

И.Ф.Червоный, Д.А.Листопад, В.И.Иващенко, Р.Н.Воляр

ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА*Запорожская государственная инженерная академия*

В работе рассмотрены существующие и новые технологии производства титана, их преимущества и недостатки. Показаны перспективные направления работ, определены направления развития производства титана с заданным уровнем качества и повышенной производительностью за цикл.

У роботі розглянуто існуючі та нові технології виробництва титану, їх переваги й недоліки. Показано перспективні напрямки робіт, визначено напрями розвитку виробництва титану із заданим рівнем якості та підвищеною продуктивністю за цикл.

Введение. Титан обладает удачным сочетанием высоких механических свойств и сравнительно небольшой плотности ($4,5 \text{ г/см}^3$). Сплавы титана отличаются термостойкостью и высокой удельной прочностью при температурах до 600°C . Эти характеристики титана превосходят характеристики основных марок сталей и других металлов конструкционного назначения. Преимущества титана значительно увеличиваются у специальных сплавов, удельная прочность которых может быть повышена в 1,5...2,0 раза и сохраняется при повышенной температуре. По пластичности титан не уступает другим металлам. Чистый титан поддается всем видам холодной и горячей обработки давлением, вплоть до получения фольги толщиной 0,10...0,01 мм.

Механические свойства титана зависят от его чистоты. Внедрение кислорода и азота в титан увеличивает твердость, прочность, предел текучести и снижает пластичность металла. Водород является одной из наиболее вредных примесей, поскольку резко снижает пластичность металла и особенно ударную вязкость. Титан и многие его сплавы хорошо свариваются. Однако присутствие в металле в заметном количестве кислорода, азота, углерода и особенно водорода ухудшает свариваемость титана и способствует образованию в сварных швах холодных трещин. По содержанию в земной коре (0,6%) среди основных металлов конструкционного назначения титан уступает только алюминию и железу.

У титана есть огромная потенциальная ниша – автомобилестроение и машиностроение. Чтобы ее занять, стоимость титана должна быть низкой и не зависеть от внешних энергетических и сырьевых факторов. Производители титана активно ищут новые технологии производства, которые позволят значительно снизить себестоимость титана.

Состояние производства. Уже сейчас прогнозируется, что объем потребления титана в мире может увеличиться к 2012 г. на 35% (то есть до 135 тыс.т/год) по сравнению с 2007 г. (около 100 тыс.т/год) [1]. «Toho Titanium Co., Ltd.» недавно составила прогноз мирового спроса на титановую губку. Ожидается, что спрос в 2009 г. временно понизится в связи со снижением темпов роста экономики, но в 2010 г. или позже вновь вернется к своему бурному росту, который ежегодно будет составлять около 9% в течение пяти лет вплоть до 2015 г. (ожидается до 200 тыс.т/год). Причиной роста станет увеличение спроса на самолеты, а также в кораблестроении и электротехнической промышленности [2].

Сырье составляет значительную долю в конечной стоимости металла и изделий из него. Так, стоимость рутила составляет около 10% стоимости титановой губки, столько же – переработка и переплавка рутила в титановый шлак. Хлорирование титанового сырья для производства тетрахлорида титана составляет около 20%. Стоимость производства магния,

как восстановителя для тетрахлорида титана составляет около 35%. Затраты на проведение восстановления, подготовку и переработку губки в конечную продукцию составляет около 25% от ее стоимости [3].

Выплавка слитков титана также является дорогостоящим процессом. Так, процессы восстановления, по затратам равные себестоимости титановой губки, вносят 25% в общую стоимость литого металла. Восстановление тетрахлорида титана возможно по нескольким путям и стоимость восстановления по каждому пути значительно отличается.

Расходы на переплавку и изготовление изделий из титана составляют до 75% общей стоимости титана и в этом переделе есть огромный потенциал снижения стоимости. Такие технологии, как электронно-лучевая плавка и другие процессы переплавки, могут использовать менее дорогое сырье. Еще более привлекательной выглядит технология порошковой металлургии титана, для которой необходимы только прессование и спекание, что являются предпосылкой к высокой производительности и низкой себестоимости передела. Существующие технологии производства порошков являются дорогостоящими, а значит новые технологии станут предпосылками для революционного скачка.

Процесс Кроля в настоящее время является наиболее распространенной коммерческой технологией производства титановой губки, а также стандартом для сравнения с новыми технологиями. Это единственная технология, по которой производится титан в Украине. Процесс Кроля основывается на восстановлении тетрахлорида титана расплавленным магнием в герметичной нержавеющей реторте, заполненной аргоном и нагретой до температуры 800...900 °C [4-6]. Избыток магния составляет 35...40%, он необходим для максимально полного восстановления тетрахлорида титана. Хотя большая часть хлорида магния (частично с магнием) сливается во время процесса, на момент завершения восстановления губка содержит в своих порах остаточный магний и его хлорид. Чтобы извлечь магний и хлорид магния из пор губки, проводят вакуумную сепарацию (или выщелачивание). При такой технологии часть губки загрязняется во время контакта со стенками реактора [7].

Процесс Хантера был разработан ранее процесса Кроля. Процесс Хантера основывается на натриетермическом восстановлении тетрахлорида титана. Позже процесс Хантера был модифицирован в двухступенчатое восстановление. На первой тетрахлорид титана и расплав натрия взаимодействуют в реакторе при перемешивании с образованием дихлорида титана при температуре около 200 °C. После этого реторту со смесью нагревают до температуры 1000 °C и добавляют необходимое количество натрия, чтобы завершить процесс восстановления. Поскольку порошок титана растворим в $NaCl$, продукты взаимодействия невозможно разделить обычным сливом образовавшегося во время восстановления $NaCl$. Конечный продукт в реторте содержит смесь из одной части титана и четырех частей $NaCl$, следовательно, количество титана, произведенного по процессу Хантера, намного меньше, чем может быть произведено в такой же реторте по методу Кроля. После того как смесь $NaCl-Ti$ извлечена из реторты, из нее выщелачивают $NaCl$ раствором соляной кислоты. При этом получается мелкий порошок, который может быть использован как недорогое сырье для порошковой металлургии.

Хотя процессы Кроля и Хантера постоянно совершенствуют и они имеют еще некоторый потенциал для модернизации, однако маловероятно, что эти модификации позволят значительно снизить себестоимость титана и повысить производительность по этим технологиям.

Используя парофазные реагенты, пытаются сделать процессы восстановления по методам Кроля и Хантера непрерывными [8]. Например, в американском Горном бюро предлагают непрерывно подавать пары тетрахлорида титана и магния в трубчатую печь

при температуре 850 °С. Магний восстанавливает тетрахлорид титана в газовой среде достаточно быстро, при этом образуется мелкий порошок титана, а также расплав хлорида магния. Трудность отделения хлорида магния приводит к высокому содержанию кислорода в полученном порошке титана.

Процесс *аэрозоля* как предлагается в работе [9], основывается на технологии Хантера и является также непрерывной. Было продемонстрировано парофазное восстановление тетрахлорида титана как первая часть процесса из двух стадий. Вторая стадия, заключающаяся в конденсации пара на холодной стенке индукционной печи, так и не была проведена.

Расплав солей. Исследователи в центре Олбани (штат Аризона), стремились добиться восстановления по методу Хантера при непрерывном перемешивании [10]. Таким образом добиваются более высокого выхода продуктов реакции. Когда титановые частицы становятся слишком большими для суспензии, они начинают оседать и при непрерывном перемешивании содержимого реактора выводятся из него.

«*Toho Titanium Co., Ltd*» создал подобную модификацию, но уже по методу Кроля. В этом процессе тетрахлорид титана восстанавливается магнием в расплаве из хлорида магния. Титан оседает на дно реактора и направляется в индукционную плазменную печь. Основываясь на результатах работы установки производительностью 50 кг/ч, утверждается, что возможно производить титан дешевле на 30%.

Электролитическое восстановление. Непрерывное электролитическое восстановление тетрахлорида титана – единственный процесс, который действительно мог бы заменить процесс Кроля [11]. Когда Кроль посетил Японию в 1953 г. он предсказал, что титан будет производиться электролитическим путем в течение ближайших 15 лет. Однако даже спустя 56 лет электролиз не используется для проведения восстановления тетрахлорида титана.

В начале 80-х годов компания «*D-H Titanium*» построила завод производительностью 90 т/год, на котором тетрахлорид титана восстанавливали в ванне с *KCl* и *LiCl* при температуре 520 °С. В приблизительно то же самое время «*Timet*» проводил электролиз, для которого использовали ванну с *NaCl* при температуре 900 °С. Обе попытки впоследствии были закрыты, очевидно, из-за неспособности управлять обратными реакциями титана с хлором.

Второй, более радикальный подход к электролитическому восстановлению, заключается в прямом восстановлении диоксида титана [12]. В этом подходе рутил (96%-й *TiO₂*) сначала очищают и затем проводят процесс при температуре 1667 °С, что создает значительные трудности в выборе материалов. Технологические сложности создала возможность титана образовывать соединения переменной валентности в электролитических ячейках.

Плазма. Плазменные процессы возможны в двух вариантах [13]. Первый и самый простой основан на использовании энергии высокотемпературной плазмы, благодаря которой можно разделить молекулу. Используя тетрахлорид титана в качестве источника титана и разлагая его в плазме, необходимо было охладить титан на подложке раньше, чем он повторно прореагирует с хлором. Практически оказалось, что невозможно охладить титан достаточно быстро, чтобы предотвратить обратную реакцию большей части полученного титана, и в итоге, получали слишком мелкий порошок с низким выходом и неудовлетворительной чистотой.

Второй подход заключается в том, что компонент-восстановитель, такой как водород или натрий, составлял поток плазмы, но применение плазмы как источника теплоты оказалось нерациональным.

Алюмотермическое восстановление. Алюмотермический процесс отличается от большинства других процессов, так как это бесхлорный процесс, в котором используют ильменит ($FeTiO_3$). Ильменит обжигают с Na_2SiF_6 для получения Na_2TiF_6 , который взаимодействует с алюминием в ванне с расплавленным цинком. Цинк и алюминий затем удаляют вакуумной сепарацией. Среди проблем, которые привели к закрытию опытной установки, было загрязнение титана кремнием из Na_2SiF_6 и кислородом из ильменита. Кроме того, титан не мог быть полностью очищен от цинка вакуумной сепарацией. Другие подходы для очистки титана, такие как выщелачивание и пирометаллургия также не принесли ожидаемых результатов.

Водородное, углеродное и другие способы восстановления были предложены как для диоксида титана, так и для тетрахлорида титана. Концептуально такой метод правилен, так как единственное твердое вещество, получаемое в результате реакций при данных температурах, это титан, поэтому проект реактора непрерывного действия с такими восстановителями теоретически возможен. Термодинамически возможно восстановить водородом диоксид титана до $TiO_{1,75}$, а восстановить тетрахлорид титана до металлического титана водородом термодинамически невозможно при температурах ниже 3500 °C [14].

Карботермическое восстановление диоксида титана термодинамически возможно. Однако температура должна быть выше 1800 °C; кроме того, восстановление неизбежно приводит к образованию TiC . CaH_2 был предложен как восстановитель и для диоксида титана и для тетрахлорида титана. Было показано, что TiO_2 восстанавливается CaH_2 при температуре 1100 °C, причем данная реакция приводит к образованию TiH_2 который при дегидратации превращается в порошок. Крупномасштабный завод в бывшем Советском Союзе производил порошки высокой чистоты, но он был закрыт в 90-е годы: CaH_2 оказался слишком дорог, а для процессов восстановления необходимо применять рутил высокой чистоты, чтобы уменьшить содержание примесей в полученном титане.

Порошковая металлургия является перспективным направлением производства изделий из титана. Эта технология применяется для изготовления «чистовых» деталей, требующих минимальной механической обработки. Габариты получаемых изделий варьируются в очень широких пределах, немаловажна также высокая воспроизводимость и однородность изделий не только по составу, а и по механическим свойствам. Однако экономическая целесообразность этой технологии зависит от существования постоянного источника дешевого порошка, которого на данный момент не существует.

Заключение.

Процесс Кроля, с использованием которого сейчас в основном производят титан, является высокочувствительным, чем и определяется высокая стоимость титановой губки. Переработка ее в слитки также требует больших затрат энергии и специализированного оборудования.

Предварительно проведенными исследованиями была показана возможность получения титана магнетермическим способом, заключающимся не в единоразовой загрузке в реторту магния по существующей технологии и последующей подаче тетрахлорида титана на зеркало расплава, а в периодической подаче магния по мере формирования титановой губки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новости цветной и черной металлургии. http://www.infogeo.ru/metalls/news/?act=show_&news=27468
2. Toho Titanium ожидает снижения спроса на титановую губку. <http://www.infogeo.ru/metalls/>

news/?act=show&news=29335

3. *Hartman A.D., Gerdeman S.J., Hansen J.S.* Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications // JOM. - Sept. 1998. - P.16-19.
4. *Листопад Д., Червоний І., Иващенко В., Сорокіна Л.* До питання про механізм утворення губчатого титану при відновленні чотирьохлористого титану магнієм // Вісті академії інженерних наук України. - 2008. - № 2 (36). - С.25-35.
5. *Червоний И.Ф., Листопад Д.А., Иващенко В.И.* Обзор современных представлений о механизме формирования блока титановой губки // Теория и практика металлургии. - 2007. - № 4-5 (59-60). - С.73-76.
6. *Листопад Д.А., Иващенко В.И., Сорокина Л.В., Прутсков Д.В.* Обзор исследований процесса формирования блока губчатого титана / Металургія (Наукові праці ЗДІА). - Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2008. - Вип. 17. - С.26-33.
7. *Червоний И.Ф., Иващенко В.И., Листопад Д.А.* Загрязнение примесями губчатого титана из материала реактора // Теория и практика металлургии. - 2007. - № 2-3 (57-58). - С.40-47.
8. *Металлургия титана / В.А.Гармата, Б.С.Гуляницкий, В.Ю. Крамник и др.* - М.: Металлургия, 1967. - 643 с.
9. *Itland J.D.* «Economically Producing Reactive Metals by Aerosol Reduction» // JOM. - 48 (10) (1996). - Pp. 52-55.
10. *Gerdemann S.J.* «Continious Production of Titanium Powder» (Final report from the Titanium industry Workshop) (Washington, D.C. ASME, 1997) - Pp. 257-263.
11. «Direct Reduction Processes for the Production of Titanium Metal», «NMAB-304» (Washington, DC.: NRC, 1974).
12. «Cleaner Route to Metal», Metal Bulletin Month (February 1998). - P. 65.
13. *Gauvin W.H., Choi H.K.* Plasmas in Extractive Metallurgy (Pitsburg, PA.: MRS, 1984). - Pp.77-89.
14. «Titanium: Past, Present and Future», NMAB-392 (Washington, DC.: NRC, 1983).

Стаття надійшла до редакції 26.12.2008 р.

Рецензент, проф. Г.О.Колобов