

Особенности производства ферротитана из ильменитового концентрата методом алюминотермии

В данной работе авторы хотели обратить внимание на влияние количества восстановителя на содержание титана и алюминия (мас. %) в ферротитане алюминотермического производства. В качестве основного сырья для проведения экспериментов был выбран ильменитовый концентрат Вольногорского ГОК, с содержанием TiO_2 не менее 63,3 мас. %. Плавки проводили в тигле высотой 350 мм и диаметром 200 мм, футерованном смесью магнезитового порошка (95 %), жидкого стекла (0,7 %) и огнеупорной глины (4,3 %), толщина футеровки 15-20 мм. Микроструктуру и фазовый состав полученных образцов исследовали на растровом электронном микроскопе РЭМ 106i и рентгеновском дифрактометре RIGAKU соответственно.

Результаты экспериментов показывают, что увеличение количества восстановителя свыше 30 % от теоретически необходимого не обеспечивает повышение процентного содержания титана в ферротитане. Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 14 назв.

Ключевые слова: ферротитан, ильменит, алюминотермия, восстановитель, микроструктура

In this paper, the authors would like to draw attention to the influence of the amount of reductant on to the titanium and aluminum content (wt. %) in ferrotitanium aluminothermic production. As the main raw material for the experiments was chosen ilmenite concentrate Volnogorsk GOK, with TiO_2 content of not less than 63,3 wt. %. Smelting was conducted in a crucible 350 mm in height and 200 mm in diameter, lined with a mixture of magnesia powder (95 %), water glass (0,7 %) and refractory clay (4,3 %), the lining thickness of 15-20 mm. The microstructure and phase composition of the obtained samples was investigated in a scanning electron microscope РЭМ 106i and X-ray diffractometer RIGAKU respectively.

Experimental results show that increasing the amount of reductant in excess of 30 % of the theoretically required does not provide increase in the percentage of titanium in ferrotitanium.

Keywords: ferrotitanium, ilmenite, aluminothermic method, reductant, microstructure

Понижение содержания растворенного в стали кислорода до концентрации, которая обеспечивает получение качественного слитка, является основной задачей раскисления. Эта задача решается введением в металл так называемых элементов-раскислителей. При данных термодинамических условиях (температура, давление, состав) эти элементы образуют окислы, которые, во-первых, более прочные, чем FeO, а во-вторых – нерастворимые в стали. Для получения спокойной стали элемент-раскислитель должен обладать большим сродством к кислороду, чем железо [1].

Титан является одним из элементов, вводимых в сталь с целью раскисления, а также дегазации и легирования. При температуре порядка 1600 °С он обладает несколько меньшей раскислительной способностью чем алюминий, но большей, чем кремний и бор. Титан вводится в сталь в основном в виде сплава с железом – ферротитана, реже, в чистом виде.

Введение титана в углеродистые и низколегированные марки стали способствует измельчению зерна, упрочнению и повышению хладостойкости, а в высоколегированных сталях предотвращает дефект межкристаллитной коррозии [2, 3]. Титан вводят в сталь в виде ферротитана, так как он во много раз дешевле металлического титана и сравнительно легкоплавкий, поэтому все его марки предназначены исключительно для легирования, раскисления и дегазации различных сталей, одновременно повышая их механические свойства.

Неуклонно возрастает спрос на ферротитан при производстве конструкционных легированных и низколегированных сталей. Повышение спроса на ферротитан в последнее время связано также с существенным снижением цен на него (от 16-20 \$/кг в 2007 году – до 6-8 \$/кг в 2014 году) [4]. В последнее время низколегированные стали (марки 08ГСЮТ) повышенной прочности с титаном находят все более широкое применение для изготовления методом штамповки деталей автомобилей. Неизменно широко используется ферротитан при выплавке сталей для газопроводных труб большого диаметра: марки 09Г2ФБ, 13Г1СБ-У, 12Г2ФБ и т. д. Значительное применение ферротитана имеет место при производстве хромомарганцевых, хромоникелевых и теплоустойчивых сталей типа 20Х1М1Ф1ТР.

К прочим направлениям использования ферротитана относится его применение для производства сварочных электродов (приблизительно 10 % рынка), а также производства специальных легатур, ферросплавов и сплавов на никелевой и другой основе. Высокопроцентный ферротитан нашел применение при производстве композиционных материалов [5].

Легирование титаном стабилизированных сталей, является основным направлением предупреждения возникновения склонности их к межкристаллитной коррозии.

Ферротитан производят следующими способами [2, 6]:

1) алюминотермический метод – восстановление титана из его окислов алюминием (применяется во внепечном варианте, а также с использованием электрической энергии);

2) переплав нелегированных отходов титана со стальным скрапом в защитной атмосфере в индукционных печах (получение богатого ~ 70 % ферротитана).

На сегодняшний день в Украине, России, Китае, а также некоторых странах Европы применяются оба способа получения ферротитана. Не смотря на то, что внепечная алюминотермическая выплавка низкопроцентного ферротитана на блок является по ряду показателей (высокой расход алюминия и относительно большие потери металла в виде корольков в шлаке) технико-экономически невыгодной, данная технология по-прежнему применяется во всех перечисленных выше странах.

Внепечная алюминотермическая выплавка ферротитана позволяет получать сплав с содержанием ведущего элемента до 40-43 мас. % [3].

По ГОСТ 4761-91 этим способом могут быть получены, к примеру, такие марки ферротитана как ФТн25, ФТн30, ФТн35С8, FeTi40Al10.

По сравнению с более востребованными на сегодня марками богатого ферротитана (~ 70 % Ti), марки с более низким содержанием титана (30-50 % Ti) обладают некоторыми преимуществами:

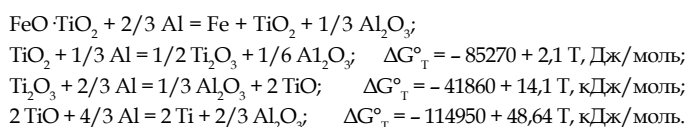
- легче дробятся (традиционный способ ввода ферротитана в сталь – в виде кусков);
- лучше усваиваются в стали. Это связано с тем, что увеличение плотности ферротитана приводит к улучшению усвоения титана [7]. Кажущаяся плотность алюминотермического ферротитана равна 6,0-6,2 г/см³, а высокопроцентного – 5,4-5,7 г/см³;
- более дешевые.

К недостаткам алюминотермического ферротитана, в первую очередь, следует отнести наличие вредных примесей цветных металлов, а также насыщенность металла газами (кислород, азот). Основным источником примесей является вторичный алюминий, применяемый в качестве восстановителя.

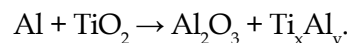
Наиболее распространенным сырьем для алюминотермического способа получения ферротитана является ильменитовый концентрат (FeTiO₃). Украина обладает достаточными запасами данного сырья. Минерально-сырьевой потенциал страны оценивается в 900 млн тонн ильменита и рутила – это соответствует 30 % выявленных мировых запасов [8].

Годовой выпуск ильменитовых концентратов действующими предприятиями Украины составляет около 600 тыс. тонн, что позволяет производить ферротитан, не импортируя сырье из-за рубежа.

Восстановление оксидов титана алюминием из ильменита происходит, по-видимому, ступенчато, по реакциям [9]:



В действительности, в результате процесса образуется не металлический титан, а титано-алюминиевый сплав переменного состава [10]. Таким образом, реакцию восстановления оксида титана алюминием можно записать так [11]:



Тип образующихся алюминидов титана, таких как TiAl₃, TiAl₂, TiAl или Ti₃Al зависит от соотношения Al и TiO₂, а также температуры.

Интерметаллическое соединение Ti_xAl_y при своем образовании выделяет определенное количество тепла (от 9,630 до 41,4513 кДж/г-атом [10]). Величина этого тепла также изменяется в зависимости от концентраций титана и алюминия и способствует протеканию реакции слева направо.

Количество тепла и температура относятся к технологическим факторам, которые влияют на алюминотермический процесс получения ферротитана из ильменита.

В первом приближении для поддержания скорости процесса на достаточном уровне тепловая мощность должна быть не меньше $q_{\text{н}} = 2300 \text{ кДж/кг}$ смеси реагирующих веществ [12].

К технологическим факторам наряду с удельным тепловым эффектом и температурой, влияющим на алюминотермическое получение ферротитана из ильменитового концентрата можно отнести следующие: состав и масса шихты, предварительный прогрев шихтовых материалов, форма и удельная поверхность порошков, количество восстановителя, крупность шихтовых материалов, плотность шихты, применение подогревающих, балластных и флюсующих добавок и т. д.

В данной работе авторы хотели обратить внимание на влияние количества восстановителя на содержание титана и алюминия (мас. %) в ферротитане, полученном методом внепечной алюминотермии.

Для решения поставленных задач был произведен расчет шихты, а также тепловой расчет, на основании чего были проведены плавки в лабораторных условиях НТУУ «КПИ».

Расчет шихты для выплавки ферротитана вели на 100 кг концентрата. В качестве исходного сырья использовался ильменит филиала «Вольногорский горно-металлургический комбинат» ЧАО «Крымский ТИТАН». Химический состав концентрата приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав ильменитового концентрата

TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Влага
не меньше	не более	не более	не более
63,3	3	1,7	0,26

Для увеличения термичности шихты добавлял железную руду (Fe₂O₃ 90-95 мас. %) и ферросилиций ФС-75. В качестве восстановителя применялся порошок алюминиевый марки ПА-4 (активный алюминий, не менее 97 %), а также алюминиевая крупка (фракция 200-400 мкм). Для разжижения шлака и увеличения выхода металла применялась свежееобожженная известь.

Тигель футеровали смесью магнезитового порошка, огнеупорной глины и жидкого стекла, в количестве не более 1 % от общей массы футеровочной смеси. Размеры тигля: высота (H) – 350 мм, диаметр (d) – 200 мм. Толщина футеровки 15-20 мм. В лабораторных условиях можно применять также и алундовые тигли, но тогда необходимо увеличивать фракцию алюминия или вводить балластные добавки для снижения скорости реакции, во избежание растрескивания тигля и вытекания расплава.

Недостающую часть тепла компенсировали за счет подогрева шихтовых материалов и тигля. Подогрев производили в селитровой печи типа ШП-1, мощностью 4 кВт. На производстве недостающая часть тепла вносится нагретым после обжига ильменитовым концентратом, а также за счет нагрева плавильного горна. Шихту нагревали до 450-550 °С.

При этом в расчетах физического тепла материалов теплоемкость концентрата принимали равной теплоемкости железной руды (1,02 кДж/кг К) [13].

Состав шихты: ильменитовый концентрат ВГОК, алюминиевая крупка (активный алюминий не менее 90 %), ферросилиций ФС-75, железная руда (Fe_2O_3 – 93-96 %), свежееобожженная известь, соль поваренная.

Как известно [2] процесс алюминотермии можно вести как с верхним, так и с нижним запалом шихтовой смеси. В представленной работе использовали верхний способ запала, как более простой и обеспечивающий большую скорость плавки, за счет нагрева нижних слоев шихты опускающимися жидкими продуктами плавки. В качестве запальной смеси использовалась смесь магниевой стружки и железной руды. Можно также использовать смесь железной руды (Fe_2O_3 – 93-96 %) и алюминиевого порошка.

В табл. 2 приведены результаты плавки по исследованию влияния количества восстановителя на содержание титана и алюминия в ферротитане.

Анализ этих результатов показывает, что с увеличением количества восстановленного титана количество восстановителя в сплаве уменьшается.

Графически зависимость содержания титана и алюминия в ферротитане от количества восстановителя в шихте представлена на рис. 1.

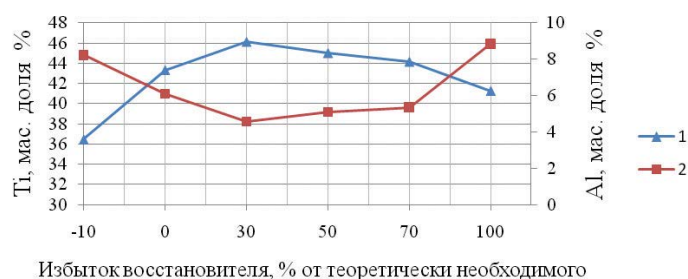


Рис. 1. Зависимость содержания титана и алюминия в ферротитане: 1 – содержание титана; 2 – содержание алюминия

Как видно из графика, обе кривые имеют параболический характер с соответствующим максимумом и минимумом. При этом максимальному содержанию в сплаве титана соответствует минимальное содержание алюминия. Увеличение содержания восстановителя от 30 до 100 % свыше теоретически необходимого ведет к снижению содержания титана в сплаве. При этом содержание алюминия в сплаве увеличивается почти в 2 раза. То есть по мере увеличения избытка восстановителя в шихте все большая его часть переходит в сплав, не участвуя в процессе восстановления, что согласуется с данными авторов работы [14].

При этом изменение отношения алюминия к титану в сплаве (рис. 2) также носит параболический характер. Значения соотношения Al/Ti находятся в пределах от 0,1 до 0,22 (наименьшее значение в данном случае соответствует наиболее полному извлечению титана).

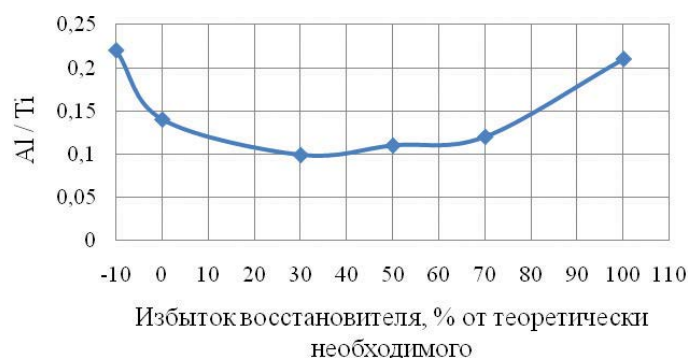


Рис. 2. Зависимость соотношения содержания алюминия и титана в сплаве Al/Ti от избытка восстановителя

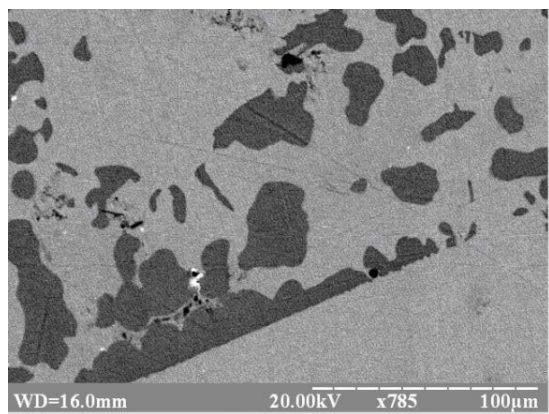
Также были исследованы микроструктуры и фазовый состав полученного сплава.

Таблица 2. Влияние количества восстановителя на содержание титана в ферротитане

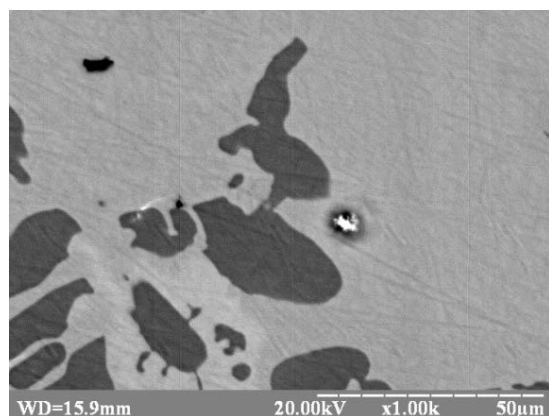
№ плавки	Избыток алюминия от теоретически необходимого, %	Ti, мас. доля, %	Al, мас. доля, %	Отношение Al/Ti
1	-10	36,48	8,23	0,22
2	0	43,33	6,09	0,14
3	30	46,11	4,58	0,099
4	50	45,01	5,11	0,11
5	70	44,15	5,36	0,12
6	100	41,28	8,85	0,21

Микрорентгеноспектральный анализ (РСА) образцов производили на растровом электронном микроскопе РЕМ 106i, (SELMi, Украина).

На рис. 3 представлена структура образцов ферротитана плавки № 2 с использованием теоретически необходимого состава восстановителя и плавки № 6, с избытком алюминия в 2 раза превышающем теоретически необходимое.



а)



б)

Рис. 3. Структура полученных образцов ферротитана: а) плавка № 2; б) плавка № 6

Анализ результатов показывает, что структура образцов обеих плавки состоит из двух основных фаз, которые четко отличаются по цвету. Матрица сплава, которую видно светло-серым цветом практически однородная и по данным ЛРСА содержит Fe и Ti приблизительно в равных пропорциях: Ti – 43,33 % и Fe – 42,98 % для плавки № 2; Ti – 41,28 % и Fe – 43,47 % для плавки № 6.

Темные включения в матрице – это фаза, которая содержит большее количество титана, по сравнению с основной матричной фазой: до 52 % для плавки № 2 и до 55 % для плавки № 6. По нашему мнению увеличение объема этой фазы привело бы к большему содержанию титана в ферросплаве.

Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре (XRD) многоцелевого назначения с горизонтальным расположением исследуемого образца (RIGAKU, Япония).

Результаты анализа показывают, что две основные фазы (матрица и темные включения) представлены тройными и двойными интерметаллидами типа $Ti_{24}Fe_{28}Al_{67.24}$, $(Al_{0.96}Fe_{1.04})Ti$.

Таким образом, основываясь на результатах проведенных экспериментов можно сделать вывод, что при внепечной алюминотермической выплавке ферротитана увеличение количества восстановителя свыше 30 % от теоретически необходимого не целесообразно, так как не обеспечивает повышение процентного содержания титана в ферротитане.

Библиографический список

1. Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.
2. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Физикохимия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов. – Днепрпетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005 г. – 448 с.
3. Казарін Д. А., Волкотруб М. П., Прилуцький М. І. Отримання феротитану алюмотермічним способом з вмістом титану 40–43 % без додавання титанових відходів // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 2. – С. 90-93.
4. Электронный ресурс // режим доступа: <http://www.metaltorg.ru/>
5. Казарин Д. А., Волкотруб Н. П., Прилуцкий М. И. Новые электропроводящие добавки для полимерных композиционных материалов // Матеріали VII Міжнародної наук.-техн. WEB-конф. «Композиційні матеріали». Тези доповідей. – К.: НТУУ «КПІ», травень 2013. – С. 87-89.
6. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д. Я. Поволоцкий, В. Е. Рошин, М. А. Рыс, А. И. Строганов, М. А. Ярцев. – Учебник для вузов. Изд. 2-е, переработ. и доп. – М.: Металлургия, 1984 г. – 568 с.
7. Гасик Л. Н., Игнатъев В. С., Гасик М. И. Структура и качество промывленных ферросплавов и лига тур. – К.: «Техніка», 1975. – 152 с.
8. Состояние, проблемы и перспективы развития ферросплавной промышленности Украины / С. Г. Грищенко, М. И. Гасик, В. С. Куцин и др. // Ключевые аспекты развития электрометаллургической отрасли: материалы VI междунар. науч.-техн. конф. УКРФА, Киев, 24-25 апреля 2014 г., С. 3-10.
9. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учебник для вузов. – М.: СП Интермет Ижиниринг, 1999 г. – 764 с.
10. Мурач Н. Н., Мусиенко В. Т. Алюминотермия титана. М.: ЦИИИцветмет, 1958 г. – 51 с.
11. Ping Shen, Hidetochi Fujii, Kiyoshi Nogi. Wettability of polycrystalline rutile TiO_2 by molten Al in different atmospheres // Acta materialia 54 (2006), p. 1559-1569.
12. Фізикохімія металургійних систем і процесів: Підручник / В. Я. Шурхал, В. К. Ларін, Д. Ф. Чернега та ін. – К.: Вища шк., 2000. – 407 с.: іл.
13. Эднерал Ф. П. Электрометаллургия стали и ферросплавов. – М.: Металлургия, 4 изд., 1977 г. – 488 с.
14. Алюминотермия / Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, С. И. Лаппо. – М.: «Металлургия», 1978. – 424 с.

Поступила 30.05.2014