Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им.Г.В.Плеханова, т./XXУШ, 1978 г.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГУБЧАТОГО ТИТАНА ПРИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

С.В.АЛЕКСАНДРОВСКИЙ, А.А.ЗАХАРЕВИЧ, В.Е.БАЖЕЕВ

В процессе магниетермического восстановления $TiCl_4$ и вакуумной сепарации реакционной массы структура металлического титана претерпевает существенные изменения [2] В ряде работ [3,5] рассмотрены некоторые вопросы формирования структуры металлического титана в присутствии жидкой фазы. Нами изучены основные закономерности изменения первичной структуры титана и остаточного содержания иона хлора под влиянием ряда технологических факторов.

Для исследования спекания металлического титана в условиях, близких к магниетермическому восстановлению четыреххлористого титана, были приготовлены брикеты, спрессованные из натриетермического титанового порошка. Микроструктурный анализ, выполненный при помощи электронного микроскопа, а также определение пористости методом ртутной порометрии [4] показали идентичность в структуре несепарированной магниетермической губки и спрессованных брикетов (табл. I).

Таблица

Сопоставление физических характеристик магние- и натрие- ческого титана

Титан	Общая пористость		Распределение объема пор по их радиусам (Å), $см^3/г$					Удельная поверхность, $м^2/г$
	$см^3/г$	%	30–10^2	10^2–10^3	10^3–10^4	10^4–10^5	10^5	
Губчатый магниетермический	0,1073	22,5	0	0,0043	0,0114	0,0213	0,0703	0,47
Брикетированный натриетермический	0,1193	24,4	0	0	0,0004	0,0412	0,0778	0,46

Совокупное влияние ряда технологических факторов на спекание титановых брикетов и остаточное содержание иона хлора исследовали с использованием метода статистического планирования эксперимента [I] . Матрица планирования представляла собой I/4 реплики 2^{5-2}. Температуру процесса спекания

поддерживали на уровне 800 и 900°С (x_1), продолжительность процесса составляла 3 и 8 ч (x_2), исходная крупность титановых порошков –0,5+0,25 и –0,25+0,1 мм (x_3). Спекание осуществляли в присутствии жидкой фазы, состоящей из хлористого или металлического магния (x_4).

В зависимости от давления прессования (4 и 2*тс*) исходная пористость брикетов (x_5) составляла 19,1 (0,0870) и 24,4% (0,1193 см³/г).

Спекание осуществляли в герметичном реакторе с конденсатором. По окончании необходимой выдержки проводили вакуумную дистилляцию при температуре 1000°С в течение 3 ч. Время вакуумной сепарации было ограничено для предотвращения существенных изменений структуры брикета за счет этого процесса.

Анализ полученных результатов (табл. 2) свидетельствует о том, что повышение температуры процесса спекания способствует усадке титановых брикетов. В исследованном интервале температуры при изменении продолжительности выдержки от 3 до 8 ч кажущаяся и общая пористость уменьшаются незначительно. Остаточное содержание иона хлора при увеличении продолжительности спекания также уменьшается.

Таблица 2

Значение коэффициентов уравнений регрессии b_i

b_i	Технологический фактор	Параметр оптимизации						
		Остаточное содержание иона Cl, %	Усадка,%	Кажущаяся пористость, %	Общая пористость, см³/г	Распределение объема пор по их радиусам (Å), см³/г		
						$30-10^2$	10^4-10^5	$30-10^5$
b_0		0,2860	0,254	29,73	0,0859	0,0018	0,0596	0,0634
b_1	Температура спекания	0,0188	0,244	– 0,73	–0,0015	0,0006	–0,0004	–0,0032
b_2	Продолжительность спекания	–0,0375	–0,049	–0,52	0,0012	0,0006	–0,0003	0,0005
b_3	Крупность	–0,0333	–0,283	2,17	0,0182	–0,0007	–0,0097	0,0130
b_4	Состав жидкой фазы	0,0100	0,070	0,39	0,0029	–0,0006	0,0037	0,0058
b_5	Исходная пористость	–0,0400	0,103	3,27	0,0169	0,0015	0,0067	0,0177
Δb_i		0,0204	0,174	2,30	0,0040	0,0011	0,0035	0,0054

Крупность исходного материала оказывает существенное влияние на пористость и содержание иона хлора. Брикеты, изготовленные из крупных зерен титана, дают при спекании меньшую усадку, что обусловлено небольшой площадью межчастичных контактов и меньшей интенсивностью спекания с образованием мелких и закрытых пор. Формирование титанового брикета с открытой пористостью не препятствует существенным образом удалению хлористых солей при вакуумной сепарации.

В исследованном интервале изменений технологических факторов спекание в присутствии металлического магния способствует снижению пор крупностью $30-10^5$ Å, а также приводит к некоторому уменьшению остаточного содержания иона хлора.

Исходная пористость брикетов оказывает заметное влияние на структуру и спекаемость брикетов: при увеличении плотности исходных образцов, ес-

тественно, снижается усадка при спекании, а также уменьшается количество мелких ($30-10^2$ Å) и крупных (10^4-10^5 Å) пор в спекаемых брикетах. При этом повышается остаточное содержание иона хлора за счет наличия в исходном образце закрытых пор.

Изменение остаточного содержания иона хлора в спекаемом материале в зависимости от исследуемых факторов описывается уравнением

$$y = 0{,}2860+0{,}0188x_1-0{,}0375x_2-0{,}0338x_3+0{,}0100x_4+0{,}0940x_5$$
$$(\Delta b_i = \pm 0{,}0204).$$

Следовательно, на остаточное содержание иона хлора существенное влияние оказывают продолжительность спекания, крупность исходного материала и пористость спрессованного брикета. Проверка уравнения зависимости остаточного содержания иона хлора от технологических факторов по критерию Фишера показала, что оно адекватно. Для определения оптимальных условий получения губчатого титана с минимальным содержанием иона хлора осуществляли движение по градиенту при одновременном увеличении продолжительности спекания до 12 ч, крупности исходного материала до -0,68+0,5 мм, пористости исходных брикетов до 29,3%. Температуру процесса зафиксировали на основном уровне (850°С), спекание осуществляли в присутствии металлического магния. Реализация последующих опытов позволила снизить остаточное содержание иона хлора в спеченном образце до 0,08%. Учитывая сравнительно небольшую продолжительность вакуумной сепарации (3 ч), ограниченную принятыми условиями опытов, можно полагать, что нами определены оптимальные технологические условия, способствующие образованию губчатого титана с минимальным содержанием хлора.

Для подтверждения полученных закономерностей были проведены опыты с образцами губчатого титана, полученными в аппаратах промышленного типа. Спекание осуществляли в присутствии жидкого магния в течение 8 ч при температуре 850°С, после чего проводили трехчасовую вакуумную сепарацию при 1000°С, определяли пористость образцов и остаточное содержание иона хлора (табл.3).

Таблица 3

Пористость магниетермического губчатого титана до (I) и после (II) спекания

Характеристика пробы		Общая пористость, $см^3/г$	Распределение суммарного объема пор по их радиусам (Å), $см^3/г$						Остаточное содержание иона хлора, %
			$30-10^2$	10^2-10^3	10^3-10^4	10^4-10^5	$>10^5$	$30-10^5$	
Центр	I	0,0920	0	0,0004	0,0002	0,0187	0,0727	0,0193	0,10
	II	0,0863	0,0017	0	0,0011	0,0292	0,0583	0,0270	0,09
Гарнисаж	I	0,3090	0,0030	0	0,2930	0,0034	0,0090	0,3081	0,14
	II	0,0449	0,0054	0	0,0012	0,0209	0,0274	0,0175	0,04

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при спекании плотного губчатого титана из центра блока пористость его и остаточное содержание иона хлора практически не изменяются, в пористых образцах из гарниссажа пористость и остаточное содержание иона хлора значительно уменьшаются.

Таким образом, на остаточное содержание иона хлора существенное влияние оказывает исходная структура металлического титана, образующегося при магниетермическом восстановлении $TiCl_4$. Минимальное количество хлора содержится в губчатом титане, имеющем крупнокристаллическую первичную структуру и характеризующимся повышенной пористостью. Формированию губчатого титана с такой структурой способствует осуществление процесса восстановления в присутствии избыточного жидкого магния при температуре около 800°С.

Литература

Адлер Ю.П., Маркова Б.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М., Металлургия, 1976.

2. Власов В.В., Стрелец Х.Л. – Тр. ВАМИ, 1964, №53, с. 143–149.

3. Власов В.В., Стрелец Х.Л. – Цветные металлы, 1966, №12, с. 67–71.

4. Дубровинский Р.Л., Красоткин И.С., Кузьменко А.С. – Зал. ЛГИ, 1970, т.50, вып. 3, с.148–151.

5. Сандлер Р.А., Гулякин А.И., Власов В.А. – Металлы. Изв. АН СССР, 1970, №1, с.23–27.