Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

С. В. Александровский, Р. А. Сандлер, Л. П. Дорфман

В статье приведены результаты лабораторных исследований процесса получения нелегированных титановых порошков посредством натриетермического восстановления низших хлоридов титана из расплавов.

Восстановление производили в герметическом реакторе с вставным стальным тиглем (диаметром 88 *мм*, высотой 140 *мм*) в атмосфере аргона путем подачи очищенного от примесей жидкого натрия на поверхность агитируемого лопастной мешалкой (со скоростью 30 *об/мин*) титансодержащего расплава (600 *г*). После окончания процесса восстановления и охлаждения реактора реакционную массу извлекали из стакана, измельчали на щековой дробилке и выщелачивали в 1%-ном растворе соляной кислоты.

Так как реакционная масса подвергалась только предварительному измельчению на щековой дробилке, приведенный в данной работе гранулометрический состав материала отражает влияние условий его получения на металлотермическом переделе, что и являлось основной целью этих исследований.

На рис. 1 показано расположение продуктов восстановления в реакционном стакане. Обычно основная масса металлического титана в виде спекшегося блока сосредотачивается в верхней части стакана, некоторое количество мелкокристаллического титана обнаруживается на стенках и дне стакана. Центральная часть стакана заполнена хлористыми натрием и калием.

Влияние температуры. Исходный расплав содержал около 10% растворенного титана, соотношение $NaCl : KCl = 1 : 1$, скорость подачи натрия около 1 *г/мин*.

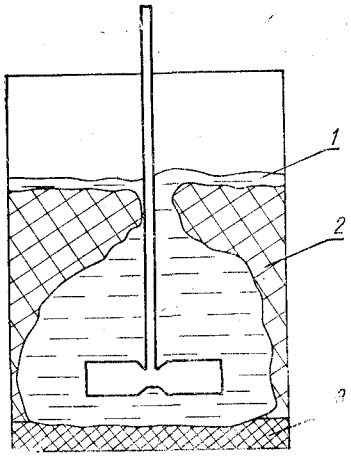


Рис. 1. Схема расположения продуктов реакции:
1 — хлористый натрий; *2* — реакционная масса; *3* — дисперсный титановый порошок

Как видно из таблицы, увеличение температуры процесса от 700 до 860°С приводит к снижению выхода мелких фрак-

Влияние технологических параметров процесса восстановления на выход фракций титанового порошка

Технологические параметры	Выход фракций крупностью (*мм*), %		
	+0,5	−0,5+0,105	−0,105
T, °С			
710	13,9	18,5	67,6
760	29,2	12,3	58,5
770	10,1	32,9	57,0
790	25,2	24,0	50,8
830	41,0	37,2	21,8
860	30,3	53,6	16,1
Содержание Ti в исходном расплаве, %			
5	18,0	24,8	57,2
10	32,3	14,7	53,0
15	45,7	29,5	24,8
20	69,7	17,6	12,7
Скорость подачи Na, *г/мин*			
0,4	43,2	20,9	35,9
1,1	31,0	21,1	47,9
2,0	58,2	11,2	30,6
3,4	61,3	9,9	28,8
5,0	61,4	8,6	30,0

ций порошка (—0,105 *мм*). Соответственно количество крупных фракций (+0,5 *мм*) и выход порошковой (—0,5+0,105 *мм*) с повышением температуры возрастают.

Микроструктурный анализ показал, что при 710°С образуются очень неравномерные по величине зерна титана. Основная масса представлена зернами размером 3—10 *мкм*, небольшое количество размером 25—40 *мкм* и единичные зерна 60—80 *мкм*. Форма зерен близкая к округлой и губчатой, изрезаны зерна незначительно. Дендритов нет. В интервале 760—790°С образуются более крупные зерна. Очертания их более изрезаны, много ажурных кристаллов и обломков дендритов. Наблюдаются отдельные агрегаты из зерен короткостолбчатого габитуса. Величина основной массы 40—80 *мкм*, есть зерна и агрегаты величиной 150—200 *мкм;* встречается небольшое количество мелких зерен величиной 5—10 *мкм*. Проба опыта, проведенного при 830°С, состояла из очень мелких зерен и агрегатов из них. Размер отдельных зерен 1—5 *мкм*, агрегатов 20—30 *мкм*, единичные агрегаты 70—80 *мкм*. При высоких температурах восстановления (860—900°С) образуется очень много мелких зерен (1—5 *мкм*) и агрегаты из них 30—40 *мкм*, единичные агрегаты 70—80 *мкм*. Встречаются единичные зерна размером 25—50 *мкм*, а также плохо развитые дендриты.

При изменении температуры процесса восстановления величина удельной поверхности (S) мелкой фракции —0,056 *мм* практически остается постоянной (рис. 2). Увеличение температуры процесса выше 830—850°С приводит к резкому возрастанию удельной поверхности порошковой (—0,5+0,105 *мм*) и крупной (+1,0 *мм*) фракций.

На основании проведенных исследований можно отметить следующее. В случае восстановления низших хлоридов титана при 710°С получается мелкокристаллический титан, так как образуются твердые продукты реакции, и дальнейший рост кристаллов титана в расплаве невозможен. В процессе восстановления в интервале 760—830°С растут относительно крупные кристаллы титана с малой удельной поверхностью. При увеличении температуры выше 830°С образуются мелкие кристаллы титана с повышенной удельной поверхностью и агрегаты из них. При повышении температуры процесса отдельные кристаллы титана спекаются в плотные конгломераты, что подтверждает увеличение выхода крупной фракции. Резко уменьшается количество мелких фракций в интервале 830—880°С, т. е. при температуре, близкой к точке $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращения титана, что, по-видимому, способствует протеканию рекристаллизационных превращений и спеканию отдельных кристаллов в крупные конгломераты.

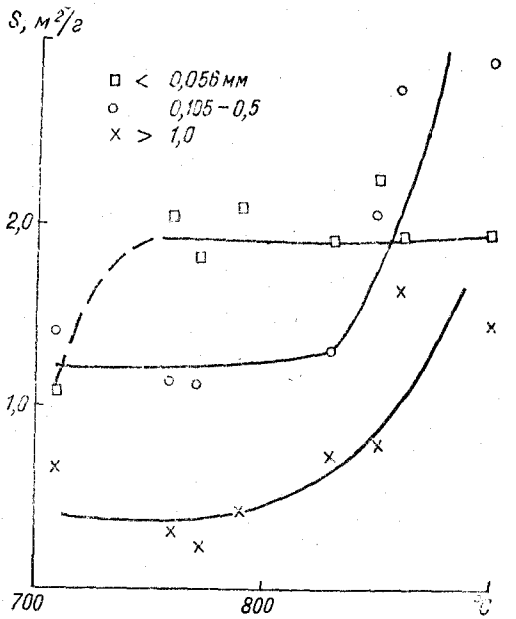


Рис. 2. Влияние температуры процесса восстановления на удельную поверхность различных фракций титанового порошка

Наличие мелкокристаллического титана в продуктах процесса при высоких температурах связано, по-видимому, с диспропорционированием низших хлоридов титана и протеканием вторичных реакций. При диспропорционировании двухлористого титана ($3TiCl_2 \rightleftarrows 2TiCl_3 + Ti$) образующийся титан характеризуется мелкокристаллической структурой. Кроме того, возникающий при этом треххлористый титан может взаимодействовать с металлическим титаном, что приводит к измельчению материала с образованием мелкокристаллического титана.

Влияние концентрации титана в хлоридном расплаве. Исходный расплав низших хлоридов готовили на основе отработанного электролита карналлитовой схемы производства магния. Температура процесса восстановления 850°С, расход натрия около 1 *г/мин*. Как следует из таблицы, при увеличении содержания растворенного титана в расплаве выход мелких фракций (—0,105 *мм*) значительно падает. Количество порошковой фракции (—0,5+0,105 *мм*) практически не изменяется. При восстановлении расплавов с повышенным содер-

жанием растворенного титана (около 20%) образуются отдельные крупные кристаллы титана; при этом они спекаются в плотные крупные конгломераты; выход крупных фракций резко возрастает.

Изменение содержания растворенного титана в исходном расплаве оказывает существенное влияние на физические характеристики получаемого порошка:

Содержание титана в исходном расплаве, вес. %	5	10	20
Удельная поверхность материала при крупности фракций (*мм*), $м^2/г$			
+1,0	0,278	0,375	0,289
—0,5+0,105	0,876	0,323	0,195
—0,056	1,280	0,415	0,634

Как видно, поверхность порошковых и мелких фракций значительно уменьшается с увеличением содержания титана в исходном расплаве. Удельная поверхность крупной фракции +1,0 *мм* практически остается постоянной.

Приведенные данные свидетельствуют об укрупнении структуры получаемого металла при восстановлении низших хлоридов титана из концентрированных расплавов. Наблюдаемое увеличение выхода крупных фракций возможно происходит за счет более энергичного протекания процессов спекания вследствие большего тепловыделения в очаге реакции и более высокой концентрации титана в единице объема реагирующих веществ.

Влияние скорости подачи натрия. Низшие хлориды титана содержали около 10% растворенного титана, соотношение NaCl : KCl=1 : 1, температура около 850°С. Скорость подачи натрия изменяли от 0,5 до 5,0 *г/мин*.

Как следует из приведенных данных, с увеличением скорости подачи натрия возрастает количество крупных фракций (+0,5 *мм*). При этом выход фракции —0,5+0,105 *мм* уменьшается, фракции —0,105 *мм* изменяется незначительно. На рис. 3 приведены данные изменения удельной поверхности фракций титанового порошка в зависимости от скорости подачи натрия. С увеличением интенсивности процесса восстановления наблюдается уменьшение удельной поверхности всех исследованных фракций.

При невысокой скорости подачи натрия на поверхность расплава (до 1—2 *г/мин*) исходные низшие хлориды титана вследствие продолжительного контакта со стенками стального стакана диспропорционируют, в результате образуется мелкокристаллический титан с высокой удельной поверхностью.

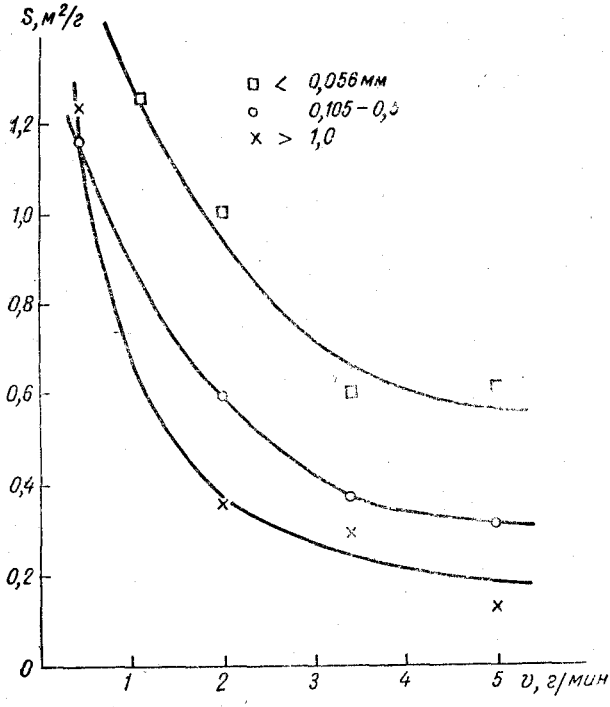


Рис. 3. Влияние скорости подачи натрия v на удельную поверхность получаемого титанового порошка

При увеличении скорости подачи восстановителя процессы диспропорционирования сводятся к минимуму, и решающее влияние на процесс кристаллизации оказывает поступление в зону реакции исходных реагентов. Высокая концентрация реагирующих веществ приводит к образованию кристаллов с небольшой удельной поверхностью и спеканию их в агломераты.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие предположения о характере процессов, протекающих при подаче металлического натрия на поверхность перемешиваемого титансодержащего расплава. При подаче первых порций натрия процесс восстановления протекает на поверхности расплава; образующиеся мелкие кристаллы титана спекаются в плотные конгломераты, налипают на стенках и частично опускаются на дно стакана. Образующийся хлористый натрий концентрируется в верхней части реактора.

Однако перемешивание расплава способствует выравниванию концентрации хлоридов титана по всей высоте реактора, и основная масса металлического титана сосредотачивается в верхней части стакана, где металлический натрий непосредственно взаимодействует с титансодержащим расплавом. По мере дальнейшего поступления металлического натрия в аппарат процесс восстановления частично протекает между натрием, растворенным в хлористом натрии, и низшими хлоридами титана, также растворенными в хлористом натрии. При этом образуются более крупные кристаллы титана за счет процесса восстановления в диффузионном режиме. Зона реакции постепенно перемещается в среднюю часть реактора, что сопровождается соответствующим смещением максимального значения температуры. Восстановительные процессы сопровождаются процессами диспропорционирования низших хлоридов титана, и в нижней части реакционного стакана обычно концентрируется дисперсный титан. Следовательно, при рассмотрении факторов, определяющих кристаллизацию металлического титана, получаемого натриетермическим восстановлением низших хлоридов из расплавов, необходимо учитывать следующие процессы: образование центров кристаллизации при непосредственном взаимодействии металлического натрия и низших хлоридов титана; рост кристаллов за счет диффузионных процессов восстановления низших хлоридов титана металлическим натрием, растворенным в хлористом натрии; спекание отдельных кристаллов титана в конгломераты.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что изменением условий восстановительного процесса можно в существенной степени влиять на его конечные результаты, определяя выход порошковых фракций титана и их физические характеристики. Для получения титановых порошков условия восстановительного процесса должны обеспечивать минимальное протекание процесса роста зерен титана.

Это возможно при диспергированной подаче в реактор исходных материалов и рассредоточении очагов восстановительного процесса по возможности во всем реакционном объеме. Возможно, при интенсивном перемешивании расплава будут созданы условия для более равномерного протекания процесса в объеме. Необходимо также обеспечить отделение при перемешивании крупных частиц титана и удаление их из очага восстановительного процесса. Это исключит дальнейший рост кристаллов титана, спекание их и облегчит условия вывода продуктов восстановления из реактора.

Выводы

Натриетермическое восстановление низших хлоридов титана из расплавов позволяет получать металлический титан в порошкообразном виде.

Изменением условий восстановительного процесса можно регулировать как выход металлического титана различной крупности, так и физические характеристики получаемых продуктов.