

ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНОГО ИНСТИТУТА В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Коллективом Ленинградского горного института – Санкт-Петербургского государственного горного института (технического университета) совместно с работниками других научно-исследовательских организаций (ВАМИ, Институт титана, Гиредмет), в которых трудились выпускники ЛГИ, заложены основы для успешного развития современного производства губчатого титана на титаномагниевого комбинатах бывшего Советского Союза. Одновременно с созданием промышленного производства титановой губки сотрудники Горного института успешно работали над наукоемкими технологиями, направленными на перспективу развития оригинальных методов производства тугоплавких металлов и их соединений: высококачественных порошков титана, циркония, скандия, гомогенных лигатур, карбидов, фуллеренов, композиционных материалов. Разработанные технологии металлотермических процессов базируются на использовании техногенных продуктов и промышленной аппаратуры титаномагниевого производства.

Group of the Leningrad mountain institute – a Saint-Petersburg State Mountain Institute (Technical University) with workmans of other research organizations (VAMI, Institute of Titanium, Giredmet), in which toiled the graduates SPMI, mortgaged centrals to successful developments of modern spongy titanium production on titanium-magnesium plant of former Soviet union. Simultaneously with making an earning one's living production of titanium sponge employees of Mountain Institute successfully worked on technologies, directed on the prospect of development of original methods of refractory metals production and their joins: high-quality powder of titanium, zirconium, scandium, homogeneous ligatures, carbides, fullerenes, composite material. Developing technologies of metallothermic processes are based on use semiproducts and earned one's living equipments titanium-magnesium production.

Производство металлического титана имеет относительно короткую историю и еще находится в стадии совершенствования. Можно отметить, что в настоящий период выпуск стали идет на убыль, алюминий достиг стадии зрелости, а титан находится в состоянии роста. Мировая тенденция производства титана подтверждает вышесказанное. При этом следует отметить постоянное улучшение качественных характеристик выпускаемого губчатого титана. Несмотря на некоторое снижение производства в последние годы, можно считать, что титан – металл XXI в. Это подтверждают доклады 10-й Международной конференции «Титан 2003» [12].

Исследования по изучению технологии получения титана в нашей стране были начаты более полувека тому назад. Практически одновременно в Ленинградском горном институте на кафедре металлургии легких и редких металлов, которая недавно отметила свое столетие, была организована подготовка специалистов по производству титана. Выпускники кафедры составили основу коллектива ВАМИ, в котором интенсивно проводились научные и проектные разработки по технологии получения титана различными способами. Специалисты института активно участвовали в пуске всех создаваемых титаномагниевого комбинатов (ТМК). Питомцы Горного института также

успешно работали на ТМК и в других исследовательских коллективах нашей страны.

В 60-е гг. молодые специалисты ВАМИ и Гипроалюминия – выпускники ЛГИ – под руководством опытных наставников совместно с работниками Гиредмета приступили к исследованиям и освоению производства на Подольском заводе и проектированию Березниковского титаномагниевого комбината (БТМК). Промышленные корпуса на БТМК строились одновременно с разработкой и созданием технологии и аппаратуры. При этом разработанные чертежи оборудования основных цехов БТМК были использованы для строительства 2-й очереди ЗТМК. В этот период творческая группа сотрудников ВАМИ под руководством В.И.Петрова (А.А.Моисеев, Д.В.Дунаев, Н.М.Елин, А.В.Мытников, В.П.Черепанов, Л.Л.Троицкий, Р.Г.Локшин и др.) разработала совмещенный процесс восстановления и дистилляции, на базе которого был создан современный полусовмещенный аппарат повышенной производительности [7].

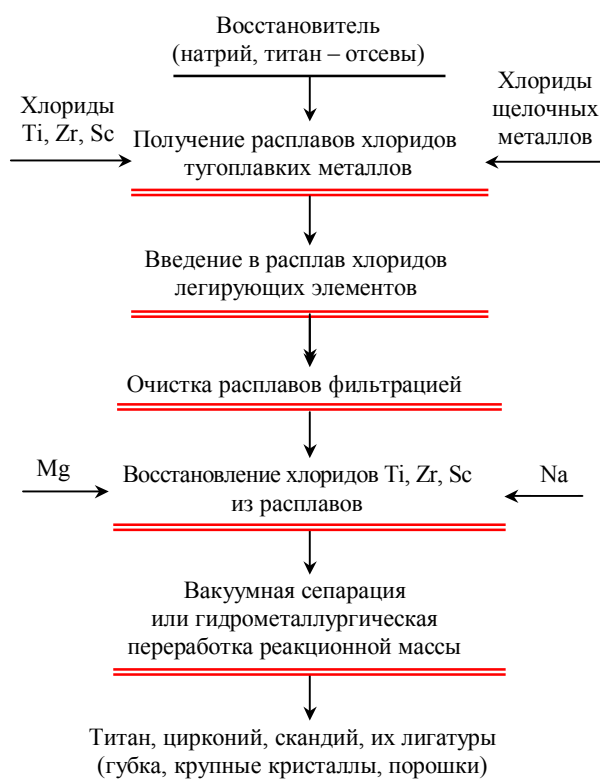


Рис.1. Принципиальная технологическая схема получения титана, циркония и скандия

Впоследствии коллективом Горного института совместно с работниками других институтов (ВАМИ, Институт титана, Гиредмет) проведены научно-исследовательские работы (Р.А.Сандлер, И.С.Качановская, В.В.Власов и др.) [5] по повышению качества выпускаемого губчатого титана на титаномагниевого комбинатах; особое внимание было уделено изучению специфики переработки блоков губчатого титана [10]. В связи с тем, что при производстве губчатого титана образуется значительное количество отходов, исследована технология и разработана промышленная аппаратура электролитического [6] и металлотермического [9] рафинирования отходов титана.

В условиях промышленного производства проведены исследования по усовершенствованию технологии получения магнетермического титана и осуществлен комплекс мероприятий по повышению качества губчатого титана [2, 5, 10]. В результате работ, выполненных сотрудниками НИИ и Горного института, в нашей стране были заложены основы для успешного развития современного производства губчатого титана на титаномагниевого комбинатах. В настоящее время организован выпуск губчатого титана, который отвечает требованиям и специфике отечественных и иностранных потребителей.

Одновременно с созданием промышленного производства губчатого титана сотрудники Горного института успешно работали над наукоемкими технологиями, направленными на перспективу развития оригинальных методов получения тугоплавких металлов и их соединений.

Выполнен комплекс исследований по получению высокочистых титана, циркония, скандия и их лигатур [1, 8] металлотермическим восстановлением хлоридов из расплавленных сред, включающий следующие основные технологические стадии: получение расплавов, содержащих хлориды титана или циркония, введение в расплав легирующих элементов, очистка расплавов от примесей, металлотермическое восстановление и переработка реакционной массы (рис.1).

Для успешного решения поставленной проблемы выполнены физико-химические исследования систем из хлоридов титана (II), (III), циркония (III) и (IV), ванадия (III) и хлоридов щелочных металлов. Безэталонным методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследована термическая стабильность хлоридов в двойных и тройных системах. Методом Бильтца – Фендиуса определены стандартные энтальпии образования сплавов хлоридов систем $\text{TiCl}_3 - \text{NaCl}$, $\text{TiCl}_2 - \text{TiCl}_3 - \text{NaCl}$, $\text{TiCl}_3 - \text{ZrCl}_4 - \text{Na(K)Cl}$. С помощью массивного калориметра смешения в интервале 400-1200 °С определены изменения энтальпий и рассчитаны теплоемкости и энтальпии плавления координационных соединений и эквивесовых сплавов. На основании этих данных произведены уточненные термохимические расчеты. Анализ диаграмм состояния показал вероятность образования тройного соединения $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{TiCl}_2 \cdot 13\text{NaCl} - (\text{Na}_{13}\{[\text{TiCl}_6]^{3-} \cdot [\text{TiCl}_4]^{2-}\}_5)$ в точке А (рис.2); кристаллооптический анализ, а также определение энтальпии подтверждает существование его в расплаве. В конечном итоге физико-химические данные позволили установить оптимальные параметры осуществления процессов получения тугоплавких металлов и их соединений.

В основных странах-производителях металлического титана – США, Японии, Великобритании наравне с магниетермическим производством титана существует натриетермическое. В нашей стране в ВАМИ и в Горном институте [2] проведены обширные исследования по натриетермическому восстановлению хлоридов титана. Одно из преимуществ натриетермического процесса – замена высокотемпературной вакуумной сепарации магниетермической реакционной массы простой и дешевой гидрометаллургической переработкой. Создана аппаратура и технология получения крупнокристаллического титана повышенного качества и порошков тугоплавких металлов (титана, циркония, скандия). В частности, при натриетермическом восстановлении хлоридных расплавов на основе тройного соединения $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{TiCl}_2 \cdot 13\text{NaCl}$ получены кристаллы титана, содержащие 0,01-0,03 % по массе ки-

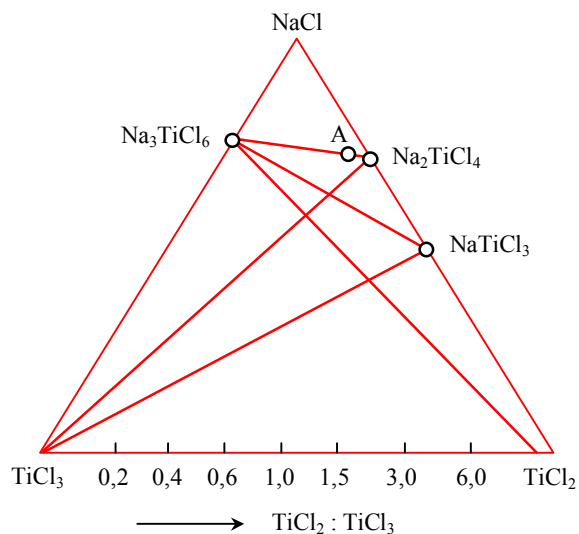


Рис.2. Тройные диаграммы состояния хлоридов титана и щелочных металлов

слорода и тысячные доли других примесей, прочность такого металла 27-30 кг/мм², удлинение 49 %, ударная вязкость 36,2 кг·м/см² (см. таблицу).

Полученные порошки обладают хорошей прессуемостью и спекаемостью, пригодны для использования в металлокерамике, для изготовления пористой ленты, для синтеза тугоплавких материалов (самораспространяющимся высокотемпературным синтезом).

Натриетермическим восстановлением хлоридов получен металлический цирконий, по качеству не уступающий электролитическому, а по содержанию основных примесей приближающийся к иодидному металлу (см. таблицу). Полученные партии металлического циркония опробованы у ряда потребителей. Методом самораспространенного высокотемпературного синтеза (СВС) синтезированы гидриды, силициды, карбиды и бориды циркония, которые удовлетворяют всем требованиям по чистоте и дисперсности; на их основе получены изделия, отвечающие техническим условиям на тугоплавкие материалы. В частности, натриетермический порошок циркония успешно использован для активного зондирования магнитосферы Земли.

При получении металлического скандия большое внимание было уделено полу-

Содержание примесей в титане, цирконии и скандии, полученных различными методами

| Металл | Способ получения | Содержание примесей, % по массе | | | | | |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| | | Fe | Cl | N | O | C | Si |
| Ti кристаллический | Иодидный | 0,003-0,025 | - | 0,001-0,004 | 0,010 | 0,01-0,03 | 0,03 |
| | Двухстадийный – натриетермия (ЛГИ) | 0,0016 | 0,08 | 0,001-0,003 | 0,01-0,03 | 0,005-0,02 | 0,001-0,02 |
| Ti порошки | Электролиз – рафинирование | 0,010-0,10 | 0,05-0,08 | 0,012-0,040 | 0,05-0,08 | 0,02 | - |
| | Натриетермия (ЛГИ) | 0,023-0,040 | 0,08-0,13 | 0,008-0,016 | 0,05-0,10 | 0,010 | 0,005 |
| Zr порошки | Иодидный | 0,02-0,08 | - | 0,001-0,010 | 0,03-0,06 | 0,01-0,02 | 0,003-0,050 |
| | Электролиз | 0,015-0,020 | 0,03 | 0,004 | 0,12 | 0,03-0,15 | 0,03 |
| | Натриетермия (ЛГИ) | 0,001-0,060 | 0,12 | 0,003-0,006 | 0,06 | 0,014-0,024 | 0,007-0,023 |
| Sc кристаллический | Натриетермия (ЛГИ) | Fe | Cl | Ti | Cr | Ca | Si |
| | Σ ₂₄ = 0,0186 % по массе | 0,002 | 0,026 | 0,0003 | 0,0006 | 0,00015 | 0,0025 |
| Sc порошки | Натриетермия (ЛГИ) | | | | | | |
| | Σ ₂₄ = 0,0145 % по массе | 0,008 | 0,050 | 0,0002 | 0,0002 | 0,00014 | 0,0007 |

Примечание. Σ_{24} – суммарное содержание 24 контролируемых примесей, % по массе

чению безводных комплексных соединений $\text{Na}(\text{K})_3\text{ScCl}_6$ и очистке их цементацией. Осуществление процесса восстановления расплавов на основе тройных соединений $\text{NaK}_2\text{ScCl}_6$ в диффузионном режиме позволило получить металлический скандий чистотой 99,988 % по содержанию 24 контролируемых примесей согласно стандарту SGS (Австрия) (см. таблицу) [8].

Синтез гомогенных и заданного состава легированных порошков и тугоплавких соединений титана базируется на предварительном получении прекурсоров – однородной смеси исходных хлоридов титана и составляющих компонентов. Известно, что термическая «предыстория» оказывает существенное и положительное влияние на показатели процессов восстановления и свойства синтезируемых материалов. В случае синтеза титанциркониевых порошков на первом этапе получают гомогенный расплав хлоридов титана, циркония и щелочных металлов (прекурсоры) с низкой температурой плавления – около 600 °С. При последующем металлотермическом восстановлении этого расплава образуются титан и цирконий, которые находятся на незначительном расстоянии друг от друга. Вследствие этого, а также высокой реакционной способности свежевосстановленных частиц металлов синтез легированных порошков протекает энергично на атомарном уровне, при этом

гомогенность получаемой продукции обусловлена однородностью исходных хлоридов, что позволяет сохранить «дальний порядок» в синтезируемом материале.

Разработана технология и промышленная аппаратура получения лигатур титан – цирконий [3]. Однородность партий легированной губки по твердости в среднем соответствует однородности магниетермического титана. Содержание в титанциркониевой губке примесей, систематически контролируемых в стандартном титане, соответствует требованиям, предъявляемым к высшим сортам продукции. Всестороннее испытание партий выплавленных слитков и полученных из них листов показали, что титанциркониевая губка отвечает требованиям к материалам, которые используются для производства специзделий.

Принцип получения и восстановления прекурсоров также использован при синтезе тугоплавких соединений титана. Предварительно получали смеси хлоридов титана и углерода $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_4$, которые образуют достаточно прочные ассоциаты, после чего осуществляется магниетермическое восстановление в атмосфере аргона. Образующиеся атомы титана и углерода активно взаимодействуют между собой, при этом протекает синтез карбида титана стехиометрического состава с минимальным содержанием свободного углерода (около 0,05 % по массе).

В случае восстановления смеси хлоридов в атмосфере азота образуется карбонитрид титана, в синтезе его положительную роль играет атомарный азот, который образуется при диспропорционировании нитрида магния. Синтезированные TiC и TiCN представлены конгломератами, которые состоят исключительно из нанокристаллов размером 30-60 нм. На опытно-промышленной установке получены партии карбидов титана, на основе которых изготовлены различные изделия (керамика, полировальные пасты и др.) [4].

Образование титануглеродных прекурсоров позволяет осуществлять синтез металлокарбонов – особого класса фуллереноподобных веществ в процессе получения карбида титана. При избытке C_2Cl_4 в исходной смеси возможно образование прекурсоров с избыточным содержанием углерода. Действительно, в продуктах восстановления растворов $TiCl_4 - C_2Cl_4$ нами обнаружены шести- и пятичленные циклы соединений углерода и хлора, что должно положительно влиять на последующий синтез фуллереноподобных соединений – Ti_8C_{12} и TiC_2 . Магнито-термическое восстановление хлоридов титана и углерода вследствие теплофизических особенностей процесса может быть охарактеризовано как тепловое горение. Предполагается, что при магнито-термическом восстановлении хлоридов титана и углерода в условиях гипернагрева вследствие низкой скорости теплоотвода возможно формирование ионизированного атомного облака паров титана и углерода. В конечном итоге, возможно образование молекул металлокарбонов Ti_8C_{12} и TiC_2 на поверхности нанокристаллов карбида титана.

Выполнены исследования по синтезу ряда керметов и композиционных металлических материалов (КММ). Восстановление смеси $TiCl_4 - C_2Cl_4$ сплавом магний – никель позволило получить смесь порошков карбида титана с никелем; при взаимодействии исходных реагентов образующийся карбид титана хорошо смачивается сплавом $Mg - Ni$, на последующей операции вакуумной сепарации магний удаляется, и синтезируется популярный кермет $TiC - Ni$, поверхность которого равномерно покрыта

никелем. Это подтверждает рентгеноструктурный анализ.

По аналогичной технологии синтезируются КММ на основе алюминия или магния [4]. Смесь хлоридов титана и углерода восстанавливают интенсивно перемешиваемыми алюминиевыми или магниевыми сплавами, содержащими определенное количество избыточного магния. Карбид титана в момент образования находится в объеме матрицы (сплава). Поскольку поверхность армирующей фазы и матрица свободны от примесей («атомно-чистые») и обладают повышенной активностью, образуются КММ, упрочненные наночастицами карбидов эндогенного происхождения. Можно предположить, что в процессе синтеза КММ на основе алюминиевых сплавов в данных условиях положительную роль играет высокая адгезия на границе алюминия с карбидом титана. Вследствие протекания процессов в гетерогенной системе $TiCl_4 - CCl_4 - Mg - Al - TiC$ должны синтезироваться КММ с высокой прочностью и модулем упругости.

В заключение следует отметить, что разработанные СПГТИ (ТУ) наукоемкие технологии получения титана, циркония, скандия, лигатур, керметов и композиционных материалов базируются на использовании техногенных продуктов, методов нанометаллургии и промышленной аппаратуры титаномагниевого производства. При этом в основе созданной технологической схемы заложены следующие принципы:

- применение термически стойких хлоридных систем редких и щелочных металлов и хлоридов титана и углерода;
- глубокая очистка исходных и промежуточных продуктов;
- использование прекурсоров в технологии управляемого синтеза гомогенных и наноструктурных материалов, в том числе фуллереноподобных соединений [3, 4, 11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Александровский С.В. Натриетермия титана и переходных металлов. ЦНИИ «Цветмет». М., 1991. Вып.1. 52 с.
2. Александровский С.В. Поведение кислорода при производстве губчатого титана / С.В.Александровский, А.И.Титаренко, Е.А.Черепанова. ЦНИИ «Цветмет». М., 1989. Вып.1. 52 с.

3. Александровский С.В. Получение лигатур титана и легких металлов металлотермическим восстановлением хлоридов / С.В.Александровский, А.А.Захаревич. ЦНИИ «Цветмет». М., 1990. Вып.2. 56 с.
4. Александровский С.В. Новые процессы получения тугоплавких соединений титана / С.В.Александровский, Ли Донг Вон, В.Г.Гопиенко / М.: Руда и металлы, 2001. 128 с.
5. Влияние технологических факторов на качество титановой губки / Р.А.Сандлер, В.С.Устинов, А.И.Петрунько и др. // Легкие металлы: Сб. науч. техн. информ. ЦНИИИ. 1965. Вып.5. С.29-39.
6. Гопиенко В.Г. Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах / В.Г.Гопиенко, Л.И.Антипин, Ю.Г.Олесов. М.: Металлургия, 1972. 120 с.
7. Калужский Н.А. ВАМИ и его роль в становлении и развитии металлургии легких металлов / Н.А.Калужский, В.П.Ланкин, В.И.Щеголев // Современные тенденции в развитии металлургии легких металлов. К 70-летию ВАМИ. Сб. науч. трудов. СПб. 2001. С.8-35.
8. Металлотермические методы получения скандия повышенной чистоты и его лигатур / С.В.Александровский, В.М.Сизяков, Д.В.Куценко, А.Х.Ратнер. М.: Руда и металлы, 2004. 162 с.
9. Опытнo-промышленные исследования технологии термического рафинирования титановых отходов / Р.А.Сандлер, А.И.Гулякин, Д.С.Абрамов и др. // Тр. ВАМИ. 1968. № 62. С.160-167.
10. Переработка блоков губчатого титана / Р.А.Сандлер, А.Н.Петрунько, В.А.Лихтерман, А.Н.Павлюченко. М.: Металлургия, 1987. 160 с.
11. Получение дисперсных порошков титана, циркония и скандия и синтез их тугоплавких наносоединений металлотермическим восстановлением хлоридов / С.В.Александровский, В.М.Сизяков, В.Г.Гопиенко и др. М.: Руда и металлы, 2006. 244 с.
12. Gorynin I.V. The Status of Titanium Production and Titanium Application in the CIS. Ti-2003 / I.V.Gorynin, N.F.Anoshkin // 10th World Conference of Titanium. Jule 13-18, 2003. Hamburg, Germany. P.7.