

四氯化钛熔盐电解中钛 在篮框内的生长

金属系稀有金属化学专业工农兵学员

吴锡堯 刘 英 黎暢合 陈 奇 董国昌

钛及钛合金因其具有许多优良的性能, 现已成为航空、航海、宇宙飞行和工业设备较为理想的结构材料。因此, 随着我国社会主义建设的发展, 研究新的生产钛的方法已愈来愈感迫切。

采用篮框阴极进行四氯化钛熔盐电解, 可以节省设备, 缩短流程, 生产连续化, 这是生产钛比较有前途的方法。然而, 这一方法在产品质量与电流效率等方面仍存在一些必须解决的问题。例如, 钛沉积物在篮框中生长不厚。而且在沉积物很致密时仍进行电解, 会使电流效率降低, 甚至发生二次反应, 使已生长的金属钛重新被氯化, 导致产品中带有大量低价钛, 以及篮框某处出现空洞。当致密程度不足时, 沉积物易吸收杂质和被氧化, 从而影响产品质量。这些问题表明产品质量、电流效率与沉积物的生长过程、结构特点有着密切的关系。因此研究钛在篮框中的生长过程, 分析钛沉积物的结构, 便具有较大的实际意义。

为了加速我国钛工业的发展, 为了使理论与生产实际相结合, 我们在毕业前夕, 选择了研究钛在篮框中的生长作为毕业科学实践的课题, 在工人、教师的指导下, 在校办工厂进行了试验。通过试验, 初步获知在我们采用的试验条件下钛沉积物生长的过程和特点。

一、试验方法

试验是在等克分子 $KCl-NaCl$ 熔体中进行的, 温度为 $720 \pm 10^\circ C$, 电解电流为 250 安培, 加料量为 4 升, 电解时间共 26 小时。

在电解过程中 $TiCl_4$ 是在不断地加入篮框内的, 它们经过电流作用就变成金属钛沉积在篮框内, 因此钛的生长过程是不断变化的过程。由于实验条件所限, 我们不可能直接观察到这一变化过程, 所以我把整个电解周期分成 7 个阶段(表一), 分阶段电解, 取出篮框进行研究。虽然每一阶段只代表一个片面的情况, 但通过综

合、分析、对比,就可能对钛在篮框中的生长情况得到较全面的了解。

表一 电解试验的各个阶段

电解阶段	1	2	3	4	5	6	7
电解时间(小时)	3	5	7	10	14	24	24另加2小时空电解
加料量(毫升)	240	600	960	1500	2200	4020	4020
整个加料电解周期(小时)	24						
加料总量(毫升)	4020						
电解时间/整个加料电解周期(%)	12	21	29	42	58	100	
加料量/加料总量(%)	6	15	24	37	55	100	

在试验中,我们采用如下几个研究方法:

1. 观察沉积物的形状与大小,并进行拍照(沉积物经2%盐酸浸泡、水洗、烘干后拍照)。
2. 用金相显微镜观察钛沉积物的结晶状态,并进行拍照。所取样品为经处理(破碎、2%盐酸浸洗、水洗、烘干)过的电解产品。
3. 测定钛沉积物的表观密度。所取样品是经处理过的电解产品,其粒度约1-2厘米。
4. 在电解时,从篮框中取样分析熔体中的低价钛浓度。
5. 测定篮框的电流分布。

二、钛的生长过程

1. 形成隔膜

阴极篮框通电后,钛是怎样开始沉积在篮框上的呢?这是我们研究钛在篮框中的生长过程时,首先考虑到的问题。为此,我们采用铁丝网作篮框进行短时间(3小时)的电解,取出篮框,如图一所示。在铁丝网上有一层薄膜,其高度与篮框相同。我们取下一小块薄膜(在图一的A处),用2%盐酸浸泡,溶液呈紫色,并不溶解的黑色粉末钛。由此可见,电解初期在篮框壁上是有孔的金属钛隔膜形成。这层膜能让氯离子通过,并在阳极放电;同时又能防止阴阳极之间的二次化学反应。因此,电解能继续正常地进行。

2. 搭架、边搭架边致密化

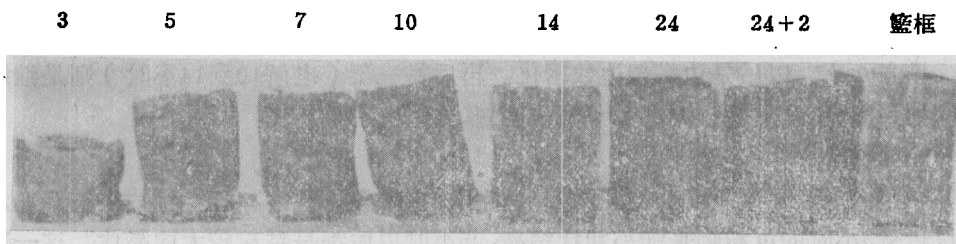
图二是不同电解时间(即不同加料量)的沉积物的整体实照。图三是这些沉积



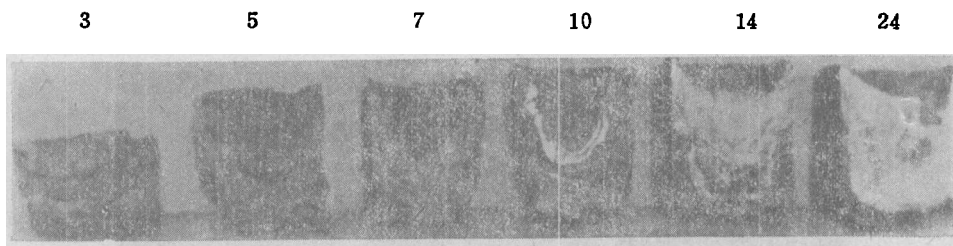
图一 隔膜的形成

- A. 取样分析点
- B. 卷下来的膜
- C. 撕开的铁丝网

物的纵切面照片。表二列出这些纵切面的尺寸。从图三、表二可见，随着电解时间的延长，沉积物四周不断增厚，中部孔径不断变小，底部越长越厚。当加料量在1500—2200毫升之间，即接近加料总量一半时，沉积物几乎充满整个篮框。



图二 不同电解时间沉积物的外形



图三 沉积物的纵切面

表二 沉积物的纵切面的尺寸

电解时间(小时)	3	5	7	10	14	24
加料量(毫升)	240	600	960	1500	2200	4020
高度(毫米)	110	120	120	135	135	140
中部孔径(毫米)	80	65	30	30		
底厚(毫米)	15	40	52	60	110	110

注：3小时的高度看来较低，是因为沉积物四周很薄，起框时卷了下来。

我们锯开这些沉积物时，3小时的很易锯开，因其疏松易碎。7小时的中部已开始有些结实，到10小时锯开中部已不大容易，以后则更难。这表明沉积物还没有充满整个篮框时，在某些地方已开始致密化。

我们测定不同电解时间的沉积物的带盐比，即盐重/钛重，也发现其值随电解时间延长（加料量增加）越来越小，如3小时的为13，24小时的为1.2（见表三）。

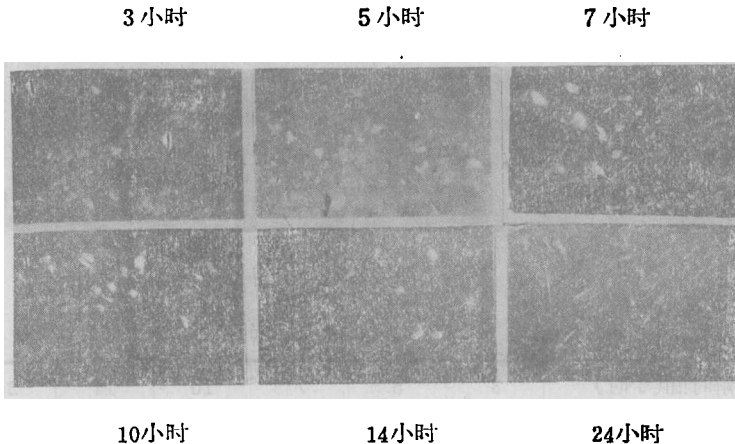
表三 沉积物的带盐比

电解时间(小时)	3	5	7	10	14	24
加料量(毫升)	240	600	960	1500	2200	4020
带盐比	13	10	5.5	3.4	2.5	1.2

根据上面事实，可以认为沉积物是在形成隔膜的基础上生长疏松多孔的钛层，即所谓搭架。在钛层没有充满整个篮框时，即未搭完架已开始致密化（电解5到7小时，见表六）。以后是边搭架边致密化。再后搭完架（电解10到14小时）则是继续致密化。到达加料总量时，整个沉积物已基本致密化了。

3. 晶粒长大

取不同电解时间沉积物的中部样品在金相显微镜下观察，所得照片见图四。从照片可见3小时的沉积物是细小絮状结晶，5小时以后都是颗粒较大的晶体。这一事实说明了在致密化的时候，发生了晶体长大的过程。



图四 不同电解时间沉积物的结晶状态(中部取样，48倍)

从图四还可以看出5小时以后，中部取样的晶粒大小没有很大差别，然而在5小时沉积物中这种结晶较大的部分是很小的，以后则越来越扩大。在电解后期，我们也发现有相当大的晶体（见图五），但这只是在局部地方才有。因此，晶粒长大的

一般过程并不是随着电解时间的延长,晶粒继续不断增大,而是长大到一定大小范围的晶粒的区域越来越大。

根据上面分析,篮框中沉积物的生长具有首先形成隔膜,然后搭架,致密化和晶粒长大的四个过程。这几个过程是互相联系,互相制约的。成膜也就是搭架的开始,搭架到一定程度同时进行致密化。而致密化与晶粒长大的关系可能有两种情况:

(1)在原有架子上晶粒继续长大;(2)在原有架子的空隙中生成新的晶核,然后新的晶核与原有晶粒继续长大。晶核的形成与晶粒长大则是贯串着整个过程的。正是由于在篮框条件下所进行的晶核生成与晶粒长大,使沉积物具有成膜、搭架、边搭架边致密化这样的生长方式。



图五 电解24小时的沉积物在局部地方生长的结晶(48倍)

三、沉积物的生长方向

从图三、表二可以看到,随着电解时间的延长,沉积物的底部不断变厚,3小时是15毫米,10小时是60毫米,24小时是110毫米,几乎充满篮框,中部孔径越来越小,3小时为80毫米,7—10小时为30毫米,14小时以后四周已连在一起了。这说明沉积物的生长是从篮框内壁往中间,从底部往上面进行的。

在电解过程中,运动的形式是钛离子与电子结合生成金属钛。因此在各种影响沉积物生长的因素中,钛离子浓度分布和电力线分布应是起决定性作用的。

由于电解时往篮框中加入 $TiCl_4$, 钛离子分布在篮框内,因而篮框内具有生成金属钛的前提,这样就使得钛离子放电成为金属钛首先发生在篮框内壁上,并向着篮框中心继续进行。可见沉积物从篮框内壁往中间生长的方向是必然的。

为什么沉积物从底部往上长呢?首先考虑电力线分布的影响。在我们试验的电解槽内,四块阳极板的底部比篮框底部低5厘米左右,因而篮框底部电流密度比篮框四周为大,钛离子还原可能相对集中在底部,导致钛层从底部往上长。为了测定电力线分布,我们将篮框四周分成高度相等的上中下三块,把它们与篮框底固定在一个架子上,相互之间绝缘,各用粗铁线与电源相连接。在一定总电流(即电解电流)下测定流过各部分的电流,并换算成电流密度,其结果列于表四。

对长阳极实际测定的结果证明,电流密度随着底部向上逐渐减小,这是容易理解的,它与电解结果也是完全一致的。为了研究阳极对电流分布的影响,我们将阳极底部提高到高于篮框底部3.7厘米(短阳极试验),结果列于表四。由结果可知电流密度以篮框底为最大,而四周则上面比下面大。原因如下:因篮框下面有很大的熔盐空间,而阳极反面也可以导电,当电力线从阳极反面经过下面熔盐流向篮框时,底部与电力线方向垂直,故电力线集中在底部,造成电流密度最大。因四块阳

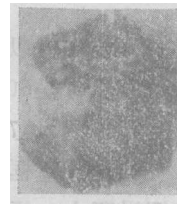
表四 不同长度阳极时篮框各部分的电流密度

阳 极	总电流 (安培)	平均电流密度 (安培/厘米 ²)	篮框各部分的电流密度(安培/厘米 ²)			
			底	下	中	上
长阳极 ¹	200	0.31	0.37	0.35	0.28	0.25
	250	0.39	0.49	0.42	0.35	0.33
短阳极 ²	200	0.31	0.37	0.26	0.28	0.34
	250	0.39	0.47	0.32	0.36	0.42

注：1、阳极底部低于篮框底部4.3厘米，2、阳极底部高于篮框底部3.7厘米。

极是紧靠在一起的，故篮框的下中上三部分主要由阳极正面的电力线来导电。由于篮框比阳极低，故电流密度上面比下面大。由电流分布试验可知阳极和阴极相互排列方式以及槽型结构对电流密度分布是有影响的，因而对钛层生长、质量和电流效率都有影响，这一点是值得注意的。除此之外，为了研究电力线的影响，我们曾用无孔铁皮做篮框底，电解5小时，所得沉积物如图六所示，其底部出现空洞，皆因底部电力线被铁皮割断所造成。

其次，讨论钛离子浓度分布对沉积物生长的影响。我们在电解4.5小时后，在正常电解情况下，分别从篮框上部与下部连续取样5次，分析其低价钛含量，结果列在表五。结果表明：篮框下部低价钛浓度大于上部，因而可能使钛离子较多在下部放电，有利于沉积物从底部往上长。由此可见低价钛浓度分布对沉积物生长是有影响的。



图六 用无孔铁皮做篮框底，电解5小时的产物

表五 电解4.5小时后篮框上、下部的低价钛浓度

编 号	1.		2		3		4		5	
	上	下	上	下	上	下	上	下	上	下
低价钛浓度(%)	0.84	1.6	0.10	0.86	0.05	0.06	0.16	0.30	0.19	0.31

四、沉积物致密化的特点

首先看下面三个事实：

1. 从电解产物的纵切面（图三）可见，7小时沉积物中部已有一些金属光泽，

以后10小时、14小时、24小时中部的金属光泽范围越来越大，而四周黑色疏松的钛层则越来越小。

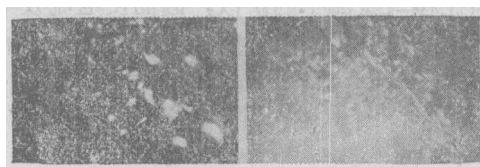
2. 测定不同电解时间沉积物中部与四周的表观密度，如表六所示。

表六 钛沉积物的表观密度

电解时间(小时)	3	5	7	10	14	24
加料量(毫升)	240	600	960	1500	2200	4020
中部密度(克/厘米 ³)	0.3	0.5	1.7	1.6	1.7	1.8
四周密度(克/厘米 ³)		0.4	0.6	0.7	0.6	1.8

从表六可见7小时、10小时、14小时中部的表观密度都明显地大于四周的表观密度。

3. 电解10小时的沉积物其中部与四周的结晶照片如图七所示。从照片可见中部的结晶颗粒较大，而四周的晶粒较小。



中 部

四 周

图七 电解10小时沉积物的中部与四周的结晶(48倍)

以上事实说明了沉积物的致密化是从篮框中部开始。为什么致密化是从中部开始呢？唯物辩证法教导我们不应当把矛盾看作死的、凝固的东西，而应当看作生动的、有条件的、可变的、互相转化的东西。电解开始时，篮框内钛离子浓度分布是比较均匀的，但由于电子只到达篮框上，所以钛离子只能在篮框内壁上放电，这就使得沉积物的搭架方向是从篮框内壁往中间进行。随着电解时间的延长，搭架到一定程度，钛离子通过钛层较为困难，导致篮框中部钛离子浓度大于四周边区和底部的钛离子浓度。而电子不仅能到达篮框内壁，也能传递到已生长的钛层中去。这时候，对沉积物生长起着决定作用的矛盾主要方面从电子的传递转化为钛离子浓度的分布。篮框中部钛离子浓度较大，使钛离子在中部放电的机会增大，并有利于中部的晶粒长大，因而使中部具有致密化的优越条件，所以中部首先致密化。中部开始致密化后，一方面继续往上搭架并致密化；另一方面钛离子通过四周较为疏松的钛层使底部与四周的沉积物致密化。由于致密化方向相反于搭架方向，这将导致中部

与底部出现一些空洞。实验事实也确是如此(见图三),这也是我们上述解释的旁证。

五、几点看法

1.从我们的试验看来,影响钛沉积物生长的因素是比较复杂的,而钛离子浓度在篮框内的分布和电力线分布都是重要的因素。但在我们采用的试验条件下,分析研究不同电解阶段的产物,我们认为篮框阴极中钛沉积物生长的过程是:首先在篮框壁上长一层很薄的疏松多孔的钛层,即所谓隔膜。然后由篮框四周往中间,底部往上面搭架,在搭架到一定程度后同时致密化,并进行晶粒长大。在致密化过程中,中部首先致密化。

2.从钛沉积物生长的过程及其特点,可看出当前一般采用的篮框的致命弱点是长向不合理,即钛沉积物是背着阳极生长的。当沉积物长到一定厚度和致密到一定程度时,沉积物便不再继续增厚或在其中出现空洞。试验规模越大,此矛盾越突出。因此我们认为找寻钛沉积物合理长向的篮框是我们试验中急需解决的问题之一。

3.从上试验看出,钛层致密化从中部开始,随着电解进行,这致密层也不断扩大,它影响了氯离子的迁移与钛离子的扩散,因而使电流效率降低。从钛层致密化的特点还可看出,只有加足料时,四周钛层才能致密化,才能生成较大粒结晶,而致密化的钛层和较大的结晶是保证质量的一个重要因素,因此加足料对提高质量是必须的。