

УДК 669.295:621.762.242+536-34

КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

© 2021 г. В. М. Орлов¹, *, М. В. Крыжанов¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 22.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

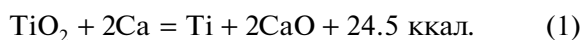
Исследован процесс восстановления TiO_2 и $CaTiO_3$ в смеси с кальцием в атмосфере аргона и вакууме, в интервале температур 1023–1123 К. Определена адиабатическая температура реакций восстановления в зависимости от избытка кальция и начальной температуры шихты. Показано, что присутствие на частицах кальция тонкой пленки $CaCl_2$ и использование в качестве прекурсора титаната способствуют ускорению процесса восстановления. С использованием в качестве прекурсора $CaTiO_3$ и кальция, активированного $CaCl_2$, после выдержки при температуре 1073 К в течение 6 ч получены порошки титана с содержанием кислорода 0.5 мас. % и удельной поверхностью 1.2 м²/г.

Ключевые слова: титан, порошок, кальциетермическое восстановление, диоксид титана, титанат кальция, хлорид кальция, адиабатическая температура

DOI: 10.31857/S0002337X20120131

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление диоксида титана кальцием протекает по экзотермической реакции:



Обычно восстановление проводят при температуре 1273–1473 К. В этих условиях сродство кальция к кислороду около 120 ккал/г-атом [1]. Однако следует учитывать, что титан с кислородом образуют твердый раствор с широкой областью концентрации последнего [2]. Стабильность твердого раствора Ti–O увеличивается со снижением в нем содержания кислорода [3], поэтому возможности получения титана с низким содержанием кислорода ограничены. При содержании в твердом растворе 0.07% кислорода и температуре 1273 К термодинамический потенциал образования связи титан–кислород практически равен таковому для CaO. На практике в шихту восстановления добавляют значительное количество хлорида кальция, достаточное для растворения в его расплаве образовавшегося CaO. Удаление из зоны реакции оксида кальция способствует снижению содержания кислорода в порошке титана.

В работе [4] исследовали восстановление порошка диоксида титана разной крупности. Восстановление вели в расплаве $CaCl_2$ при температуре

1173 К. По мнению авторов, процесс протекает ступенчато с образованием на промежуточных стадиях низших оксидов титана Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O , Ti_3O и Ti_6O . Кроме того, при неполном восстановлении в порошке может присутствовать $CaTiO_3$, образующийся в результате взаимодействия продукта реакции CaO с остатками TiO_2 . В процессе восстановления произошло значительное уменьшение поверхности, которая у исходного TiO_2 составляла 120.3 м²/г, а у порошка титана – всего 1.794 м²/г. Содержание кислорода в порошке титана 0.42 мас. %.

Восстановление TiO_2 парами кальция исследовали в работах [5–9]. Восстановлению подвергали предварительно изготовленные брикеты из смеси TiO_2 и $CaCl_2$. Восстановление брикетов из TiO_2 со средним размером частиц 0.2 мкм при 1173 К завершилось полностью через 6 ч. Размер частиц титана 1–2 мкм [6]. В работах [7–9] исследовали восстановление таблеток, спрессованных из смеси хлорида кальция и TiO_2 в разных соотношениях. Процесс вели в вакууме 8–20 Па при температуре 1273 К. Оптимальное отношение $CaCl_2 : TiO_2$ по массе – 1 : 2. В качестве промежуточных продуктов реакции авторы наблюдали низшие оксиды титана и титанат $CaTiO_3$. По их мнению, он

восстанавливается легче, чем Ti_2O_3 , являющийся последним низшим оксидом перед образованием металлического титана.

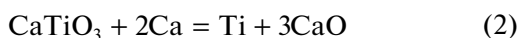
Возможность получения титана восстановлением титаната $CaTiO_3$ исследовали в работе [10]. Исходными материалами для синтеза титаната служили TiO_2 и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ в мольном соотношении 2 : 1. Шихту прессовали в таблетки, сушили и спекали на воздухе при температуре 1273 К в течение 2 ч. Таблетки характеризовались пористой структурой, что способствовало диффузии паров кальция в зону реакции. Восстановление вели в вакууме 20 Па при температуре 1273 К в течение 6 ч. О содержании кислорода в полученном порошке Ti не сообщается.

В рассмотренных работах восстановление вели при температуре 1173–1273 К. Однако, как следует из соотношения энергии Гиббса образования низших оксидов титана, твердых растворов кислорода в титане и оксида кальция [3], снижение температуры процесса способствует получению металла с более низким содержанием кислорода. Равновесное содержание кислорода в случае восстановления оксидов титана кальцием составляет при температуре 1273 К 0.1 мас. %, а при 927 К – 0.03 мас. % [1].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения порошка титана восстановлением диоксида титана и титаната $CaTiO_3$ кальцием при температуре ниже 1073 К. Высокая степень восстановления диоксида циркония и цирконата $CaZrO_3$ кальцием в этих условиях установлена ранее [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение адиабатической температуры ($T_{ад}$) реакции (1) и реакции восстановления титаната $CaTiO_3$



в зависимости от температуры шихты ($T_{ш}$) и избытка восстановителя (Δm_{Ca}) проводили с использованием программного комплекса моделирования химических и фазовых равновесий TERRA [12]. Подробно методика термодинамического анализа изложена в работе [13].

В качестве исходного материала для восстановления использовали порошок диоксида титана квалификации “ч.” (ТУ 6-09-2166-77) (модификация рутил) с удельной поверхностью 7 м²/г и порошок титаната $CaTiO_3$ с удельной поверхностью 1.5 м²/г. Последний синтезировали методом твердофазного спекания диоксида титана и карбоната кальция при температуре 1573 К в течение

2 ч и измельчали до крупности менее 400 мкм. Восстановителем служил кальций в виде гранул с размером частиц 0.04–2.0 мм (ТУ 083.5.290-92) производства АО “Чепецкий механический завод”. Кальций использовали как в состоянии поставки, так и после активации путем смачивания насыщенным раствором $CaCl_2$ в этиловом спирте с последующей сушкой на воздухе [11]. Количество вводимого с раствором $CaCl_2$ составляло 10–20 г на 100 г кальция, что значительно меньше количества $CaCl_2$ в рассмотренных работах.

Навеску исходного материала 8 (TiO_2) или 10 г ($CaTiO_3$) смешивали с кальцием, взятым с избытком 25 или 50% относительно стехиометрического количества по реакциям (1) и (2). Полученную смесь загружали в цилиндрический контейнер диаметром 23 мм из ниобия, высота загрузки составляла 30–40 мм. Для улучшения контакта между реагентами шихту уплотняли.

Восстановление вели в интервале 1023–1123 К либо при постоянном вакуумировании реактора форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ, либо в атмосфере аргона (давление 110 кПа). Выдержка составляла 1–6 ч. Продукты реакции для удаления избытка кальция и образовавшегося CaO дважды выщелачивали 10%-ным раствором соляной кислоты. Порошок титана промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили при температуре 323 К.

Фазовый состав полученных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK_α -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных ICDD PDF-2. Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Концентрацию кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671. Распределение частиц порошков по крупности анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-6К производства ООО “ЛабНаучПрибор”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет показал, что адиабатическая температура реакции (1) со стехиометрическим количеством кальция составляет 2285 К. Значение ее близко к адиабатической температуре, рассчитанной с использованием программы “Термо” (ИСМАН) в работе [14], – 2470 К, что свидетельствует о корректности метода. Это следует подчеркнуть, поскольку полученное нами значение адиабатической температуры реакции (2) – 1580 К – значительно ниже приведенного в работе [10], – 2740 К. По-

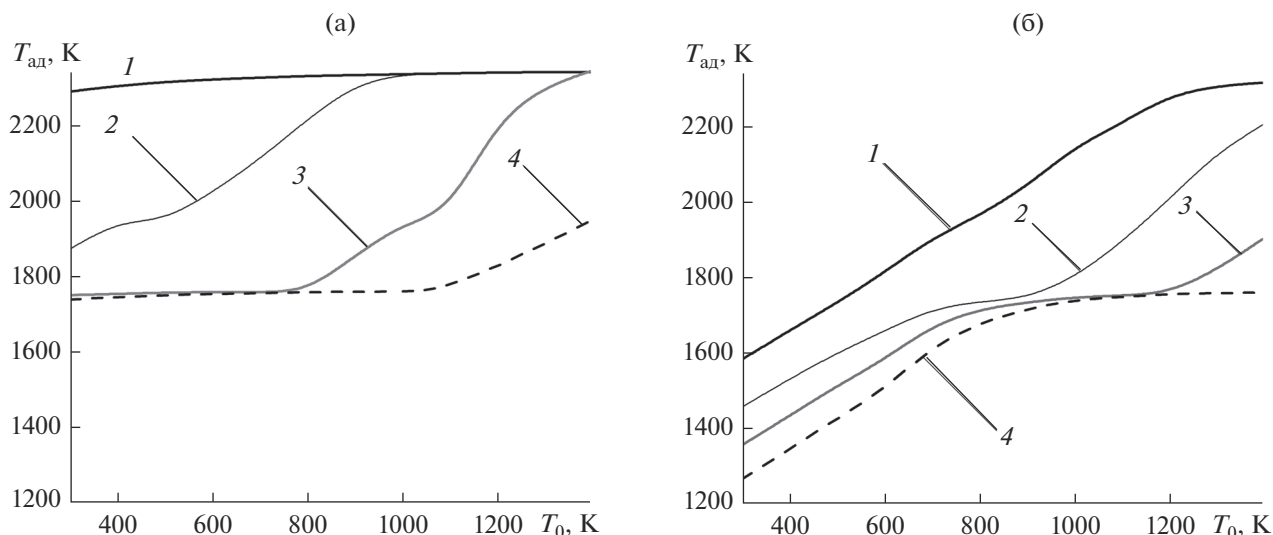


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры восстановления от температуры шихты в системах $\text{TiO}_2\text{-Ca}$ (а), $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}$ (б); содержание кальция: 1 – стехиометрическое, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75% избытка.

следнюю следует считать чрезмерно завышенной, т.к. в ходе реакции (2) выделяется гораздо меньше тепла, чем при реакции (1). Зависимость адиабатической температуры обеих реакций от избытка Ca в шихте и ее начальной температуры представлена на рис. 1. Она в условиях экспериментов, заданных в работе, либо ниже, либо лишь незначительно превышает температуру кипения кальция. То есть не следует опасаться взрывного характера реакции, вызванного высоким давлением его паров.

Исследование влияния состояния шихты и условий восстановления показало, что при нагреве в аргоне смеси TiO_2 с кальцием в состоянии поставки увеличение температуры, свидетельствующее о начале реакции восстановления, наблюдалось при 1060–1080 К (кривая 1 на рис. 2). Использование в шихте кальция, смоченного его хлоридом, привело к снижению температуры начала реакции до 1020–1030 К (кривая 2 на рис. 2). При нагреве в вакууме взаимодействие между TiO_2 и кальцием началось уже при 960–980 К (кривая 4 на рис. 2). Порошок титаната, несмотря на более крупный размер частиц, был более активен, чем TiO_2 , его взаимодействие с активированным кальцием в атмосфере аргона началось при температуре около 1000 К (кривая 3 на рис. 2).

Характеристики продуктов, полученных восстановлением диоксида титана в атмосфере аргона, приведены в табл. 1. При использовании в качестве восстановителя кальция в состоянии поставки в порошках помимо металлического Ti (ICDD № 89-5009) присутствовали CaTiO_3 (ICDD

№ 89-0056) и Ti_3O (ICDD № 76-1644) (рис. 3, дифрактограмма 1). Увеличение избытка кальция в шихте с 25 до 50% позволило снизить содержание кислорода с 2.7 до 1.8 мас. %. При использовании в качестве восстановителя активированного кальция в тех же условиях был получен продукт с содержанием кислорода всего 1 мас. %. Увеличение длительности до 6 ч привело к более полному восстановлению: содержание кислорода снизилось до 0.7 мас. %. По данным РФА, в порошках титана отсутствуют побочные продукты даже после восстановления при температуре ниже температуры плавления кальция (№ 3 в табл. 1; рис. 3, дифрактограмма 2).

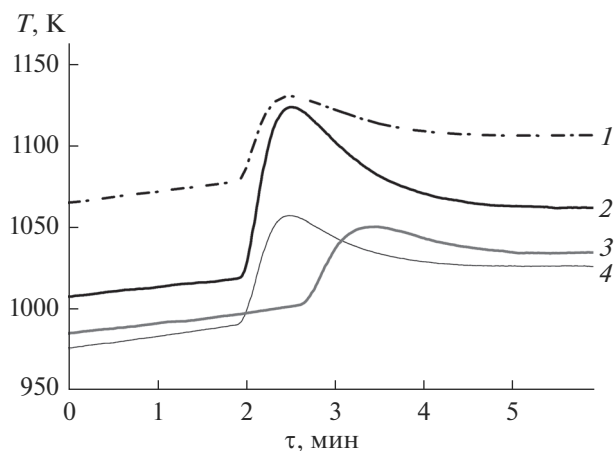


Рис. 2. Изменение температуры в процессе восстановления TiO_2 в аргоне (1, 2), в вакууме (4) и CaTiO_3 в аргоне (3): 1, 4 – кальций в состоянии поставки, 2 и 3 – предварительно смочен хлоридом кальция.

Таблица 1. Характеристики порошков, полученных восстановлением диоксида титана в атмосфере аргона

№	Δm_{Ca} , %	T , К	τ , ч	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	C_{O_2} , мас. %
Са в состоянии поставки						
1	25	1123	3	Ti, CaTiO ₃ , Ti ₃ O	0.7	2.7
2	50			Ti, CaTiO ₃ , Ti ₃ O	1.0	1.8
Са, активированный CaCl ₂						
3	50	1073	6	Ti	0.7	0.9
4	50	1123	3	Ti, CaTiO ₃ *, Ti ₃ O*	0.6	1.0
5			6	Ti	0.5	0.7

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность порошка, C_{O_2} – концентрация кислорода в порошке.

* Следы.

Таблица 2. Характеристики порошков, полученных восстановлением CaTiO₃ в атмосфере аргона

№	Δm_{Ca} , %	T , К	τ , ч	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	C_{O_2} , мас. %
Са в состоянии поставки						
1	50	1123	1	Ti, CaTiO ₃ , TiO _{0.89}	3.2	3.2
2			3	Ti	1.8	2.6
Са, активированный CaCl ₂						
3	50	1073	6	Ti	1.2	0.5
4	50	1123	1	Ti	1.0	0.4
5			3	Ti	0.8	0.4

Ведение процесса в вакууме, несмотря на более низкую температуру начала реакции, не привело к увеличению степени восстановления диоксида титана. Более того, степень восстановления значительно снизилась. При восстановлении шихты с кальцием в состоянии поставки в интервале 1073–1123 К в течение 1–3 ч в порошках содержалось 9–10 мас. % кислорода. Использование в шихте активированного кальция позволило несколько улучшить показатели процесса. На рис. 4 представлена зависимость содержания кислорода в титане от температуры восстановления при избытке кальция в шихте 25 и 50 мас. % и продолжительности выдержки 1 и 3 ч. С увеличением температуры процесса содержание кислорода снижается, а влияние длительности выдержки уменьшается. Во всех порошках этой серии, за исключением полученных восстановлением шихты с избытком кальция 50 мас. % при температуре 1123 К, кроме фаз Ti и CaTiO₃, присутствовал оксид титана Ti₃O (ICDD № 76-1644).

Удельная поверхность порошков с минимальным содержанием кислорода, полученных восстановлением диоксида титана активированным кальцием в атмосфере аргона, составляет 0.5–0.7 м²/г; в вакууме – 0.9–1.2 м²/г. Это значительно меньше

удельной поверхности прекурсора (7.0 м²/г). Аналогичный эффект уменьшения поверхности порошков титана по отношению к прекурсорю наблюдали авторы [4].

Характеристики порошков, полученных восстановлением титаната в атмосфере аргона, представлены в табл. 2. Результаты подтверждают данные работы [10] о возможности использования этого прекурсора. Рост температуры, сопровождающий начало реакции, при нагреве шихты с Са в исходном состоянии наблюдался при 1123 К, т.е. соответствовал использованной в работе температуре восстановления. После часовой выдержки при этой температуре в атмосфере аргона были получены порошки титана с содержанием кислорода 3.2 мас. %, в которых, однако, присутствовали в качестве примесей титанат CaTiO₃ и оксид титана Ti₃O (рис. 3, дифрактограмма 3). Увеличение продолжительности выдержки до 3 ч позволило получить, по данным РФА, однофазный порошок титана (№ 2 в табл. 2).

Использование в шихте кальция, предварительно смоченного раствором его хлорида, значительно активировало процесс восстановления. Температура начала реакции была около 1000 К (кривая 3 на рис. 2). В порошках не наблюдалось

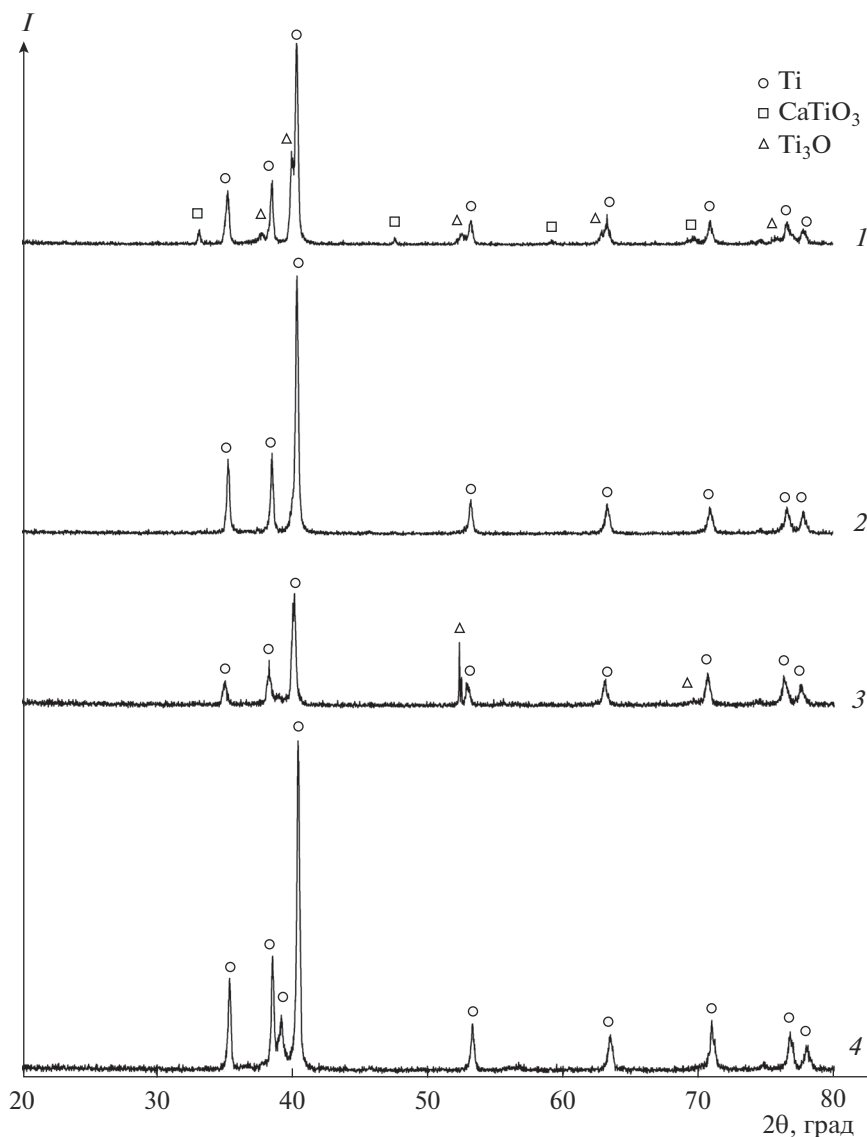


Рис. 3. Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением TiO_2 (1, 2) и CaTiO_3 (3, 4) с использованием кальция в состоянии поставки (1, 3) и смоченного CaCl_2 (2, 4).

фаз помимо титана. Порошки (№ 3–5 в табл. 2) при большей в 1.7 раза удельной поверхности содержали в два раза меньше кислорода, чем полученные восстановлением TiO_2 в тех же условиях (№ 4, 5 в табл. 1).

При восстановлении в вакууме реакция началась при той же температуре, что и в атмосфере аргона. В экспериментах с избытком кальция в шихте 25 мас. % содержание кислорода в порошках было на уровне 8 мас. %. Порошки, полученные с избытком кальция в шихте 50 мас. % (рис. 5), содержали кислорода в 1.5–3 раза меньше по сравнению с порошками, полученными из диоксида титана в тех же условиях. При этом содержание кислорода уменьшается с понижением температуры

восстановления в соответствии с закономерностью, установленной для процесса восстановления оксидных соединений циркония [11].

То, что при восстановлении диоксида титана содержание кислорода в порошке не снижалось с уменьшением температуры восстановления (рис. 4), как это наблюдалось ранее [11], можно объяснить следующим образом. Восстановление диоксида титана в отличие от восстановления диоксида циркония протекает ступенчато, с образованием промежуточных низших оксидов. После образования частиц низшего оксида титана дальнейшее снижение содержания кислорода связано с его диффузией из объема к поверхности, контактирующей с кальцием. Скорость диффузии увеличивается

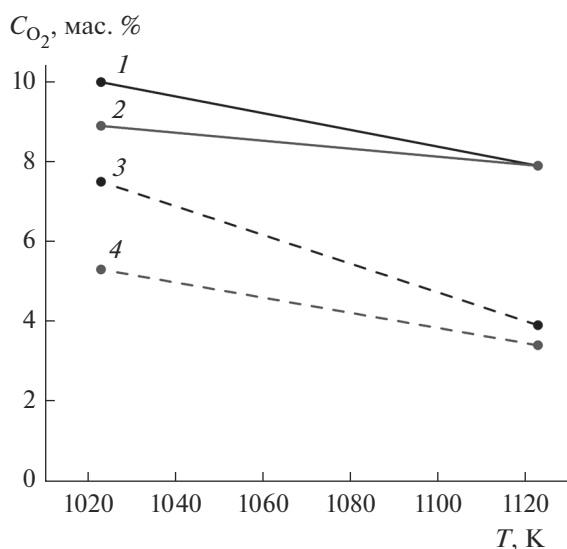


Рис. 4. Влияние температуры восстановления TiO_2 в вакууме кальцием, смоченным CaCl_2 , на содержание кислорода в порошке титана; избыток Ca: 1 и 2 – 25, 3 и 4 – 50 мас. %; длительность выдержки: 1 и 3 – 1, 2 и 4 – 3 ч.

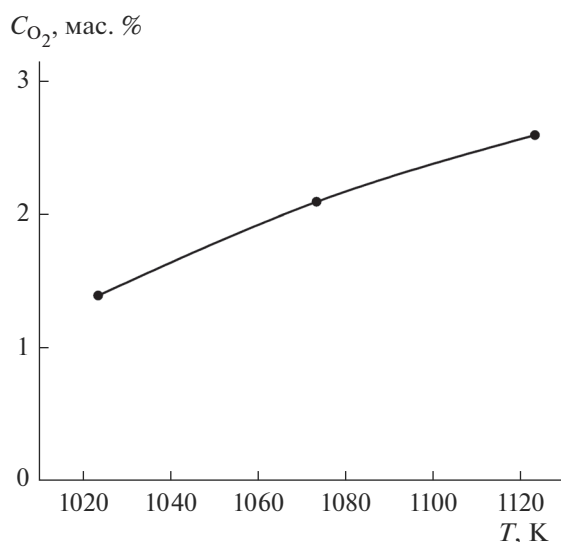


Рис. 5. Влияние температуры восстановления CaTiO_3 в вакууме кальцием, смоченным CaCl_2 , на содержание кислорода в порошке титана; избыток Ca 50 мас. %, длительность выдержки 3 ч.

с ростом температуры, соответственно, ускоряется удаление кислорода и увеличивается степень восстановления. Другим лимитирующим фактором, влияющим на скорость удаления кислорода, является размер частиц.

Распределение частиц в порошках по размерам приведено на рис. 6. В порошке, полученном восстановлением TiO_2 , доля частиц менее 10 мкм со-

ставляет примерно 40%, менее 5 мкм – около 30% (рис. 6а). Порошок, полученный восстановлением CaTiO_3 , существенно мельче. В нем около 95% частиц размером менее 10 мкм, при этом доля частиц менее 5 мкм составляет около 75% (рис. 6б), т.е. в этом порошке путь диффузии кислорода к поверхности значительно короче и снижение его содержания происходит эффективнее. Вероятно, существенное уменьшение размеров частиц порошка, полученного с использованием в качестве прекурсора CaTiO_3 , привело к снижению содержания кислорода в титане с понижением температуры восстановления, что обусловлено термодинамикой процесса.

Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением титаната, превышает удельную поверхность порошков, полученных с использованием в качестве прекурсора TiO_2 , хотя не в такой степени, как наблюдалось при восстановлении простых и двойных оксидов тугоплавких редких металлов V (Nb, Ta) и VI (Mo, W) групп Периодической системы элементов [15–17]. Это подтверждает ранее высказанное предположение о другом механизме образования частиц металла при восстановлении оксидных соединений металлов IV группы [11]. Большая поверхность порошков, полученных восстановлением титаната, обусловлена меньшей степенью агрегации первичных частиц титана в процессе восстановления.

Эффект уменьшения степени восстановления при проведении процесса в вакууме носит аномальный характер. Для его объяснения требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитана адиабатическая температура реакций восстановления TiO_2 и CaTiO_3 кальцием в зависимости от избытка восстановителя и начальной температуры реагентов. При начальной температуре 1100 К и избытке кальция 50 мас. % относительно стехиометрии адиабатическая температура реакции восстановления TiO_2 – 1970 К, а CaTiO_3 – 1750 К. Это указывает на спокойное течение реакции в смеси реагентов, не сопровождающееся выбросом шихты парами кальция.

Найдено, что температура начала взаимодействия кальция с TiO_2 – 1070 К, а с CaTiO_3 – 1123 К. Использование в качестве восстановителя кальция, активированного путем нанесения на его поверхность небольшого количества CaCl_2 (10–20 г CaCl_2 на 100 г Ca), снижает температуру начала реакции соответственно на 50 и 100 К, а также способствует более полному восстановлению. В одних и тех же условиях степень восстановления титана при

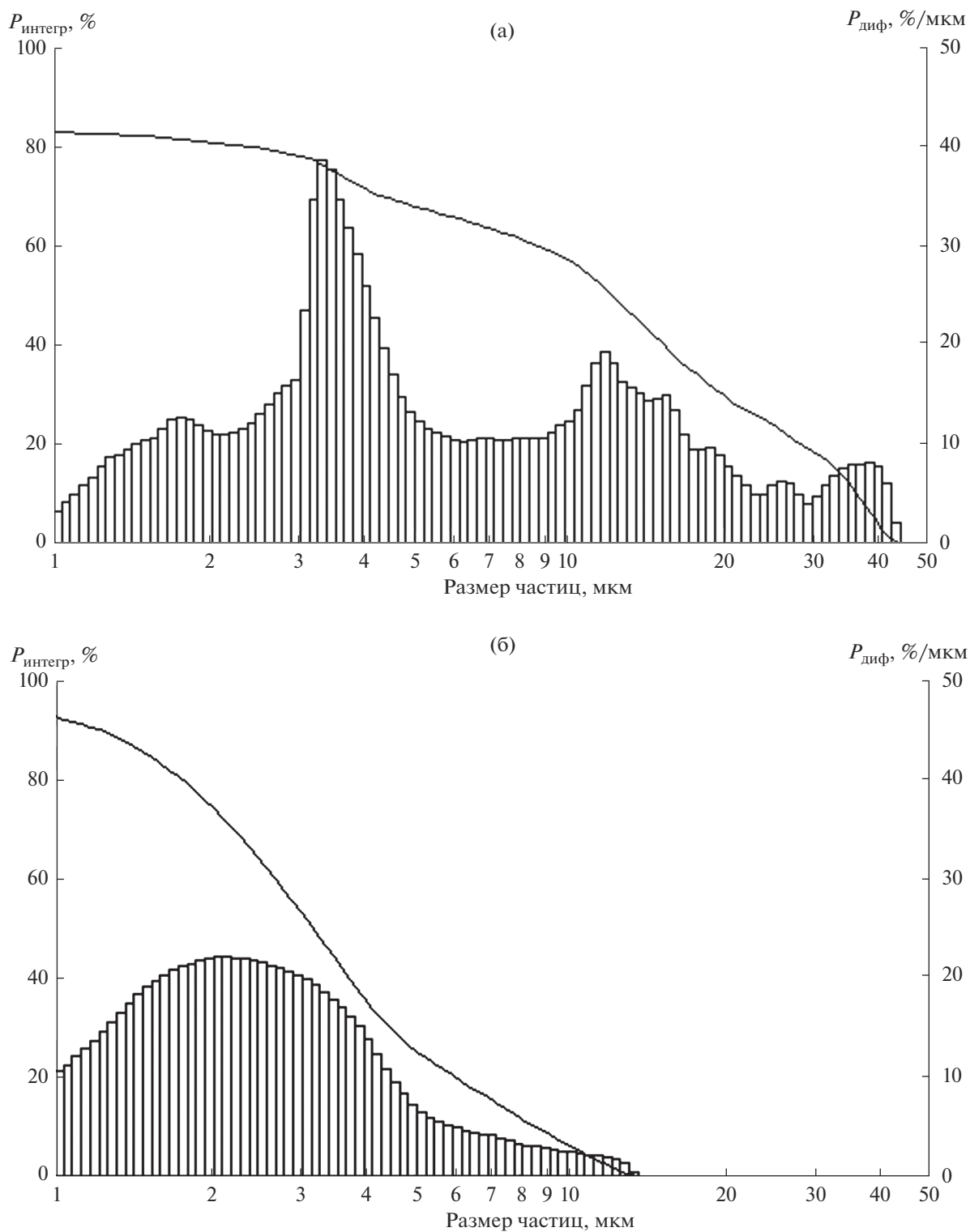


Рис. 6. Распределение частиц в порошках, полученных восстановлением при температуре 1123 К: а – TiO_2 ($S_{\text{уд}} = 0.9 \text{ м}^2/\text{г}$), б – CaTiO_3 ($S_{\text{уд}} = 1.6 \text{ м}^2/\text{г}$).

использовании в качестве прекурсора CaTiO_3 выше. Использование в шихте активированного кальция позволило после 6 ч выдержки при температуре

1073 К получить порошки титана с достаточно низким содержанием кислорода: 0.9 мас. % (прекурсор TiO_2) и 0.5 мас. % (прекурсор CaTiO_3), удельная по-

верхность порошков — 0.7 и 1.2 м²/г соответственно. Показано, что одним из факторов, влияющих на степень восстановления, является размер частиц образующегося порошка титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю. и др.* Металлургия титана. М.: Металлургия, 1967. 643 с.
2. *Okamoto H.* O-Ti (Oxygen-Titanium) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2011. V. 32. № 5. P. 473–474. <https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>
3. *Murray J.L., Wriedt H.A.* The O-Ti (Oxygen-Titanium) System // *J. Phase Equilib.* 1987. V. 8. № 2. P. 148–165.
4. *Kikuchi T., Yoshida M., Matsuura S. et al.* Rapid Reduction of Titanium Dioxide Nano-Particles by Reduction with a Calcium Reductant // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. № 9. P. 1041–1048.
5. *Okabe T.H., Oda T., Mitsuda Y.* Titanium Powder Production By Preform Reduction Process (PRP) // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 364. № 1–2. P. 156–163.
6. *Zheng H., Ito H., Okabe T.H.* Production of Titanium Powder by the Calciothermic Reduction of Titanium Concentrates or Ore Using the Preform Reduction Process // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. № 8. P. 2244–2251.
7. *Wan H., Xu B., Dai Y. et al.* Preparation of Titanium Powders by Calciothermic Reduction of Titanium Dioxide // *J. Cent. South Univ.* 2012. V. 19. № 9. P. 2434–2439.
8. *Xu B., Yang B., Jia J. et al.* Behavior of Calcium Chloride in Reduction Process of Titanium Dioxide by Calcium Vapor // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 576. № 5. P. 208–214.
9. *Jia J., Xu B., Yang B. et al.* Preparation of Titanium Powders from TiO₂ by Calcium Vapor Reduction // *JOM.* 2013. V. 65. № 5. P. 630–635.
10. *Lei X., Xu B., Yang G. et al.* Direct Calciothermic Reduction of Porous Calcium Titanate to Porous Titanium // *Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 91. № 10. P. 125–134.
11. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Восстановление оксидных соединений циркония кальцием // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 7. С. 774–779.
12. *Трусов Б.Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах [Электронный ресурс]. 4-й Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 13–18 мая 2005 г.): режим доступа: <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/2-11.pdf>, свободный (дата обращения 12.03.20).
13. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Термодинамическое моделирование процесса магнитоермического восстановления танталатов магния и лития // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 6. С. 680–684.
14. *Nersisyan H., Kwona S.C., Rib V. et al.* Shape-Controlled Synthesis of Titanium Microparticles Using Calciothermic Reduction Concept // *J. Solid. State Chem.* 2018. V. 267. P. 13–21.
15. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Магнитоермическое восстановление оксидных соединений тантала // *Докл. АН.* 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558.
16. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // *Докл. АН.* 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.
17. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* Магнитоермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // *Докл. АН.* 2016. Т. 468. № 3. С. 282–292.