*Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.*

# МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ХЛОРИДОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

*Доктор техн. наук Р. А. САНДЛЕР,*
*канд. техн. наук С. В. АЛЕКСАНДРОВСКИЙ*
(Ленинградский горный ин-т)

Существующие промышленные методы получения некоторых редких тугоплавких металлов (титана, циркония, ванадия и др.) основаны на восстановлении очищенных от примесей термически стойких хлоридов соответствующих элементов магнием или натрием [3]. В последние годы значительные успехи достигнуты в разработке электролитических методов получения и, в особенности, рафинирования ряда тугоплавких металлов с использованием расплавов, содержащих низшие хлориды этих металлов [8].

В Ленинградском горном институте в 1966—1972 гг. выполнен комплекс физико-химических и технологических исследований методов прямого получения ряда тугоплавких металлов и их сплавов металлотермическим восстановлением хлоридов из расплавленных сред (Р. А. Сандлер, С. В. Александровский. Отчеты по научно-исследовательским работам 1968—1972 гг.). В основном эти исследования посвящены получению титана, циркония, ванадия и их сплавов.

Сущность этих методов может быть проиллюстрирована принципиальной технологической схемой (рис. 1).

Технологически использовать расплавы насыщенных хлоридами тугоплавких металлов можно лишь в случае их термической стойкости и инертности по отношению к конструкционным материалам технологической аппаратуры.

К сравнительно термически стабильным могут быть отнесены системы: $ZrCl_4$+Na(K)Cl; $VCl_3$—Na(K)Cl; $VCl_2$—Na(K)Cl; $TiCl_3$—Na(K)Cl (таблица), что принципиально предопределяет возможность использования этих расплавов в технологической практике. Для прямого получения сплавов тугоплавких металлов представляют интерес данные, характеризующие термическую стабильность тройных и четверных систем из хлоридов различных тугоплавких металлов и хлоридов щелочных металлов, а также систем из хлоридов тугоплавкого металла разной валентности и хлоридов щелочных металлов. В частности, наличие в расплаве из $TiCl_2$ и Na(K)Cl треххлористого титана приводит к стабилизации этой системы, особенно в присутствии металлического титана, обеспечивающего стационарность

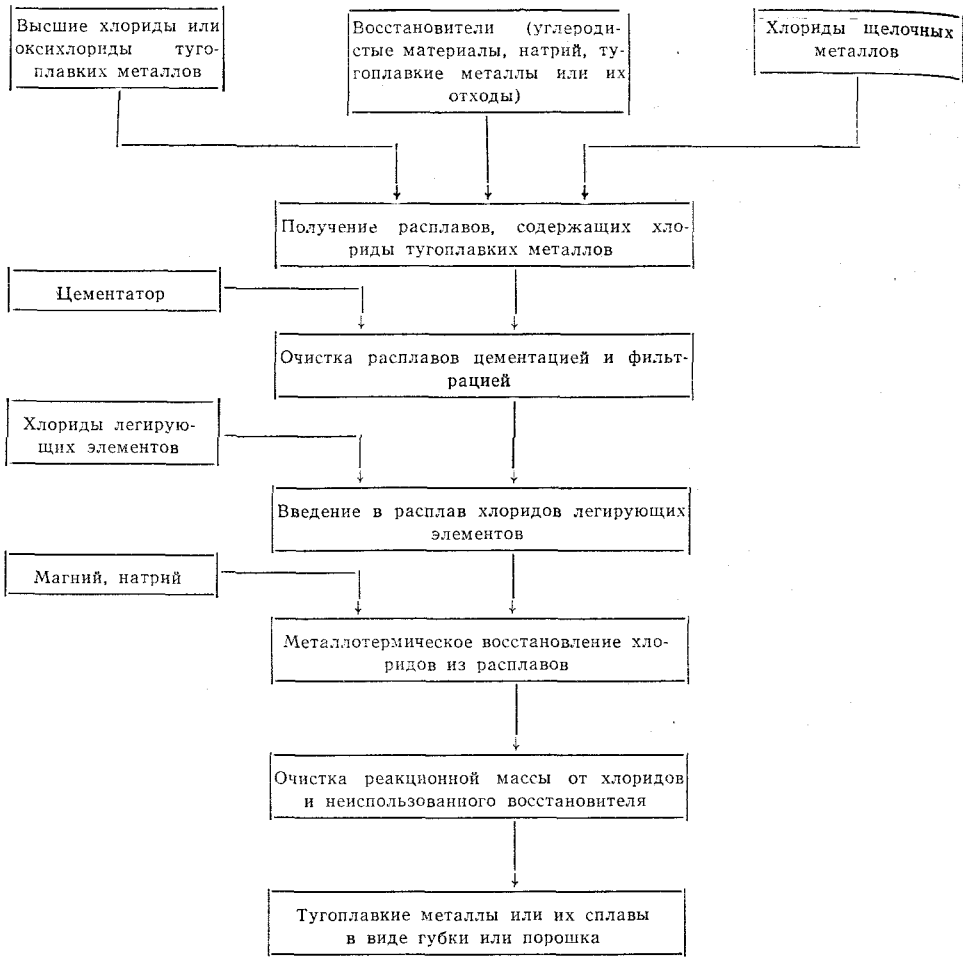



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения тугоплавких металлов

концентраций дву- и трехвалентного титана без существенной зависимости от температуры и общей концентрации низших хлоридов титана [5]. Наличие в расплаве $ZrCl_4$ приводит к частичной стабилизации систем $ZrCl_2$—Na(K)Cl и $ZrCl_3$—Na(K)Cl, наличие при этом в расплаве металлического циркония также оказывает положительное влияние.

Проведенные исследования позволили сделать вывод о термической стабильности тройных систем (в области треугольников составов с содержанием хлорида щелочного металла более 50%) $TiCl_3$—$AlCl_3$—Na(K)Cl; $TiCl_3$—$MoCl_3$—Na(K)Cl; $TiCl_3$—$VCl_3$—KCl; $TiCl_3$—$ZrCl_4$—Na(K)Cl. Двухлористый титан и низшие хлориды циркония в тройных системах могут быть частично стабильны в присутствии металлических титана и циркония.

Термографические данные свидетельствуют, что при решении практических задач получения большинства тугоплавких металлов и их сплавов принципиально могут быть подобраны соответствующие термически стабильные композиции из хлоридов этих и щелочных металлов.

Для получения расплавов, содержащих хлориды тугоплавких ме-

**Характеристика диаграмм плавкости систем из хлоридов тугоплавких и щелочных металлов [2]**

| Система | Эвтектика | | Химические соединения | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Состав | Температура плавления | Формула | Температура превращения | Характер образования |
| $TiCl_4+NaCl$ | $TiCl_4$ практически не растворяется | | | | |
| $TiCl_3+NaCl$ | 43% $TiCl_3$ | 460 | $NaTiCl_4$ | 460 | Инконгруэнтно |
| | | | $Na_3TiCl_6$ | 553 | » |
| $TiCl_2+NaCl$ | 33% $TiCl_2$ | 605 | $NaTiCl_3$ | 628 | » |
| $TiCl_4+KCl$ | $TiCl_4$ практически не растворяется | | | | |
| $TiCl_3+KCl$ | 15% $TiCl_3$ | 676 | $K_3TiCl_6$ | 760 | Конгруэнтно |
| | | | $K_2TiCl_5$ | 605 | Инконгруэнтно |
| $TiCl_2+KCl$ | 16,2% $TiCl_2$ | 650 | $KTiCl_3$ | 804 | Конгруэнтно |
| | 56,5% $TiCl_2$ | 688 | $K_3TiCl_5$ | 766 | » |
| $ZrCl_4+NaCl$ | 64,6% $ZrCl_4$ | 315 | $Na_2ZrCl_6$ | 648 | » |
| | 21,4% $ZrCl_4$ | 539 | | | |
| $ZrCl_3+NaCl$ | Нет данных | | | | |
| $ZrCl_2+NaCl$ | 69% $ZrCl_2$ | 695 | Отсутствует | — | — |
| $ZrCl_4+KCl$ | 24,2% $ZrCl_4$ | 596 | $K_2ZrCl_6$ | 798 | Конгруэнтно |
| | 57,8% $ZrCl_4$ | 220 | | | |
| $ZrCl_3+KCl$ | — | 581 | Отсутствует | — | — |
| $ZrCl_2+KCl$ | 53,5% $ZrCl_2$ | 698 | » | — | — |
| $VCl_3+NaCl$ | 37,0% $VCl_3$ | 508 | $Na_3VCl_6$ | 508 | Инконгруэнтно |
| $VCl_2+NaCl$ | 29,6% $VCl_2$ | 666 | $Na_2VCl_6$ | 630 | Предположительно |
| $VCl_3+KCl$ | 13,0% $VCl_3$ | 676 | $K_3VCl_6$ | 722 | Конгруэнтно |
| | 52,0% $VCl_3$ | 580 | $K_3V_2Cl_9$ | 628 | Инконгруэнтно |
| $VCl_2+KCl$ | 21,5% $VCl_2$ | 687 | $KVCl_3$ | 946 | Конгруэнтно |
| | 52,5% $VCl_2$ | 930 | | | |

таллов, применяется несколько способов.

1. Растворение высших хлоридов тугоплавких металлов в расплавленных хлоридах щелочных металлов, если при растворении хлорид не диссоциирует, что нередко является следствием образования устойчивых комплексных группировок с хлоридами щелочных металлов, например,

$$ZrCl_4+2MeCl \rightleftarrows Me_2ZrCl_6.$$

Такой процесс нельзя реализовать применительно к четыреххлористому титану, поскольку его растворимость в хлоридах щелочных металлов незначительна (отсутствие комплексообразования в расплавах), а также к четыреххлористому ванадию, который при растворении диссоциирует ($2VCl_4 \rightleftarrows 2VCl_3+{}^1/_2Cl_2$) с образованием свободного хлора, что чрезвычайно осложняет аппаратурно-технологическое оформление процесса.

2. Восстановление высших хлоридов тугоплавких металлов натрием ($MeCl_n+xNa \rightleftarrows MeCl_{n-x}+xNaCl$) при непосредственном взаимодействии исходных материалов (например, $TiCl_4+xNa \rightleftarrows TiCl_{4-x}+(4-x)NaCl$ [1]), или в среде хлоридов щелочных металлов, что целесообразно при использовании твердого в обычных условиях четыреххлористого циркония.

3. Восстановление высших хлоридов тугоплавких металлов отходами того же металла в расплаве хлоридов щелочных металлов [4]. Процесс может быть реализован по реакции

$$xMeCl_n+yMe=(x+y)\underset{x+y}{MeCl_{nx}}.$$

4. Восстановление в расплаве оксихлоридов тугоплавких металлов углеродсодержащими материалами или низшими хлоридами другого

тугоплавкого металла. Например, при определенных условиях возможно смещение вправо реакций восстановления окситрихлорида ванадия:

$$VOCl_3 + C(CO) = VCl_3 + CO(CO_2),$$

или

$$2VOCl_3 + 3TiCl_2 = 2VCl_3 + 2TiCl_3 + TiO_2.$$

В лабораторных условиях таким методом получены расплавы, содержащие до 10—11 вес. % ванадия в виде низших хлоридов.

Обобщение экспериментальных данных показало, что термическая стойкость расплавов, насыщенных хлоридами исследованных поливалентных металлов, может быть обеспечена, когда хлорида щелочного металла в расплаве достаточно для образования наиболее стойкой комплексной группировки из хлорида соответствующего металла и хлорида щелочного металла. Если хлорида щелочного металла мало, то наблюдается процесс интенсивной возгонки из расплава легколетучих хлоридов переходных металлов или их диспропорционирование с образованием металлической фазы.

Легированные тугоплавкие металлы можно получить комбинированием перечисленных выше способов. Наиболее полно исследованы процессы получения титана, легированного цирконием, алюминием, молибденом и другими элементами.

Например, при производстве титан-циркониевых сплавов на основе систем, содержащих хлориды титана и циркония, для получения расплава рекомендуются следующие способы.

А. Взаимодействие четыреххлористого циркония с металлическим титаном в расплаве хлоридов щелочных металлов

$$xZrCl_4 + yTi = x\underline{ZrCl_{4x-yp}}_{x} + yTiCl_p,$$

где $p$ равно 2 или 3.

В зависимости от количественного соотношения используемых веществ получаемый сплав теоретически может содержать 65—85% циркония. Лабораторные исследования показали, что взаимодействие наиболее эффективно протекает при температуре выше 750° С и весовом отношении $ZrCl_4 : Ti$, равном 14,5 и более, согласно реакции

$$3ZrCl_4 + Ti = 3ZrCl_3 + TiCl_3.$$

Содержание растворенного титана в расплаве достигает 1,5%, относительное содержание циркония ($Zr/\Sigma Ti + Zr$) равно 0,85. Этот метод позволяет использовать отходы титана.

Б. Взаимодействие в расплаве четыреххлористого циркония и двухлористого титана

$$xZrCl_4 + yTiCl_2 = xZrCl_n + yTiCl_3,$$

где $n$ равно 2 или 3.

В лабораторных условиях установлено, что парообразный $ZrCl_4$ усваивается расплавом, содержащим дву- и треххлористый титан, за счет взаимодействия с хлоридами щелочных металлов и с содержащимся в расплаве двухлористым титаном. Степень усвоения $ZrCl_4$ определяется наличием в расплаве хлоридов щелочных металлов, не связанных в комплексные группировки с хлоридами титана и циркония.

Расплавы, содержащие хлориды титана и алюминия, могут быть получены в результате взаимодействия четыреххлористого титана с металлическим алюминием в среде хлоридов щелочных металлов при

температуре 620—640° [6]. Полученный расплав содержал растворенный титан и алюминий соответственно 16 и 4%.

Титан-алюминиевые расплавы можно получить методом непосредственной загрузки твердого треххлористого алюминия в перемешиваемый титансодержащий расплав. При этом степень усвоения расплавом $AlCl_3$ меняется в широких пределах в зависимости от природы солирастворителя, концентрации в расплаве титана, а также количественного соотношения титана и алюминия.

Расплавы, насыщенные низшими хлоридами титана и молибдена, могут быть получены взаимодействием пентахлорида молибдена с титансодержащим расплавом в присутствии металлического титана.

Хлоридные расплавы могут очищаться от примесей, хлоридов и кислородсодержащих соединений цементацией их на тугоплавких металлах. Например, титансодержащие расплавы при температуре менее 800° С эффективно очищаются от большинства примесей металлическим титаном (за исключением циркония и марганца [9]). Аналогично могут быть очищены и титан-циркониевые расплавы, что предопределяет возможность получения на основе таких расплавов металлов и их сплавов высокой чистоты.

*Металлотермическое восстановление низших хлоридов различных* тугоплавких металлов из расплавов имеет однотипное аппаратурно-технологическое оформление. Некоторые особенности вносит использование различных восстановителей: при применении металлического магния получающийся металл представлен губчатой массой; при использовании натрия значительная масса материала образуется в виде порошков. Поскольку растворенные в расплаве хлориды различных металлов в большинстве случаев имеют низкую летучесть и в определенных интервалах концентраций образуют с хлоридами щелочных металлов системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии, металлотермическое производство сплавов на основе таких систем эффективно с точки зрения достижения равномерного легирования материала.

Изучение макромеханизма образования титановой губки при различных способах подачи в реактор магния и титансодержащего расплава показало, что, изменяя условия восстановления, в известной мере можно управлять ростом блока реакционной массы, добиваясь развития или торможения отдельных элементарных процессов [7].

Лабораторными исследованиями натриетермического процесса получения титановых порошков при подаче восстановителя на поверхность перемешиваемого расплава установлено, что выход мелких фракций металла уменьшается при увеличении температуры и содержания титана в расплаве. При повышении скорости подачи натрия и концентрации в расплаве титана уменьшается удельная поверхность порошковой фракции крупностью —0,5+18 *мм*.

Систематическими исследованиями выявлено, что фракционный состав получаемых титановых порошков можно регулировать не только изменением условий металлотермического процесса, но и измельчением реакционных масс в шаровой мельнице.

В лабораторных условиях установлено, что при подаче металлического натрия на поверхность интенсивно перемешиваемого расплава из хлоридов щелочных металлов, титана и легирующих титан элементов можно получить титановые порошки, содержащие 10—20% алюминия, 10—50% циркония и 10—20% молибдена.

Наиболее полно металлотермический метод производства различных тугоплавких металлов из хлоридных расплавов исследован приме-

нительно к термическому рафинированию металлического титана и его сплавов. В опытно-промышленном масштабе разработана высокопроизводительная аппаратура и технология получения расплавов, насыщенных низшими хлоридами титана, при взаимодействии $TiCl_4$ с различными видами титановых отходов (губкой, стружкой, отходами сплавов) [4]. Испытания разнообразных конструкций аппаратов позволили создать высокопроизводительный реактор с механическим перемешиванием. Сущность технологии процесса получения титансодержащего расплава заключается в следующем: в герметичный аппарат, нагретый до 700—750° С, заливают отработанный электролит магниевого производства и загружают отходы титановой губки; после непродолжительной выдержки непрерывно подают в расплав $TiCl_4$; по мере использования отходов титана их периодически догружают небольшими порциями (весовое отношение $TiCl_4 : Ti$ поддерживается около 4 : 1); механическое перемешивание осуществляется в середине и в конце процесса хлорирования.

Интенсивное перемешивание хлоридного расплава в течение 30 *мин* в присутствии металлического титана резко увеличивает содержание двухлористого титана. Дополнительная догрузка титановой губки интенсифицирует процесс достижения равновесного состояния.

Полученный титансодержащий хлоридный расплав после очистки цементацией и фильтрацией собирается в миксере-дозаторе, откуда поступает на восстановление. При этом в качестве реактора используется типовой аппарат для магниетермического получения титана из $TiCl_4$ [7]. Особенностью его конструкции является наличие на крышке специального обогреваемого вентиля, предназначенного для регулирования скорости подачи хлоридного расплава. Очищенный расплав подается в реактор по обогреваемым трубопроводам. Предварительно в реактор загружают металлический магний в количествах, потребных для всего технологического процесса.

Восстановление прекращается после подачи заданного количества титаносодержащего расплава. Последующие операции по переработке реакционной массы на металлический титан те же, что и при существующем магниетермическом производстве. Полученный после вакуумной сепарации металл представляет собой блок губчатого титана (рис. 2).

Структура титановой губки, полученной магниетермическим восстановлением низших хлоридов титана из расплавов, аналогична структуре губчатого титана, производимого на основе $TiCl_4$. Качество полученного металла сопоставимо с качеством первичной продукции.

Разработана опытно-промышленная технология производства титан-циркониевой губки. В реактор, содержащий расплав из низших хлоридов титана и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, загружают твердый четыреххлористый цирконий. Регламентированная загрузка $ZrCl_4$ при интенсивном перемешивании расплава до минимума снижает потери четыреххлористого циркония в виде возгонов, при этом исключается резкое колебание давления в аппарате. Полученный расплав, насыщенный хлоридами титана и циркония, очищают цементацией и фильтрацией и направляют на магниетермическое восстановление.

Изучение распределения циркония в сепарированном блоке титан-циркониевой губки показало, что значения среднеквадратичных отклонений содержания циркония меняются в относительно узком интервале и невелики по абсолютной величине.

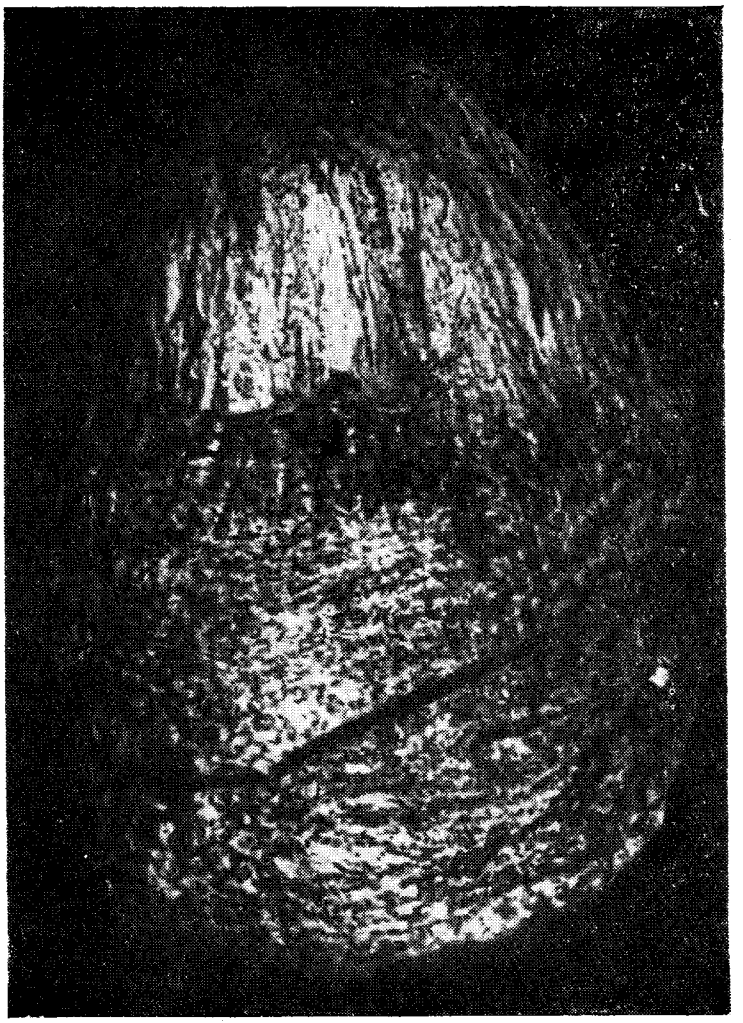


Рис. 2. Блок титановой губки весом 1200 *кг*, полученный при термическом рафинировании отходов металлического титана

В опытах, проведенных без отклонения от технологического режима, получена титан-циркониевая губка с приведенной твердостью* основы (титана) 105 единиц *НВ* и менее. В кричной категории губки (крупностью —70+12 *мм*) примесей Fe, Si, C, Cl, N содержится не больше, чем допускается для высших сортов титановой губки; содержание кислорода не превышает 0,08—0,10%. Полученный материал использовался для производства легированных цирконием высокопрочных титановых сплавов взамен йодидного циркония.

В опытно-промышленном масштабе опробована технология получения титановых порошков натриетермическим восстановлением низших хлоридов титана. Исходные реагенты — натрий и расплав низших хлоридов титана — одновременно и непрерывно подавали в реактор восстановления. Полученную реакционную массу из металлического

* Приведенная твердость — твердость за вычетом приращения, обусловленного наличием циркония.

титана и хлоридов щелочных металлов измельчали и выщелачивали в 1%-ном растворе соляной кислоты. Фракционный состав высушенного титанового порошка характеризовался высоким выходом материала для металлокерамического производства (—0,5+0,105 *мм*), составляющим 40—50%; общий выход порошковых фракций (—0,5 *мм*) достигал 85—95%. По химическому составу полученные титановые порошки близки (без учета содержания хлора) к порошкам электролитического производства. Однако физические характеристики их значительно отличаются: насыпной вес металлотермических порошков в 1,5 раза меньше, а удельная поверхность в 2—3 раза больше. Испытания металлотермических порошков показали их пригодность для производства компактных изделий.

Таким образом, на основе метода металлотермического восстановления тугоплавких металлов из хлоридных расплавов опробованы или разработаны новые аппаратурно-технологические схемы производства титана, циркония, ванадия и их сплавов повышенной чистоты: металлотермическое рафинирование титана и титановых сплавов; прямое получение высококачественной титановой гибки, легированной цирконием; натриетермическое получение чистых и легированных титановых порошков.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Александровский С. В., Гуськов В. М. Исследование процесса восстановления четыреххлористого титана натрием до низших хлоридов. Изв. вузов «Цветная металлургия», 1965, № 67.
2. Коршунов Б. Г., Сафронов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. «Химия», 1972.
3. Основы металлургии. Под ред. А. И. Беляева и Н. С. Грейвера. ГНТИ лит-ры по черн. и цветн. металлургии, 1963.
4. Опытно-промышленные исследования технологии термического рафинирования титановых отходов. Тр. ВАМИ, 1968, № 62. Авт.: Р. А. Сандлер, А. И. Гулякин, Д. С. Абрамов, Е. Н. Пинаев.
5. Сандлер Р. А., Яскеляйнен Э. И., Иванов И. Н. Равновесные соотношения низших хлоридов титана в среде расплавленных хлоридов натрия и калия. Изв. вузов. «Цветная металлургия», 1971, № 6.
6. Сандлер Р. А., Подзоров Б. Н., Елисеева А. Н. Получение титан-алюминиевых сплавов алюминотермическим восстановлением четыреххлористого титана. Изв. вузов «Цветная металлургия», 1968, № 6.
7. Сандлер Р. А., Гулякин А. И., Власов В. А. Магниетермическое восстановление низших хлоридов титана из расплавов. «Металлы», 1971, № 6.
8. Сучков А. Б. Электролитическое рафинирование металлов в расплавленных средах. «Металлургия», 1970.
9. Яскеляйнен Э. И., Сандлер Р. А. Цементация Al и V металлическим титаном в титаносодержащих концентрированных хлоридных расплавах. Изв. вузов «Цветная металлургия», 1969, № 3.