УДК 669.295

С.В. Александровский, А.И. Гулякин

ПУТИ РАСШИРЕНИЯ ВЫПУСКА НОВЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ ТИТАНОМАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

На основе базового оборудования разработаны промышленные технологии получения хлоридных расплавов тугоплавких металлов (используемых для рафинирования и в качестве катализаторов), легированного титана (гомогенная титанциркониевая губка), высококачественных титановых и циркониевых порошков.

Исследован процесс получения карбида титана при магниетермическом восстановлении смеси хлоридов титана и углерода. Опробована технология получения композиционного материала, в котором матрицей служит магний и его сплавы, а в качестве упрочняющей фазы выступают тугоплавкие соединения титана (карбид, карбонитрид). Показано, что при использовании ценных компонентов, извлеченных из отработанного расплава титановых хлораторов, можно получать материалы с высокими технологическими характеристиками: кристаллический скандий, лигатуры алюминий-магний-скандий.

The industrial technologies for producing refractory metal chloride melts (used in refine processes and as catalysts), alloyed titanium (homogeneous titanium-zirconium sponge), high quality titanium and zirconium powders have been developed on the basis of standard equipment.

The process of titanium carbide producing by magnesium-termal reduction of titanium and carbon mixture is investigated. The technology of producing the compositional material in which its alloys serve as a matrix and phases are the refractory titanium compounds (carbide, carbonitride) has been tested. The investigations carried out show that the utilization of titanium chlorinator waste melts allow to produce materials with high technological characteristics: crystal scandium, Al-Mg-Sc alloying composition.

Титаномагниевая промышленность СНГ находится в сложном положении: снижаются объемы производства, растут цены, сокращаются объемы заказов [4]. Зарубежные фирмы также испытывают определенные трудности с производством и сбытом титановой продукции [8]. Проводимая в стране конверсия актуализировала комплексные научно-технические

исследования по получению новых материалов для нужд народного хозяйства. Необходимость таких исследований диктуется и тем, что после образования СНГ ряд производств (например, порошков титана) оказался за пределами России.

В Санкт-Петербургском горном институте совместно с Российским институтом титана и магния и предприятиями титаномагниевой отрасли (АО "АВИСМА титаномагниевый завод") разработаны оригинальные варианты аппаратурно-технологического оформления процессов получения различных видов титансодержащей продукции и материалов. В основу разрабатываемых технологических схем положены следующие принципы:

1) применение термически стабильных расплавов хлоридов редких тугоплавких металлов в качестве исходного компонента;

2) металлотермическое совместное восстановление хлоридов титана и легирующих элементов магнием или натрием;

3) использование аппаратуры промышленного типа и промпродуктов титаномагниевого производства: отсевов губчатого титана, отработанного магниевого электролита, отходов хлорирования титановых шлаков и т.п.

С помощью термодинамического анализа, калориметрических данных и исследования плавкости систем из хлоридов титана (II, III), циркония (III, IV) и щелочных металлов определены составы термически устойчивых расплавов. Поскольку дихлорид титана диспропорционирует на трихлорид и металлический титан, двойная система $TiCl_2$ - NaCl реализуется в тройную [5] . Так как в отсутствии металлического титана наиболее устойчив анион $[TiCl_6]^{-3}$, на его основе в точке 1 образуется тройное соединение $Na_8\{[TiCl_6]_2^{3-}[TiCl_4]_3^{2-}\}$ (рис.1). В присутствии металлического титана наиболее устойчива анионная группировка $[TiCl_4]^{2-}$, являющаяся основой для формирования в точках 2 и 3 тройных соединений $Na_9\{[TiCl_6]^{3-}\ [TiCl_4]_3^{2-}\}$ и $Na_{13}\{[TiCl_6]^{3-}[TiCl_4]_5^{2-}\}$. В частности, наличие близкого по составу тройного соединения $TiCl_3 \cdot 5TiCl_2 \cdot 13$ NaCl фиксируется при осуществлении технологических процессов. Согласно данным кристаллооптического анализа это соединение имеет следующие характеристики: показатель преломления ~ 1,780, зерна изометрического облика, двупреломление сильное, кристалл оптически одноосный, отрицательный. Значения стандартных энтальпий образования ряда сплавов хлоридов, определенные методом Бильтца - Фендиуса, свидетельствуют о возможности образования тройного химического соединения $TiCl_3 \cdot 5TiCl_2 \cdot 13NaCl$. Существование такого тройного соединения со сложным анионным комплексом

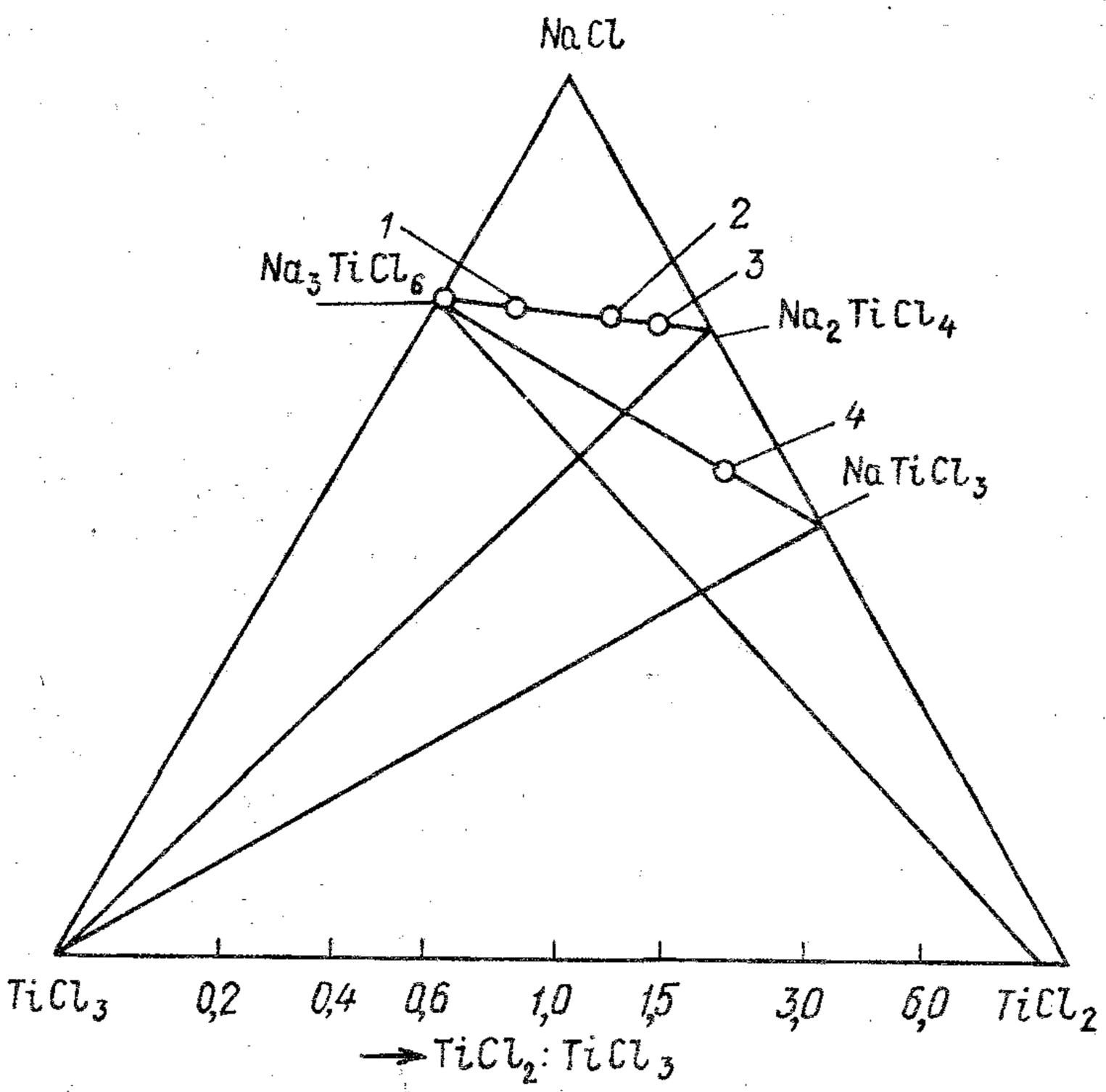


Рис.1. Расположение возможных тройных соединений в системе $TiCl_3$-$TiCl_2$-NaCl

возможно, по-видимому, в силу известной склонности титана образовывать достаточно прочные связи типа металл - металл. Образование в точке 4 тройного соединения $Na_9\{[TiCl_6]^{-3}\ [TiCl_3]_6\}$ менее вероятно, так как анион $[TiCl_3]^-$ не слишком устойчив (координационное число равно 3).

Определены термически стабильные области в тройной системе $TiCl_3$ - $ZrCl_4$ - MeCl, где содержание NaCl и KCl в расплаве должно превышать 30 и 40 мол.% соответственно, так как в противном случае возможна неустойчивость расплавов хлоридов титана и циркония.

Таким образом, непременным условием существования стабильных хлоридных систем является присутствие в расплавах необходимого количества хлоридов щелочных металлов, не связанных в комплексные группировки с хлоридами тугоплавких металлов. Получаемые на основе тройного соединения $TiCl_3$ $5TiCl_2$ $13NaCl$ расплавы термически устойчивы, относительно инертны к конструкционным материалам и содержат ограниченное количество примесей. Применение таких *хлоридных расплавов создает в процессе металлотермического* восстановления предпосылки для получения

высококачественного металла вследствие образования кристаллов правильной формы при ограниченном захвате зернами примесей в процессе кристаллизации.

Исследована технология и разработана аппаратура для производства расплавов, содержащих хлориды тугоплавких металлов. В частности, при получении хлоридов титана в качестве восстановителя тетрахлорида титана применяют отсевы губчатого титана. Показано, что на начальной стадии взаимодействия $TiCl_4$ с металлическим титаном в среде расплавленных хлоридов создаются условия для образования тройного соединения $TiCl_3 \cdot 5TiCl_2 \cdot 13NaCl$. Этому благоприятствует наличие значительного количества металлического титана и избыток хлоридов щелочных металлов. В ходе процесса относительное содержание щелочных металлов снижается, условия для стабилизации указанного тройного соединения ухудшаются, в результате чего образуются промежуточное тройное соединение, а также комплексное соединение $TiCl_2 \cdot 2NaCl$ и зерна дихлорида титана. На завершающей стадии процесса преимущественное развитие получают процессы образования трихлорида титана.

Для получения титанциркониевых хлоридных расплавов созданы аппаратура и технология с регламентированной подачей твердого тетрахлорида циркония и титансодержащий расплав. Подтверждено, что на термическую стабильность и технологические характеристики расплава решающим образом влияют избыток хлоридов щелочных металлов и наличие комплексных соединений на основе двухвалентного титана.

Титансодержащие расплавы могут быть использованы для последующего довосстановления до металла и лигатур, для рафинирования магния, алюминиевых сплавов и в качестве катализаторов. Следует подчеркнуть, что на данном технологическом переделе используются в замкнутом цикле промпродукты тугоплавких металлов (отсевы титана, отходы циркония), а также отработанный электролит магниевого производства.

Создана аппаратура и технология получения крупнокристаллического титана повышенного качества и порошков тугоплавких металлов (титана, циркония, скандия) [1]. Исследования, выполненные с использованием изотопа ^{24}Na, показали, что при подаче на поверхность титансодержащего расплава натрий диффундирует через слой образующегося хлорида натрия и восстанавливает хлориды титана с образованием кристаллов титана; при этом кристаллы титана растут в направлении градиента концентрации низших хлоридов. Небольшая концентрация реагирующих веществ (натрий, растворенный в хлориде натрия, и низшие хлориды титана, растворенные также в хлориде натрия), медленная скорость

восстановления, лимитируемая диффузионными процессами проникновения натрия через продукты реакции, а также постоянная температура способствуют образованию крупнокристаллического титана.

Наиболее благоприятные условия для роста крупнокристаллического титана высокого качества создаются при восстановлении расплавов, содержащих преимущественно комплексные соединения на основе двухвалентного титана: $TiCl_3 \cdot 5NaCl \cdot 13NaCl$ и $TiCl_2 \cdot 2NaCl$. Улучшение структурных и качественных характеристик титана при разбавлении исходного расплава низших хлоридов титана хлоридом натрия свидетельствует о положительном влиянии на процессы кристаллизации тройного соединения. В случае восстановления соединений трехвалентного титана образуется дисперсный металл низкого качества.

Натриетермическое восстановление хлоридов титана в условиях нестационарного режима (перемешивание продуктов взаимодействия, одновременная подача тетрахлорида титана и натрия, загрузка хлоридов титана в жидкий натрий) приводит к ограничению роста крупных кристаллических образований и способствует образованию металла в порошкообразной форме. Роль диффузионных процессов при данном технологическом оформлении ограничена, и качество получаемых порошков полностью зависит от примесей в исходном расплаве и присутствия тройного химического соединения.

Таким образом, натриетермическое восстановление хлоридов титана и циркония обеспечивает производство порошков, содержание примесей и гранулометрические характеристики которых можно регулировать изменением технологических параметров. В частности, медленное перемешивание хлоридного плава при регламентированной подаче на его поверхность натрия позволяет получать высококачественные порошки титана (с содержанием примесей железа, алюминия и др., не превышающим тысячных долей процента). Полученные натриетермические порошки обладают хорошей прессуемостью и спекаемостью, пригодны для использования в металлокерамике, для изготовления пористой ленты, для синтеза тугоплавких материалов (методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза), в пиротехнике.

Достаточно благоприятные условия для получения гомогенных сплавов, лигатур и композиционных материалов создаются при совместном восстановлении хлоридов титана и легирующих элементов. В этом случае на первом этапе образуются исходные элементы, поверхность которых "атомно чиста", свободна от примесей и характеризуется повышенной

реакционной способностью, активностью. Вследствие незначительного расстояния между атомными системами (молекулами) в исходных реагентах последующий процесс образования сплавов энергично протекает на атомарном уровне. Гомогенность получаемой продукции обусловлена однородностью смеси исходных хлоридов, что позволяет сохранить "дальний порядок" в конечном материале.

Положительные результаты достигнуты при производстве титанциркониевой лигатуры путем натрие- и магниетермического восстановления хлоридных расплавов. Установлено, что при натриетермическом восстановлении расплавов, насыщенных хлоридами циркония и титана, образуются легированные порошки титана, где металлический цирконий присутствует в виде самостоятельного кристаллического образования (αZr). В случае магниетермического восстановления хлоридов с последующей вакуумной сепарацией образующаяся титанциркониевая губка представлена твердым раствором на основе αTi. Исследование механизма процесса показало, что восстановление хлоридов титана идет с некоторым опережением по сравнению с восстановлением хлоридов циркония. В то же время выполненная оценка однородности полученных партий лигатур свидетельствует об удовлетворительном распределении циркония: значения среднеквадратических отклонений лежат в узком интервале и малы по абсолютной величине. Интенсивность рентгеновского излучения образцов также подтверждает равномерность распределения циркония в получаемом материале (рис.2).

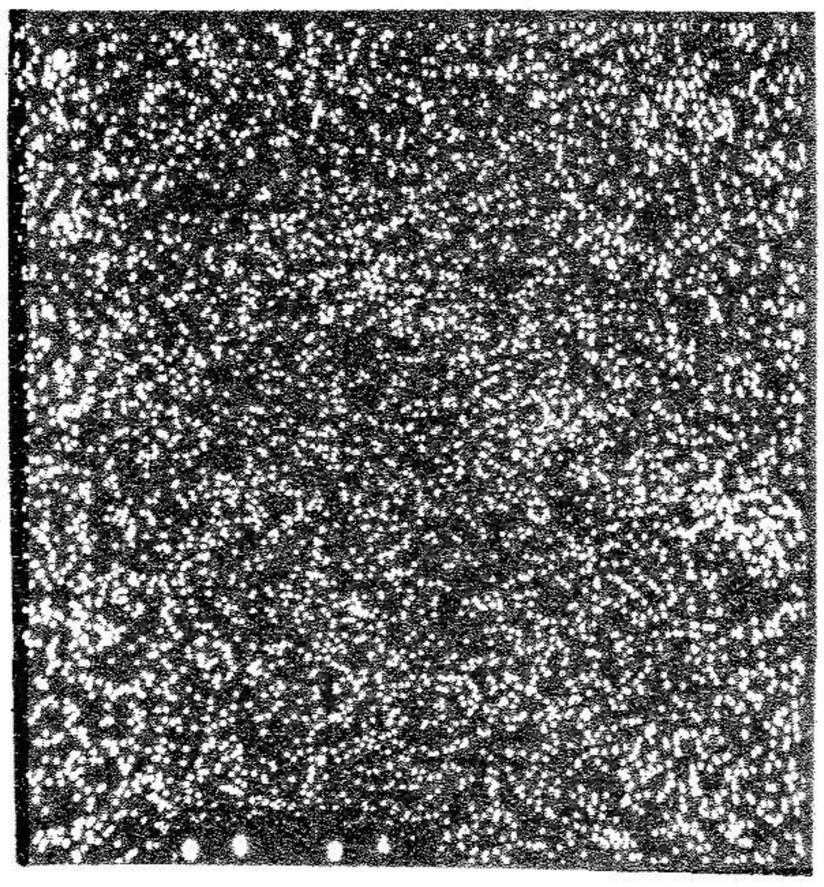


Рис.2. Данные рентгено-структурного микроанализа распределения циркония в образцах титанциркониевой лигатуры

На качество образующегося продукта, как показали полученные значения коэффициентов множественной корреляции, положительно влияет применение расплавов, содержащих титан преимущественно в двухвалентной форме (в виде соединения $TiCl_2 \cdot 5TiCl_2 \cdot 13NaCl$). В этом случае титанциркониевая губка содержит пониженное количество загрязненных мелких фракций, ее пирофорность снижена, а потери хлоридов циркония в виде возгонов за счет термической стабильности расплава меньше.

Содержание в титанциркониевой губке систематически контролируемых примесей соответствует требованиям, предъявляемым к высшим сортам промышленной титановой продукции.

Принципы совместного металлотермического восстановления хлоридов достаточно успешно использованы при получении тугоплавких соединений: карбидов и карбонитридов титана. Магниетермическое восстановление жидкой смеси тетрахлоридов титана и углерода осуществляли в атмосфере аргона или азота [6]. Положительным фактором для получения гомогенного продукта является то обстоятельство, что $TiCl_4$ и CCl_4 смешиваются во всех соотношениях. В результате восстановления получают составляющие элементы (титан и углерод) с активной поверхностью, свободной от примесей, находящиеся в тесном контакте (на расстоянии не более радиуса молекул исходных веществ). Вследствие этого процесс синтеза протекает достаточно энергично и образуется карбид титана стехиометрического состава. Наличие жидкой фазы (металлический магний или хлоридный расплав) уменьшает поверхностную энергию реагирующих частиц и активизирует диффузию углерода в карбиде титана при вторичных процессах. Исследования показали, что образующийся продукт представлен одной кристаллической фазой TiC кубической структуры. Содержание связанного и свободного углерода соответственно 18,5-19,0 и 0,1-0,3 %. Присутствие свободного углерода обусловлено разложением тетрахлорида углерода.

Если процесс восстановления идет в атмосфере азота, то образуются нитриды и карбонитриды ($TiN_{0,5}$ и $TiC_{0,5}\ N_{o,5}$) нестехиометрического состава по азоту, что обусловлено применением последнего в молекулярной форме.

На опытно-промышленной установке получены партии карбида титана, которые опробованы у потребителей для изготовления различных изделий (керамические изделия, полировальные пасты и др.).

На базе тугоплавких соединений титана могут быть синтезированы композиционные материалы. Особенно перспективны композиционные материалы с металлической матрицей, которые получали, используя два технологических приема: загрузку твердого карбида титана из дозатора в магниевый сплав МЛ5 и прямое получение карбида титана в матрице при подаче смеси хлоридов титана и углерода на поверхность перемешиваемого магниевого сплава. В последнем случае карбид образуется во всем объеме перемешиваемого расплава и имеет поверхность, свободную от оксидов и адсорбированных газов. В свою очередь, основной компонент матрицы (магний) очищается от примесей, что повышает его реакционную способность. В

конечном итоге эти обстоятельства способствуют образованию прочных связей между армирующим компонентом (карбидом титана) и матрицей (магниевым сплавом) и получению композиционных материалов с высокими технологическими свойствами. В частности, при подаче смеси $TiCl_4$ и CCl_4 в перемешиваемый сплав МЛ5 при 740-760 °С получен достаточно однородный материал, представляющий собой округлые зерна карбида титана, одинаковые по величине и равномерно расположенные по высоте слитка. Определяющим образом на гомогенность образующегося продукта влияют технологические параметры процесса получения композиционного материала: температура, режим перемешивания, соотношение хлоридов в исходной смеси и др.

В связи с тем, что перспективным источником сырья для получения скандийсодержащей продукции являются техногенные продукты титаномагниевого производства - отработанный плав хлораторов - на базе описанных выше разработанных приемов и оборудования созданы научные и практические основы производства лигатур и скандия повышенного качества [2, 7].

Качество и выход продукции существенно зависит от состава исходного хлоридного расплава. Исследование процессов подготовки скандийсодержащего расплава показало , что дегидратация комплексных соединений скандия $ScCl_3 \cdot nH_2O$, $ScCl_3 \cdot 3KCl\ nH_2O$, $ScCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot nH_2O$ и $ScCl_3 \cdot 3Na(K)Cl \cdot 3NH_4Cl \cdot nH_2O$ протекает в три стадии при строго фиксированной для каждой стадии температуре. Наибольшее количество кристаллизационной воды (до четырех молекул) удаляется на второй стадии обезвоживания. Выявлено существование трех хлоридов скандия и аммония, определены температуры их разложения. Полученные закономерности позволили свести процессы гидролиза к минимуму и определить оптимальные параметры получения комплексных соединений хлоридов скандия и щелочных металлов с незначительным содержанием оксидов.

Натриетермическое восстановление термически стабильных соединений хлоридов скандия $ScCl_3 \cdot n(KCl \cdot NaCl)$ при содержании $ScCl_3$ около 15 % обеспечивает образование крупных кристаллов скандия при минимальном загрязнении их примесями из исходных материалов. Оптимизация технологических режимов восстановления позволила получать партии кристаллического скандия, содержащего 99,995 % основного вещества (за вычетом 24 контролируемых примесей).

В связи с тем, что скандий является наиболее эффективным модификатором и антикристаллизатором сплавов системы

алюмний - магний, перспективным представляется магниетермическое восстановление хлоридов скандия в присутствии металла-коллектора:

$$ScCl_3 + Me_1 + Me_2 \rightarrow Me_1Cl + Me_2Sc \ ,$$

где Me_1 и Me_2 соответственно металл-восстановитель (Mg) и металл-коллектор (Al или Mg).

Положительным аспектом этого метода следует признать то, что магний является основным легирующим элементом алюминиевых сплавов. В системе Mg - Al имеется большая область твердого раствора в приемлемых для разрабатываемых лигатур соотношениях магния к скандию 1 : (10 ÷ 25). В технологическом режиме по указанной реакции можно в широких интервалах регулировать физико-химические характеристики модификаторов (дисперсность, структуру, удельную поверхность и др.). Образующиеся зерна модификатора обладают активной поверхностью, не загрязненной газовыми и металлическими примесями, что существенно повышает их положительную роль в процессе формирования микроструктуры модифицированных сплавов.

По разработанной технологии в укрупненном масштабе получены партии скандийсодержащих лигатур. Использование таких лигатур на основе магния позволило упростить технологию приготовления алюминиевых сплавов [3]. Изготовлены слитки сплава и листы толщиною 12 мм. Химический состав и микроструктура образцов, их прочностные и пластические характеристики (пределы прочности и текучести соответственно 412 и 1294 МПа) доказывают перспективность скандийсодержащих лигатур на основе магния для промышленного использования.

Выводы

1. Разработаны теоретические и практические основы производства редких тугоплавких металлов и их соединений, включающие следующие основные переделы:

1) получение расплавов, содержащих хлориды металлов;

2) очистка их фильтрацией с использованием элементов, выполняющих роль геттера;

3) восстановление расплавов магнием или натрием;

4) переработка реакционной массы на готовый продукт - гомогенную лигатуру (титанциркониевую, магнийскандиевую, магнийалюминийскандиевую), титановые и циркониевые

порошки, тугоплавкие соединения (карбиды и нитриды титана), крупнокристаллический титан и скандий повышенной чистоты.

2. Выпуск новых видов продукции высокого качества базируется на применении термически стабильных хлоридных расплавов и тройных соединений, совместном восстановлении хлоридов редких металлов и легирующих элементов и использовании промпродуктов титаномагниевого производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Александровский С.В.* Разработка технологии натриетермического способа получения титана, редких металлов и их сплавов//Цветная металлургия.1994. №2.

2. *Александровский С.В* Металлотермия скандия и его лигатур //Междунар.симпозиум "Проблемы комплексного использования руд": Тезисы докладов /Санкт-Петерургский горный ин-т. СПб, 1994.

3. *Александровский С.В.,Захаревич А.А., Чижиков А.В.* Получение скандийсодержащих лигатур и высокопрочных алюминиевых сплавов на их основе//Междунар.конф."НТП в металлургии легких металлов":Тезисы докладов/ВАМИ. Л., 1991.

4. *Аношкин Н.Ф., Лобанов В.С., Ширяев Е.П.* Общее состояние производства и применения титана в условиях конверсии//Наука, производство и применение титана в условиях конверсии: Доклады / Гиредмет. М., 1994.

5. О возможности образования тройных соединений в системе $TiCl_3$-$TiCl_2$-NaCl/ Р.А .Сандлер, Э.Н. Рябов, С.В.Александровский и др.// Изв.вузов. Цветная металлургия. 1986. №6.

6. О перспективных технологиях получения титансодержащих лигатур и соединений /А.И.Гулякин, Н.П.Нечаев, С.В.Александровский и др.//Наука, производство и применение титана в условиях конверсии: Доклады /Гиредмет. М.,1994.

7. Технология извлечения скандия из отходов производства /Ю.П.Кудрявский, В.С.Анашкин, С.В.Александровский и др.//Междунар. симпозиум "Проблема комплексного использования руд": Тезисы докладов /Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1994.

8. *Froes F.H.*//JOM.1992. Vol.44. №5.