

## Исследование процесса получения титановых порошков по технологии кальциегидридотермии

*В.А. Тихонов, С.В. Лановецкий*

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

**Аннотация:** Используя современные физико-химические методы исследования, такие как дифференциально-термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, изучен процесс восстановления диоксида титана гидридом кальция при различных температурах и стехиометрических соотношениях исходных компонентов реакционной среды. Установлено влияние условий проведения эксперимента на химический и гранулометрический состав синтезируемого продукта. Получена математическая зависимость качественного состава титанового порошка от максимальной температуры процесса восстановления и стехиометрического соотношения исходных компонентов. По результатам экспериментальных данных установлено, что увеличение диаметра зерна и снижение удельной поверхности синтезируемого порошка приводит к увеличению содержанию титана в пробе. Показано, что основной проблемой получения титановых порошков является их повышенная окисляемость, вызванная высокой удельной поверхностью.

**Ключевые слова:** порошок титана, диоксид титана, гидрид кальция, шихта, процесс кальциегидридотермического восстановления.

### Введение

Основной тенденцией развития современной порошковой металлургии является создание кристаллических продуктов с заданными свойствами (чистота, размер частиц, фазовый состав). Данные характеристики во многом определяют будущие свойства синтезируемых материалов, позволяя значительно расширять сферы их применения [1-3].

Порошок титана, получаемый восстановлением диоксида титана гидридом кальция, обладает развитой пористой структурой и высокой сорбционной емкостью в температурном диапазоне 25–350°C. В данном температурном интервале металл адсорбирует водород, азот, пары воды, кислород, углекислый газ. Именно с учетом этой особенности основано его широкое применение в качестве геттеров, пористых элементов для фильтрации агрессивных жидкостей и газов, а также в качестве сырья при производстве соединений титана (гидридов, карбидов, нитридов и т.д.) [4, 5].

Порошок титана относится к группе горючих веществ, температура воспламенения которого, в зависимости от фракции, составляет 440-540°C. Эта особенность позволяет с успехом использовать титановый порошок в пиротехнике [6, 7].

Нельзя не отметить высокую перспективность использования полученного титана как промежуточного продукта для создания композиционных материалов, так как получаемые порошки титана обладают развитой удельной поверхностью и обеспечивают более интенсивное протекание реакционных процессов. Также на основе наноструктурированных ультрадисперсных металлических порошков создаются принципиально новые высокопрочные и тугоплавкие материалы [8-11].

Целью данной работы являлось оценка влияния параметров процесса кальциегидридотермического восстановления диоксида титана на качественный и гранулометрический состав получаемых титановых порошков.

### **Экспериментальная часть**

Процесс восстановления диоксида титана представляет собой химическую реакцию, протекающую с образованием промежуточных соединений (соединений титана (III и II) с кислородом), и осуществляемую на молекулярном уровне.

Для получения титанового порошка использовали  $TiO_2$  с размером частиц около 0,4 мкм, гидрид кальция в виде гранул соответствующий ТУ 14-1-1737-76.

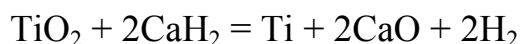
Термический анализ процесса восстановления диоксида титана гидридом кальция проводили с помощью дериватографа «STA 449 C Jupiter» немецкой фирмы «Netzsch» (скорость нагрева в токе аргона

10°С/мин, начальная масса образца 38 мг, съёмка в алуновом тигле с крышкой, имеющей отверстие для отвода газов и паров).

Анализ элементного состава полученного металлического порошка осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Optima 3100» фирмы «Perkin Elmer». Размеры частиц титанового порошка определяли с помощью электронного сканирующего микроскопа «S-3400N» японской фирмы «Hitachi».

Эксперимент по восстановлению TiO<sub>2</sub> гидридом кальция осуществляли в металлическом тигле, помещённым в трубчатую электропечь сопротивления ПТ – 1,2-40.

Весовое количество компонентов рассчитывали в соответствии со стехиометрией химической реакции восстановления диоксида титана гидридом кальция:



При проведении исследований оценивали влияние температуры проведения процесса и соотношение исходных компонентов на состав и морфологию получаемого продукта.

Исходные компоненты шихты подвергали предварительному измельчению для обеспечения равномерного распределения восстановителя по всему реакционному объёму. Реакционная смесь загружалась в тигель, который помещался в холодную печь. После герметизации печи и продувки аргоном, осуществляли процесс нагрева до 1000°С в течение 90 минут. Фиксация давления в печи осуществлялась при помощи U – образного водяного манометра.

По окончании процесса восстановления, для отделения оксида кальция от целевого продукта, охлаждённый продукт помещался в реактор с мешалкой, предварительно заполненный 5% раствором соляной кислотой. Полученная суспензия, подвергалась фильтрованию и промывке

---

дистиллированной водой. Сушка влажного порошка осуществлялась в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $50\div 60^{\circ}\text{C}$  и остаточном давлении  $50\div 70$  мм. рт. ст.

### Результаты и их обсуждение

Для исследования кинетики процесса восстановления диоксида титана была проведена серия экспериментов с определением влияния температуры процесса и стехиометрического соотношения компонентов на давление в реакционной среде. Результаты измерений представлены на рис. 1.

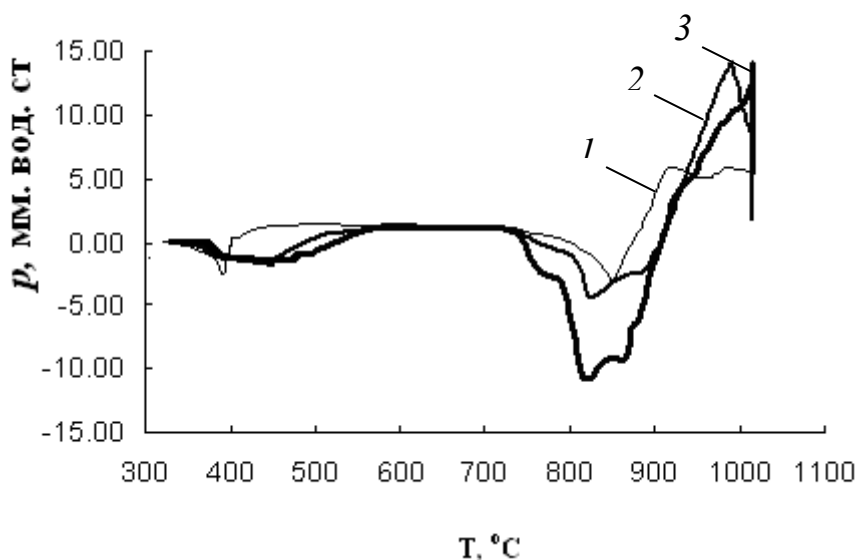


Рис. 1. – Влияние температуры и стехиометрического соотношения компонентов на давление в аппарате: 1 – соотношение  $\text{CaH}_2:\text{TiO}_2 = 1,2$ , 2 – соотношение  $\text{CaH}_2:\text{TiO}_2 = 1,5$ , 3 – соотношение  $\text{CaH}_2:\text{TiO}_2 = 2$

Первоначально, при осуществлении нагрева шихты было зафиксировано незначительное увеличение давления в аппарате, по всей видимости, за счёт десорбции водяных паров с поверхности диоксида титана и разложения гидроксида кальция, присутствующего в небольших количествах в смеси, до его оксида (гидроксида кальция образуется при измельчении и шихтовке гидрида кальция). При достижении температуры процесса  $750^{\circ}\text{C}$  происходит падение давления в аппарате, связанное с

поглощением шихтой газовой фазы. Причем интенсивность снижения давления коррелирует с ростом соотношения  $\text{CaH}_2:\text{TiO}_2$ . В дальнейшем, при температуре 810 – 830°C вновь наблюдается рост давления, на этот раз он вызван разложением гидрида кальция на кальций и водород. Водород, в свою очередь, довольно интенсивно поглощается образующимся при температуре 900°C титаном, что проявляется в снижении давления. Впоследствии гидрид титана распадается на металлический титан и водород.

Термический анализ процесса восстановления диоксида титана гидридом кальция, представленный на рис. 2, показал, что при температуре 800-818°C протекает процесс полиморфного превращения гидрида кальция из  $\alpha$  формы в  $\beta$  [12] с максимальным эндотермическим эффектом при температуре 807°C.

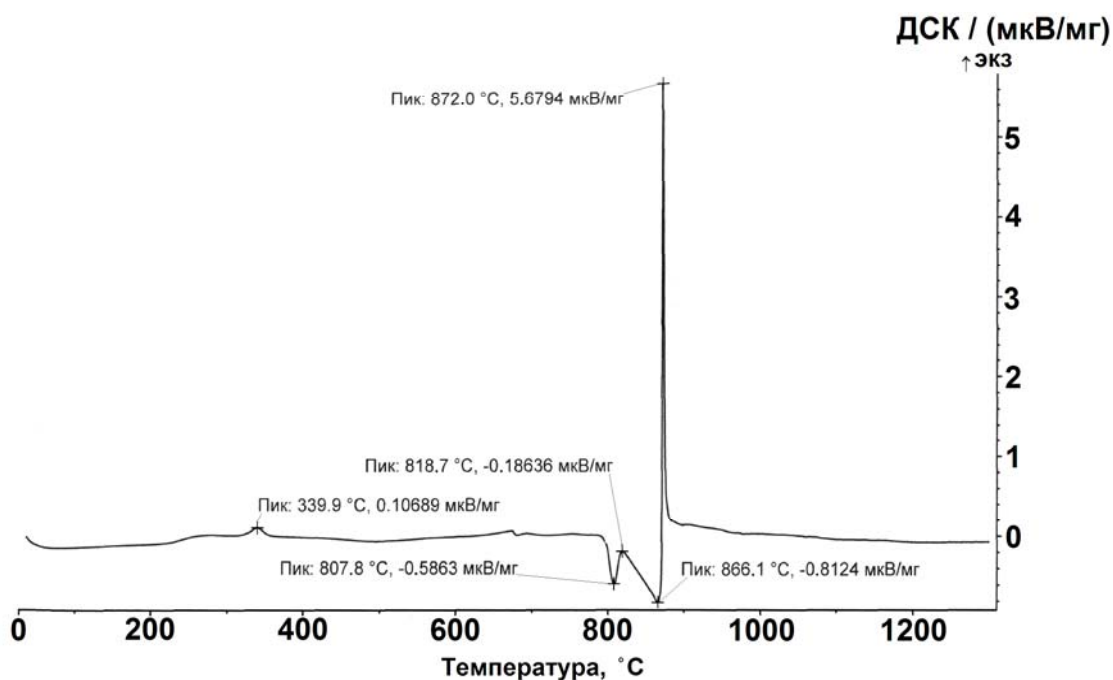


Рис. 2. – Дериватограмма процесса восстановления диоксида титана гидридом кальция

Далее в температурном диапазоне 818-866°C осуществляется процесс разложения гидрида кальция на металлический кальций и водород. С

появлением активного кальция сразу же начинается процесс восстановления диоксида титана, который протекает в интервале 866-880°C с ярко выраженным экзотермическим эффектом при температуре 872°C.

Результаты влияния соотношений компонентов шихты и температуры проведения процесса на состав синтезируемого титанового порошка представлены в табл. 1.

Таблица №1

Результаты анализов

№ п/п	Соотношение CaH <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub>	Максимальная температура, процесса, °C	Ti, %	Ca, %
1	1,2:1	800	55,0	5,3
2	1,5:1	800	60,0	0,7
3	2:1	800	63,9	4,0
4	1,2:1	900	68,9	4,1
5	1,5:1	900	80,0	0,2
6	2:1	900	82,8	3,5
7	2,5:1	900	86,4	0,3
8	1,2:1	1000	47,6	15,1
9	1,5:1	1000	52,0	12,0
10	2:1	1000	65,4	5,1

Анализ результатов экспериментов показал, что прослеживается определенная зависимость влияния соотношения исходных веществ на выход целевого продукта и распределение примеси кальция в нем. С увеличением количества восстановителя (CaH<sub>2</sub>) в шихте, наблюдается тенденция к увеличению степени превращения диоксида титана в целевой продукт. Так, например, при соотношении CaH<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> = 2,5:1, содержание титана в порошке достигает 86,4% и при этом содержание кальция составляет всего 0,3%.

Влияние температуры и стехиометрического соотношения компонентов на качественный состав титанового порошка адекватно

описывается уравнением регрессии (значимость критерия Фишера составляет 0,0008):

$$y = -1485,03 - 5,38a_1 - 9,78a_1^2 + 3,48a_2 - 0,002a_2^2 + 0,059a_1a_2, \quad (1)$$

где  $y$  – концентрация титана в порошке, %;  $a_1$  – соотношение  $\text{CaH}_2:\text{TiO}_2$ ;  $a_2$  – максимальная температура процесса, °С.

Используя полученное уравнение (1), была построена трехмерная диаграмма зависимости концентрации титана в порошке от максимальной температуры процесса и стехиометрического соотношения исходных компонентов (рис. 3).

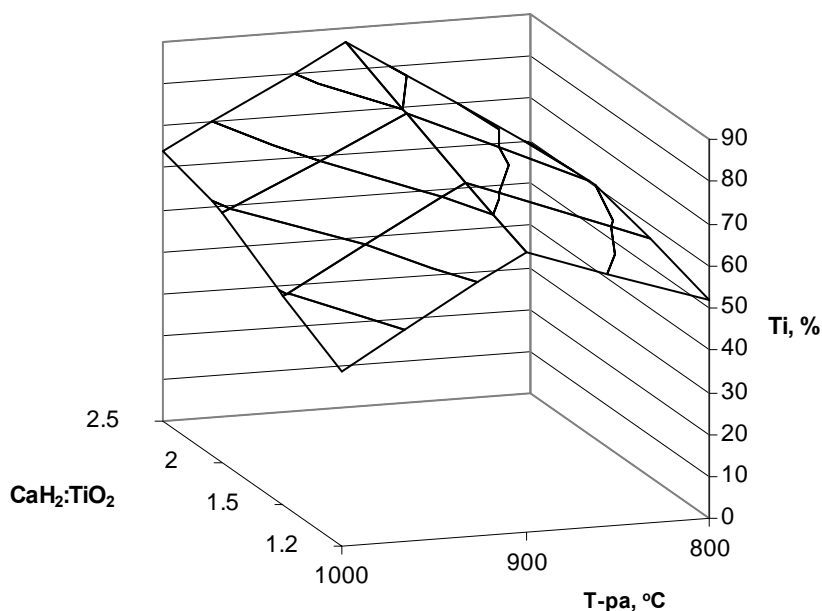


Рис. 3. - Зависимость концентрации титана в порошке от максимальной температуры процесса и стехиометрического соотношения исходных компонентов

Изучение гранулометрического состава титанового порошка, полученного в процессе кальциегидридотермии диоксида титана, проводилось с целью определения параметров влияющих на размер синтезируемых частиц целевого продукта.

При помощи электронной микроскопии (рис. 4) были определены размеры частиц, имеющие отчётливо выраженную сферическую форму.

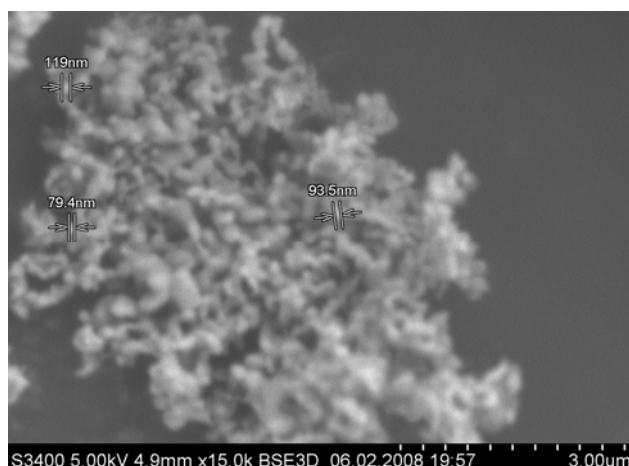


Рис. 4. – Микрофотография частиц титанового порошка

Полученные данные по влиянию параметров проведения процесса восстановления на средний размер синтезированных частиц представлены в табл. 2.

Таблица №2

Влияние параметров процесса восстановления на размер титанового порошка

Параметры процесса	Содержание Ti, %	Средний размер полученных частиц, нм.	Удельная поверхность частиц порошка, м <sup>2</sup> /г
t = 800°C, соотношение (CaH <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) = 1,5:1	60	105	12,58
t = 900°C, соотношение (CaH <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) = 1,5:1	80	157	8,42
t = 1000°C, соотношение (CaH <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) = 1,5:1	52	91	14,52
t = 1000°C, соотношение (CaH <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) = 2:1	65,4	62	21,32

Результаты анализов показали, что увеличение диаметра зерна приводит к увеличению содержанию титана в пробе. Если исходить из теоретических представлений, то полученная зависимость вполне предсказуема, так как снижение удельной поверхности за счёт общего увеличения диаметра частицы титана благоприятно сказывается на снижении



степени окисления металлического титана в процессе выщелачивания, сушки и хранения.

Как показали результаты экспериментов, главной проблемой получения титановых порошков является их повышенная окисляемость, вызванная высокой удельной поверхностью, т.е. снижение диаметра зерна титана вызывает ответное увеличение содержания кислорода в порошке.

Таким образом, на основе проведенных исследований установлен механизм процесса восстановления диоксида титана гидридом кальция. Показано влияние температуры и количества исходных компонентов на конечный состав получаемого продукта и геометрические характеристики синтезируемых частиц титанового порошка.

### Литература

1. Сметкин А. А. Тенденции развития процессов получения титановых материалов методом порошковой металлургии // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение, 2013. Том 15. № 3. С. 26-32.
  2. Фиговский О. Л. Нанотехнологии: сегодня и завтра (зарубежный опыт, обзор) // Инженерный вестник Дона, 2011, № 3 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2011/511](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2011/511).
  3. Дюжечкин М. К., Сергеев С. Н. Особенности механохимической активации шихты Al-Si и формирования горячедеформированного порошкового материала на её основе // Инженерный вестник Дона, 2014, № 2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2377](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2377).
  4. Фадин В.В., Колубаев А.В., Алеутдинова М.И. Композиты на основе карбида титана, полученного методом технологического горения // Перспективные материалы, 2011. №4. С. 91-96.
  5. Park M., Ha H., Kim W., Park J., Suh C., Woo S. Activation and gas sorption properties of nano-size titanium powder getters // Solid State Phenomena. 2007. Vol. 124-126 (2). P. 1281-1284.
-

6. Пиротехнический состав: пат. 2286325 Рос. Федерация / А.Ю. Постников, И.К. Кремзуков, А.А. Татынов, Е.В. Леваков, С.А. Пелесков, А.И. Веденеев, Д.Г.Иванов. № 2005103794/02; заявл. 14.02.2005; опубл. 27.10.2006. Бюл. №30 – 5с.

7. Захаров Р.С., Глотов О.Г. Характеристики горения пиротехнических композиций с порошкообразным титаном // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика, 2007. Т. 2. №3. С. 32-40.

8. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии, 2009. Т. 4. №1,2. С. 27-39.

9. Fernandes V.B., De Moura Neto C., Ramos A.S., De Melo F.C.L., Henriques V.A.R. Study of Ti-7.5Si-22.5B alloys produced by powder metallurgy // Materials Research. 2014. Vol. 17 (3). P. 557-564.

10. Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А., Усиков А.И. Плазмодинамический синтез сверхтвердых порошковых материалов с нанокристаллической структурой // Известия высших учебных заведений. Физика, 2013. Т. 56. №9-3. С. 87-89.

11. Крючков Д.И., Поляков А.П., Залазинский А.Г., Березин И.М., Субачев Ю.В. Влияние состава механической смеси порошков титана на свойства заготовок // Фундаментальные исследования, 2014. №9-1. С. 24-28.

12. Касимцев А.В. Физико-химия и технология получения порошков интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов гидридно-кальциевым методом: Автореф. дис.... д-ра техн. наук / МИСИС. М., 2010. – 44с.

### References

1. Smetkin A. A. Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie (Rus), 2013. V. 15. № 3. pp. 26-32.

2. Figovskij O.L. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2011, № 3 URL:

---

ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2011/511.

3. Dyuzhechkin M. K., Sergeenko S. N. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, № 2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2377.

4. Fadin V.V., Kolubaev A.V., Aleutdinova M.I. Perspektivnye materialy (Rus), 2011. №4. pp. 91-96.

5. Park M., Ha H., Kim W., Park J., Suh C., Woo S. Solid State Phenomena. 2007. Vol. 124-126 (2). pp. 1281-1284.

6. Pirotechnicheskij sostav [Pyrotechnic composition]: pat. 2286325 Ros. Federacija. A.Ju. Postnikov, I.K. Kremzukov, A.A. Tatynov, E.V. Levakov, S.A. Peleskov, A.I. Vedeneev, D.G.Ivanov. № 2005103794/02; zajavl. 14.02.2005; opubl. 27.10.2006. Bjul. №30. 5p.

7. Zaharov R.S., Glotov O.G. Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Fizika (Rus), 2007. T. 2. №3. pp. 32-40.

8. Storozhenko P.A., Gusejnov Sh.L., Malashin S.I. Rossijskie nanotehnologii (Rus), 2009. V. 4. №1,2. pp. 27-39.

9. Fernandes B.B., De Moura Neto C., Ramos A.S., De Melo F.C.L., Henriques V.A.R. Materials Research. 2014. Vol. 17 (3). pp. 557-564.

10. Sivkov A.A., Gerasimov D.Ju., Evdokimov A.A., Usikov A.I. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika (Rus), 2013. T. 56. №9-3. pp. 87-89.

11. Krjuchkov D.I., Poljakov A.P., Zalazinskij A.G., Berezin I.M., Subachev Ju.V. Fundamental'nye issledovanija (Rus), 2014. №9-1. pp. 24-28.

12. Kasimcev A.V. Fiziko-himija i tehnologija poluchenija poroshkov intermetallidov, tugoplavkih soedinenij i kompozicionnyh materialov gidridno-kal'cievym metodom [Physical chemistry and technology of intermetallic powders, refractory compounds and composite materials hydride-calcium method]: Avtoref. dis.... d-ra tehn. nauk. MISIS. Moscow, 2010. 44p.