

多级还原制备钛粉过程中的初级还原机理

闫建鹏^{1,2}, 豆志河^{1,2}, 张延安^{1,2}, 闫基森^{1,2}, 周新宇^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 本工作围绕多级还原制备钛粉工艺中初级还原阶段的反应机理和配镁量作用规律开展研究。结果表明: 提高配镁量有利于提升 TiO₂ 的还原程度并抑制含镁杂质相的形成。初级还原过程中, 还原剂镁多以液相流体形式包裹在 TiO₂ 颗粒表面进行还原反应形成多相微球的反应产物, 而且低价钛氧化物在自蔓延高温作用下会发生烧结形成多孔骨架结构。当配料比: Mg/TiO₂(mol/mol)=2 时, 初级还原产物中氧含量为 16.04% (质量分数, 下同), 比表面积和平均粒径分别为 1.77 m²/g 和 34.39 μm, 该初级还原产物具有良好的反应活性, 深度还原后得到的钛粉中氧含量为 0.274%、镁残留量仅为 0.010%。

关键词: 钛粉; 初级还原; 配镁量; 反应机理

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1470-08

Kroll 法一直是钛生产的唯一工业化方法^[1]。然而, 钛市场需求的不断扩大和 Kroll 法固有的高成本、高能耗等缺陷催生了钛制备新工艺的研发和发展^[2]。而以电化学法和金属热还原法为代表的使用 TiO₂ 直接还原制备钛的新方法因流程短、绿色清洁等优势成为目前最具前瞻性的工艺。

其中, 电化学法的典型代表为英国剑桥大学 Fray 等^[3]开发的 FFC 法, 日本京都大学的 Ono 和 Suzuki^[4,5]开发的 OS 法, Park 等^[6]开发的 EMR 法。但电流效率低、电解反应不平稳是制约电化学工业化突破的瓶颈。而金属热还原法是使用镁、钙等活泼金属作为还原剂还原 TiO₂ 制备金属钛。镁的优势是成本较低, 但还原能力不足^[7]。例如, Bolivar 等^[8]利用镁热还原法得到的钛粉平均氧含量高达 3.25%, Fang 等^[9]开发的 HAMR 法利用氢气降低还原势能可得到氧质量分数小于 0.2% 的钛粉, 使镁热还原法有了重大突破。基于钙的强还原性^[10], Suzuki^[11]开发的熔盐辅助液钙还原法可得到氧质量分数小于 0.1% 的钛粉, 但大量 CaCl₂ 熔盐的使用导致成本过高, Obabe^[12]开发的钙气相还原的 PRP 法可得到氧质量分数小于 0.3% 的钛粉, 但钙的利用率和还原效率极低。

多级还原法制备钛粉是以 TiO₂ 为原料采用多步还原制备钛粉的新工艺^[13-15], 具有环保和生产周期短的突出优点。即首先将 TiO₂ 进行镁热自蔓延初级还原

得到非化学计量的低价钛氧化物; 然后对低价钛氧化物进行钙热深度还原得到钛粉。本工作系统研究了配镁量对初级还原过程以及产物物相、成分和微观形貌的影响规律, 并揭示了初级还原的反应机理, 从而为深度还原脱氧制备低氧钛粉提供理论依据和初始材料支撑。

1 实验

实验原料: 金红石型二氧化钛 (纯度>98.5%, 粒度: 200~500 nm)、镁粉 (纯度>99%, 粒度 74~150 μm)、钙粒 (纯度>99%, 粒度<200 μm) 及盐酸 (浓度为 36%)。

实验配料如表 1 所示 (文中 Mg/TiO₂ 均为 mol/mol), 混料压块后于 0.6 MPa 氩气气氛中采用局部点火方式引发自蔓延反应, 即初级还原; 将酸洗后的初级还原产物按照其中氧含量当量 3 倍的钙在 1273 K 的氩气气氛下还原脱氧 3 h, 即深度还原; 还原产物均采用 1 mol/L 盐酸酸洗提纯并过滤干燥。

初级还原过程中的反应温度采用 WRC5W-232 钨铼热电偶进行测量; 反应产物物相采用 X 射线衍射仪 (BrukerD8 ADVANCE, 德国) 进行表征; 微观形貌采用场发射扫描电子显微镜 (QuantaFEG250, 美国) 进行表征; 粒径分布采用激光粒度分析仪 (Mastersizer2000, 英国) 进行表征; 比表面积采用比表面积分析仪 (ASAP2020M, 美国) 进行表征; 化

收稿日期: 2021-04-18

基金项目: 国家自然科学基金 (U1908225, U1702253); 中央高校基本科研业务费专项资金 (N182515007, N170908001, N2025004)

作者简介: 闫建鹏, 男, 1994 年生, 硕士生, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 2540601367@qq.com

表 1 实验配料表

Table 1 Experimental ingredients list (g)

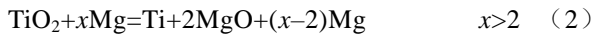
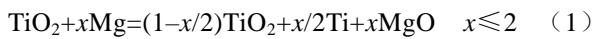
Material	Mg/TiO ₂ , mol/mol				
	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4
TiO ₂	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Mg	9.74	10.96	12.17	13.39	14.61

学成分采用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES, 美国) 和氧氮分析仪 (BrukerD8, 德国) 检测。

2 结果与讨论

2.1 绝热温度与实际温度

计算得到 Mg-TiO₂ 体系的绝热温度^[16]如图 1 所示。计算假定体系的反应按照以下方程式进行:



最新研究表明: 绝热温度超过压坯原料组分的最低熔点时, 自蔓延反应即可持续进行^[17]。如图 1, Mg-TiO₂ 体系的绝热温度均超过了 Mg 的熔点, 理论上均可进行自蔓延反应。随着体系中 Mg 配比的增加, 绝热温度先升高后降低, 当 Mg/TiO₂ 为 2 时, 绝热温度达到 2068 K 的最高值。TiO₂ 还原程度提高促使反应释放更多热量, 绝热温度逐渐升高; 但过量 Mg 会吸收体系反应热, 引起绝热温度降低。

由图 1 可知, 自蔓延初级还原过程中的实际反应温度均超过了镁沸点(1363 K), 因此实际反应是包括气-液-固多相的复杂反应。考虑到散热等综合因素, 实际反应温度整体低于理论绝热温度, 但两者之间的差值随着 Mg/TiO₂ 配料比增大逐渐减小, 说明配镁较

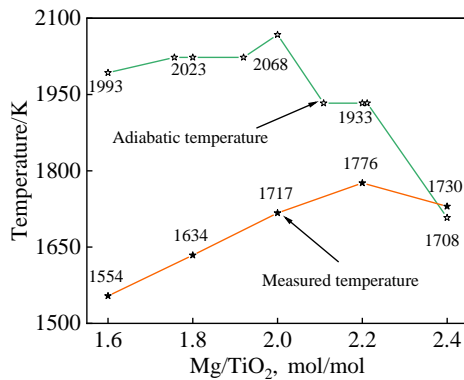


图 1 Mg-TiO₂ 体系的绝热温度及实际温度

Fig.1 Adiabatic temperature and measured temperature of Mg-TiO₂ system

少时反应的热力学和动力学条件不充分。实际反应温度随 Mg/TiO₂ 增大先增大后减小的趋势与理论绝热温度计算值变化一致, 但实际反应温度极值出现在 Mg/TiO₂ 为 2.2 时的现象表明: 过量一定的镁可改善反应动力学条件, 促使反应更加充分。

2.2 平衡计算

TiO₂ 晶体结构中存在色心缺陷, 还原导致的 O²⁻ 缺失会使 Ti⁴⁺ 之间共用电子, 进而使 TiO₂ 向 Ti 的转化经历 Ti₅O₉、Ti₂O₃、TiO、Ti₃O₂ 等钛氧中间化合物的逐级相演变过程^[18]。同时, 还原反应过程中 MgO 与 TiO₂ 结合会生成 MgTiO₃、Mg₂TiO₄ 和 MgTi₂O₅ 等复合相副产物^[19]。

基于上述分析, 通过 HSC6.0 计算得到的 Mg-TiO₂ (TiO₂ 定量 1 mol, Mg/TiO₂=1.6~2.2) 体系反应平衡时的主要物相及含量如图 2 所示, 复合物相及含量如图 3 所示。理论产物含 Ti 相主要为 Ti、TiO 及 Ti₃O₂, 几乎不含 Ti₅O₉、Ti₂O₃ 等物相, 表明 Mg 还原 TiO₂ 的热力学瓶颈是 TiO 向 Ti 的转化。理论产物可能的主要杂质相为 Mg 和 MgO, 并含微量的 MgTiO₃、Mg₂TiO₄ 及 MgTi₂O₅。温度小于 1400 K 时, 各物相平衡含量随温度的变化值较小, Mg/TiO₂ 配料比是不同钛氧化物还原程度的主要决定因素, 当 Mg/TiO₂ 配料比增大至化学计量比时, 钛氧化物的还原程度达到最大。温度

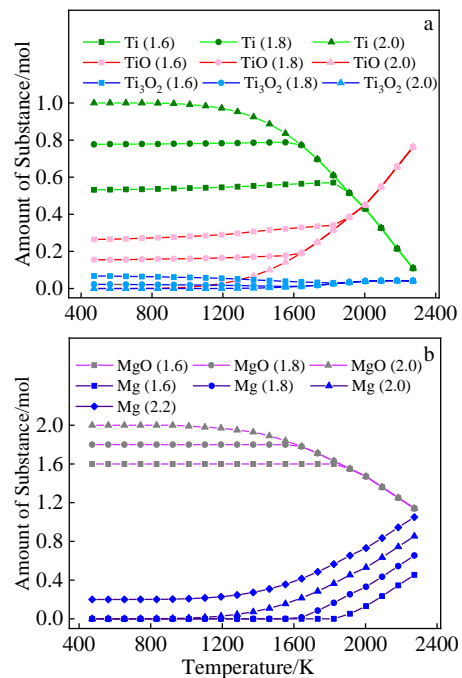


图 2 Mg-TiO₂ 体系平衡主要物相及含量

Fig.2 Main Ti (a), impurity (b) phases and contents of Mg-TiO₂ system at equilibrium (values of Mg/TiO₂ are indicated in parentheses)

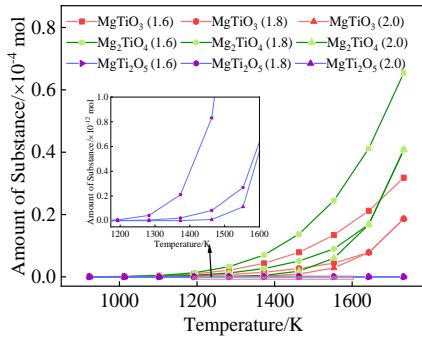


图 3 Mg-TiO₂ 体系平衡复合物相及含量

Fig.3 Complex phases and contents of Mg-TiO₂ system at equilibrium (values of Mg/TiO₂ are indicated in parentheses)

大于 1400 K 时,平衡物相含量随温度改变产生明显变化,不同配料比时的钛氧化物还原程度均随温度升高显著降低,达到 2000 K 后完全相同,即还原程度受限于反应高温所致的负反馈效应。同时,还原程度的降低会导致高价态钛氧化物与 MgO 反应生成复合物,因此复合物含量随 Mg/TiO₂ 配料比减小和温度的升高显著增多。其中, Mg₂TiO₄ 平衡含量最高,其次为 MgTiO₃, MgTi₂O₅ 平衡含量最少,其相对含量与体系 Ti 和 Mg 相对原子量相关。

2.3 产物的物相与化学成分

初级还原酸洗前后产物的 XRD 图谱如图 4 所示。酸洗前产物主要由 TiO、 α -Ti、Mg 和 MgO 等物相组成,与热力学分析结果一致,证实了蔓延还原过程中 Mg 还原 TiO₂ 的瓶颈亦是 TiO 向 Ti 转化。酸洗产物主要由 TiO 和 α -Ti 相组成,且随着 Mg/TiO₂ 增大, TiO 向 α -Ti 转化。酸洗产物的物相组成和化学成分如图 5 所示,可以看出配料中镁量的增加可提升还原程度,尤其是 Mg/TiO₂ 配料比小于 2.2 时。当 Mg/TiO₂ 为 2 时制备出的初级还原产物氧含量可达 16.04%, α -Ti 相含量达 85.14%, 镁杂质仅残留 0.62%。热力学计算表明:当 Mg/TiO₂ 增大至 2 时, TiO₂ 还原程度达到极限;但实际物相和化学成分表明还原程度随 Mg/TiO₂ 增大仍在提高; Mg/TiO₂ 为 2.4 时的酸洗产物 Ti、O 相对含量已进入固溶区,但仍存在 TiO 相。这是由于初级还原的反应温度随着 Mg/TiO₂ 增大快速提高,促进了 Mg 蒸气和液态 Mg 形成,改善了反应的动力学条件,还原程度有所提升;但大量 Mg 蒸气同时造成极大波动,微区还原反应不均匀。还原产物的 XRD 图谱未检测到复合氧化物相的存在,但 Mg 残留量与热力学预测一致。受扩散动力学限制,自蔓延快速还原过

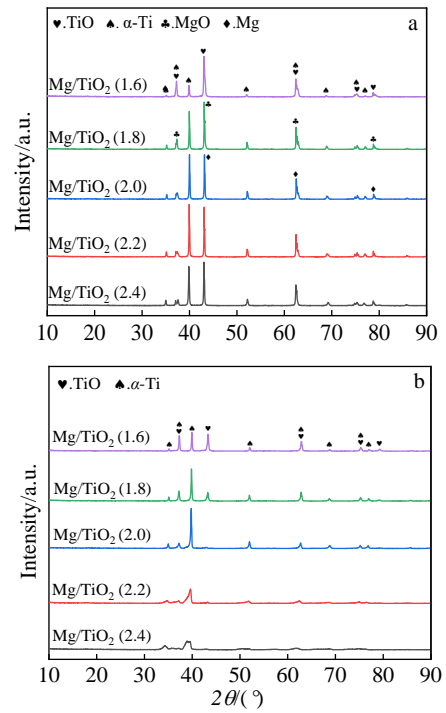


图 4 初级还原产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the primary reduction products before (a) and after (b) acid leaching

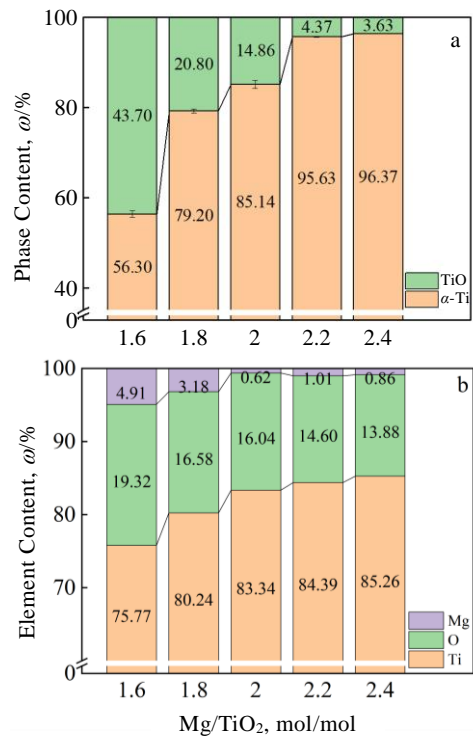


图 5 初级还原产物酸洗后的成分及物相组成

Fig.5 Phase (a) and chemical (b) composition of the primary reduction products after acid leaching

程中形成的 Mg 流体无法均匀扩散, 在 TiO₂ 相对含量较高的微区, 未反应的 TiO₂ 会与副产物 MgO 发生反应形成复合氧化物相, 酸洗产物中大量镁残留可佐证这一可能性。

TiO₂ 相对还原率 (实际还原率/理论还原率, 理论还原温度采用绝热温度) 与 Mg 利用率 (还原程度相应的用镁量/配镁量) 如图 6 所示。由图知, Mg 利用率随 Mg/TiO₂ 配料比增大而降低, 当 Mg/TiO₂ 为 2.0 时, TiO₂ 相对还原率达到最大值 103.4%, 镁利用率可达 70% 以上。XRD 图谱中, TiO 和 Mg 在 43° 附近的衍射峰几近重叠, 初级还原产物酸洗前该处峰强随 Mg/TiO₂ 增大而增强, 酸洗后该峰强随 Mg/TiO₂ 增大逐渐减弱, 推测未参与还原反应的镁量增大, 与其利用率变化吻合。

2.4 产物的微观结构与粒度

初级还原产物酸洗前的 SEM 形貌及 EDS 面扫描 (Mg/TiO₂ 为 2.4) 如图 7 所示, EDS 结果如表 2 所示。产物为不规则块体, 块体由球体或近球体颗粒粘连而成。面扫描发现 Mg 和 O 的分布区域完全重叠, Ti 的分布较为稀疏。表 2 中 EDS 分析表明: Mg/Ti 原子比明显超过原料中 Mg/Ti 原子比。结合 SEM 和 XRD,

推测颗粒表面可能是氧化镁与未反应的镁形成的包裹层。即镁在反应过程中受热形成的流体附着在 TiO₂ 颗粒表面进行还原, 并受表面张力作用形成球体或近球体, MgO 或过剩 Mg 在反应后期亦会包裹着钛氧化物形成多相微球。EDS 面扫描显示 Ti、O、Mg 微区分布存在差异, 尤其是 EDS 分析显示区域 D、E 成分的显著差异对自蔓延初级还原反应动力学不充分和微区反应不均匀的推论给出了实验证实。

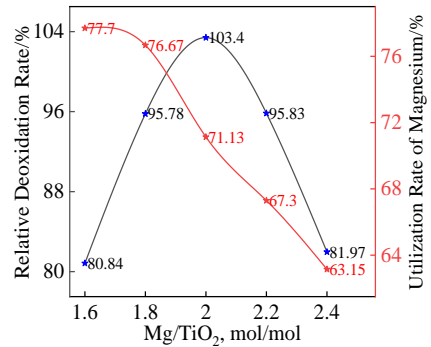


图 6 TiO₂ 相对还原率及镁利用率
Fig.6 Relative deoxidation rate of TiO₂ and utilization rate of magnesium

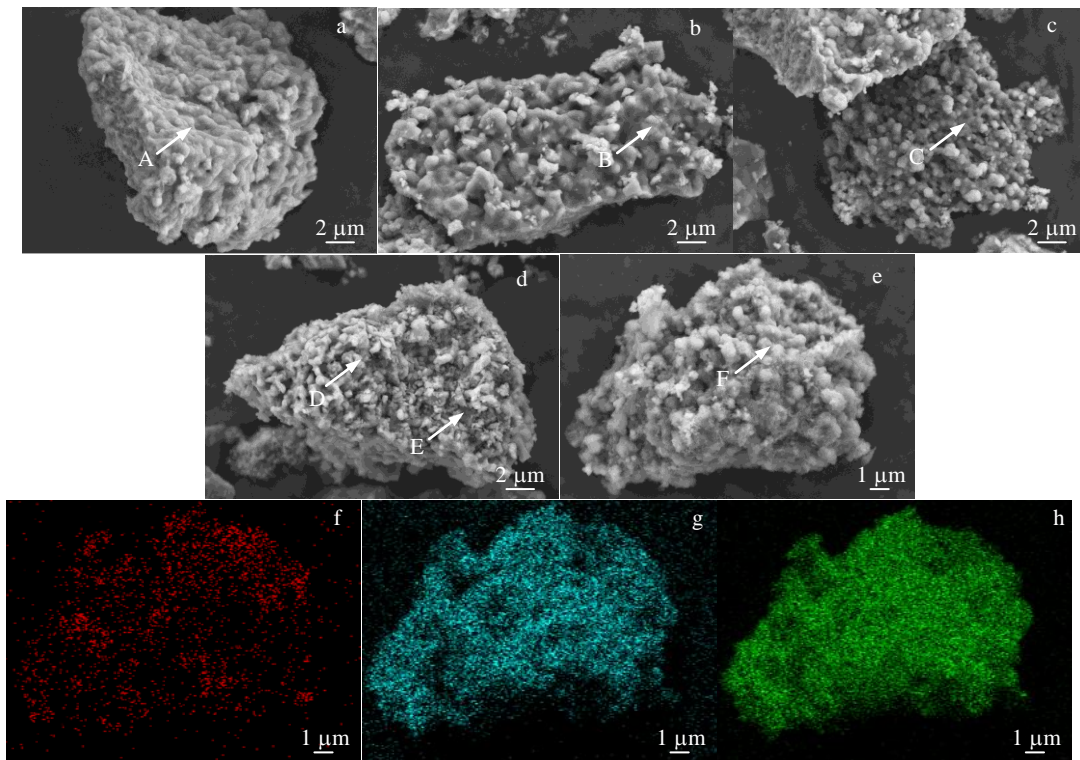


图 7 不同 Mg/Ti 下初级还原产物酸洗前的 SEM 形貌及 EDS 面扫描

Fig.7 SEM morphologies (a~e) and EDS element mappings of Ti (f), O (g) and Mg (h) corresponding to Fig.7e of the primary reduction products under different Mg/Ti conditions before acid leaching: (a) 1.6, (b) 1.8, (c) 2.0, (d) 2.2, and (e~h) 2.4

表 2 图 7 中 A~F 区域的初级还原产物酸洗前的 EDS 分析结果
Table 2 EDS results of the primary reduction products of zones A~F marked in Fig.7 before acid leaching

Zone	Ti content, ω/%	Mg content, ω/%	Ti/Mg, mol/mol
A	41.41	58.58	1/2.79
B	20.85	79.15	1/7.49
C	12.20	87.80	1/14.18
D	87.92	12.08	1/0.27
E	18.03	81.97	1/8.96
F	16.94	83.06	1/9.65

初级还原产物酸洗后的 SEM 形貌及 EDS 面扫描 (Mg/TiO₂ 为 2.4) 如图 8 所示, EDS 结果如表 3 所示。酸洗后还原产物中出现大量孔洞, 并表现出多孔骨架结构。EDS 面扫描结果表明酸洗除去了含 Mg 副产物, 酸洗产物的大量孔洞就是副产物去除后留下的。EDS 分析表明产物存在镁残留, 但浸出产物疏松多孔的形貌说明残留镁不可能以 Mg 和 MgO 的形式存在; 而 Mg 和 O 微区 EDS 面扫描分布高度重合, 表明镁很大可能是以复合氧化物形式存在, 即 TiO₂ 在 MgO 中超过固溶度极限后在晶界处形成了 Mg₂TiO₄^[20]。颗粒粘连成多孔骨架表明在还原过程中低价钛氧化物发生了

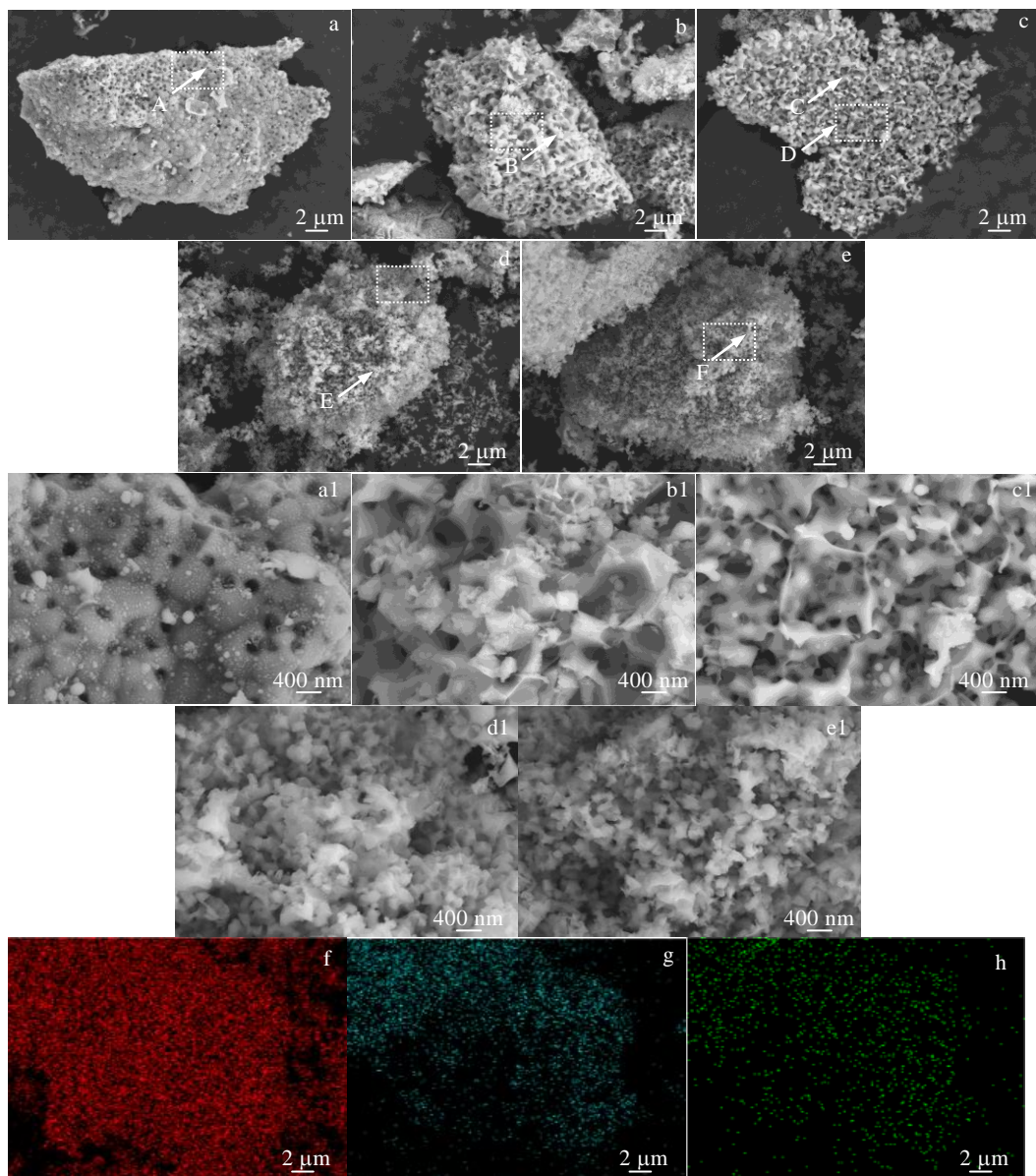


图 8 不同 Mg/Ti 下初级还原产物酸洗后的 SEM 形貌及 EDS 面扫描

Fig.8 SEM morphologies (a~e), SEM images corresponding to the white boxes marked in Fig.8a~Fig.8e (a1~e1) and EDS element mappings of Ti (f), O (g) and Mg (h) corresponding to Fig.8e of the primary reduction products under different Mg/Ti conditions after acid leaching: (a, a1) 1.6, (b, b1) 1.8, (c, c1) 2.0, (d, d1) 2.2, and (e, e1, f~h) 2.4

表 3 图 8 中 A~F 区域的初级还原产物酸洗后的 EDS 分析结果
Table 3 EDS results of the primary reduction products of zones A~F marked in Fig.8 after acid leaching

Zone	Ti content, ω/%	O content, ω/%	Mg content, ω/%	Ti/O, mol/mol
A	70.23	28.81	0.96	1/1.23
B	77.45	22.34	0.21	1/0.86
C	82.88	17.09	0.04	1/0.62
D	78.47	21.53	0.00	1/0.82
E	88.43	11.53	0.04	1/0.39
F	93.7	6.03	0.27	1/0.19

烧结。随 Mg/TiO₂ 增大, 钛氧化物颗粒间的接触界面减小, 且过剩 Mg 量增多, 过剩 Mg 在反应过程中以液体或气体形式存在于钛氧化物颗粒间的间隙, 有效阻碍了钛氧化物之间的烧结, 产物颗粒烧结粘连的程度逐渐减轻。初级还原产物的比表面积随 Mg/TiO₂ 增大而增大, 由 Mg/TiO₂ 为 1.6~2.0 时的 1.65~1.77 m²/g

跃升至 Mg/TiO₂ 为 2.2 时的 2.94 m²/g。初级还原产物的多孔结构和高比表面积属性有利于深度还原过程中初级还原产物与还原剂钙的有效接触, 改善反应动力学条件。但初级还原产物的比表面积在 Mg/TiO₂ 超过 2 后出现明显增大, 对表面氧的脱除极为不利^[9,21], 并且可能造成深度还原脱氧困难。不同配料比条件下初级还原产物酸洗后的 EDS 分析表明: 其化学成分变化显著, 说明初级还原程度差别很大, 例如区域 A 含有 TiO 相, 区域 B、C、D 为 TiO 相和 α-Ti 相的混合物, 区域 E、F 为 α-Ti 相。区域 C、D 同一反应产物中化学成分不均的现象也进一步证实了微区还原程度不均匀。

初级还原产物酸洗后镁残留量高的致密产物的 SEM 形貌及 EDS 能谱如图 9 所示。由图知, 其原子组成 (区域 A 和 B 的 Ti/Mg/O 分别为 1/1.32/3.27 和 1/2.25/4.09) 接近于 MgTiO₃ 和 Mg₂TiO₄, 说明初级还原产物酸洗后的残留镁以复合氧化物形式存在。因为自蔓延初级还原过程的超高温环境不具备 TiO₂ 和

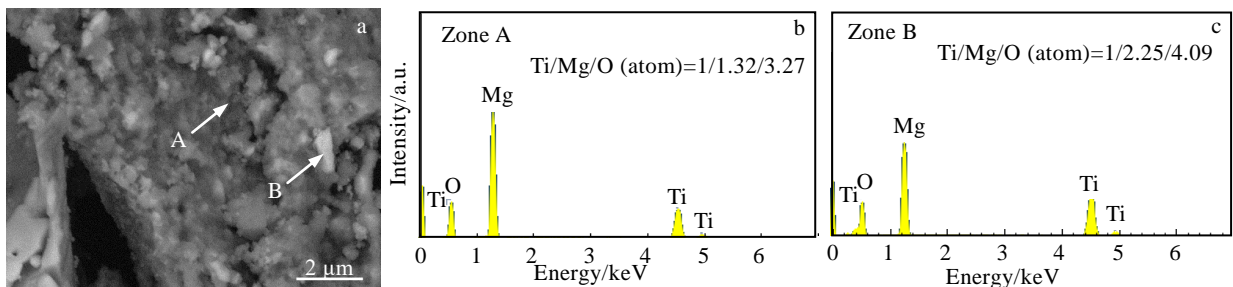


图 9 初级还原产物中致密块的 SEM 形貌及 EDS 能谱

Fig.9 SEM morphology of the dense block in the primary reduction product (a) and EDS spectra of zone A (b) and zone B (c) marked in Fig.9a

MgO 独立存在的热力学条件。

初级还原产物酸洗石的粒径分布图如图 10 所示, 可以看出, 初级还原产物酸洗后的粒度随 Mg/TiO₂ 增大而减小, 因为随着 Mg/TiO₂ 配料比增大, 液相镁和气相镁参与还原反应的概率增大, 形成的钛氧化物骨架也逐渐松散, 易垮塌形成细粒度的粉末, 从而为深度还原奠定动力学条件基础。当 Mg/TiO₂ 为 2 h 制备出的初级还原产物的平均粒径为 34.39 μm。

2.5 深度还原

表 4 为深度还原产物的镁含量及氧含量, 可知, Mg/TiO₂ 配料比为 1.6 时, 深度还原产物镁残留含量最高, 可能与初级还原产物的复合氧化物含量过高有关。当 Mg/TiO₂ 增大至 1.8~2.4 时, 深度还原产物中的镁残留量降低至 0.01%。初级还原产物的还原程度会影响

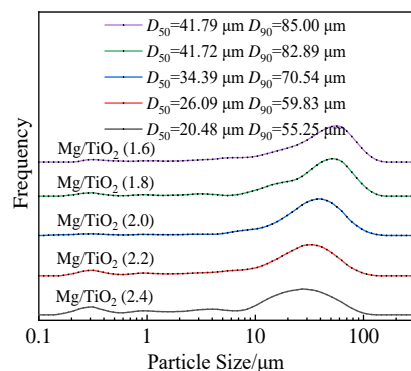


图 10 初级还原产物酸洗后的粒径分布
 Fig.10 Particle size distribution of the primary reduction products after acid leaching (values of Mg/TiO₂ are indicated in parentheses)

表 4 深度还原产物的镁含量及氧含量

Table 4 Magnesium and oxygen content of deep reduction products

Element	Mg/TiO ₂ , mol/mol				
	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4
Mg content, ω/%	0.040	0.011	0.010	0.010	0.010
O content, ω/%	0.360	0.342	0.274	0.415	0.470

深度还原产物的氧含量，深度还原产物的氧含量在 Mg/TiO₂ 不大于 2 时随 Mg/TiO₂ 增大逐渐降低。当 Mg/TiO₂ 为 2 时，深度还原后可得到氧、镁含量分别为 0.274% 和 0.010% 的钛粉。但因初级还原产物的比表面积逐渐增大，使得深度还原脱氧变得困难，在初级还原产物粒度与比表面积的双重影响下，深度还原后产物中的氧含量在 Mg/TiO₂ 达到 2 后随 Mg/TiO₂ 的继续增大呈现升高趋势。由此可见，合适的初级还原产物的制备是深度还原制备低氧低杂质残留钛粉的前提和保障。

3 结 论

1) 自蔓延初级还原过程中，镁会包裹在钛氧化物颗粒表面进行传质和传热，并进行还原反应，使得钛氧化物发生还原和烧结，形成具有高比表面积和小粒度分布的多孔结构产物。

2) 提高配镁量可改善反应动力学，促进 TiO₂ 还原并抑制镁杂质形成，但产物粒度随配镁量提高逐渐减小，比表面积在超过化学计量比后出现了明显增加，并造成深度脱氧困难。

3) 当 Mg/TiO₂ 为 2 时制备出的初级还原产物氧含量可达 16.04%，α-Ti 相含量达 85.14%，镁杂质仅残留 0.62%，比表面积和平均粒径分别为 1.77 m²/g 和 34.39 μm，深度还原后可得到氧、镁含量分别为 0.274% 和 0.010% 的优质钛粉。

参考文献 References

[1] Nakamura Kotaro, Iida Takahiro, Nakamura Nobuo *et al.* *Materials Transactions*[J], 2017, 58(3): 319

[2] Fang Zhigang, Paramore James D, Sun Pei *et al.* *International Materials Reviews*[J], 2018, 63(7): 407

[3] Chen Zheng, Fray Derek J, Farthing Tom W. *Nature*[J], 2000, 407: 361

[4] Ono Katsutoshi, Suzuki Ryosuke O. *JOM*[J], 2002, 54: 59

[5] Suzuki Ryosuke O. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2-4): 461

[6] Park I, Abiko T, Okabe T H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2): 410

[7] Choi Kyunsuk, Choi Hanshin, Sohn II. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2017, 48: 922

[8] Bolivar Rafael, Friedrich Bernd. *Journal of Sustainable Metallurgy*[J], 2019, 5(2): 219

[9] Zhang Ying, Fang Zhigang, Xia Yang *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 308: 299

[10] Jacob K T, Gupta Sapna. *JOM*[J], 2009, 61(5): 56

[11] Suzuki Ryosuke O, Inoue Shuichi. *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2003, 34(3): 277

[12] Okabe Toru H, Oda Takashi, Mitsuda Yoshitaka. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 364(1-2): 156

[13] Zhang T A, Dou Z, Liu Y *et al.* *Chinese Patent*, CN107236869A[P], 2017

[14] Fan Shigang(范世钢), Dou Zhihe(豆志河), Zhang Tingan(张廷安) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 1020

[15] Fan Shigang, Dou Zhihe, Zhang Tingan *et al.* *Rare Metals*[J], 2021, 40: 2645

[16] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic Materials*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 64

[17] Su Xianli, Fu Fan, Yan Yonggao *et al.* *Nature Communications*[J], 2014, 5: 4908

[18] Jin Yunxue(金云学), Zhang Erlin(张二林). *Self-Propagating Synthesis Technology and In-Situ Composite Materials*(自蔓延合成技术及原位自生复合材料)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002

[19] Mohammadi M R, Fray D J. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2012, 64(1): 135

[20] Lee Y B, Park H C, Oh K D. *Journal of Materials Science*[J], 1998, 33(17): 4321

[21] Sun Pei, Fang Zhigang, Xia Yang *et al.* *Powder Technology*[J], 2016, 301: 331

Primary Reduction Mechanism in the Process of Multi-stage Reduction to Prepare Titanium Powder

Yan Jianpeng^{1,2}, Dou Zhihe^{1,2}, Zhang Tingan^{1,2}, Yan Jisen^{1,2}, Zhou Xinyu^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

Abstract: In this work, the reaction mechanism and the effect of magnesium dosage of the primary reduction stage in the process of multi-stage reduction preparation of titanium powder were studied. The results show that the reduction degree of TiO_2 can be improved and the formation of impurity phase containing magnesium can be inhibited by increasing the amount of magnesium. In the process of primary reduction, the reducing agent magnesium wraps on the surface of TiO_2 particles in the form of liquid phase fluid to form the reaction products of heterogeneous microspheres. Moreover, the low valent titanium oxide products will be sintered under the action of self propagating high temperature to form a porous skeleton structure. When the ratio of Mg/TiO_2 (mol/mol)=2, the oxygen content in the primary reduction product is 16.04% (mass fraction, the same below), and the specific surface area and average particle size are $1.77 \text{ m}^2/\text{g}$ and $34.39 \mu\text{m}$, respectively. The primary reduction product has good reactivity, and the oxygen content in the titanium powder obtained by deep reduction is 0.274%, and the magnesium residue is only 0.010%.

Key words: titanium powder; primary reduction; magnesium dosage; mechanism

Corresponding author: Dou Zhihe, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China,
E-mail: douzh@smm.neu.edu.cn