

Комплексная очистка порошков титана ТПП от примесей перед газовым азотированием

В.А. Клещевникова, А.Н. Ярмонов

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Россия*

Исследованы технологии снижения содержания примесей и предложена технология предварительной обработки порошкового титанового сырья для получения нитрида титана, снижающая содержание базовых примесей, характерных для магнийтермических титановых порошков. Выявлена пониженная коррозионная стойкость титановых порошков в сравнение с компактным титаном, требующая снижения концентрации кислот в растворах для выщелачивания. Показано снижение содержания базовых примесей после обработки до приемлемого уровня.

Ключевые слова: порошки титана, примеси, технологии очистки, магнитная сепарация, гидрометаллургическая обработка, вакуумная термическая обработка, качественные реакции, рентгенофлуоресцентный анализ.

Предлагаемые для замены традиционного сырья магнийтермические порошки титана ТПП и ПТ (ТУ 1791-449-05795388–99) в силу технологических особенностей процесса получения обладают более высокой удельной поверхностью и развитой внутренней пористостью (рис. 1), что обуславливает их повышенную химическую активность и, как следствие, более полное протекание процессов насыщения азотом в сравнение с порошками, получаемыми другими методами (ПТЭ, ПТХ и др.) (табл. 1) [6]. Однако особенности магнийтермического процесса получения титановых порошков обуславливают наличие повышенного содержания базовых примесей (Fe, Mg, Cl, Cr), что значительно ограничивает применение этих порошков в «чистых» технологиях.

Количество примесей может быть снижено до приемлемого уровня в процессе поэтапной предварительной подготовки порошков непосредственно перед азотированием. Авторы [10] показали возможность снижения уровня примесей в порошках ТПП более 8 раз по Fe и более чем в 4 раза по $MgCl_2$, с получением сырья, не уступающего по качеству марке ПТМ(А).

Выбранный процесс очистки включает в себя следующие этапы [12]:

1. магнитная сепарация (МС);
2. выщелачивание или гидрометаллургическая обработка (ГМО);
3. промывка дистиллированной водой;
4. вакуумная термическая обработка (ВТО).

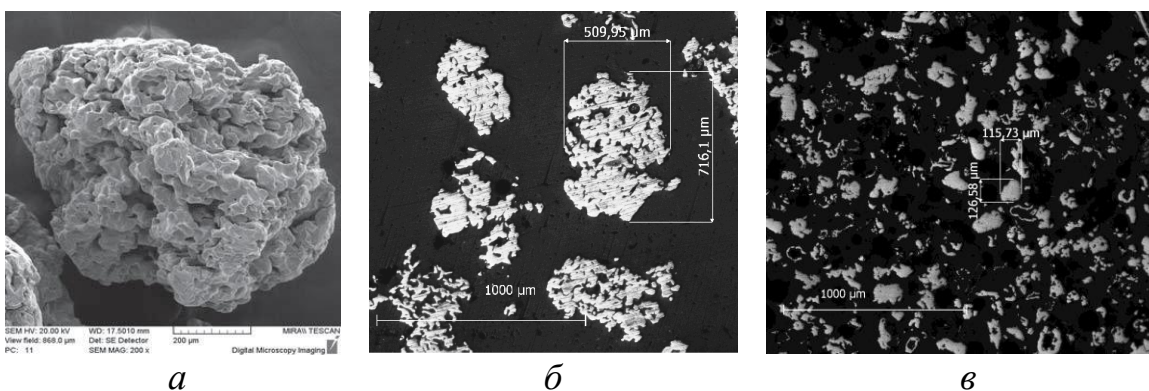


Рисунок 1 – Морфология поверхности и структура частиц магнийтермических порошков титана: а – морфология поверхности частицы губчатого титана, СЭМ, $\times 200$ [11]; б – пористая структура частицы, шлиф, $\times 50$; в – порошок ПТ-6, полученный измельчением порошков ТПП, шлиф, $\times 50$

Таблица 1

Сравнительный химический состав титановых порошков

Марка порошка	Химический состав, %				
	Массовая доля примесей, %, не более				
	Ti	Fe	N	Cl	O
ТПП-6	основа	0,8	0,25	0,25	0,176 [9]
ТПП-7		1,1	0,50	0,45	
ПТ-6		2,1	1,1	0,5	
ПТЭС		0,10	0,04	0,08	0,08
ПТЭМ		0,20	0,05	0,15	

1. Магнитная сепарация. Удаление основной массы примесей Fe в виде включений в отдельные частицы эффективно магнитной сепарацией порошков с применением редкоземельных (неодимовых) магнитов (операцию можно автоматизировать в условиях промышленного производства). Показано, что заметное количество магнитных частиц выделяется в порошках ТПП-7 и ПТ-6, отличающихся более высоким содержанием железа (табл. 2).

Масса магнитного остатка после МС измерялась на лабораторных электронных весах ВК-300 (ГОСТ 24104-2001) с точностью 0,001 г.

Таблица 2

Результаты магнитной сепарации порошков ТПП-6, ТПП-7 и ПТ-6

Марка порошка	Магнитный остаток после сепарации, % массы исходного порошка
ТПП-6	0,021
ТПП-7	0,971
ПТ-6	2,086

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) отсевов после МС показал среднее содержание Fe в частицах примерно 10 % от их массы. Количество Fe обусловлено особенностями технологии производства, т.е. Fe попадает внутрь частицы и его удаление из порошка при меньшем содержании в частице невозможно. Дальнейшая очистка от Fe проводится выщелачиванием.

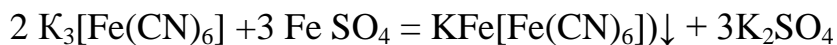
2. Выщелачивание остаточного Fe. Раствор для выщелачивания не должен реагировать с титаном в течение всего времени обработки, образующиеся соли железа должны быть легко растворимы и удаляться последующей промывкой.

Предварительное исследование процессов ГМО в различных растворах кислот (рекомендованные концентрации: 6 % масс. раствор серной кислоты, 3 % масс. раствор соляной кислоты, 70 % масс. раствор уксусной кислоты [5, 1, 7, 3]) показало различную эффективность их действия и, в случае уксусной кислоты, избирательность травления (часть продуктов выщелачивания оставалась при гидролизе в виде твердого осадка, не удаляемого промывкой).

При составлении растворов для выщелачивания следует учесть, что коррозионная стойкость порошков титана заметно ниже коррозионной стойкости компактного чистого титана, поэтому рекомендации по приготовлению растворов для выщелачивания требуют опытной корректировки в сторону снижения концентрации. Порошки титана растворяются (корродируют) при контакте с 6 % серной кислотой и 3 % соляной кислотой, т.к. при этой концентрации наблюдается характерное окрашивание растворов в фиолетовый цвет, являющееся показателем химического взаимодействия титана и растворов кислот (образуются аквакомплексы титана), что не соответствует данным [7]. При обработке активных, имеющих развитую поверхность порошков титана (ТПП-6, ТПП-7) требуется снижение концентрации. Наилучшие результаты показаны при выщелачивании водными растворами соляной кислоты (2 % масс. HCl).

Эффективность ГМО оценивалась по качественным реакциям на ионы железа и результатам РФЛА.

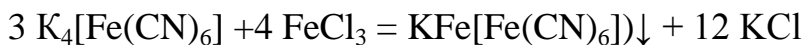
Качественная реакция на ион железа (II) – реакция с красной кровяной солью (гексацианоферрат калия $K_3[Fe(CN)_6]$). В присутствии в растворе ионов железа (II) образуется темно-синий цвет пробы (турнбулева синь, комплексная соль железа $KFe[Fe(CN)_6]$):



В растворе после ГМО соляной кислотой появляется темно-синий цвет, что доказывает присутствие в растворе ионов железа (II) (рис. 2). В растворе, полученном обработкой порошков титана уксусной кислотой характерная реакция на ион железа Fe^{2+} в продуктах выщелачивания отсутствует, т.е. не переходит в раствор, соединения железа присутствуют в виде характерной бурой взвеси нерастворимого ацетата железа, удаляемого промывкой лишь частично.

Качественная реакция на ион железа (III) – реакция с желтой кровяной солью (гексацианоферрат калия $K_4[Fe(CN)_6]$). Образующийся голубой цвет берлинской

лазури указывает на присутствие в исходном растворе ионов трехвалентного железа.



В растворах солей соляной и уксусной кислот, появляется цвет берлинской лазури, что доказывает присутствие в растворе ионов железа (III) (рис. 2).

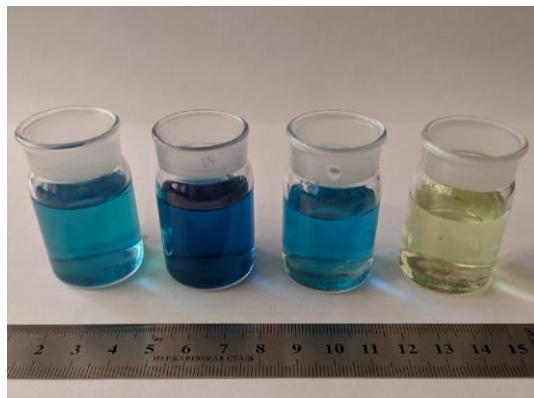


Рисунок 2 – Результаты качественных реакции определения присутствия ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+}

Т.о. получены качественные реакции на ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе, полученном обработкой титана раствором соляной кислоты. Т.к. хлориды железа (II) и (III) водорастворимы, они удаляются промывкой.

Показано, что реакции на ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} слабо выражены для порошков ТПП-6 и ТПП-7 и дают интенсивное окрашивание для порошка ПТ-6, что косвенно указывает на различное содержание железа перед ГМО.

3. Удаление MgCl_2 . Хлорид магния легко растворим в воде в широком диапазоне температур (54,6 и 73,4 г/100 мл при 295 К и 373 К соответственно) [8], применение в процессе отмывки УЗ воздействия интенсифицирует процесс растворения на 2-3 порядка [2]. Операцию удаления MgCl_2 можно технологически совместить с промывкой порошка дистиллированной водой после выщелачивания Fe. Качественные реакции [4] на ионы Mg^{2+} после промывки показывают его наличие только в порошке ПТ-6.

4. Вакуумная термическая обработка (удаление остатков магния и хлорида магния возгонкой в вакууме). Остатки магния и хлористого магния возгоняются в вакууме $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па уже при $T \sim 700 \dots 900$ К (430...630 °С), причем возгонка хлорида происходит при еще более низкой температуре, т.к. он более летуч, нежели металлический магний. ВТО проводится на начальном этапе азотирования.

В процессе азотирования предусмотрена технологическая операция промежуточного измельчения порошков, прошедших первичное азотирование. Размол проводится в вариопланетарной мельнице Pulverisette 4 (Fritsch) в оснастке (размольные стаканы емкостью 250 мл и мелющие тела) из твердого сплава

карбида вольфрама (ВК6). Предполагаемое загрязнение целевого продукта (нитрида титана) продуктами намолта с оснастки также контролировалось РФЛА.

Исследования элементного состава и определение массовой доли примесей проводились с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX 800HS (Shimadzu). В табл. 3 представлены результаты РФЛА исходных порошков и целевого продукта.

Таблица 3

Результаты РФЛА исходных порошков и целевого продукта

Марка порошка	Состояние	Ti	Fe	Cr	Mg	Ni
ПТЭС	исходный	99,797	0,122	-	-	-
ПТЭМ		99,624	-	0,149	-	-
ТПП-6		99,417	0,379	-	-	-
ТПП-7		99,931	0,532	-	-	-
ПТ-6		97,056	1,595	0,163	1,072	0,053
ПТЭС	после ГМО	99,778	-	0,149	-	-
ПТЭМ		99,587	-	0,17	-	-
ТПП-6		99,846	0,079	-	-	-
ТПП-7		99,751	0,071	-	-	-
ПТ-6		98,838	0,789	0,266	-	0,058

По результатам анализа установлено:

1. МС порошков титана ТПП и ПТ-6 эффективна для частиц, содержание железа в которых составляет 8-10 %. Кроме того, по результатам эксперимента показано, что МС наиболее эффективна для порошков ТПП-6 и ТПП-7, причем для ТПП-7 эффективность очистки от железа (суммарная, с учетом ГМО) несколько выше.

2. Наибольшее количество остаточного железа и других примесей зафиксировано в порошке ПТ-6, что связано с методом получения порошка (дополнительный размол в оснастке). Дополнительное измельчение приводит к осреднению количества железа по объему частиц, уменьшая его содержание в частице ниже 8 % (снижается эффективность МС) и приводит к его попаданию внутрь частицы в результате пластической деформации, что заметно снижает эффективность последующей ГМО. Технологическая операция размолта в нержавеющей оснастке при получении порошка ПТ-6 также приводит к заметному загрязнению порошка хромом и никелем.

3. Следы магния и хлорида магния результатами анализа не фиксируются (т.е. эти примеси полностью удаляются при очистке, вольфрам и кобальт (предполагаемый намолта с оснастки при измельчении) также не фиксируются (на уровне чувствительности метода).

4. Т.о., наиболее приемлемыми с точки зрения содержания примесей в конечном продукте (железо, магний, прочие) являются порошки ТПП-6 и ТПП-7, содержание железа снижено более чем в 4 и 7 раз соответственно и соответствует требованиям ТУ 48-10-22-85 на электролитические порошки, комплексная обработка порошка ТП-6 дает неудовлетворительные результаты по остаточному содержанию железа – 0,789 % при содержании до обработки 1,595 %, его применение не рекомендуется вследствие большого содержания примесей.

Библиографический список

1. Гидролиз ацетата железа (III) [Электронный ресурс]: портал. - Электрон дан. - М., 2017. - Режим доступа: <https://chemer.ru>.
2. Ильин А.Н., Колачев Б.А., Польшин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. - М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. - 520 с.
3. Коррозия титана [Электронный ресурс]: портал. - Электрон дан. - М., 2013-2021. - Режим доступа: <https://www.okorozii.com>.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3 кн. М.: Химия, 1976. Кн. 1. Теоретические основы. Качественный анализ. 472 с.
5. Лучинский Г. П. Химия титана. - М.: Изд-во Химия, 1971. - 471 с.
6. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / В. Г. Гопиенко [и др.] ; под ред. чл.-кор. РАН, проф. А. И. Рудского. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — 356 с.
7. Таблица химической стойкости титана в жидкостях и газах. Коррозионные свойства титана [Электронный ресурс]: портал. - Электрон дан. - М., 2006-2021. - Режим доступа: <https://dpva.ru>.
8. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. — М.: Химия, 2001. — Т. 1. — 472 с.
9. Ускорение процессов в жидкостях [Электронный ресурс] / ООО «Александра-Плюс». Режим доступа: http://www.alexplus.ru/Ускорение_процессов_в_жидкостях.html.
10. Физико-химическая очистка титановых порошков от вредных примесей. Нечаев Н.П., Кудрявский Ю.П., Мушков С.В. Успехи современного естествознания № 8 2005 с. 45-4
11. Шелухина А. И. Получение анизотропной поровой структуры хирургических имплантатов прессованием губчатого порошка титана пуансоном с эластичной облицовкой из полиуретана // Полимерные материалы и технологии. - 2005. - Т. 1. - № 2. - С. 62–67.
12. Ярмонов А.Н., Клещевникова В.А. Снижение концентрации вредных примесей в порошках титана ТПП перед газовым азотированием // Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении: докл. 5-й Всерос. науч.-практич. конф., 27 сентября–1 октября 2021 г. Пермь, 2021. Т. 1. С. 383–386.