

А. В. БАЛИХИН*, М. И. СИМОНОВ

*Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail:metall@viniti.ru*

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА, СПЛАВОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ОКСИДОВ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ: FFC CAMBRIDGE PROCESS. ОБЗОР

Резюме: Объектом исследования является способ производства металлического титана и его сплавов, основанный на катодном твердофазном электролизе диоксида титана в расплавленном хлориде кальция. Приведён обзор литературных источников. Способ разработан в середине 90-х годов XX века в Кембриджском университете и носит название метод FFC. Метод претендует на конкуренцию с традиционным методом Кролла и отличается простотой технологии, аппаратного оформления, использованием дешёвого сырья и экологической безопасностью. Метод даёт возможность непосредственно перерабатывать природные полезные ископаемые, например, рутил. В то время как ряд других методов, например, магнетермический, требуют промежуточного получения тетрахлорида титана из исходных руд. Рассматриваются актуальность производства титана с помощью FFC Cambridge процесса, возможные варианты механизма протекания реакции получения титана, его сплавов и композиционных материалов в процессе катодного восстановления оксидов в твёрдом состоянии, а также экологические аспекты внедрения данного способа. Указано на необходимость проведения дальнейших исследований по методу FFC с целью определения его эффективности для производства дешёвого титана, его сплавов и композиционных материалов.

Ключевые слова: титан, диоксид, сплавы, композиционные материалы, электролиз расплавов, электрохимическое восстановление, хлорид кальция, механизм дезоксидации, удешевление производства

Введение. В природе известно около 70 минералов с различным содержанием титана. На сегодняшний день промышленными источниками титанового сырья являются месторождения, содержащие ильменит, рутил, лейкоксен и, в последнее время, анатаз. Около 90 % ильменитовых, лейкоксеновых и рутиловых концентратов используются для производства диоксида титана. Из ильменитовых концентратов получают синтетический рутил и титановые шлаки, которые можно использовать как для производства губчатого титана, так и диоксида титана. На производство металлического титана используется 7-10 % сырья. Природный рутил, кроме того, используется частично и для обмазки сварочных электродов. Значительные количества титана содержатся в титаномагнетите и его рудах, однако титаномагнетитовый концентрат преимущественно используется как источник железорудного сырья и выплавки природнолегированных сталей, а шлаки, образующиеся при его переработке и содержащие ванадий, - для получения пентаоксида ванадия.

Наиболее богатыми по содержанию диоксида титана являются рутиловые концентраты

(93–96 %), ильменитовые содержат 44–70 %, а концентраты из лейкоксеновых руд – до 90 % TiO_2 . Всего в мире выявлено более 300 месторождений титановых минералов, в том числе 70 магматических (69 % мировых запасов), 10 в корях выветривания (около 10 % запасов) и более 230 россыпных (20 %). Мировые запасы титана содержатся в ильмените (более 82 %), анатазе (менее 12 %) и рутиле (6 %). Россыпи получили наибольшее промышленное значение и являются наиболее вовлечёнными в коммерческую эксплуатацию источниками рутилового сырья и примерно половины ильменитового. Наиболее богатыми по содержанию диоксида титана являются рутиловые концентраты.

Кроме ильменитового, рутилового, лейкоксенового и анатазового концентратов, коммерчески видами титановой продукции являются титановые шлаки, синтетический рутил, диоксид титана, губчатый титан, компактный (металлический) титан, полуфабрикаты из сплавов титана.

Металлический титан производится из рутиловых концентратов, синтетического рутила и титановых шлаков, иногда из технического диоксида

титана, полученного сульфатным способом. Из этого сырья хлорированием получают тетрахлорид титана, который подвергают магни- или натриетермическому восстановлению до металлического титана в виде губки. Компактный (металлический) титан получают дуговой вакуумной плавкой титановой губки.

Несмотря на высокие конструкционные свойства титана и его сплавов, во многом превосходящие свойства материалов на основе стали (удельная прочность, коррозионная стойкость, особенно в морской воде, почти вдвое меньший удельный вес и другие), его использование в различных областях техники ограничено десятками тысяч тонн в год и является оправданным лишь для наиболее ответственных областей техники, в первую очередь авиакосмической и судостроительной. Причина этого – сложность и токсичность технологии производства, а отсюда и высокая стоимость титановых сплавов.

Промышленный способ производства губчатого титана был разработан и запатентован Кроллом в 1940 году, и с тех пор его основные принципы остаются неизменными: магниетермическое восстановление тетрахлорида и вакуумная сепарация реакционной губки. Процесс этот периодический, малопродуктивный, требует дорогого и высококачественного сырья и оборудования. Для получения 100 кг губчатого титана необходимо более 100 кг магния и 380 кг $TiCl_4$, в то время как при использовании более дешёвого оксидного сырья – лишь 160 кг TiO_2 .

Металлами, пригодными для восстановления диоксида титана с точки зрения термодинамики, являются кальций и РЗМ, однако по цене и доступности предпочтителен кальций, поэтому некоторое применение получил кальциетермический способ восстановления TiO_2 . Процесс ведут при 1100 °С в атмосфере аргона с добавкой $CaCl_2$, растворяющего образующийся при реакции CaO (растворимость около 25 %). Полученный при этом титановый порошок не отличается высокой чистотой (менее 99 %) и содержит десятые доли процента кислорода и азота.

В связи с этим способ нашёл лишь ограниченное применение для маломасштабного получения порошков.

Физико-химические основы электролиза диоксида титана. С 60-х годов прошедшего столетия ведутся попытки разработать принципиально новый способ производства дешёвого титана [1]. Одним из наиболее привлекательных процессов казался процесс, аналогичный процес-

су производства алюминия – электролиз оксидно-фторидных расплавов, успешно реализуемый уже больше века. Однако использовать для этого расплавленную систему $K_2TiF_6 - TiO_2$ оказалось невозможным, несмотря на хорошую растворимость диоксида титана и большое сходство с криолит-глинозёмной системой по физико-химическим свойствам. Причина этого – поливалентность титана и его склонность образовывать низшие оксиды с общей формулой Ti_nO_{2n-1} (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и т. д. – рисунок 1), которые обладают электронной проводимостью [2, 3], аналогично оксидам многих других поливалентных металлов [4]. Например, при нагреве CeO_2 , ThO_2 и других оксидов переходных металлов в восстановительной атмосфере образуются дефектные по кислороду структуры, в которых ионная проводимость замещается электронной.

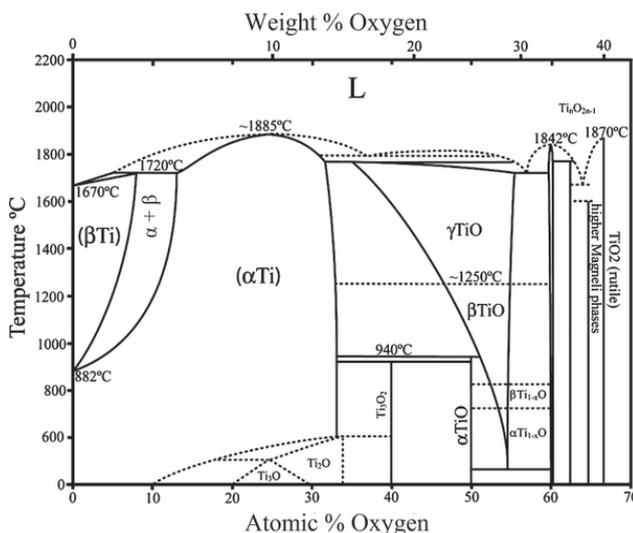


Рисунок 1 – Двойная фазовая диаграмма Ti-O [5]

В результате изучения высокотемпературной (>1500 °С) электропроводности титановых шлаков [6] показано, что при содержании в нём более 70 % TiO_2 электропроводность шлака превышает $120 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что создаёт немалые сложности при электроплавке ильменитовых концентратов. Такая высокая проводимость не может обеспечиваться ионной составляющей и должна быть отнесена за счёт электронной компоненты.

Эксперименты по получению титана электролизом оксифтортитанатных расплавов позволяют заключить, что катодный осадок содержит титан с высоким (~5 %) содержанием кислорода. Это можно объяснить механизмом протекающего процесса, приведённым в работе [7]. При растворении TiO_2 в K_2TiF_6 образуются соединения типа K_2TiOF_4 . Оксифторидные анионы диффундируют

к катоду, на котором титан ступенчато восстанавливается с выделением низших оксидов. Поэтому в отличие от криолит-глинозёмных расплавов в данном случае на катоде получается не металл, а осадок из смеси тугоплавких низших оксидов с высокой электронной проводимостью, дальнейшее восстановление которых возможно лишь химическим (в данном случае - кальциетермическим) способом.

Новым и достаточно перспективным направлением получения металлического титана является электролиз расплавленного CaCl_2 с использованием катода из прессованного TiO_2 .

Способ разработан в отделе материаловедения и металлургии Кембриджского университета в середине 90-х годов. Он назван FFC - по начальным буквам фамилий авторов Fray, Farthing, Chen и основан на катодном электрохимическом восстановлении TiO_2 до металла [8]. Авторами представлен довольно сложный механизм процесса [9]. Дезоксидация протекает по схеме: на катоде O (в TiO_2) + $2e^- = \text{O}^{2-}$ (в CaCl_2 в виде раствора CaO). Кинетика восстановления TiO_2 представлена на рисунке 2 [5].

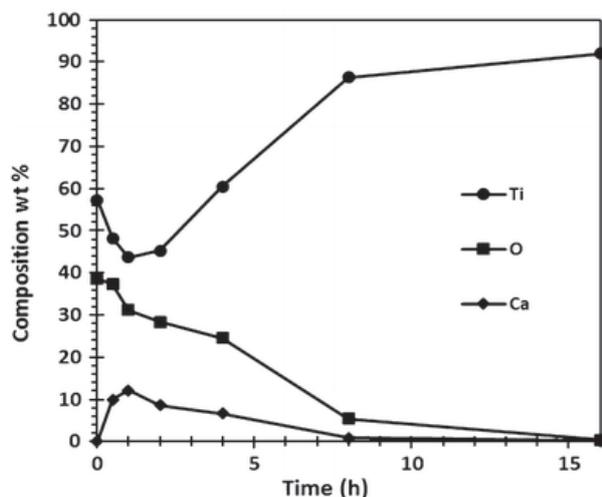


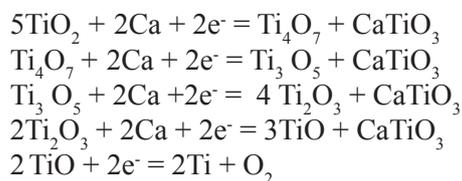
Рисунок 2 – Изменение содержания титана, кальция и кислорода во время восстановления синтетического рутила (анализ XRF)

Растворённый в расплаве CaO диффундирует к угольному аноду, где реагирует с углеродом с образованием CO_2 .

Подобный механизм авторы основывают на ходе поляризационных кривых, указывающих на недостаточно отрицательную величину потенциала катода для выделения на нём Ca из CaCl_2 . Однако, на наш взгляд, выделение Ca на катоде возможно из-за его существенной деполяризации вследствие химического взаимодействия с TiO_2 и

хорошей растворимости продукта этой реакции (CaO) в расплаве CaCl_2 . Поэтому процесс катодного раскисления можно рассматривать как последовательность двух процессов: электрохимического восстановления Ca из CaCl_2 и последующего кальциетермического (химического) восстановления Ti из TiO_2 .

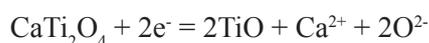
Лабораторные эксперименты по катодному восстановлению TiO_2 проводили в расплаве CaCl_2 при 900°C и напряжении на электродах 2,5 - 2,9 В. Катоды извлекали из электролита через различные промежутки времени (от 0,5 до 120 ч) и исследовали рентгеноструктурным анализом, сканирующей электронной микроскопией и энергодисперсионной рентгеноскопией. Показано, что восстановление TiO_2 является многоступенчатым и происходит по стадиям:



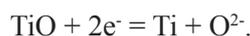
При этом ион Ca^{2+} не восстанавливается, а переходит в расплав CaCl_2 в виде перовскита CaTiO_3 , оставаясь в двухвалентном состоянии [10]. На следующей стадии при взаимодействии перовскита с TiO образуется фаза CaTi_2O_4 по реакции:



Эта фаза обнаруживается в катодном осадке рентгенографически и при дальнейшем протекании процесса разрушается:



На последней стадии электролиза (по прошествии ~ 100 часов) на катоде из TiO образуется металлический титан:



Содержание кислорода в нём около 0,3 % и приблизительно соответствует термодинамическому равновесию при кальциетермическом восстановлении TiO_2 .

Это лишний раз наводит на мысль о сложности и малой убедительности представленного механизма восстановления с участием перовскита [10] и является ещё одним доводом в пользу кальциетермического процесса химического

восстановления титана [11], выделяющимся на катоде кальцием в результате электрохимического восстановления из CaCl_2 .

В отношении анодного процесса можно с большой уверенностью утверждать о выделении на графите кислорода (потенциал $\sim 1,3$ В с учётом деполаризации при образовании CO и CO_2), а не Cl_2 (потенциал $\sim 3,2$ В) [11, 12].

Отмечается низкий (10 - 40 %) выход по току и высокое (до 0,5 %) конечное содержание кислорода в полученном процессом FFC титане [13]. Авторы объясняют это значительной электронной составляющей в проводимости продуктов электролиза. Для улучшения показателей процесса за счёт интенсификации растворения в электролите оксидных катодных продуктов и переноса иона O^{2-} к аноду предложено повысить содержание CaO в расплавленном электролите [13]. Электролиз проводили в течение 16 ч при 900°C , потенциале катода от - 0,8 до - 1,6 В относительно графитового электрода сравнения с использованием в качестве катода пористого диска, прессованного из TiO_2 . Повышенное до 2 % содержание CaO в расплаве CaCl_2 позволило интенсифицировать процесс и увеличить выход по току до 40 %.

На основе лабораторных исследований в Отделе металлургии и материаловедения Кембриджского университета создана укрупнённая установка (рисунок 3) для получения титана электрохимическим восстановлением TiO_2 . Она представляет собой реторту из нержавеющей стали для расплава CaCl_2 с наружным обогревом. В расплав погружали графитовые анодные стержни и перфорированный катодный контейнер с 2,5 - 3,5 кг TiO_2 [9]. Установка работала в течение 6 мес. Максимальный выход по току составил 28 %. Минимально достигнутый уровень кислорода в полученном катодном титане - 800 ppm.

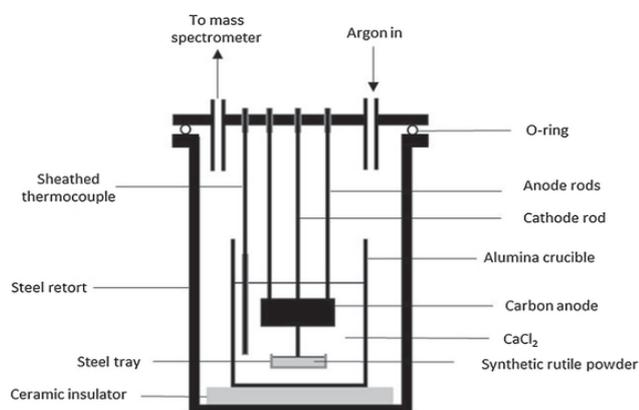


Рисунок 3 – Схема установки для катодного восстановления синтетического рутила

Компания British Titanium совместно с Norsk Titanium AS заключила с Кембриджским университетом, точнее, с организованной в нём фирмой Metalysis Ltd, договор на промышленные испытания процесса FFC в 2005 году. К сожалению, публикации по их результатам нам не известны. Перечень промышленных испытаний по получению титана и его сплавов по технологии FFC, а также по совершенствованию аппаратного оформления приведены в работе [14].

Одной из проблем процесса FFC является эрозия углеродного анода и связанного с этим загрязнение катодного осадка углеродом. Исследования по разработке коррозионностойкого анода показали, что наиболее удачным составом анода является смесь CaTiO_3 с CaRuO_3 (10 мас. %), так как рутенат кальция обладает достаточной ($\sim 10 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) электронной проводимостью и не корродирует в расплаве CaCl_2 [15].

Использование подобного нерасходуемого анода не только повышает чистоту получаемого титана, но и на 10 % увеличивает выход по току. Проведение процесса в оптимальном режиме позволило получить титан с выходом по току до 40 % и расходом электроэнергии около 17 кВт·ч/кг [9].

Публикации последних лет, касающиеся процесса FFC, посвящены, главным образом, производству сплавов на основе титана и других редких металлов. Например, в Китае разработан способ производства сплава Ti-4,5Al-1,5Fe-6,8Mo (мас. %) из смеси их оксидов в результате катодного восстановления [16].

Наиболее эффективен этот процесс при получении тех сплавов, для которых традиционные способы трудноосуществимы. Например, прямое электрохимическое получение сплава Ti - 10W проводили в расплаве CaCl_2 при межэлектродном напряжении 1,5 - 3,2 В с использованием катода из предварительно спечённой смеси TiO_2 и WO_3 . После электролиза и полного раскисления среднее содержание вольфрама в сплаве составило 9,5 % [17].

В работе [18] описано получение сплава (ат. %) Ni-35Ti-15Hf с запоминанием формы, который трудно получать смешением жидких металлов из-за сильно отличающейся плотности. Процесс проводили в расплаве CaCl_2 с использованием спечённого прекурсора из оксидов TiO_2 , NiO и HfO_2 при 900°C и потенциале 1,5-3,2 В. Время процесса от 1 до 24 ч, при этом после различных периодов электролиза исследовали фазовый состав осадка. После 9 ч осадок содержал сплав Ni-Ti-Hf с кислородом в твёрдом растворе. После 24 ч получили гомогенный сплав со свойствами высокотемпера-

турного запоминания формы (M_s 450 К, M_f 430 К, A_s 430 К, A_f 500 К), при этом содержание кислорода в сплаве уменьшилось до 0,16 мас. %. Меняя соотношение оксидов в прекурсор и режимы электролиза, можно получать сплавы системы Ni-Ti-Hf другого состава.

Интенсивные исследования по производству титановых сплавов методом FFC ведутся в Китае прямым восстановлением из концентратов и шлаков. При катодной дезоксидации ильменита (27 % Ti и 29 % Fe) в $CaCl_2$ при 850 – 900 °C получен сплав TiFe [19]. Показано, что через 10 мин электролиза основная катодная фаза $FeTiO_3$ преобразуется в смесь фаз Fe, $CaTiO_3$, Ti_2O_3 и TiO, а через 30 мин катод состоит лишь из $TiFe_2$ и TiFe [20]. Авторы работы [5], которая, по их мнению, может служить базой для будущих проектов разработки недорогих Ti-сплавов непосредственно из порошка синтетического рутила в качестве исходного сырья, приводят диаграмму состояния Ti-Fe-O и полагают весьма вероятным, что фаза Ti-Fe формирует слой, окружающий ядро $TiFe_2$ (Рисунок 4).

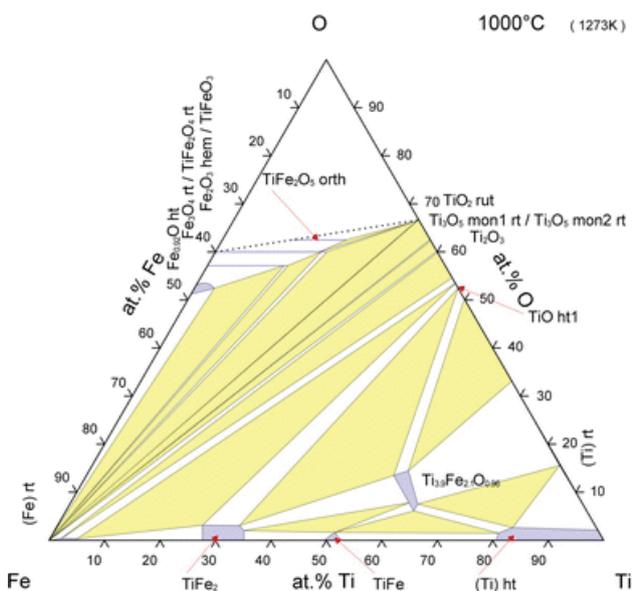


Рисунок 4 – Изотермическое сечение фазовой диаграммы Ti-Fe-O

Электрохимическое восстановление титановых шлаков, проведённое индийскими исследователями [21], также показало возможность получения TiFe-сплава. Титановый шлак от восстановительной плазменной плавки ильменита загружали в контейнер из нихромовой проволоки, который подвешивали в расплавленном $CaCl_2$. Электролиз вели при межэлектродном напряжении 3 В. Рентгенофазовый анализ катодного продукта показал наличие единственной фазы FeTi.

Авторы работы [22] представили способы получения сплавов Ti_5Si_3 и $TiAl_3$, а также композиционных материалов Ti_5Si_3/TiC , Ti_5Si_3/Ti_3SiC_2 и Fe/TiC прямой экстракцией из содержащего Ti доменного шлака (ДШ), высокотитанового шлака (ВШ) и природного ильменита (ПИ) в расплаве $CaCl_2$. Порошок Ti_5Si_3 получали электрохимическим восстановлением из прекурсора (здесь и далее мас. %) 75ДШ-25 TiO_2 при 950 °C и 3,8 В с использованием анода из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Композиционный материал Ti_5Si_3/TiC восстанавливали из прекурсора 70ДШ-29 TiO_2 -1C при 1000 °C и 3,8 В. Порошок Ti_5Si_3/Ti_3SiC_2 получали из прекурсора 71ДШ-26 TiO_2 -3C при 950 °C и 3,8 В с использованием упомянутого анода. Композиционный материал Fe/TiC восстанавливали из прекурсора 94ПИ- 6C при 1000 °C и 3,8 В. $TiAl_3$ получали из прекурсора 50ВШ-50 Al_2O_3 при 950 °C и 3,8 В. Продолжительность электролиза может составлять в различных условиях процесса до 5-7 ч. Составы некоторых прекурсоров можно выбрать с учётом диаграммы состояния системы Ti-Si-C (рисунок 5).

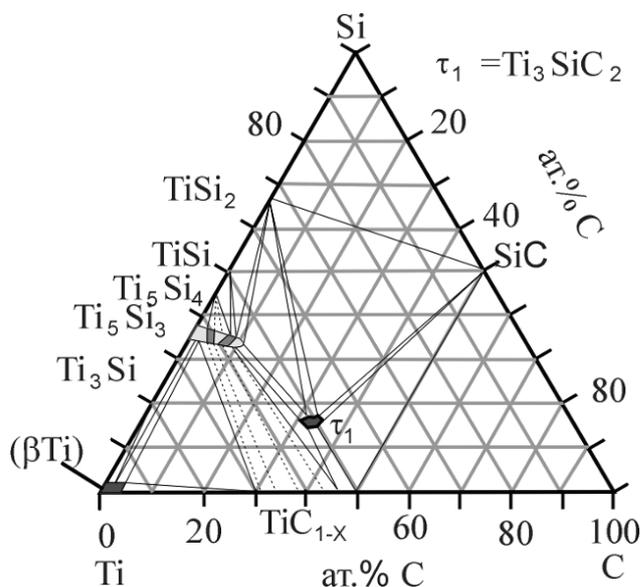


Рисунок 5 – Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ti-Si-C при 900 °C [23]

Способ FFC катодного восстановления оксидов до металла успешно опробован не только для титана, но и для ряда других металлов, например, хрома [24]. Диски из Cr_2O_3 размером 20 x 3 мм прессовали при 100 МПа и спекали на воздухе при 1400 -1500 °C в течение полутора часов. В результате получали оксидные катоды с пористостью 40 %. Анодами и электродом сравнения служили гра-

фитовые стержни диаметром 10 мм. Электролиз расплава CaCl_2 проводили при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ и потенциале катода - $1,35 \text{ В}$ относительно графитового электрода сравнения, что на $+0,35 \text{ В}$ положительнее потенциала восстановления Ca^{2+} . Изучение катодных продуктов рентгеноструктурным методом показало, что процесс восстановления Cr_2O_3 аналогично TiO_2 идёт ступенчато. На дифрактограмме присутствуют пики Cr_2O_3 , CaCr_2O_4 и Cr . Роль промежуточного соединения CaCr_2O_4 аналогична роли перовскита при раскислении диоксида титана, что подтверждено растровой электронной микроскопией.

Прогресс в совершенствовании способа FFC достигнут в КНР, где им получают уже готовые изделия из титана и его сплавов [25]. Смесь оксидов определённого состава для получения сплава, например, $90\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ (масс. %), прессовали в форме требуемой детали (сферы, чаши, полого профиля и др.). Катодный материал подвергали дезоксидации в расплаве CaCl_2 при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и напряжении на электродах $3,2 \text{ В}$ с графитовым анодом в течение 24 ч . При контролируемой усадке изделия получали нужную деталь из расчётного сплава с содержанием кислорода $0,2 \text{ мас.}\%$. Максимально достигнутый предел прочности сплава составлял 243 МПа . Дальнейшие исследования направлены на повышение прочности изделий посредством увеличения их плотности в процессе или после электролиза, а также на усложнение геометрии изделий при их низкой стоимости.

В «Металлургическом бюллетене» [26] сообщается, что на зарубежных опытных установках выпускают до десятков килограмм титана ежедневно. В исследования включены многие фирмы. Активно идёт и торговля лицензиями по патенту на процесс. К примеру, американское Агентство перспективных исследовательских проектов оборонного направления (Darpa-Defence advanced research projects agency) выделило $12,5 \text{ млн. долл.}$ консорциуму во главе с Timet для внедрения FFC-процесса в коммерческое производство. Другими членами консорциума являются British Titanium и Кембриджский университет, а также такие гиганты, как американские Boeing, General Electric, Pratt & Whitney, United Defens и Калифорнийский университет в Беркли. Причины такой активности – возможность заметного удешевления титана и снижения зависимости от поставок из России. В США самыми крупными потребителями российской губки являются компании RMI Titanium, ко-

торая в недавнем прошлом остановила своё производство губчатого титана из-за экологической вредности производства, Axel Johnson, Wyman-Gordon и Titanium Heart Technologies. Американские потребители титановой губки составляют 30% от мировых потребителей губчатого титана.

В России масштабные исследования по этому методу не проводились. Однако интерес к данному процессу заметен. Ему посвящены отдельные главы в учебном пособии [27] и монографии [28].

Необходимо также отметить, что одним из наиболее важных аспектов при реализации данного метода является его экологичность. Негативное воздействие FFC-процесса на окружающую среду выражается в выделении с графитового анода CO и CO_2 в результате растворения кислорода в CaCl_2 и диффузии аниона в межэлектродную зону с последующим разряжением на аноде: $\text{C} + \text{O}^{2-} = \text{CO} + 2\text{e}^-$ и $\text{C} + 2\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$ [29, 30]. Методы очистки от данных газов хорошо отработаны. Так, монооксид углерода рационально обезвреживать каталитической очисткой, например, с использованием процесса гидрирования оксида углерода на никелевых и железных катализаторах при высоких давлениях и повышенных температурах. Диоксид углерода эффективно обезвреживается, например, абсорбцией с применением моноэтаноламина $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$, или адсорбцией цеолитами и углеродными волокнами [31]. В настоящее время проводится изучение других материалов анода (так называемый инертный анод), которые позволяют производить кислород, а не оксиды углерода.

В заключение необходимо сказать о недостатках FFC-процесса, которые должны быть устранены, прежде чем он будет расширен до промышленного применения [28]. Во-первых, весьма низкая производительность электролиза, объясняемая медленной диффузией кислорода в слое твёрдого металлического титана к границе катода и электролита. Требуется много часов для полного восстановления пористых гранул спечённого TiO_2 и, соответственно, необходима большая площадь поверхности катода. Во-вторых, FFC- процесс, как и процесс Кролла, ведётся в периодическом режиме: после загрузки и дезоксидации катодов они извлекаются из электролизёра и содержащийся в порах титановой губки CaCl_2 удаляется водным выщелачиванием. В-третьих, требуется дополнительный процесс подготовки катодов из TiO_2 . В работе [32] также указывается на небольшой выход по току,

как недостаток процесса, и исследуется влияние на процесс конструкции электролизёра. Показано, что размещение катода в полой трубке из Al_2O_3 с окном диаметром 8 мм позволяет исключить короткое замыкание в электролизёре и загрязнение катодного продукта углеродом графитового анода, который подвергается эрозии.

Выводы. Рассмотрены публикации по разработке нового способа, возможно, более дешёвого по сравнению с существующим промышленным способом производства титана, отличающегося простотой технологии, дешёвым исходным сырьём и экологической безопасностью. Представленный в обзоре процесс FFC электрохимического восстановления диоксида титана, безусловно, заслуживает внимания и может стать альтернативой или хотя бы дополнением к существующему промышленному способу магнетермического восстановления тетраоксида титана. Также представляет интерес получение сплавов тугоплавких металлов и композиционных материалов из оксидов. Поэтому необходимо дать ему развёрнутую технологическую и экономическую оценку, предварительно проведя соответствующие исследования в институтах с электрохимическим направлением.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Балихин А.В. Перспективы производства дешёвого титана методом электролиза его диоксида в расплавленных солях // *Электрометаллургия*. – 2014. – №10. – С. 14-18.
- 2 Резниченко В.А., Балихин В.С., Карязин И.А. Влияние двуокиси титана на электропроводность шлаков // *Титан и его сплавы: Сб. тр. АН СССР*. – Москва. – 1960. – Вып. 4. – С. 24-27.
- 3 Машкович М.Д. Природа проводимости титаносодержащих керамических материалов // *Труды Электрокерамического института*. – Москва, 1957. – Вып. 2. – С. 92-100.
- 4 Пальгуйев С.Ф., Неуймин А.Д. Исследование характера проводимости твёрдых оксидов методом э.д.с.: тр. Института электрохимии УФ АН СССР. – Екатеринбург. – 1960. – Вып. 1. – С. 111-119.
- 5 Benson L. L., Mellor I, Jackson M. Direct reduction of synthetic rutile using the FFC process to produce low-cost novel titanium alloys // *Journal of Materials Science*. – 2016. – Vol. 51. – P. 4250–4261.
- 6 Балихин В.С., Резниченко В.А. Электропроводность титановых шлаков // *Титан и его сплавы: Сб. АН СССР*. – Москва. – 1961. – Вып.5. – С.95-101.
- 7 Балихин В.С., Резниченко В.А. Об электролизе оксидных соединений титана // *Процессы производства титана и его двуокиси*. – М.: Наука, 1973. – С. 182-188.
- 8 Pat. 99064638A1 WO. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salt // Fray D.J., Farthing T.W. Chen G.Z., [Электронный ресурс]. – 1999 – URL: file:///C:/Users/1/Downloads/WO99064638A1FFC1999%20(1).pdf (дата обращения 19.06.2017).
- 9 Schwandt C., Dougty G.R. Fray D.J. The FFC-Cambridge Process for Titanium Metal Winning // *J. Key Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 436. – P. 13-25.
- 10 Schwandt C., Fray D.J. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 51. – P. 66-76.
- 11 Yuan Chang-long, Zhang Ting-an, Dou Zhi-he. Investigation of Anode and Electrode Processes of Solid State in Situ Electrochemical Reduction from TiO_2 to Ti. // *Journal of Northeastern University (Natural Science)*. – 2012. – Vol. 33, № 9. – P. 1307-1310.
- 12 Alexander D.T.L., Schwandt C., Fray D.J. Microstructural kinetics of phase transformations during electrochemical reduction of titanium oxide in molten calcium chloride // *Acta Material*. – 2006. – Vol. 54. – P. 2933-2944.
- 13 Schwandt C., Alexander D.T.L., Fray D.J. The electro-deoxidation of porous titanium dioxide precursors in molten calcium chloride under cathodic potential control // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 3819-3829.
- 14 Oosthuizen S.J. In search of low cost titanium: FFC Cambridge process // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2011. – Vol. 111, № 3. – P. 199-202.
- 15 Pat. 2009010737A2 WO. Calcium ruthenate electrode materials / Fray D.J., Doughty G.R. [Электронный ресурс]. – 2009. – URL: <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox/15f5916a75e6ad55?projector=1> (дата обращения 05.02.2017)
- 16 Du Jihong, You Lei. Study on Preparation of Ti 12 LC Alloy by Electro-deoxidation of Metal Oxides in the Molten Salt // *Rare Metal Mater. and Engineering*. – 2012. – Vol. 41, № 12. – P. 2191-2194.
- 17 Dring K., Bhagat R., Jackson M. Direct electrochemical production of Ti-10W alloys from mixed oxide preform precursors // *J. Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 419, № 1-2. – P. 103-109.
- 18 Wang B.X., Bhagat R., Lan X.Z. Dashwood R.J. Production of Ni-35Ti-15Hf alloy via the FFC Cambridge process. [Электронный ресурс] – 2011. – URL: <http://link.aps.org/doi/10.1149/1.3615845> (дата обращения 03.09.2017).
- 19 Shi R., Bai C. Experimental investigation on the formation mechanism of the alloy by the molten salt electrolysis titanium concentrate // *J. of Mining and Metallurgy, Section B*. – 2011. – Vol. 47. – P. 99-104.
- 20 Xiong Gang Lu, Xing Li Zou et al. Green Electrochemical Process Solid Oxide Oxygen-Ion-Conducting Membrane: Direct Extraction of Ti-Fe-Alloys from Natural Ilmente // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2012. – № 43, June. – P. 503-518.
- 21 Mohanty J. Electrolytic reduction of titania slag in molten calcium chloride bath. // *JOM: J. Miner., Metals and Material Society*. – 2012. – Vol. 64, № 5. – P. 582-584.
- 22 Xingli Zou, Shangshu Li, Xionggang Lu, Qian Xu, Chaoyi Chen, Shuqiang Guo, Zhongfu Zhou. Direct Extraction of Titanium Alloys/Composites from Titanium Compounds Ores in Molten $CaCl_2$ // *Materials Transactions*. – 2017. – Vol. 58, № 3. – PP. 331-340.
- 23 Клопотов А.А., Абзаев Ю.А. Петрикова Е.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Электронно-ионно-плазменные методы наноструктурирования поверхностного слоя сплавов на основе титана и алюминия // *Взаимодействие излучений с твёрдым телом: 10-я Междунар. конф.* – Минск, Белоруссия, 24-27 сентября 2013. – С. 259.
- 24 Schwandt C., Fray D.J. The Electrochemical Reduction of Chromium Sesquioxide in Molten Calcium Chloride under Cathodic Potential Control // *Zeitschrift Naturforschung*. – 2007. – Vol. 62A. – P. 655-670.
- 25 Hu Di, Xiao Wei, Chen George Z. Near-Net-Shape Pro-

duction of Hollow Titanium Alloy Components via Electrochemical Reduction of Metal Oxide Precursors in Molten Salts // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2013. – Vol. 44, № 2. – PP.272-282.

26 Об угрозе классическому производству титана // *Металлургический бюллетень*. – 2004. – № 8 (36). – С.23.

27 Лебедев В.А., Рогожников Д.А. *Металлургия титана*. – Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2015. – 193 с.

28 Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. *Проблемы современной металлургии титана / Отв. ред. Михнев А.Д.* – Новосибирск: СО РАН. – 2008. – 279 с.

29 Ryosuke O. Suzuki, Hiromi Noguchi, Niromasa Hada, Shungo Natsui, Tatsuya Kikuchi. Reduction of CaTiO₃ in Molten CaCl₂ – as Basic Understanding of Electrolysis // *Materials Transactions*. – 2017. – Vol. 58, № 3. – P. 341-349.

30 Galam Govinda Rajulu, M. Girish Kumar, K. Srinivas Rao, B. Hari Babu, Chaganti R.V.S. Nagesh. Carbon Dioxide (CO₂) Released in the Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide (TiO₂) to Titanium Metal // *Materials Transactions*. – 2017. – Vol. 58, № 6. – P. 914-920.

31 Беседин А.В., Горемыкин И.В., Кобелев Н.С. Экологические аспекты FFC Cambridge процесса производства титана // *Актуальные проблемы экологии и охраны труда: сборник статей 6 заочной Междунар. науч.-практ. конф.* – Курск, Россия, 23 мая 2014. – С. 24-28, 284-285.

32 Meilong Hu, Qu Zhengfeng, Bai Chenguang, Di Hu, George Z.Chen. Effect of the Changed Electrolytic Cell on the Current Efficiency in FFC Cambridge Process // *Materials Transactions*. – 2017. – Vol. 58, № 3. – P. 322-325.

REFERENCES

1 Balikhin A.V. *Perspektivy proizvodstva deshiovogo titana metodom elektroliza jeho dioksida v rasplavlennyykh soliakh*. (Prospects of cheap titanium production by electrolysis dioxide in molten salts). *Elektrometallurgiya*. **2014**, *10*, 14-18. (in Russ.)

2 Reznichenko V.A., Balikhin V. S., Kariazin I. A. *Vlianiye dnuokisi titana na elektroprovodnost' shlakov*. *Sb. tr. Akademii Nauk* (The effect of titanium dioxide on electrical conductivity of slags). *Titan i ego splavy* (Titanium and its alloys). Moscow: Academy of Sciences of the USSR. **1960**. *4*. 24-27 (in Russ.)

3 Mashkovich M.D. *Priroda provodimosti titanosoderzhashchikh keramicheskikh materialov* (The nature of conductivity of containing titanium ceramic materials). *Trudy Ehlektrokeramicheskogo instituta*. (Proceedings of Electro-ceramics Institute) Moscow. **1957**. *2*. 92-100 (in Russ.)

4 Palguev S.F., Neujmin A.D. *Issledovanie kharaktera provodimosti tverdykh oksidov metodom eh.d.s.* (The study of the nature of solid oxides conductivity by the method of electromotive force). *Trudy Instituta ehlektrokhimii UF AN USSR*. (Proceedings of Electrochemistry Institute of AS USSR) Ekaterinburg. **1960**. *1*. 111-119 (in Russ.)

5 Benson L.L., Mellor I., Jackson M. Direct reduction of synthetic rutile using the FFC process to produce low-cost novel titanium alloys. *Journal of Materials Science*. **2016**. *51*. 4250-4261 (in Eng.)

6 Balikhin V. S., Reznichenko V.A. *Elektroprovodnost' titanovykh shlakov* (The electrical conductivity of titanium slags). *Titan i ego splavy = Titanium and its alloys*. Moscow: Proceedings of Academy of Sciences of the USSR. **1961**. *5*. 95-101 (in Russ.)

7 Balikhin V. S., Reznichenko V.A. *Ob ehlektrolize oksidnykh soedineniy titana* (On the electrolysis of titanium oxide compounds). *Protsesty proizvodstva titana i ego dnuokisi* (Processes of titanium and titanium dioxide producing) Moscow: Nauka. **1973**. 182-188 (in Russ.)

8 *Patent 99064638A1 WO*. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salt // Fray D.J., Farthing T.W., Chen G.Z. [Electron resource] **1999**. URL: file:///C:/Users/1/Downloads/WO9964638A1FFC1999%20(1).pdf. (date of access 19.06.2017) (in Eng.)

9 Schwandt C., Dougty G.R., Fray D.J. The FFC-Cambridge Process for Titanium Metal Winning. *Journal Key Engineering Materials*. **2010**. *436*. 13-25 (in Eng.)

10 Schwandt C., Fray D.J. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride. *Electrochimica Acta*. **2005**. *51*. 66-76 (in Eng.)

11 Yuan Chang-long., Zhang Ting-an., Dou Zhi-he. Investigation of Anode and Electrode Processes of Solid State in Situ Electrochemical Reduction from TiO₂ to Ti. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*. **2012**. *33*. 9. 1307-1310 (in Eng.)

12 Alexander D.T.L., Schwandt C., Fray D.J. Microstructural kinetics of phase transformations during electrochemical reduction of titanium oxide in molten calcium chloride. *Acta Material*. **2006**. *54*. 2933-2944 (in Eng.)

13 Schwandt C., Alexander D.T.L., Fray D.J. The electro-deoxidation of porous titanium dioxide precursors in molten calcium chloride under cathodic potential control. *Electrochimica Acta*. **2009**. *54*. 3819-3829 (in Eng.)

14 Oosthuizen S.J. In search of low cost titanium: FFC Cambridge process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. **2011**. *111*. 3. 199-202 (in Eng.)

15 *Patent 2009010737A2 WO*. Calcium ruthenate electrode materials / Fray D.J., Doughty G.R. [Electron resource]. **2009**. URL: <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox/15f5916a75e6ad55?projector=1> (date of access 05.02.2017) (in Eng.)

16 Du Jihong., You Lei. Study on Preparation of Ti 12 LC Alloy by Electro-deoxidation of Metal Oxides in the Molten Salt. *Rare Metal Mater. and Engineering*. **2012**. *41*. 12. 2191-2194 (in Eng.)

17 Dring K., Bhagat R., Jackson M. Direct electrochemical production of Ti-10W alloys from mixed oxide preform precursors. *J. Alloys and Compounds*. **2006**. *419*. 1-2. 103-109 (in Eng.)

18 Wang B.X., Bhagat R., Lan X.Z., Dashwood R.J. *Production of Ni-35Ti-15Hf alloy via the FFC Cambridge Process*. [Electron resource]. **2011**. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1149/1.3615845> (date of access: 03.09.2017) (in Eng.)

19 Shi R., Bai C. Experimental investigation on the formation mechanism of the alloy by the molten salt electrolysis titanium concentrate. *J. of Mining and Metallurgy, Section B*. **2011**. *47*. 99-104 (in Eng.)

20 Xiong Gang Lu., Xing Li Zou. Green Electrochemical Process Solid Oxide Oxygen-Ion-Conducting Membrane: Direct Extraction of Ti-Fe-Alloys from Natural Ilmenite. *Metallurgical and Materials Transactions B*. **2012**. *43*. June. 503-518 (in Eng.)

21 Mohanty J. Electrolytic reduction of titania slag in molten calcium chloride bath. *JOM: J. Miner. Metals and Material Society*. **2012**. *64*. 5. 582-584 (in Eng.)

22 Xingli Zou., Shangshu Li., Xionggang Lu., Qian Xu., Chaoyi Chen., Shuqiang Guo., Zhongfu Zhou. Direct Extraction of Titanium Alloys/Composites from Titanium Compounds Ores in Molten CaCl₂. *Materials Transactions*. **2017**. *58*. 3. 331-340 (in Eng.)

23 Klopotov A.A., Abzajev Y.A., Petrikova E. A., Budovskikh E.A., Gromov V.E. *Ehlektroionno-plazmennyye metody nanostrukturovaniya poverchnostnogo sloja splavov na osnovie titana i aliuminiya* (Electron-ion-plasma methods of nanostructuring of surface layer of titanium and aluminium alloys). *Vzaimodejstvie izluchenij s tverdyim telom:10-ya mezhdunar. konf.* (Interaction of Irradiation with Solid Body: 10th Internation. Conf.). Minsk, Belorussia. **2013**. 259 (in Russ.)

24 Schwandt C., Fray D.J. The Electrochemical Reduction of

Chromium Sesquioxide in Molten Calcium Chloride under Cathodic Potential Control. *Zeitschrift Naturforschung*. **2007**. 62A. 655-670 (in Eng.)

25 Hu Di., Xiao Wie., Chen George Z. Near-Net-Shape Production of Hollow Titanium Alloy Components via Electrochemical Reduction of Metal Oxide Precursors in Molten Salts. *Metallurgical and Materials Transactions*. **2013**. 44. 2. 272-282 (in Eng.)

26 *Ob ugroze klasickeho vyroby titana* (About the threat to classical production of titanium). *Metallurgicheskiy byulleten = Bulletin of Metallurgy*. **2004**. 8 (36). 23. (in Russ.)

27 Lebedev V.A., Rogozhnikov D.A. *Metallurgiy titana* (Metallurgy of titanium). Ekaterinburg. Publish: UMTS UPI. **2015**. 193 (in Russ.)

28 Parfenov O.G., Pashkov G.V. *Problemy sovremennoy metallurgii titana* (Problems of modern metallurgy of titanium). Otv. Red. Mikhnev A.D. Novosibirsk: SO RAN. **2008**. 279 (in Russ.)

29 Ryosuke O. Suzuki., Hiromi Noguchi., Niromasa Hada., Shungo Natsui., Tatsuya Kikuchi. Reduction of CaTiO₃ in Molten

CaCl₂ – as Basic Understanding of Electrolysis. *Materials Transactions*. **2017**. 58. 3. 341-349 (in Eng.)

30 Galam Govinda Rajulu., M.Girish Kumar., K.Srinivas Rao., B.Hari Babu., Chaganti RVS Nagesh. Carbon Dioxide (CO₂) Released in the Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide (TiO₂) to Titanium Metal. *Materials Transactions*. **2017**. 58. 6. 914-920 (in Eng.)

31 Besedin A.V., Goremykin I.V., Kobelev N.S. *Ehkologicheskije aspekty FFC Cambridge processa proizvodstva titana* (Environmental aspects of the production FFC Cambridge process of titanium). *Aktualnye problemy ehkologii i okhrany truda* (Actual problems of ecology and labor protection): *mater. 6 mezhdunar. nauch-prakt. konf.*(proceedings of 6 Internation. Sci. and Pract. Conf.). Kursk, Russia. 23 may **2014**. 24-28. 284-285 (in Russ.)

32 Meilong Hu., Qu Zhengfeng., Bai Chenguang., Di Hu., George Z.Chen. Effect of the Changed Electrolytic Cell on the Current Efficiency in FFC Cambridge Process. *Materials Transactions*. **2017**. 58. 3. 322-325. (in Eng.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Зерттеу объектісі - балқытылған кальций хлоридіндегі оның диоксидінің катодты қатты фазалы электролизіне негізделген металды титан өндіру әдісі болып табылады. Әдебиет көздеріне шолу жасалды. Әдіс XX ғасырдың 90-жылдарының ортасында Кембридж университетінде жасалған және FFC әдісі деп аталды. Бұл әдіс Кроллдың дәстүрлі әдісімен бәсекелесуді талап етеді және технологияның қарапайымдылығы, аппараттық жабдық, арзан шикізат пен экологиялық қауіпсіздігімен ерекшелене келе, табиғи пайдалы қазбаларды тікелей өңдеуге мүмкіндік береді, мысалы, рутил, ал бірқатар басқа әдістер, мысалы магний-термиялық, ол бастапқы кеннен титанның тетрагидридін аралық айырып алуын талап етеді. FFC Кембридж үрдісінің көмегімен титан өндірісінің өзектілігі, қатты күйдегі оксидтердің катодтық қышқылдануы процесінде титан және оның қорытпаларын алу тетігі туралы нұсқалар, сондай-ақ оның іске асырылуының экологиялық аспектілері қарастырылады. Арзан металл титандарын және оның қорытпаларын өндірудің тиімділігін анықтау үшін FFC зерттеуін жүргізу керек.

Түйінді сөздер: титан, диоксид, балқымалардың электролизі, электрохимиялық тотықсыздану, кальций хлориді, қышқылсыздану механизмі, тиімді өндіріс

ABSTRACT

The object of the study is a method for producing metallic titanium and its alloys based on cathodic solid-phase electrolysis of titanium dioxide in molten calcium chloride. A review of literary sources is given. The method was developed in the mid-nineties of the XX century at the Cambridge University and is called the FFC Method. The method can be competitive with the traditional Kroll method and is characterized by the simplicity of technology and hardware design, by the use of cheap raw materials and environmental safety. The FFC method makes it possible to process natural minerals directly, for example rutile, while a number of other methods, for example magnesium-thermal, require intermediate production of titanium tetrachloride from the initial ores. The actuality of titanium production with the help of the FFC Cambridge process, possible variants of the mechanism of the reaction for the production of titanium, its alloys and composite materials during the cathodic reduction of oxides in the solid state, as well as the environmental aspects of the implementation of this method are considered. So it is necessary to get detailed technological and economical evaluation of the method. It is pointed out the need for further studies of the FFC method in institutes with electrochemical profile to determine its effectiveness for the production of cheap titanium, refractory alloys and composite materials.

Keywords: titanium, dioxide, alloys, composite materials, melt electrolysis, electrochemical reduction, calcium chloride, deoxidation mechanism, production cheapening.

Поступила 21.08.2017