



# Potentiale alternativer Herstellungskonzepte für Titanmetall und Titanlegierungen

Prof. Dr. Bernd Friedrich, Dipl.-Ing. Jan Reitz, Dipl.-Ing. Rafael Bolivar, Dipl.-Ing. Claudia Möller

IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling

RWTH Aachen University

Intzestraße 3

52056 Aachen

---

## 1 Einleitung

Bei der Herstellung von Titan muss, wie allgemein bei unedlen Metallen, eine aufwändige Raffination des Erzes oder Konzentrats vor der eigentlichen Reduktion erfolgen, um die Verunreinigung des Zielmetalls durch Begleitelemente zu verhindern, die sich über pyrometallurgische Verfahren später nicht mehr entfernen lassen. Hier hat sich heute eine Prozesskette etabliert in der ausgehend von hochwertigem Ilmenit-Konzentraten oder aufbereiteten Rutil-Erzen in einem Chlorierungsprozess zunächst Titan-Tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  gewonnen wird. Bei der Chlorierung in Wirbelschichtreaktoren unter Zugabe von Kohlenstoff wird in dieser Stufe außerdem der Sauerstoff über die Bildung von Kohlenmonoxid aus der Prozesskette entfernt. Die Chloride der Begleitelemente werden dann über eine zweistufige Destillation selektiv abgetrennt. Schließlich erfolgt die magnesiothermische Reduktion von Titan aus  $\text{TiCl}_4$  im sogenannten Kroll-Prozess. Eine alternative Reduktionsmöglichkeit unter Einsatz von Natrium, das sogenannte Hunter-Verfahren ist heute industriell weitgehend ohne Bedeutung. Der im Kroll-Prozess gewonnene Titanschwamm wird schließlich in Vakuum-Umschmelzverfahren konsolidiert, raffiniert und legiert und als Halbzeug der weiteren Verarbeitung zugeführt. Als Nebenprodukt der magnesiothermischen Reduktion von  $\text{TiCl}_4$  kann  $\text{MgCl}_2$  gewonnen werden, welches über Schmelzflusselektrolyse wieder zu Chlorgas und Magnesium gespalten wird. So ergibt sich für das Kroll-Verfahren eine elegante Möglichkeit der Verbundproduktion von Magnesiumelektrolyse,  $\text{TiCl}_4$ -Raffination und Titanschwammproduktion.

Aufgrund der hohen Kosten von Titanhalbzeug und der nicht weniger kostenintensiven Weiterverarbeitung werden schon seit Einführung des Kroll-Verfahrens Anstrengungen unternommen die Entstehungskosten von Titan durch alternative Prozessrouten zu senken. Hier muss das Gesamtverfahren im Blick behalten werden, Prozessalternativen müssen sich technisch und ökonomisch gegen die etablierte und gut verzahnte Kombination aus Raffination und Reduktion im Kroll-Prozess bewähren und auch langfristig wirtschaftlich effizienter sein. Um das Potential eines Alternativprozesses im Vergleich mit dem Kroll-Prozess bewerten zu können, müssen daher folgende Rahmenbedingungen mit einbezogen werden:



- Die Herstellung des Reduktionsmittels Magnesium erfolgt nicht ausschließlich über Schmelzflusselektrolyse, es existieren auch metallothermische Verfahren, ausgehend von MgO-haltigen Vorstoffen, die mit (Ferro-)Silizium (Pidgeon-, Bolzano- oder Magnetherm-Prozess) oder Aluminium reduziert werden. 2001 erfolgte etwas weniger als die Hälfte der weltweiten Magnesium-Produktion über Metallothermie [1], inzwischen haben sich durch die starke Expansion der Magnesiumproduktion in China (86 % der weltweiten Magnesium Kapazität in 2008 [6] gegenüber 28 % in 2001) hier starke Verschiebungen zu den thermischen Prozessen ergeben, eine aktuelle Veröffentlichung über die prozesstechnische Verteilung liegt den Autoren jedoch nicht vor.
- Die Gewinnung eines von Begleitoxiden raffinierten von  $\text{TiO}_2$  ist nicht ausschließlich über Chlorierung und Destillation der Chloride möglich. Parallel zum Chloridprozess existieren weltweit signifikante Kapazitäten zur Produktion von  $\text{TiO}_2$  über die sogenannte Sulfat-Route, auch wenn in den USA Titanpigment heute ausschließlich über den Chlorid-Prozess hergestellt wird [7]. Der Sulfat-Prozess zeigt eine größere Toleranz hinsichtlich kostengünstigerer, weniger angereicherter Vorstoffe. Demgegenüber steht die Problematik des Anfalls großer Mengen (ca. 7 t pro Tonne Titan) der wirtschaftlich schlecht absetzbaren Dünnsäure als Nebenprodukt.
- Nur ein geringer Anteil der weltweit produzierten Tonnage an  $\text{TiO}_2$  wird für die Produktion von Titanmetall verwendet. Über 90 % finden eine Direktanwendung als Pigment in der Farb- und Lackindustrie [7]. Hier ist zu berücksichtigen, dass über die Chloridroute gewonnenes  $\text{TiCl}_4$  zunächst wieder zu  $\text{TiO}_2$  oxidiert werden muss. Das pyrogen gewonnene  $\text{TiO}_2$  muss für einige Pigment-Anwendungen aufgrund seiner hohen Reaktivität sogar wieder beschichtet werden.
- Für Magnesium lässt sich ebenfalls festhalten, dass der Haupt-Magnesiumverbrauch nicht durch die Titanindustrie hervorgerufen wird. Größtes Anwendungsfeld ist die Herstellung von Legierungen im Aluminiumsektor.

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen ergeben sich sinnvolle Ansätze zur Prozessentwicklung mit dem Ziel, Verbesserungen oder Substitutionen von Teilprozessen der etablierten Gewinnungsrouten zu erreichen. Interessante Entwicklungsfelder für Kostenreduktion bei der Titangeinnung sind:

- Vermeidung der Chlorierung mit Blick auf Umweltgesichtspunkte, Betriebssicherheit und Komplexität der notwendigen Anlagentechnik (Genehmigung, Investitions- und Betriebskosten, etc.).
- Entkopplung der Titanproduktion von der Magnesiumproduktion.
- Erschließung weniger hochwertiger, aber besser verfügbarer und gegebenenfalls kostengünstigerer  $\text{TiO}_2$ -Rohstoffe.
- Eine direkte Erzeugung von Titanpulver für die pulvermetallurgische Weiterverarbeitung, ohne dass die gesamte vakuummetallurgische Prozessroute bis zum kompakten Halbzeug zuzüglich der nachträglichen Pulverherstellung durchlaufen werden muss.



- Eine Direktgewinnung von Titanlegierungen durch Co-Reduktion der Legierungsmetalloxide und damit Vermeidung von konsolidierenden Legierungsschmelzen im Vakuum.
- Steigerung der Ausbeute an „hochwertigem“ Titanmetall bei der eigentlichen Reduktion und Verringerung des Anteils, der aufgrund niedriger Qualität und Verunreinigungen nur für Ferro-Titanproduktion verwendet werden kann.

In diesem Beitrag werden auf Basis dieser Überlegungen drei alternative Verfahrensansätze vorgestellt, die am IME in Aachen in den letzten Jahren Schwerpunkte der Forschung gebildet haben und deren Potential für die Gewinnung von Titan- und Titanlegierungen kritisch bewertet wird:

Bei der aluminothermischen Gewinnung von Ti-Al-Legierungen kann Titanpigment eingesetzt werden, das über die Sulfatrouten gewonnen wurde. Grundsätzlich ist auch der Direkteinsatz von hochwertigen Erzen oder Konzentraten möglich, sofern höhere Verunreinigungsgehalte in Speziallegierungen toleriert werden können. Darüber hinaus können durch Co-Reduktion von Legierungsmetalloxiden direkt Legierungen z.B. mit Nb, Cr oder V dargestellt werden.

Die magnesiothermische Reduktion von  $\text{TiO}_2$  kommt ebenfalls ohne Magnesiumelektrolyse und Chlorierung aus. Hier besteht das interessante Potential in der Direktgewinnung von Titanpulvern.

Ein untersuchtes Elektrolyseverfahren adressiert die ersten vier Punkte und führt ebenfalls zur Abscheidung von Titanpulvern für eine pulvermetallurgische Weiterverarbeitung. Die direkte Herstellung einer Legierung steht auf dem derzeitigen Entwicklungsstand jedoch nicht zur Diskussion.

## 2 Metallothermische Verfahren

### 2.1 Grundlagen

Als notwendige Bedingung für die metallothermische Reduktion Titan aus  $\text{TiO}_2$  muss, wie bei jeder chemischen Reaktion, die freie Reaktionsenthalpie negativ sein. Die Darstellung von Titan aus seinem Oxid ist damit nur mit unedleren Metallen möglich. Aus dem im Stil des Ellingham-Diagramms zusammengestellten Bild 1 lassen sich hier Aluminium, Zirkon, Magnesium und Calcium ausmachen. Für den darüber hinaus selbstgängigen Ablauf einer metallothermischen Reduktion, im englischen Sprachraum ist für diese Reaktionen auch der Begriff „self propagating high temperature synthesis“ (SHS) geläufig [2], sind jedoch zusätzlich eine Reihe von Nebenbedingungen zu erfüllen.

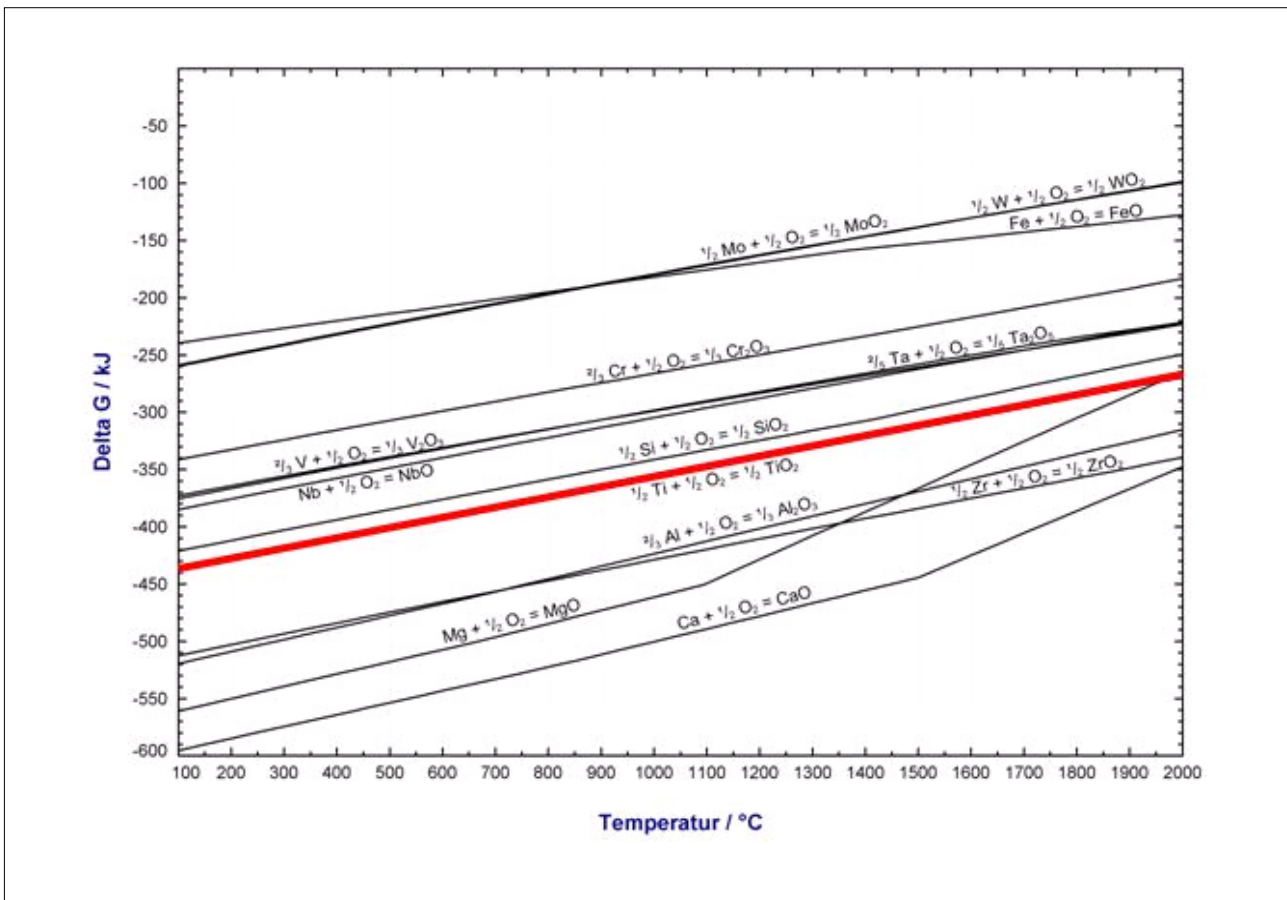


Bild 1: Freie Bildungsenthalpie ausgewählter Metall-Metalloxid-Reaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Die Energiedichte der Reaktionsmischung muss so gewählt werden, dass die freiwerdende Reaktionsenthalpie ausreichend hoch ist, um die Edukte auf Reaktionstemperatur zu bringen. Dabei sind nicht nur Wärmekapazitäten, sondern auch Umwandlungs- und Schmelzwärmen zu berücksichtigen. Eine weitere Energiequelle im System ergibt sich über die Mischungsenthalpien der Produkte Schlacke und Metall. Ferner muss die Reaktionskinetik ausreichend sein um Wärmeverluste über Strahlung und Randeffekte mit dem Reaktionsgefäß so auszugleichen, so dass es nicht zu einer Verlangsamung und schließlich zum Erliegen der Reaktion kommt. Umgekehrt muss die Energiedichte so gewählt werden, dass eine katastrophalen Selbstbeschleunigung der Reaktion und damit eine Explosion ausgeschlossen werden kann. Aus metallurgischer Sicht ist weiterhin eine gute Metall-Schlacke-Trennung gewünscht, so dass eine Reaktionstemperatur erreicht werden sollte, bei der zumindest eine Phase, im Idealfall jedoch beide Phasen flüssig vorliegen.

In der klassischen Literatur zu metallothermischen Reaktionen bezieht man sich auf der Basis empirischer Arbeiten dabei zunächst auf die Energiedichte der Reaktionsmischung. Shemtchushny (1873-1929) formulierte eine Regel, nach der aluminothermische Reaktionen zur Gewinnung von Metallen der Eisengruppe selbstgänglich ablaufen, wenn ihre spezifische freigesetzte Wärmemenge



mindestens 2300 J/g Einsatzmischung beträgt. Dautzenberg präziserte diesen Wert mit 2700 J/g für allgemeine Reaktionen. Nach aktuellen Untersuchungen [3] ist auch dieser Wert zu niedrig angesetzt und sollte für aluminothermische Abbrände zur Metall- und Legierungsherstellung in der Regel oberhalb von 3000 J/g liegen. Dautzenberg formulierte eine eigene Regel, nach der metallothermische Reaktionen dann selbstgänglich ablaufen, wenn pro Mol aktivem Reduktionsmetall eine Reaktionsenthalpie von mindestens 300 kJ freigesetzt wird.

Tabelle 1: Spezifischer Wärmeeffekt nach Shemtchushny im Vergleich mit der molaren Reaktionsenthalpie ausgewählter metallothermischer Reaktionen nach Dautzenberg für die Reduktion von TiO<sub>2</sub>

	Reaktionsenthalpie pro Mol Reduktionsmetall (Dautzenberg) – $\Delta H_{298}^0$ [kJ/mol Red]	spezifischer Wärmeeffekt (Shemtchushny) [J/g (Red+MeOx)]
$\frac{3}{4} \text{TiO}_2 + \text{Al} = \frac{3}{4} \text{Ti} + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3$	129,3	-1 429
$\frac{1}{2} \text{TiO}_2 + \text{Mg} = \frac{1}{2} \text{Ti} + \text{MgO}$	129,1	-1 937
$\frac{1}{2} \text{TiO}_2 + \text{Ca} = \frac{1}{2} \text{Ti} + \text{CaO}$	162,7	-1 983

Beim Vergleich der in Tabelle 1 dargestellten spezifischen Energien fällt zunächst auf, dass für die Reduktion von TiO<sub>2</sub> mit den ausgewählten Metallen weder die Selbstgängigkeitsbedingung von Dautzenberg noch die Regel von Shemtchushny erfüllt sind. Es ist jedoch ebenfalls einsichtig, dass beide Abschätzungen in ihrer Aussagefähigkeit begrenzt sind. So wird pro Mol Magnesium bzw. Aluminium eine vergleichbare Enthalpie frei, bezieht man jedoch auf die Masse an Einsatzmischung nach Shemtchushny so ergibt sich eine deutlich höhere Energiedichte aufgrund der molaren Verhältnisse bei der Reaktion. Da die Selbstgängigkeit darüber hinaus auch von kinetischen Faktoren, wie z.B. den Schmelzpunkten der gebildeten Oxide abhängig ist, lässt sich eine Aussage über die Durchführbarkeit einer metallothermischen Reduktion von TiO<sub>2</sub> nur am Einzelsystem mit einer genaueren Betrachtung beantworten.

Grundsätzlich sind auch metallothermische Reaktionen durchführbar, die nach den angeführten Grundsätzen nicht selbstgänglich sind. Hier muss die Energie durch Nebenreaktionen in den Prozess eingebracht werden. Diese energieliefernden Nebenreaktionen werden durch sogenannte Booster herbeigeführt. Unter einem Booster versteht man einen Stoff, der in einer Nebenreaktion Energie abgibt und sich, wenn möglich, als Metalloxid in der Schlacke absetzt oder als gasförmige Komponente das System verlässt. Als Booster eignen sich daher Oxide mit niedriger Bildungswärme und hohem Sauerstoffdruck.

Einen ausdrücklichen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion hat weiterhin der Aggregatzustand der Edukte bzw. Produkte in der Reaktionszone. So fällt beispielsweise bei der aluminothermischen Gewinnung von Titan aus TiO<sub>2</sub> zwangsläufig eine Korund-Schlacke an (Schmelzpunkt ca. 2053 °C). Die Zugabe von CaO als Schlackebildner zur Reaktionsmischung senkt den Schmelz-



punkt deutlich ab, „verbraucht“ aber andererseits Energie, da CaO an der eigentlichen Reaktion nicht teilnimmt, jedoch zur Gesamtmasse der Einsatzstoffe beiträgt, die von Raumtemperatur bis auf Reaktionstemperatur erwärmt werden müssen.

Durch die Zugabe von Boostern und Schlackenbildnern zu metallothermischen Reaktionen können sich also deutliche Verschiebungen der Energiebilanz im Vergleich zu den von Dautzenberg und Shemtchushny betrachteten, idealen Systemen ergeben, die für unerprobte metallothermische Reaktionen einen weniger empirischen Ansatz unerlässlich machen.

## 3 Aluminothermie zur Gewinnung von Titanlegierungen

### 3.1 Grundlagen

Für die aluminothermische Reduktion von  $\text{TiO}_2$  wurde am IME eine neuartige Methode [3] entwickelt um eine im Hinblick auf die Selbstgängigkeit optimale Einsatzmischung zu berechnen. Zielgröße ist hier die Reaktionstemperatur, die so hoch sein sollte, dass Schlacke und Metallphase flüssig werden. Ausgehend von einer energetisch konservativ gerechneten Mischung wird zunächst eine Wärmebilanz aufgestellt, die Reaktionsenthalpie, Lösungsenthalpien sowie Umwandlungs- und Schmelzwärmen berücksichtigt. Daraus wird unter Berücksichtigung der Wärmekapazitäten und Enthalpien der Edukte die Reaktionstemperatur für den adiabatischen Fall (keine Randeffekte, unendlich schnelle Reaktion) ermittelt. Für eine empirisch angesetzte Reaktionsdauer wird nun der Energieverlust durch Wärmeleitung über die Reaktormantelfläche und Wärmestrahlung über die freie Oberfläche abgeschätzt. In einem Iterationsverfahren kann dann die Energiedichte der Reaktionsmischung mittels Gattierungsrechnung abgesenkt oder gesteigert und erneut die Reaktionstemperatur berechnet werden, bis die berechnete Temperatur dem Zielwert entspricht. In multiskaligen Versuchsreihen konnte durch pyrometrische Temperaturmessung eine Fein-Anpassung des Modells im Hinblick auf berechnete Zieltemperatur und Reaktionszeit erzielt werden [3-5].

### 3.2 Potentiale, Risiken

Im Vordergrund der aluminothermischen Gewinnung von Titan steht ganz klar, eine potentielle Kostenreduktion. Als Ausgangspunkt des Prozesses dient dabei  $\text{TiO}_2$  in Pigmentqualität, wie es als Massengut in der Farb- und Lackindustrie eingesetzt wird. Hier ist neben dem Preis insbesondere die weniger strategisch gebundene, einfache Verfügbarkeit hervorzuheben. Im Gegensatz zum Kroll-Prozess der auf  $\text{TiCl}_4$  aus dem Chlorierungsprozess angewiesen ist, kann hier außerdem  $\text{TiO}_2$  aus der Sulfat-Route eingesetzt werden, wenn auf Chlorchemie verzichtet werden soll oder weniger hochwertige Erze für die Titangewinnung in Betracht gezogen werden sollen.

Während bei der klassischen Legierungsherstellung zunächst Titan und die Legierungselemente gewonnen werden, einige davon (wie Vanadium) ebenfalls aluminothermisch, bietet die Aluminothermie die Möglichkeit der Co-Reduktion dieser Oxide im gleichen Prozessschritt. Wenn die



Reaktion so geführt wird, dass sich eine durchgehend flüssige Schmelze bildet und diese über eine geschickte Gestaltung des Reaktors abgegossen und erstarrt werden kann, lässt sich über diese Methode in einem Schritt eine hervorragende Homogenität der Legierungselemente erzielen, während die Titan-Legierungsherstellung über Vakuumlichtbogenschmelzen (engl. VAR) oft ein mehrfaches Umschmelzen erfordert.

Diesem Potential der aluminothermischen Gewinnung von Titanlegierungen steht im Wesentlichen der hohe Sauerstoffgehalt des gewonnenen Materials entgegen. Dieser ist ganz wesentlich abhängig vom Aluminium-Überschuss in der Reaktionsmischung (vgl. Bild 2) [5]. Da sich Aluminium hervorragend in Titan löst und einige intermetallische Verbindungen bildet, muss bei der Gewinnung von Reintitan ein Sauerstoffgehalt größer 4 Gew.-% akzeptiert werden; für die Gewinnung von aluminiumhaltigen Legierungen Ti6Al4V oder  $\gamma$ -TiAl kann hingegen eine signifikante Absenkung des Sauerstoffgehaltes im Bereich 3 bzw. von 1-1,5 Gew.-% erwartet werden.

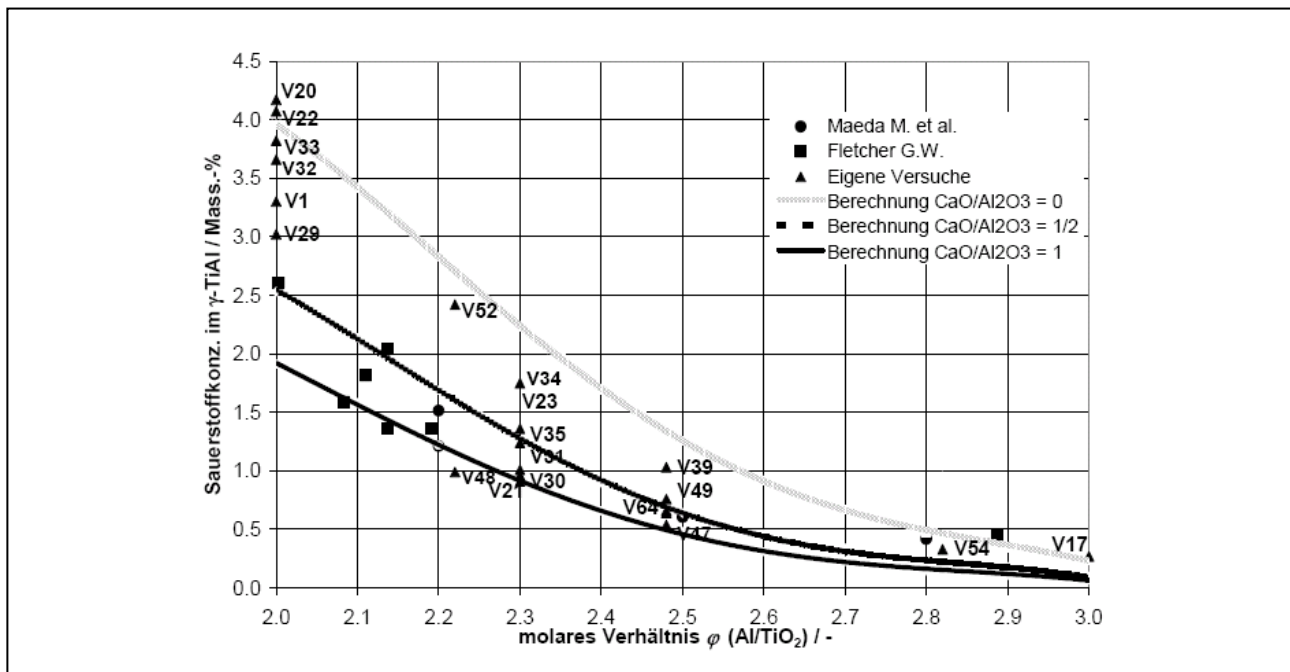


Bild 2: Sauerstoffkonzentration in der erhaltenen Titanlegierung in Abhängigkeit vom Al/TiO<sub>2</sub>-Verhältnis ( $\varphi$ ) der Reaktionsmischung [5]

Da Sauerstoffgehalte > 2500 ppm in Titan außerhalb der gängigen technischen Spezifikationen liegen muss sich an die aluminothermische Reduktion ein Desoxidationsschritt anschließen, in dem mittels Calciothermie die Sauerstoffkonzentration weiter abgesenkt werden kann. Dies wird in einem eigenen Abschnitt genauer ausgeführt.

### 3.3 Stand der Technik und eigene Ergebnisse

Die aluminothermische Gewinnung von Titan-Aluminium-Legierungen wurde am IME bisher in zwei Dissertationen durch Hammerschmidt [5] und Stoephasius [4] eingehend untersucht. Im Rah-

men dieser Arbeiten konnte neben der beschriebenen Methodik zur Berechnung einer Einsatzmischung mit reproduzierbar gutem Reaktionsverhalten [3] auch eine Technik zur in-line Herstellung von Elektroden aus der gewonnenen Schmelze erarbeitet werden [5]. Unter den Reaktor wird dazu eine Kokille angeflanscht, die aufgrund des gewählten Winkels einen steigenden Guss erlaubt (vgl. Bild 3). Der Abstich erfolgt über eine exakt angepasste Aluminiumplatte, die den Reaktor zum Kokillenraum hin abdichtet und von der Schmelze gegen Reaktionsende durchgebrannt wird, so dass die Metallschmelze in wenigen Sekunden die zylindrische Form füllt. Hier wurde über Skalierungsmethoden mittlerweile ein Abgussgewicht von ca. 55 kg TiAl-Legierung erreicht; das Einfüllgewicht der Pulvermischung vor der Reaktion beträgt dabei ca. 185 kg.

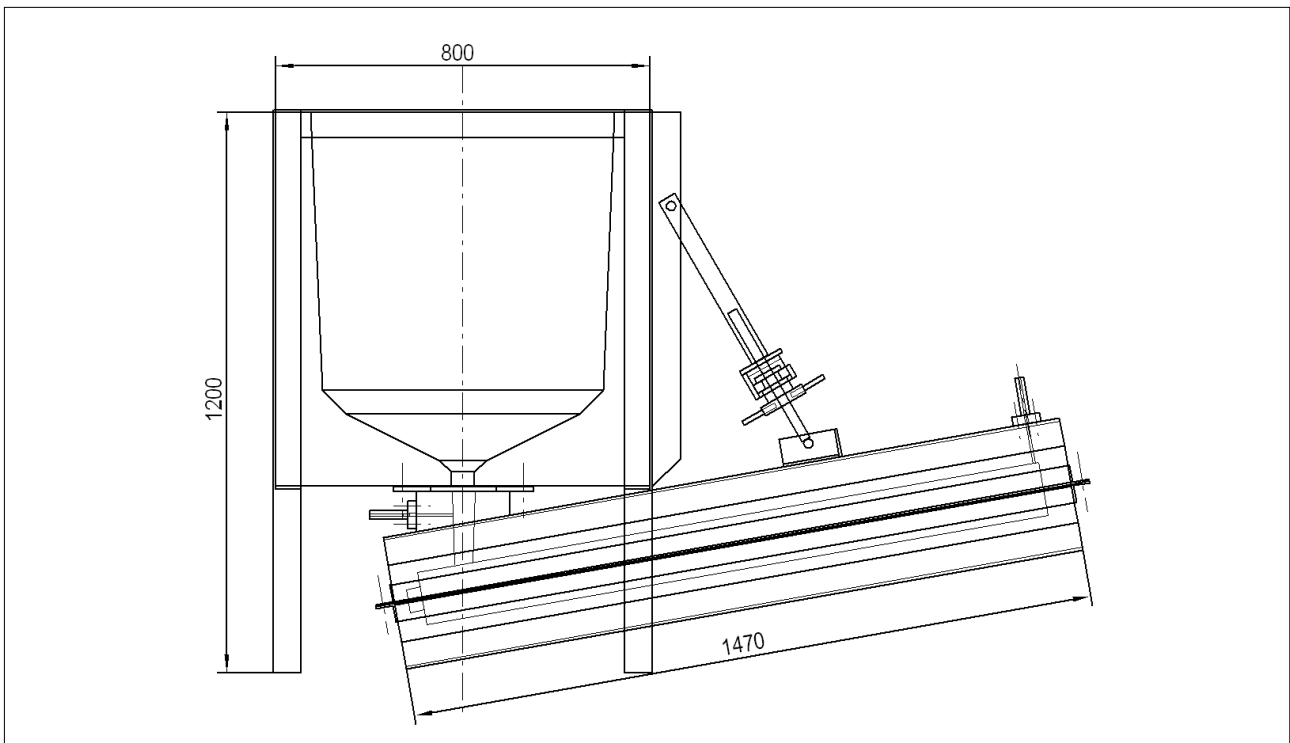


Bild 3: Schematische Zeichnung des ATR Pilotreaktors mit Bodenabstich und angeflanschter Gusskokille für die Herstellung von Elektroden

Sowohl am System TiAl-Nb als auch am System TiAl-Cr konnte nachgewiesen werden, dass über die gewählte Gattierungsmethode die Co-Reduktion der Legierungsmetalloxide reproduzierbar gelingt (siehe Bild 4). Um die Homogenität der vergossenen Elektroden zu quantifizieren wurde exemplarisch einer der gewonnenen Metallblöcke mittels Wasserstrahltechnik in Scheiben geschnitten. Aus jeder Scheibe wurde auf halben Radius eine 30x30 cm große Probe entnommen und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) semi-quantitativ auf die metallischen Komponenten hin untersucht. Hier wurden bei der vergleichenden nasschemischen Bestimmung der Elemente Ti, Nb aber vor allem für Al große negative Abweichungen vom Zielwert festgestellt, die im wesentlichen den schlechten Lösungseigenschaften der aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes gebildeten Spinelle zu verschulden sind. In diesem Fall gibt eine semi-quantitative RFA-Analyse ohne Standard immer





noch verlässlichere Messwerte ab. Der Sauerstoffgehalt wurde über Heißgasextraktion ermittelt. Zu den in Tabelle 2 dargestellten Ergebnissen lässt sich festhalten, dass es gelungen ist, den Gehalt des seigerungsempfindlichen Elements Nb weitgehend über die Elektrodenlängsachse stabil zu halten. Insbesondere bei der Analyse der Elemente Ti und Al muss jedoch auf analytischer Seite noch nachgebessert werden. So lässt sich auch hier eine weitgehend konstante Zusammensetzung über die Längsachse der Elektrode erkennen, allerdings besteht ein signifikanter Offset zwischen den erwarteten und den analytisch ermittelten Absolutwerten. Dies ist auch an der Summe der analysierten Elemente gut abzulesen und wird in Tabelle 2 durch eine Normierung auf 100 % der über RFA gemessenen Werte verdeutlicht.

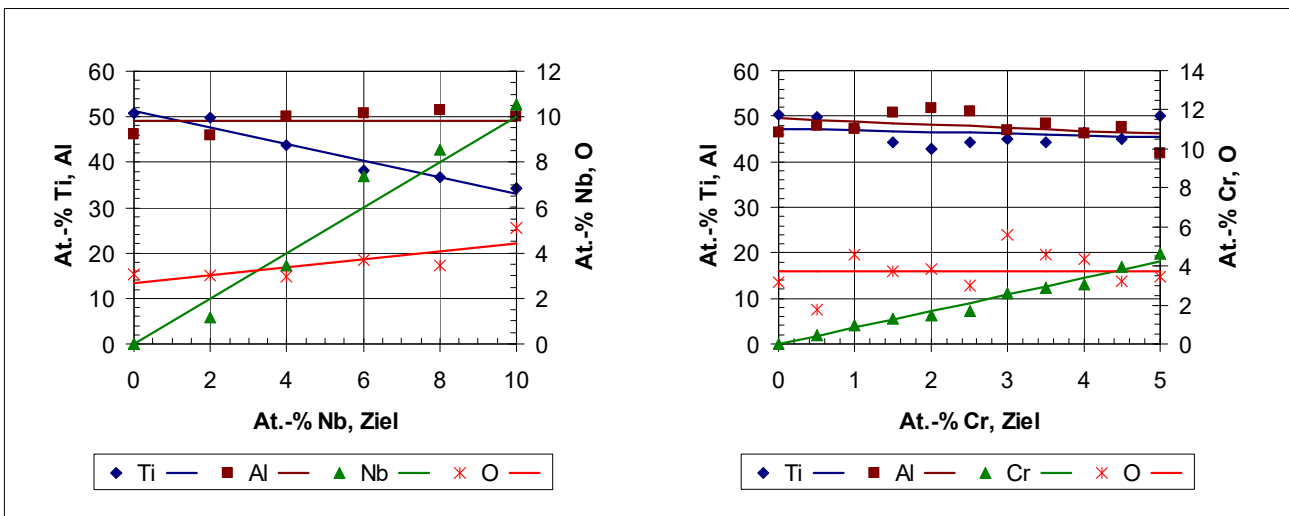


Bild 4: Die Co-Reduktion der Legierungsmetalloxide ist im angestrebten Konzentrationsbereich gut zu kontrollieren

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es gelungen ist, aluminothermisch Titan-Aluminid zu gewinnen und dieses direkt zu Stangen abzugießen. Ein signifikanter Sauerstoffgehalt von ca. 1,6 Gew.-% schließt jedoch eine technische Anwendung des derartig erzeugten Roh-TiAl zunächst aus. Eine weitere Reduzierung des Sauerstoffgehalts ist nur in einem abschließenden Prozessschritt über eine calciothermische Reduktion möglich.

