 1996 г.); Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов" (Сыктывкар, 4-7 сентября, 1997 г.); VII Международной конференции "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов" (Санкт-Петербург, 18-21 марта, 1988 г.); 2-ой Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (Санкт-Петербург, 1998 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, 4 статьи в сборниках, 2 научных доклада, 11 тезисов докладов, получено 3 патента на изобретение. Результаты работы изложены в 1 монографии.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложения, содержит 41 рисунок и 14 таблиц. Список литературы включает 143 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 содержит обзор литературы. В первой части обзора рассмотрен лейкоксен Ярегского нефтетитанового месторождения – продукт, образованный в процессе геологического изменения титановых минералов. Основными минеральными компонентами лейкоксена являются рутил, анатаз и кварц. В виде примесей и

включений встречаются слюды, хлориты, глинистые минералы, турмалин, пирит, сидерит, гематит. Химический состав лейкоксенового концентрата характеризуется следующим содержанием основных компонентов (масс.%): TiO_2 47÷52; SiO_2 41÷45; Fe_2O_3 2÷3.5; Al_2O_3 2÷3.5. Кальций, магний, калий, натрий, редкие земли, ванадий, фосфор, цирконий содержатся в десятых, а ниобий, тантал, марганец, хром - в сотых и тысячных долях процента.

Во второй части главы 1 проведен обзор подсистем системы Si - Ti - O - C, которая является основной при изучении карботермического восстановления оксидов титана и кремния. Рассмотрены свойства, структура, условия образования оксидных и карбидных соединений кремния и титана. Особое внимание уделено карбосилициду титана Ti_3SiC_2 , как одному из основных продуктов карботермического восстановления. Карбосилицид титана обладает высокой пластичностью, нехарактерной для обычных керамических материалов. В связи с этим с начала 90-х годов наблюдается устойчивый рост интереса к карбосилициду титана со стороны исследователей в области материаловедения и смежных наук.

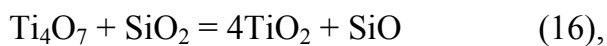
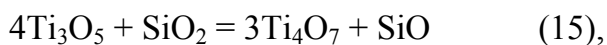
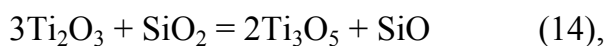
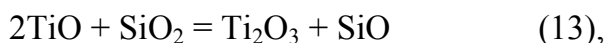
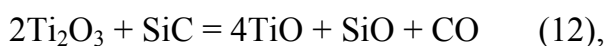
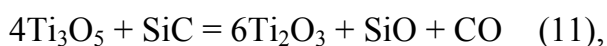
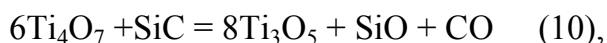
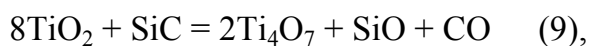
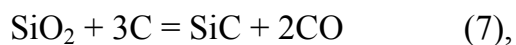
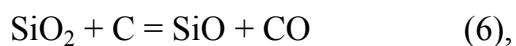
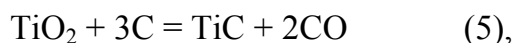
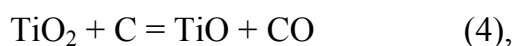
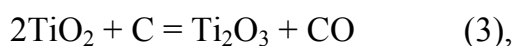
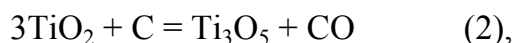
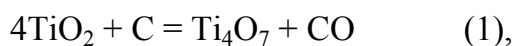
В третьей части обзора литературы рассмотрены особенности карботермического восстановления оксидов кремния и титана, а также лейкоксенового концентрата. Изложены современные представления о последовательности химических превращений и механизмах протекания отдельных стадий восстановления. Проведен анализ влияния температуры, давления, состава газовой фазы, природы и концентрации исходных реагентов на образование целевых и промежуточных продуктов.

В главе 2 изложены использованные в работе методы исследования. Термическая обработка образцов природной и модельной систем проводилась в условиях динамического вакуума при постоянной откачке газообразных продуктов. Реакционная установка состояла из зоны нагрева, где непосредственно осуществлялось карботермическое восстановление, и зоны охлаждения, в которой при температурах 800 ÷ 1000 °С происходила конденсация летучего компонента газовой фазы – монооксида кремния. Температурно-временной режим термообработки обеспечивал поддержание динамического вакуума в реакционной установке на уровне 10^{-3} ÷ 10^{-1} Па в ходе всего процесса. Интенсивность образования газообразных продуктов регистрировалась по изменению давления в вакуумной камере. Суммарное количество газообразных продуктов определялось по уменьшению массы образца.

Продукты карботермического восстановления исследовались методами рентгенофазового, химического, петрографического, микрозондового, весового и спектрального анализов. Для проведения петрографического и микрозондового исследований из продуктов карботермического восстановления методами горячего прессования и спекания в вакууме приготавливались керамические образцы. Для ИК-спектроскопического исследования монооксида кремния были использованы пленки SiO, полученные методом реакционного напыления на стеклянную подложку. Напыление проводилось при температуре 1300÷1450 °С и остаточном давлении в вакуумной камере 10⁻³ Па.

В главе 3 проведен термодинамический анализ химических процессов, происходящих при карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния. В условиях динамического вакуума состояние исследуемой системы является существенно неравновесным, поэтому анализ был выполнен на уровне изучения индивидуальных реакций, описывающих взаимодействие исходных компонентов друг с другом и с промежуточными продуктами. Были рассчитаны константы равновесия и определены термодинамические условия (температура, парциальные давления газообразных реагентов), необходимые для протекания этих реакций.

В диапазоне температур 1300-1500 °С и давлений газовой фазы 10⁻³-10⁻¹ Па, соответствующих реальным условиям проведения карботермического восстановления, фазовые изменения исходной системы TiO₂ – SiO₂ – С будут происходить под действием четырех основных групп химических процессов: 1) восстановление диоксида титана углеродом (реакции 1 – 5); 2) восстановление диоксида кремния углеродом с образованием монооксида кремния (реакция 6) и карбида кремния (реакция 7); 3) разрушение карбида кремния под действием оксидов титана и диоксида кремния (реакции 8 – 12); 4) восстановление диоксида кремния низшими оксидами титана (реакции 13 – 16).



Характерной особенностью совместного карботермического восстановления оксидов титана и кремния в условиях динамического вакуума является высокий унос из системы кремнийсодержащей компоненты в виде газообразного SiO. Конкурирующим по отношению к образованию SiO является процесс образования карбида кремния, который способствует удерживанию кремния в продуктах восстановления. Однако в результате интенсивного разрушения SiC под действием оксидов титана и непрореагировавшего SiO₂ содержание карбида кремния в системе на всех стадиях карботермического восстановления должно быть невысоким. Из всех рассматриваемых соединений только карбид титана и углерод не взаимодействуют с SiC. Следовательно, устойчивое существование карбида кремния в продуктах восстановления возможно только при очень высоком исходном содержании углерода в системе. Количество углерода должно быть достаточным для полного перевода диоксида титана в карбид и удаления в виде SiO неперешедшего в карбидную форму диоксида кремния.

В главе 4 проведено сравнительное исследование процессов фазообразования, происходящих при вакуумном карботермическом восстановлении модельной (TiO₂ — SiO₂ — C) и природной (ЛК — углерод) систем в области температур 1000÷1500 °С и давлений газовой фазы 10⁻³÷10⁻¹ Па. Восстановление сопровождается выделением значительного количества газообразных продуктов (до ~70 масс.%). Основными компонентами газовой фазы являются СО и SiO. В продуктах газообразования природной системы также присутствуют субоксиды алюминия, образующиеся в результате частичного восстановления глиноземсодержащих примесей, входящих в состав ЛК. Конденсированный в зоне охлаждения реакционной установки монооксид кремния представляет собой рентгеноаморфную порошкообразную форму SiO практически стехиометрического состава (индекс при кислороде ~0.99).

Экспериментальное исследование влияния температуры термической обработки на протекание восстановительных процессов в модельной и природной системах показало, что наиболее низкотемпературным процессом является восстановление диоксида титана углеродом до фаз Магнели, Ti₃O₅ и Ti₂O₃, происходящее в интервале 1040÷1200 °С. Восстановление диоксида кремния начинается после 1200°С и сопровождается образованием SiO. Однако интенсивное развитие данный процесс приобретает только выше 1310÷1320 °С. Длительная термическая обработка (~6 часов) при этих температурах приводит к полному удалению кремнийсодержащей компоненты из системы в виде газообразного SiO. Начало карбидизации оксидов титана также лежит в

температурном интервале 1310÷1320 °С. Полное протекание стадии карбидизации достигается при 1400÷1500 °С, при этом в продуктах восстановления образуются карбосилицид титана Ti_3SiC_2 и карбид титана TiC_x , близкий к стехиометрическому составу. В целом, динамика фазообразовательных процессов при карботермическом восстановлении модельной и природной систем мало отличается друг от друга. Температуры восстановительных процессов в системе ЛК – углерод лежат в среднем на 10°С ниже, чем в модельной системе.

Состав продуктов карботермического восстановления природной (ЛК + x·C) и модельной ($TiO_2 + SiO_2 + x·C$) систем существенно зависит от исходной концентрации углерода (рис. 1-3). По характеру фазовых превращений всю исследуемую область исходного содержания углерода можно разделить на пять концентрационных интервалов.



Рис.1. Распределение продуктов карботермического восстановления ЛК между твердой и газовой фазами в зависимости от исходного содержания углерода ($T = 1500^{\circ}C$; $\tau = 6$ ч).

На участке I. весь углерод расходуется на восстановление диоксида титана до фаз Магнели еще на стадии нагревания, поэтому восстановления SiO_2 на данном участке не наблюдается, и соотношение кремния к титану в продуктах

восстановления остается практически на одном уровне.

На участке II происходит резкое снижение доли SiO_2 в твердых продуктах восстановления и, соответственно, обогащение газовой фазы монооксидом кремния.

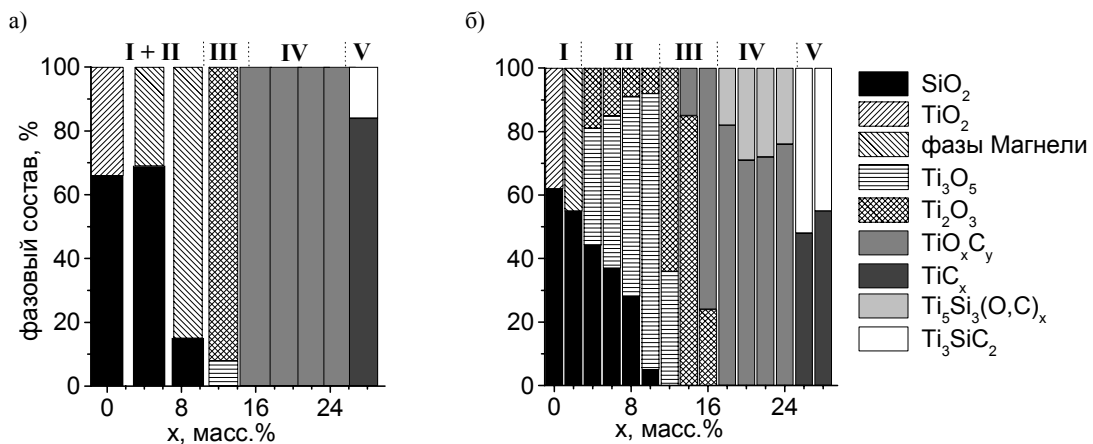


Рис. 2. Фазовый состав твердых продуктов восстановления а) модельной системы $(TiO_2 + SiO_2) + xC$ и б) природной системы ЛК + xC в зависимости от исходного содержания углерода ($T = 1500^{\circ}C$; $\tau = 6$ ч).

Титансодержащая компонента продуктов восстановления представлена несильно восстановленными оксидами титана: фазами Магнели (модельная система); аносовитовой фазой (твердый раствор на основе высокотемпературной модификации Ti_3O_5 и входящих в состав ЛК примесей) и Ti_2O_3 (природная система). Подобный характер фазовых изменений обусловлен участием низших оксидов титана TiO_x , Ti_2O_3 и Ti_3O_5 , образующихся на промежуточных стадиях, в восстановлении диоксида кремния по реакциям 13 – 15.

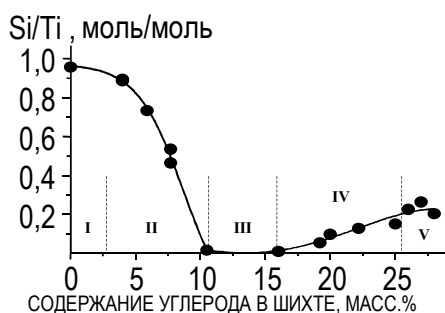


Рис. 3. Относительное содержание кремния и титана в твердых продуктах карботермического восстановления ЛК в зависимости от исходного содержания углерода ($T = 1500^{\circ}C$; $\tau = 6$ ч).

Удерживается в продуктах восстановления в виде титан-силицидной фазы $Ti_5Si_3(O,C)_x$. В природной системе содержание $Ti_5Si_3(O,C)_x$ достигает ~ 30 масс.%, тогда как в модельной системе она обнаруживается только в виде следов.

На участке V в продуктах восстановления присутствуют карбид титана TiC_x и карбосилицид титана Ti_3SiC_2 . Кислородсодержащих фаз в этом концентрационном интервале нет. Удержание кремния здесь максимально. Фазовое соотношение Ti_3SiC_2/TiC_x составляет $40 \div 50$ % для природной системы и ~ 15 % для модельной системы.

Экспериментально наблюдаемый характер фазовых изменений при термической обработке природной и модельной систем позволяет выявить специфические особенности, присущие совместному карботермическому восстановлению оксидов титана и кремния в условиях динамического вакуума. Во-первых, наряду с процессами прямого восстановления оксидов титана и кремния углеродом заметное развитие приобретает также восстановление диоксида кремния промежуточными продуктами — низшими оксидами титана. Этот процесс, с одной стороны, способствует более полному разделению кремний- и титансодержащих компонентов за счет образования газообразного SiO, а с другой стороны, препятствует глубокому восстановлению титана

На участке III практически весь кремний покидает систему в виде SiO. Остаток углерода расходуется на более глубокое восстановление оксидов титана вплоть до образования оксикарида титана TiO_xC_y с низким содержанием углерода.

На участке IV происходит дальнейшая карбидизация титана. С увеличением концентрации углерода количество кислорода в TiO_xC_y закономерно снижается, а содержание углерода возрастает. Часть кремния

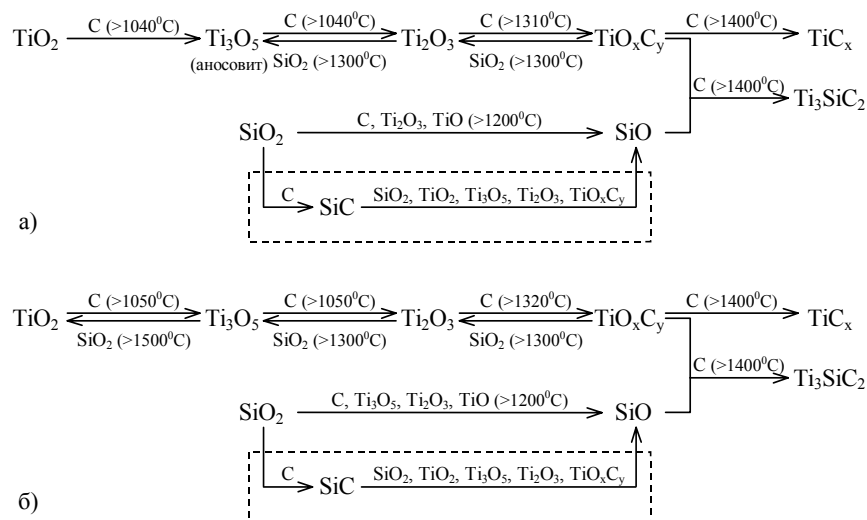


Рис. 4. Схема процесса вакуумного карботермического восстановления ЛК (а) и оксидов титана и кремния (б).

в присутствии SiO_2 . Во-вторых, на стадии карбидизации происходит формирование фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , что является неожиданным результатом, требующим детального изучения, поскольку открывает новые возможности для получения этого важного с точки зрения технического материаловедения соединения. В-третьих, интенсивное разрушение карбида кремния под действием SiO_2 и оксидов титана в условиях вакуума приводит к тому, что накопление в продуктах карботермического восстановления сколько-нибудь заметных количеств SiC не происходит.

Схемы фазообразовательных процессов, происходящих при вакуумном карботермическом восстановлении природной и модельной систем представлены на рис. 4. Качественное отличие модельной системы состоит в том, что восстановление SiO_2 низшими оксидами титана протекает здесь более глубоко — до образования фаз Магнели и диоксида титана, тогда как в природной системе этот процесс останавливается на стадии образования твердого раствора на основе Ti_3O_5 и входящих в состав ЛК примесей (аносовитовая фаза).

В главе 5 подробно исследован эффект восстановления диоксида кремния низшими оксидами титана. Термодинамический расчет равновесного состава газовой фазы над системами $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{Ti}_4\text{O}_7$, $\text{SiO}_2 - \text{Ti}_3\text{O}_5$, $\text{SiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2 - \text{TiO}$ в интервале температур $1000 \div 2000$ К показал, что значения упругости пара кремний- и титансодержащих компонентов газовой фазы ($\lg P^*_{\text{SiO}}$, $\lg P^*_{\text{Si}}$, $\lg P^*_{\text{TiO}_2}$, $\lg P^*_{\text{TiO}}$, $\lg P^*_{\text{Ti}}$) для системы $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ минимальны и возрастают по мере увеличения степени восстановленности титана. Следовательно в ряду оксидов титана, находящихся в

контакте с диоксидом кремния, TiO_2 характеризуется наибольшей термодинамической устойчивостью.

Экспериментально восстановление диоксида кремния низшими оксидами титана было исследовано на модельных системах Ti_3O_5 — SiO_2 , Ti_2O_3 — SiO_2 и TiO — SiO_2 . При температурах ниже 1400°C только TiO взаимодействует с диоксидом кремния. При 1500°C заметное окисление исходных оксидов титана, сопровождающееся образованием монооксида кремния, происходит во всех исследуемых системах (табл.1). Количественное соотношение между продуктами взаимодействия соответствует стехиометрическому протеканию реакций восстановления SiO_2 низшими оксидами титана (реакции 13–16). С увеличением продолжительности термической обработки проявляется тенденция к повышению степени окисления титана, однако полного окисления до TiO_2 не удается достичь даже при очень длительной термообработке. Постепенное повышение степени окисления титана в продуктах взаимодействия указывает на последовательный характер протекания окислительно-восстановительных процессов. В общем виде фазовые изменения титансодержащего компонента, происходящие в процессе восстановления SiO_2 низшими оксидами титана, можно представить схемой:

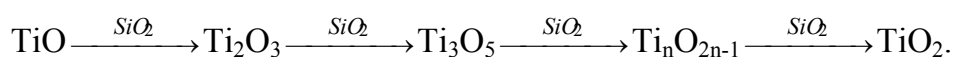


Таблица 1.

Качественный состав продуктов взаимодействия SiO_2 с низшими оксидами титана ($T=1500^\circ\text{C}$; $P=10^{-3}\div 10^{-1}$ Па)

Система	Время обжига, ч	Продукты взаимодействия	
Ti_3O_5 — SiO_2	3	SiO	Ti_4O_7 ; Ti_5O_9
Ti_2O_3 — SiO_2	3	SiO	Ti_3O_5 ; Ti_4O_7 ; Ti_5O_9
TiO — SiO_2	3	SiO	Ti_2O_3 ; Ti_3O_5 ; Ti_4O_7 ; Ti_5O_9
Ti_2O_3 — SiO_2	15	SiO	Ti_7O_{13} ; Ti_8O_{15} ; $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$; TiO_2
TiO — SiO_2	15	SiO	Ti_7O_{13} ; Ti_8O_{15} ; $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$; TiO_2
Ti_3O_5 — SiO_2 — Al_2O_3	3 ÷ 15	SiO	$(\text{Ti},\text{Al})_3\text{O}_5$
Ti_2O_3 — SiO_2 — Al_2O_3	3 ÷ 15	SiO	$(\text{Ti},\text{Al})_3\text{O}_5$
TiO — SiO_2 — Al_2O_3	3 ÷ 15	SiO	$(\text{Ti},\text{Al})_3\text{O}_5$

В главе 6 рассмотрены особенности восстановления диоксида кремния низшими оксидами титана, связанные с наличием примесей в ЛК. Исследования показали, что образующаяся при карботермическом восстановлении природной системы аносовитовая фаза имеет искаженную структуру псевдобрукита и представляет собой твердый раствор на основе высокотемпературной модификации Ti_3O_5 и входящих в состав ЛК примесей. Химический состав аносовитовой фазы представлен формулой $Ti_{2.76}Al_{0.17}Fe_{0.01}Zr_{0.01}Si_{0.05}O_5$. Распределение примесных атомов носит дифференцированный характер, обусловленный неэквивалентностью кристаллографических позиций титана в структуре высокотемпературного Ti_3O_5 ($Ti_2^{3+}Ti^{4+}O_5$). Катионы алюминия и железа изоморфно замещают атомы трехвалентного титана; включение кремния и циркония происходит за счет замещения четырехвалентного титана, причем в случае атомов кремния замещение сопровождается изменением кислородного окружения с искаженного октаэдрического на тетраэдрическое. Кристаллохимическую формулу аносовитовой фазы можно представить в следующем виде: $(Ti_{1-x-y}^{3+}, Al_x, Fe_y)_2(Ti_{1-z-w}^{4+}, Si_z, Zr_w)O_5$, где $x \approx 0.09$; $y \approx 0.005$; $z \approx 0.05$; $w \approx 0.01$.

В отличие от чистого Ti_3O_5 аносовитовая фаза практически не взаимодействует с диоксидом кремния. Соответственно, в природной системе не возникает условий для образования фаз Магнели и TiO_2 . Введение добавок Al_2O_3 , как основного примесного компонента ЛК, в модельные системы диоксид кремния — низшие оксиды титана приводит к аналогичному результату: процесс восстановления SiO_2 останавливается на стадии образования твердого раствора аносовитового типа $(Ti_{1-x}^{3+}, Al_x)_2Ti^{4+}O_5$, при этом фазы Магнели и TiO_2 в продуктах восстановления полностью отсутствуют (табл. 1). Устойчивость аносовитовой фазы, а также твердых растворов аносовитового типа $(Ti_{1-x}^{3+}, Al_x)_2Ti^{4+}O_5$ к окислению под действием диоксида кремния обусловлена, по-видимому, дополнительными энергетическими затратами, связанными с разрушением кристаллической решетки стабилизированного примесями высокотемпературного Ti_3O_5 , которые не в состоянии скомпенсировать энергия, высвобождающаяся при восстановлении SiO_2 .

Глава 7 посвящена вопросу образования карбосилицида титана Ti_3SiC_2 при совместном вакуумном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния. Формирование фазы Ti_3SiC_2 происходит на стадии карбидизации параллельно с образованием карбида титана в области температур $1400 \div 1550$ °С. В табл. 2

представлены данные по содержанию Ti_3SiC_2 в продуктах восстановления модельных образцов с различным исходным составом. С увеличением исходного соотношения SiO_2/TiO_2 доля карбосилицида титана в продуктах восстановления возрастает, что указывает на важную роль в формировании фазы Ti_3SiC_2 газообразного монооксида кремния, образующегося при восстановлении SiO_2 . В условиях динамического вакуума большая часть монооксида кремния быстро покидает реакционную зону и не принимает участия в образовании карбосилицида титана. Наиболее значительные потери SiO происходят на ранних стадиях карботермического восстановления, еще до начала стадии карбидизации, когда в системе не образовалось достаточного количества промежуточных фаз оксикарида и/или карбида титана. Замена TiO_2 предварительно синтезированным карбидом титана позволяет минимизировать потери SiO , что приводит к более высокому выходу Ti_3SiC_2 в качестве целевого продукта (табл. 2).

Таблица 2.

Распределение TiC и Ti_3SiC_2 в продуктах вакуумного карботермического восстановления модельных образцов ($T = 1450^\circ C$; $\tau = 6$ ч)

Исходный состав	фазовый состав продуктов, %		Примечания
	TiC	Ti_3SiC_2	
$TiO_2 + SiO_2 + 4C$	84	16	Совместное восстановление
$TiO_2 + 2SiO_2 + 5C$	78	22	Совместное восстановление
$TiO_2 + 3SiO_2 + 6C$	66	34	Совместное восстановление
$TiC + 2SiO_2 + 2C$	57	43	Предварительно синтезированный TiC
$[TiO_2+3C]+15[SiO_2+C]$	79	21	Бесконтактное восстановление

Убедительным экспериментальным подтверждением участия монооксида кремния в формировании фазы карбосилицида титана является образование Ti_3SiC_2 при бесконтактном восстановлении реакционных смесей $TiO_2 + 3C$ и $SiO_2 + C$, расположенных на расстоянии $3 \div 5$ мм друг от друга (табл. 2). Факт образования карбосилицида титана при карботермическом восстановлении оксида титана в парах SiO является очень важным с точки зрения разработки нового метода синтеза Ti_3SiC_2 , принципиально отличающегося от существующих в настоящее время методов (CVD, CVC и др.) тем, что предполагает использование в качестве исходных реагентов оксидных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Основными восстановительными процессами, происходящими в модельной системе $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ и природной системе ЛК - углерод при термической обработке в условиях вакуума являются: восстановление диоксида титана углеродом; восстановление диоксида кремния углеродом с образованием газообразного монооксида кремния SiO ; и восстановления диоксида кремния до SiO низшими оксидами титана.
2. Впервые методом совместного вакуумного карботермического восстановления оксидов титана и кремния получен карбосилицид титана Ti_3SiC_2 . Установлено, что образование Ti_3SiC_2 происходит при участии газообразного реагента – монооксида кремния SiO .
3. Установлен эффект восстановления диоксида кремния низшими оксидами титана. Восстановление происходит при температурах выше 1300°C и давлении газовой фазы $10^{-1}-10^{-3}$ Па и сопровождается образованием газообразного монооксида кремния.
4. Установлено, что присутствие примесей алюминия в ЛК, а также введение добавок оксида алюминия в модельную систему приводит к образованию в продуктах карботермического восстановления твердых растворов на основе высоко-температурной модификации Ti_3O_5 , характеризующихся высокой устойчивостью к окислению под действием диоксида кремния.
5. Показано, что переработка ЛК методом вакуумного карботермического восстановления при температурах $1400-1500^\circ\text{C}$ и давлении $10^{-3}-10^{-1}$ Па позволяет осуществлять глубокое разделение кремний- и титансодержащих компонентов ЛК, а также получать из ЛК материалы на основе монооксида кремния SiO , карбида титана TiC_x и карбосилицида титана Ti_3SiC_2 .

СПИСОК РАБОТ АВТОРА, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А., Швейкин Г.П. Фазовые превращения при карботермической обработке лейкоксена. - Сыктывкар. - 1993. - 24 с. (Научные доклады/Коми НЦ УрО РАН).
2. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А., Швейкин Г.П. Способ обогащения лейкоксенового концентрата. – Патент №2075529.
3. Истомин П.В., Рябков Ю.И. Новые перспективные композиционные материалы на основе маложелезистых бокситов Тимана // Проблемы создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья. - Сыктывкар. - 1994. - С. 52-59.
4. Голдин Б.А., Дудкин Б.Н., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Конструкционная и функциональная керамика: проблемы и решения. // Проблемы создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья. - Сыктывкар. - 1994. - С. 29-51.
5. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А., Швейкин Г.П. Способ получения оксидтитановой керамики. - Патент № 2082693.
6. Ипатова Е.У., Истомин П.В., Секушин Н.А. Исследование продуктов конденсации паров при карбо- и металлотермическом восстановлении лейкоксена // Керамические материалы на основе титан- и алюминийсодержащего сырья Республики Коми. - Сыктывкар. - 1994. - С. 61-69.
7. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Перепелицын В.А. Кристалло-химический синтез композиционных оксидтитановых материалов и их петрографическое исследование // Керамические материалы на основе титан- и алюминийсодержащего сырья Республики Коми. - Сыктывкар. - 1994. - С. 55-60.
8. Истомин П.В., Назарова Л.Ю. Фазовые превращения в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при восстановлении активированным углем // Тез.докл. XII Коми респ. молод. науч. конф. - Сыктывкар. - 1994. - С.38.
9. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А., Швейкин Г.П. Способ переработки лейкоксенового концентрата. - Патент № 2086690.

10. Грасс В.Э, Истомин П.В., Назарова Л.Ю. Рентгеновские исследования продуктов карботермического восстановления лейкоксена. - Сыктывкар. - 1996. – 20 с. (Научные доклады Коми НЦ УрО РАН, вып.378).
11. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Термодинамика системы Ti-Si-C-O и расчет равновесных фазовых состояний//Тез.докл.Всеросс.конф. "Химия твердого тела и новые материалы". - Екатеринбург. - 1996. - т.2. - С.50.
12. Голдин Б.А., Грасс В.Э., Истомин П.В., Назарова Л.Ю. Рентгенографические исследования твердых растворов состава $(Ti_{1-x},Mg_x)O \cdot 2TiO_2$ и $(Ti_{1-x},Al_x)_2O_3 \cdot TiO_2$, полученных карботермическим восстановлением лейкоксенового концентрата // Тез.докл. Всеросс.конф. "Химия твердого тела и новые материалы". - Екатеринбург. - 1996. - т.2. - С.80.
13. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Швейкин Г.П. Устойчивые фазовые состояния системы TiO_2-SiO_2-C в условиях вакуума // Докл.РАН. - 1996. - т.350. - №2. - С.223-225.
14. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Петрогенетика керамики. - Сыктывкар. - 1996. – 197 с.
15. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана Ti_3SiC_2 // Неорганические материалы. - 1997. - 33. - №6. - С. 691-693.
16. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Фазообразование в системах лейкоксен – углерод и $TiO_2 - SiO_2 - C$ при термообработке в вакууме // Тез. докл.Всеросс.конф. "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов". - Сыктывкар. - 1997. - С.23.
17. Истомин П.В., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И. Синтез Ti_3SiC_2 при совместном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния // Тез.докл.Всеросс. конф. "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов". - Сыктывкар. - 1997. - С.24.
18. Истомин П.В., Назарова Л.Ю. Получение фазы аносовитового типа при карботермическом восстановлении лейкоксена // Тез.докл.Всеросс.конф. "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов". - Сыктывкар. - 1997. - С.29.

19. Истомин П.В., Рябков Ю.И., Чежина Н.В. Исследование состояния атомов титана в карбидно-силицидной керамике // Тез.докл.Всеросс.конф. "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов". - Сыктывкар. - 1997. - С.38.
20. Истомин П.В., Рябков Ю.И., Щукарев А.В. О состоянии атомов титана и кремния в карбидных материалах // Тез.докл.Всеросс.конф. "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов". - Сыктывкар. - 1997. - С.39.
21. Истомин П.В., Секушин Н.А. Суперионное состояние керамического материала с составом шихты $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-C}$ // Тез.докл.Всеросс.конф. "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов". - Сыктывкар. - 1997. - С.43.
22. Истомин П.В., Рябков Ю.И., Чежина Н.В. Магнетохимический контроль процессов фазообразования при совместном восстановлении оксидов титана и кремния // Тез.докл.VII Международн.конф. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". - С.-Петербург. - 1998. - С.168.
23. Истомин П.В., Рябков Ю.И. Механизм формирования слоистой кристаллической решетки карбидосилицида титана Ti_3SiC_2 // Тез.докл.2-й Международн.конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". - С.-Петербург. - 1998. - С.205.