



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 14

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

Własności tytanu

Tytan jest srebrzysto-białym błyszczącym metalem przypominającym stal.

Jego własności są wyjątkowe:

-Duża plastyczność (jeżeli czysty, a szczególnie wolny od tlenu),

-- Duża wytrzymałość na rozciąganie (430 MPa dla handlowego tytanu 99.2 %)

-- Niska gęstość (w temp. otoczenia 4.506, ciekły w temp. topnienia – 4.11 g/cm³)

-Wysoka temperatura topnienia – 1668 °C.

-Wysoka odporność na korozję.

Tytan jest na 9 miejscu na liście rozpowszechnienia pierwiastków w skorupie ziemskiej (0.6 %).

Jest go 20 razy mniej niż glinu i 10 razy mniej niż żelaza.

Główne minerały tytanu:

Atanazyt TiO_2 ,

Rutyl TiO_2

Ilmenit FeTiO_3

Perowskit CaTiO_3

Złoża w piaskach na wybrzeżu morskim: Australia, Floryda, północny Transwaal (Płd. Afryka), Indie, Sri Lanka

Zastosowanie tytanu

Tytan jest materiałem strategicznym. Rosja zastosowała tytan do budowy łodzi podwodnych w latach 50, a USA w myśliwcach strategicznych w latach 60-tych.

Obecnie:

Boeing 777 zawiera w sobie 58 Mg tytanu, Airbus 380 – 77 Mg, w tym 11 Mg w silniku.

W USA pracuje się nad nową technologią produkcji proszku Ti.

Szerokie zastosowanie tytanu i jego stopów w przemyśle chemicznym, w motoryzacji, szczególnie w pojazdach sportowych, w sprzęcie sportowym, w medycynie (śruby, transplanty).

Główni producenci tytanu (Mg)

Japonia	35 000
Rosja	32 000
Kazachstan	23 000
Chiny	14 500
USA	13 000
Ukraina	8 000

**Światowa produkcja w r. 2006 wyniosła 110 tys Mg.
Cena tytanu ok. 100 USD/kg.**

Produkcja czterochlorku tytanu

Metaliczny tytan jest produkowany prawie wyłącznie z TiCl_4 .

Chlorek produkowany jest z tlenku tytanu

Chlorowanie tlenku jest prowadzone prawie wyłącznie w złożu fluidyzacyjnym (głównie ze względu na szybkość reakcji oraz mniejsza wrażliwość na zanieczyszczenia rutylu lub węgla).

Po zainicjowaniu reakcji w temperaturze ok. $600\text{ }^\circ\text{C}$ ciepło nie musi już być dostarczane, a układ samorzutnie osiąga temperaturę ok. $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Ilmenit jest obecnie rzadziej używany, ponieważ tworzy się przy tym chlorek żelaza (III), który ma niewielkie zastosowanie.

FeCl_3 jest poza tym unoszone przez parę TiCl_4 i wydzielą się w chłodnicach jako proszek.

Oplaca się natomiast przerabiać żużle bogate w TiO_2 , zawierające poniżej 10 % żelaza.

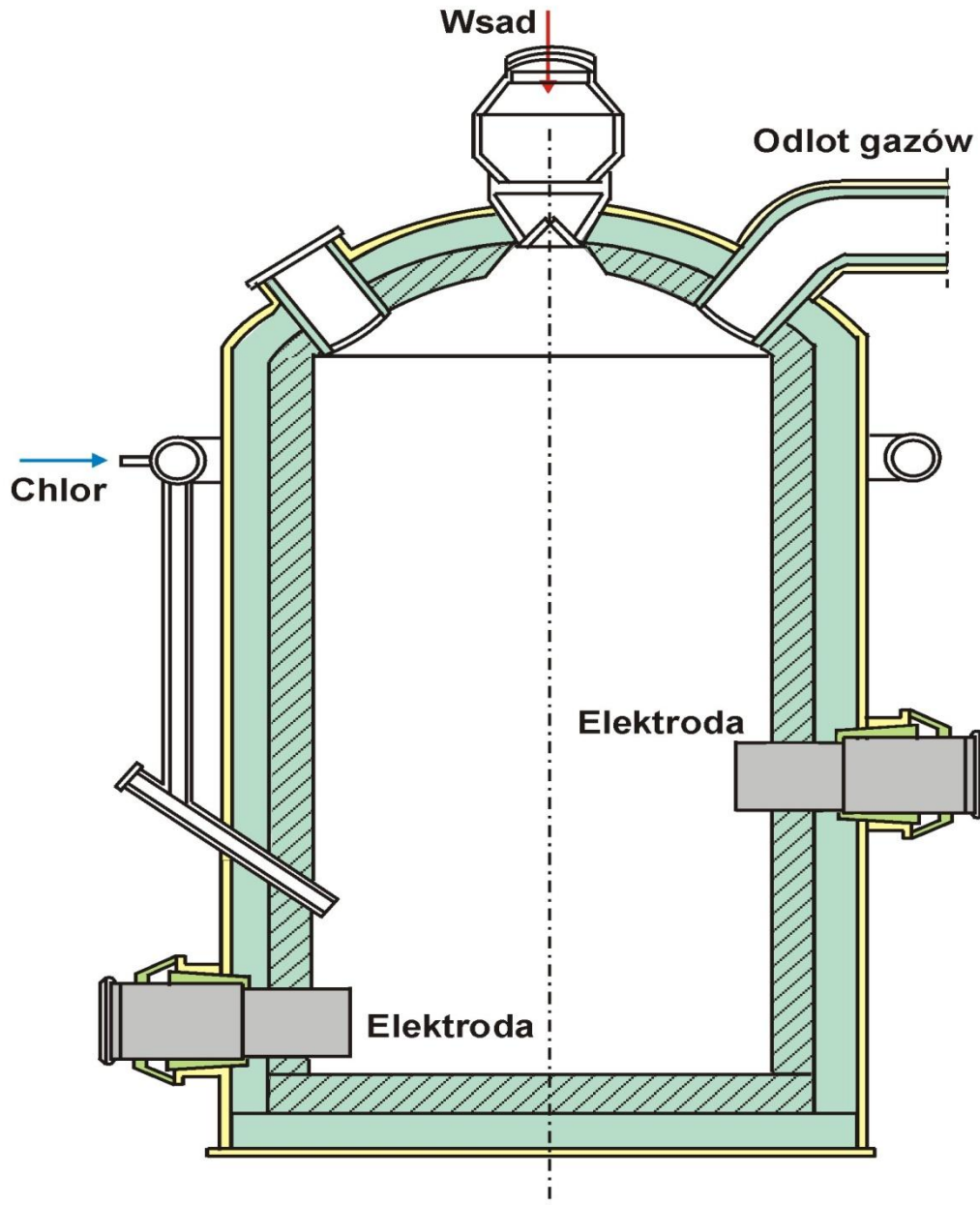
Zawierają one także niższe tlenki tytanu (np. TiO) i reagują z chlorem w niższej temperaturze. Ich przerób zużywa również mniej węgla.

Problemem są tu chlorki wapnia i magnezu, które topią się i pokrywają powierzchnię grudek żużla, hamując chlorowanie.

Oddzielanie i oczyszczanie czterochlorku tytanu

Przy chlorowaniu rutyłu (TiO_2) powstają gazowe produkty, głównie TiCl_4 i CO , z niewielką ilością CO_2 , fosgenu COCl_2 oraz chlorków innych metali.

Po ochłodzeniu i filtracji otrzymuje się ciecz zawierającą: 94 % TiCl_4 , 4 % składników stałych (rutył, węgiel, siarka, nierozpuszczalne chlorki metali) i 2 % rozpuszczalnych chlorków metali.



**Piec elektryczny
szybowy do
chlorowania
koncentratów
tytanowych**

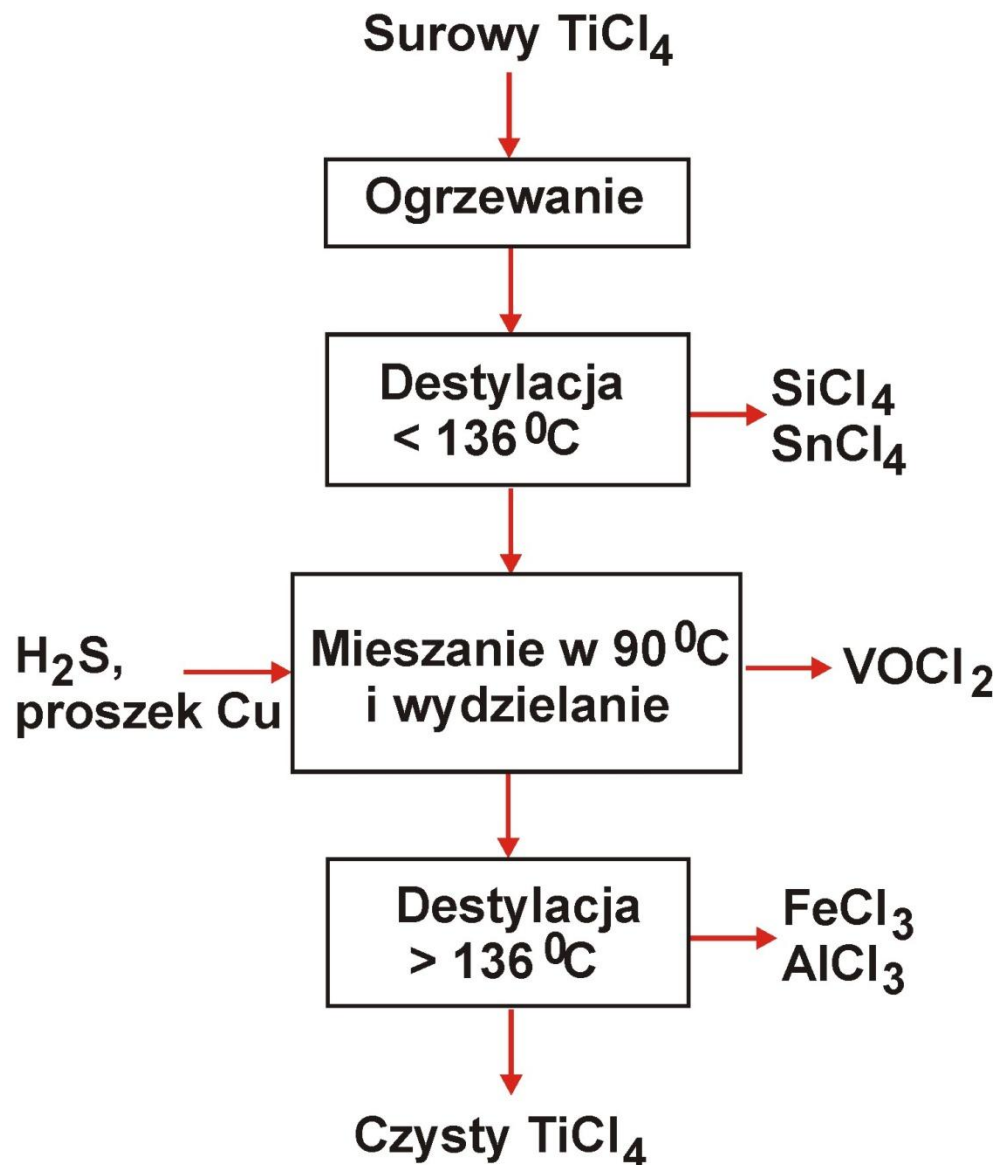
Chlorki ciekłe:

**SiCl₄ i SnCl₄ o niskiej temperaturze wrzenia,
VOCl₃ (t. wrz. 127 °C, zbliżona do TiCl₄ – 136 °C)
FeCl₃ i AlCl₃ – t. wrz. wyższa niż TiCl₄ .**

Oczyszczanie:

- **Składniki stałe – sedymentacja (opadanie)**
 - **Przy niewielkim dodatku wody glin wydziela się w postaci tlenochlorku**
 - **SiCl₄ i SnCl₄ usuwane przez destylację poniżej 136 °C,**
 - **Redukcja VOCl₃ do VOCl₂ (który się strąca) przy pomocy H₂S i proszku miedzi w temp. 90 °C.**
- FeCl₃ i AlCl₃ są oddestylowane powyżej 136 °C.**
- Nienasycony kwas tłuszczowy C₁₈H₃₄O₂ pozwala oddzielić tlenochlorki chromu i wanadu.**

Oczyszczanie chlorku tytanu



Rozpuszczony chlor jest usuwany przez ogrzewanie (ew. z dodatkiem proszków metali Fe, Cu, Sn).

Stosowane bywa też oczyszczanie gazowym H_2S w temp. 140 – 300 °C.

Oczyszczony $TiCl_4$ zawiera 0.002 V_2O_5 . Może być jeszcze destylowany dla usunięcia resztek fosfenu i $SiCl_4$. Końcowa czystość $TiCl_4$ wynosi min. 99.9 %.

Produkcja tytanu gąbczastego

Nie istnieje przemysłowy proces bezpośredniej redukcji TiO_2 do metalicznego tytanu o niskiej zawartości tlenu z powodu:

- wielkiej stabilności termodynamicznej tlenku tytanu,**
- dużej rozpuszczalności tlenu w tytanie w wysokich temperaturach.**

Redukcja węglem jest możliwa dopiero pow. 6000 °C. Powstaje tu znaczna ilość węgla tytanu, nawet w procesie próżniowym. Przy redukcji wodorem otrzymuje się niższe tlenki tytanu.

Najlepsze wyniki daje redukcja wapniem w temperaturach powyżej 600 °C pod próżnią. Zawartość tlenu w tytanie wynosi wtedy 0.1 – 0.3 %.

Procesy przemysłowe bazują na chlorku tytanu.

Redukcja chlorku tytanu sodem

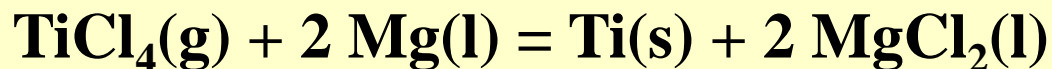
Proces Degussa – mieszanina sodu i potasu pozbawionych tlenu w temperaturze 700 – 800 °C.

Aby zapobiec przegrzaniu (t. wrz. sodu – 877 °C) w reaktorze umieszcza się chlorek sodu stały lub ciekły (t. topn. 797 °C).

Reaktor jest stalowy.

Ciekły sól jest wlewany od góry, a gazowy TiCl_4 wdmuchiwany od dołu wraz z gazem obojętnym.

Redukcja magnezem (proces Krolla)



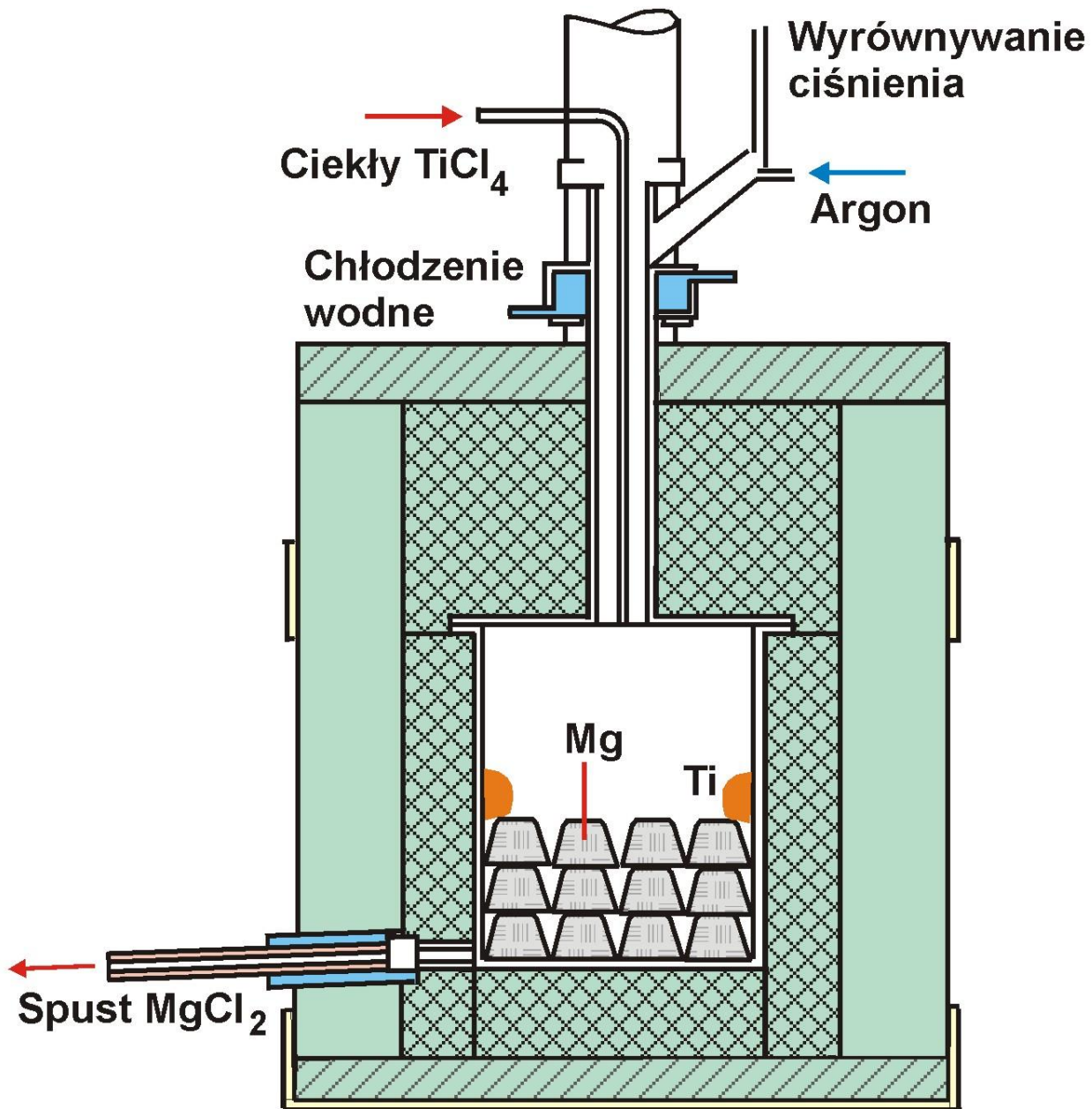
Chlorek magnezu MgCl_2 topi się w 711°C .

Reaktor jest wykonany ze stali węglowej lub chromoniklowej, a jego wewnętrzne ściany wypolerowane lub pokryte tytanem.

Reaktor jest załadowany magnezem (bloki lub kawałki) i wypełniony argonem. Magnez topi się w 651°C .

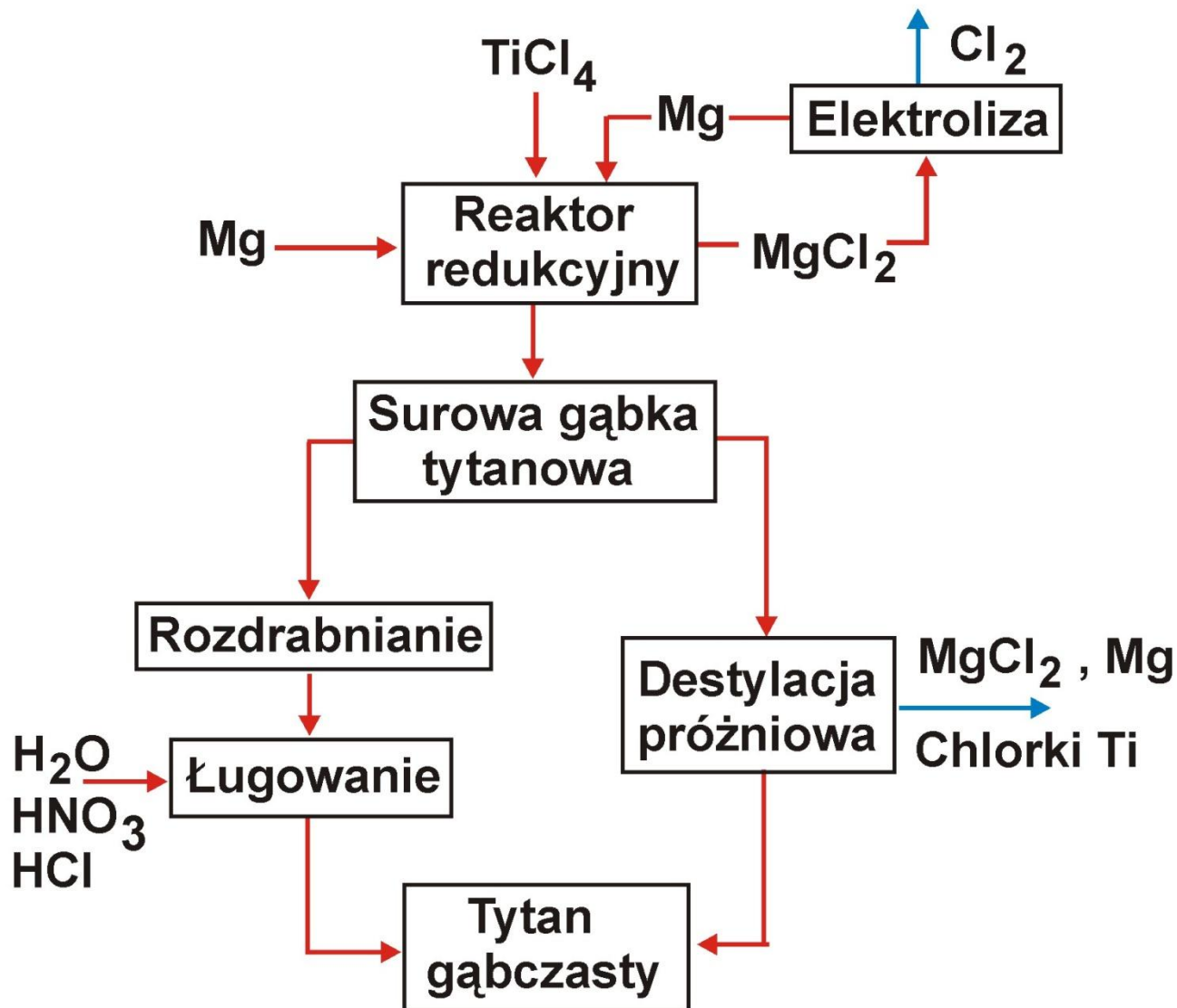
Gdy temperatura osiąga 700°C , oczyszczony TiCl_4 jest powoli wprowadzany:

- od góry w stanie ciekłym,**
- lub wdmuchiwany jako para.**



Proces Krolla

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 14.



**Schemat
procesu Krolla**

Temperatura procesu ustala się na poziomie 850 - 950 °C. Gąbczasty tytan osadza się na ścianach reaktora powyżej poziomu ciekłego $MgCl_2$, tworząc skorupę. Ciekły magnez przenika przez nią na skutek sił kapilarnych.

Ciekły $MgCl_2$ jest spuszczaany z reaktora.

Temperatura procesu nie może przekroczyć 1025 °C, aby tytan nie reagował ze stalą. Niższa temperatura oznacza wolniejszy proces, lecz wyższą czystość tytanu.

Po przereagowaniu całości magnezu i obniżeniu temperatury poniżej 200 °C, reaktor otwiera się w suchej komorze ($MgCl_2$ i $TiCl_4$ są higroskopijne).

Reaktory są przeważnie ogrzewane gazem. Proces redukcji trwa ok. 95 godz.

Pojemność 1.5 do 10 Mg tytanu.

Wyprodukowanie 1 kg gąbczastego tytanu wymaga teoretycznie:

- 3.96 kg TiCl_4 ,

- 1.01 kg Mg.

Surowy tytan gąbczasty jest oczyszczany przez destylację.

Reaktor zaopatrywany jest w głowicę próżniową.

W temperaturze 900 – 1000 °C i pod ciśnieniem 0.1 Pa destylacja trwa ponad 85 godz.

Usuwane są chlorki, głównie magnezu i tytanu oraz magnez.

Magnez jest odzyskiwany z chlorku magnezu przez elektrolizę.

Porównanie metod redukcji sodem i magnezem

Sód posiada niższą temperaturę topnienia i może być wprowadzany w postaci ciekłej.

Redukcja wymaga tylko stechiometrycznej ilości sodu, podczas gdy dla magnezu potrzebny jest ok. 30% nadmiar.

Przy stosowaniu sodu łatwiejsze jest usuwanie tytanu z reaktora.

NaCl jest dobrze rozpuszczalne w wodzie i jego usuwanie z tytanu jest łatwiejsze.

Z kolei tytan otrzymany przez redukcję magnezem ma większą gęstość i niższą zawartość tlenu.

Tytan redukowany sodem posiada mniejszą zawartość żelaza.

Maksymalna czystość tytanu otrzymanego metoda Krolla wynosi 99.999%.

Rozkład termiczny soli tytanu

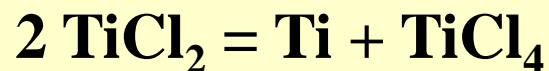
Jodek tytanu TiJ_4 ulega rozkładowi na elektrycznie ogrzewanym drucie wolframowym w temp. $1000\text{ }^{\circ}C$.

Uwolniony jod reaguje z surowym tytanem lub złomem tytanowym. Cały proces może przebiegać w jednym agregacie.

W temperaturze nieco powyżej $200\text{ }^{\circ}C$ tworzą się niższe jodki tytanu (TiJ_2 , TiJ_3), które mogą być lotne dopiero powyżej $500\text{ }^{\circ}C$

Tytan bardzo wysokiej czystości otrzymuje się przez rozkład termiczny chlorku $TiCl_2$ lub bromku $TiBr_2$.

Gazowy $TiCl_4$ przepuszczany w temperaturze $950 - 1500\text{ }^{\circ}C$ nad tytanem surowym, złomem tytanu lub jego stopów, wytwarza $TiCl_2$, który kondensuje i rozkłada się w temperaturze pow. $950\text{ }^{\circ}C$.



Elektrowydzielanie tytanu

Normalny potencjał elektrodowy tytanu jest niski: - 1.75 V. Także duże powinowactwo tytanu do tlenu i wodoru uniemożliwia elektrolizę z roztworów wodnych.

Tlenek tytanu rozpuszcza się we fluorkach, ale jego redukcja do tytanu metalicznego podczas elektrolizy praktycznie nie zachodzi (powstają niższe tlenki tytanu).

Czterofluorek tytanu zbyt łatwo paruje z roztworu fluorków.

Czterochlorek tytanu jest nierozpuszczalny w chlorkach metali I i II grupy, lecz niższe chlorki tytanu są rozpuszczalne.

Tworzą się one bezpośrednio podczas elektrolizy, lecz chlor wydzielany na anodzie powoduje rekombinację do TiCl_4 .

Praktyczne rozwiązania:

1. Elektroliza w temperaturze 900 °C w atmosferze argonu. Wprowadzony do przestrzeni katodowej chlorek sodu ulega rozkładowi (elektroliza), a uwolniony sód redukuje TiCl_4 , który jest również wprowadzany do przestrzeni katodowej.

Tytan wydziela się w postaci dendrytycznej. Katoda musi być podniesiona i chłodzona w obojętnej atmosferze.

2. Elektroliza w temp. 520 – 650 °C. Surowcem jest TiCl_4 , wprowadzany stalową rurą do ciekłego elektrolitu. Elektrolit: eutektyka LiCl-KCl, w której rozpuszcza się 1.5 % chlorków tytanu.

Tytan wydziela się na stalowej katodzie, anoda jest grafitowa.

Przetapianie tytanu gąbczastego

Tytan w stanie ciekłym reaguje z powietrzem i z wszystkimi materiałami, z których wykonane są tygle.

Zasadnicza metoda – topienie w łukowym piecu próżniowym z elektrodami z tytanu gąbczastego lub złomu. Elektrody tworzy się przez spawanie (np. plazmowe) mniejszych kawałków.

Tytan jest elektrodą ujemną. Łuk tworzy się między nią a dnem tygla (miedzianego), chłodzonego wodą.

Przetapianie prowadzone jest nawet 3 razy.

Metalurgia cyrkonu.

Cyrkon jest błyszczącym metalem o dobrych własnościach wytrzymałościowych i plastycznych.

Gęstość odmiany α (temp. otoczenia) – 6.50 g/cm³.

Odmiana β (pow. 1398 °C) – 6.05 g/cm³.

Temp. topnienia 1852 °C, temp. wrzenia 3850 °C.

Metal bardzo reaktywny chemicznie, na powietrzu utlenia się natychmiast, lecz warstwa tlenku chroni przed dalszym utlenianiem. W większości środowisk odpornością przewyższa tytan i stal nierdzewną.

Odporność na kwas zbliżona do tantalu, lecz odporność na alkalia lepsza.

Zastosowanie

W przemyśle na części aparatury w środowisku agresywnym.

Części narzędzi chirurgicznych.

Jako getter (pochłaniacz gazów) w lampach próżniowych.

Jako dodatek do stopów metali (odtleniacz, modyfikator struktury).

Cena ok. 150 USD/kg.

Minerały cyrkonu

Cyrkon jest dziesiątym co do ilości pierwiastkiem w skorupie ziemskiej (0.02%). Jest go więcej niż miedzi, niklu czy cynku.

Minerał cyrkon $ZrSiO_4$. Złoża występują w postaci piasków na wybrzeżach morskich, korytach rzek czy pustyniach (Floryda, Zach. Australia, Płd. Afryka, Indie, Rosja, Kazachstan). Wiele innych złóż nie jest jeszcze eksploatowanych. Minerały ciężkie cyrkonu i tytanu są oddzielane metodą grawitacyjną,

Baddeleit ZrO_2 występuje głównie w Brazylii, Płd. Afryce, Sri Lance i w Rosji.

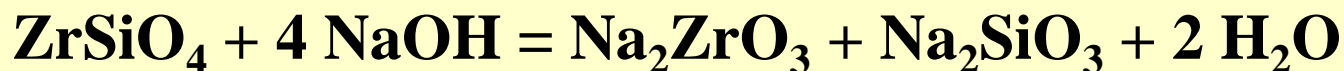
Eudialit $(Ca,Na)_6(Zr,Fe)(Si_3O_9)_2(OH,Cl)_2$ występuje na Grenlandii, w Norwegii, Brazylii, Australii, Płd. Afryce i USA.

Wszystkie znane minerały cyrkonu zawierają hafn (w ilości 0.015 do 0.025 w stosunku do cyrkonu).

Tlenek cyrkonu jest materiałem ogniotrwałym, jego rozkład wymaga wysokiej temperatury i agresywnych reagentów.

Topienie w środowisku alkalicznym

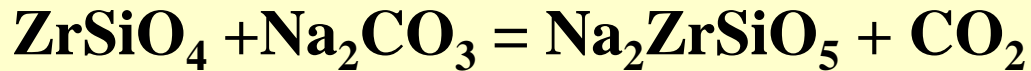
Topienie z wodorotlenkiem sodowym w 650 °C lub z węglanem sodowym w 1000 °C.



Produkt reakcji jest mielony i ługowany wodą, która rozpuszcza krzemian sodowy oraz rozkłada cyrkonian sodowy na rozpuszczalny wodorotlenek sodowy i nierozpuszczalny wodorek ZrH_3 .

Odfiltrowany wodorek jest utleniany do ZrO_2 i rozpuszczany w kwasach.

Prażenie z węglanem sodowym:



Rozpuszczanie w stężonym kwasie solnym daje rozpuszczalne sole sodu i cyrkonu oraz żel krzemionkowy:



Chlorowanie

Chlorowanie fluidyzacyjne z udziałem węgla jest stosowane w Stanach Zjednoczonych i Francji.

Chlor pełni funkcję gazu nośnego. Proces jest endotermiczny i wymaga ogrzewania (np. indukcyjne ogrzewanie grafitowego reaktora).

Proces przebiega w temp. 1100 °C.



Gazowy produkt jest chłodzony w dwóch kondensatorach.

W pierwszym (200 °C) wydziela się ZrCl₄ w postaci proszku.

W drugim (20 °C) skrapla się SiCl₄ (dalej przerabiany na różne wyroby z SiO₂).

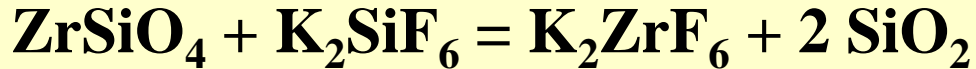
Dysocjacja termiczna



Proces plazmowy w 1800 °C wymaga szybkiego ochłodzenia kropelek cieczy. Powstają mieszane kryształy tlenku krzemu i cyrkonu. Są one traktowane:

- kwasem siarkowym dając roztwór siarczanu cyrkonu i nierozpuszczalny dwutlenek krzemu,**
- wodorotlenkiem sodowym, dając roztwór krzemianu sodowego i nierozpuszczalny tlenek cyrkonu.**

Topienie z fluorokrzemianem potasu



Proces prowadzi się w temperaturze 700 °C.

Spiek po zmieleniu ługuje się zakwaszoną gorącą wodą i filtruje dla oddzielenia SiO₂. Otrzymuje się krystaliczny fluorocyrcoknian potasu.

Topienie z wapnem

Topienie z kamieniem wapiennym lub dolomitem- powstaje cyrcoknian wapniowy:



Przy chłodzeniu spiek rozpada się na proszek krzemianu wapniowego oraz kryształy cyrcoknianu, który po oddzieleniu mechanicznym można rozpuścić w kwasie i przetworzyć na sole lub tlenek cyrcoknu.

Karbidezacja

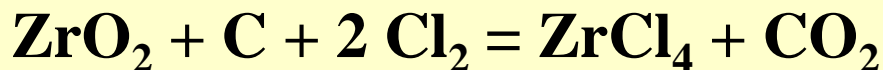
W piecu elektrycznym łukowym piasek cyrkonowy reaguje z koksem w temperaturze 2500 °C:



Tlenek krzemu odparowuje. Tworzy się wlewek surowego cyrkonu, który po ochłodzeniu oddziela się od nie przereagowanego wsadu, kruszy i chloruje do ZrCl₄.

Chlorowanie tlenku cyrkonu

Jest łatwiejsze, niż chlorowanie krzemianu cyrkonu i przebiega w temp. 900 °C:



ZrCl₄ jest następnie oczyszczany przez sublimację w temp. 350 – 400 °C w atmosferze azotu z dodatkiem wodoru.

Redukcja chlorku cyrkonu – proces Krolla

Proces prowadzi się w długich retortach przy pomocy ciekłego magnezu w atmosferze helu lub argonu.

Pionowa retorta składa się z dwóch części:

Dolna część (1/3 długości) jest tygłem ze stali nierdzewnej, gdzie mieści się magnez (wlewki).

Górna część posiada w środku stalową rurę. Przestrzeń wokół tej rury jest wypełniona proszkiem $ZrCl_4$.

Po zespawaniu obu części i przykręceniu górnej pokrywy wewnątrz jest ogrzewane do 200 °C i wielokrotnie płukane argonem. Następnie retorta umieszczana jest w piecu o dwóch strefach temperatury.

Dolna część ogrzewana jest do 850 °C.

Pary czterochlorku cyrkonu przechodzą środkową rurą w dół i reagują z magnezem.

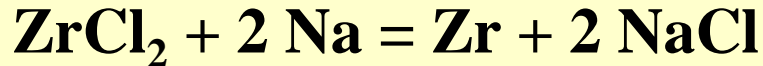
W końcu uzyskuje się warstwę ziarenek cyrkonu zatopionych w ciekłym magnezie, pod warstwą chlorku magnezu.

Po ochłodzeniu i oddzieleniu plaster magnezu z ziarenkami cyrkonu poddawany jest destylacji w urządzeniu próżniowym w temp. 980 °C przez okres ok. 30 godz. Magnez i resztki chlorku magnezu odparowują, a ziarna cyrkonu spiekają się w gąbkę.

Redukcja sodem

Para $ZrCl_4$ oraz sól są powoli wprowadzane do reaktora wypełnionego granulkami chlorku sodu pod argonem. Otrzymuje się mieszaninę $ZrCl_2$ -NaCl (proces silnie egzotermiczny).

Ta mieszanina przy pomocy przenośnika ślimakowego przenoszona jest do drugiego reaktora wypełnionego sodem.



Po ochłodzeniu chlorek sodu wypłukiwany jest wodą.

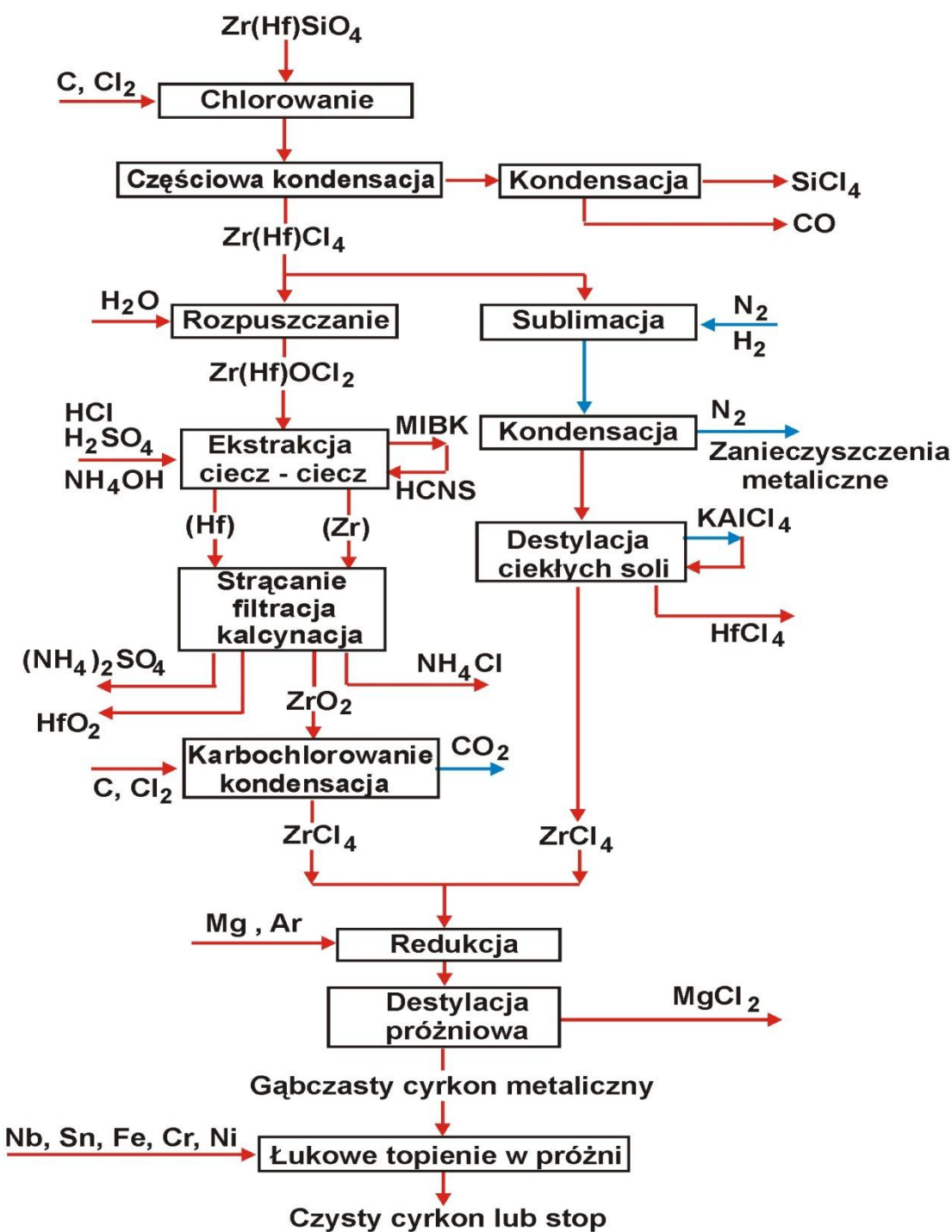
W Rosji stosuje się redukcję sześćo-fluorocyrkonianu potasowego metalicznym wapniem w zamkniętym reaktorze.

W Kanadzie redukuje się czterofluorek cyrkonu wapniem.

Tlenek cyrkonu może być redukowany wapniem lub magnezem.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 14.

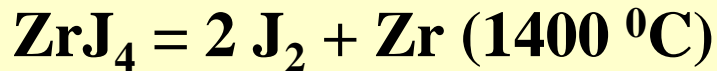
Schemat przerobu koncentratów cyrkonowych (z zawartością hafnu).



Rafinacja

Metoda jodkowa jest stosowana do uzyskania cyrkonu najwyższej czystości.

Opiera się ona na reakcji:



Jodek cyrkonu rozkłada się na gorącym drucie cyrkonowym, na którym osadza się cyrkon. Można otrzymać pręty Zr o grubości 40 – 50 mm.

Reaktor wykonany ze stopu Inconel (Ni, Cr, Fe). Proces przebiega pod ciśnieniem 40 Pa.