

ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТАНУ І ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ. ДЖЕРЕЛА УТВОРЕННЯ ВТОРИННОЇ ТИТАНОВОЇ СИРОВИНИ

1 Загальна характеристика сплавів кольорових металів. Вимоги до титанових сплавів. Основні терміни.

Розвиток сучасної техніки висуває все більш високі вимоги до якості металів і сплавів. Потреби атомної енергетики, авіації, ракето- і суднобудування, електроніки і хімічного машинобудування в металах і сплавах, здатних працювати при високих і низьких температурах, у високому вакуумі і агресивних середовищах, тривалий час витримувати статичні і динамічні навантаження, можна задовольнити лише вдосконаленням існуючих технологічних процесів, а також дослідженням і розробкою нових, найбільш прогресивних процесів виробництва титанових сплавів.

Сплав – це речовина, яку одержують поєднанням (сплавлянням, спіканням, електролізом) двох або більше елементів. Однак, зазвичай, сплави одержують розплавлянням двох або більше елементів (металів або неметалів) з наступною їх кристалізацією (твердінням). Зокрема, неметалевими сплавами є природні гірські породи – граніт, гнейс, базальт та інші, силікатні стекла, деякі неметалеві продукти металургійних виробництв – шлаки, штейни, флюси та інші. Найбільше практичне значення в техніці мають металеві сплави, що розглядаються нижче. Сплави кольорових металів мають, порівнянно з чистими металами, нові цінні властивості і відповідають потребам техніки, що безперервно зростають.

Структура і властивості сплавів значною мірою відрізняються від структури і властивостей елементів, що їх утворюють. Сплав, виготовлений переважно з металів, який має металеві властивості, називають *металевим сплавом*. Порівняно з чистими металами сплави мають більш цінний комплекс механічних, фізичних і технологічних властивостей. Залежно від кількості металів (компонентів), що входять до складу розплаву, розрізняють двокомпонентні, трикомпонентні або багатоконпонентні сплави

(системи). У розплаві всі компоненти сплаву знаходяться в атомарному стані, утворюючи рідкий однорідний розчин з однаковим хімічним складом. Під час твердіння (кристалізації) атоми компонентів розташовуються у певному порядку, утворюючи кристалічну речовину – сплав.

Сплави можна класифікувати: 1) по числу компонентів; 2) по структурі – на гомогенні (однофазні) системи і гетерогенні (суміші), що складаються з декількох фаз; останні можуть бути стабільними (у рівноважних сплавах) і метастабільними (у нерівноважних сплавах); 3) за природою металу, що є основою сплаву, – на чорні (сталь, чавун) і кольорові (на основі кольорових металів – алюмінієві, титанові, мідні, нікелеві та ін.); 4) по характерних властивостях – на тугоплавкі, легкоплавкі, високоміцні, жароміцні, тверді, антифрикційні, корозійностійкі, зносостійкі, з високим електроопором, магнітні та ін.; 5) за способом виготовлення виробів – на ливарні сплави (для виготовлення деталей методом лиття) і деформівні (що піддаються куванню, штампуванню, плющенню, протяжці, пресуванню і іншим видам обробки тиском).

Базовий компонент (основа сплаву) – переважаючий в сплаві елемент. За основним компонентом сплав отримує свою назву. Так, розрізняють алюмінієві, магнієві, титанові й інші сплави. Деякі сплави мають спеціальні назви, наприклад бронзи, латуні, силуміни, магналії. Окрім металу-основи, до складу сплавів входять легуючі елементи та домішки.

Легуючі елементи (добавки) – компоненти, що спеціально вводяться в сплав для отримання потрібного комплексу властивостей. Їх поділяють на *основні* (вводяться в кількості від 2...5 до 20...35 %), *допоміжні* (зазвичай вводяться в кількості менше 2...5 %) і такі, що *мікролегують* (менше 0,1...0,3 %). Віднесення легуючих елементів до основних або допоміжних проводиться не тільки за їх концентрацією в сплаві, але перш за все по впливу на фазовий склад і комплекс властивостей сплаву. Базовий компонент з основними легуючими елементами утворює основу сплаву, що визначає особливості механічних і технологічних властивостей. Допоміжні легуючі елементи підсилюють дію основних або додають сплаву особливі

властивості.

Модифікуючі добавки – це невеликі (0,05...0,2 %) добавки модифікаторів I і II роду або комплексні добавки у вигляді готових лігатур. *Домішки* – елементи, що потрапляють в сплав або з шихтою, або протягом плавки з футеровки печі, пічної атмосфери та ін. Розрізняють домішки *постійні* і *випадкові*. За типом дії на комплекс властивостей сплаву домішки поділяють на *шкідливі* (їх кількість строго обмежується); технологічні, що позитивно впливають на властивості сплаву (розкислювачі або інші добавки), і *нейтральні*.

Хімічний склад сплаву визначається властивостями і регламентується державними стандартами (ДСТУ), технічними умовами (ТУ), а також різними галузевими стандартами. Вміст основного компонента в сплаві знаходиться зазвичай в широких межах. Вміст легуючих елементів визначається нижнім і верхнім рівнями. Вміст домішок обмежується верхньою межею, перевищення якої виводить сплав у брак.

За технологічним призначенням сплави можна поділити на наступні групи: робочі сплави, лігатури, вторинні сплави.

Робочі сплави – сплави стандартного складу, що йдуть безпосередньо на виготовлення фасонних виливок (ливарні) і напівфабрикатів (деформовані). Ці сплави мають певний хімічний склад і мають задані фізичні та механічні властивості.

Лігатури – проміжні (допоміжні) сплави, призначені для введення тугоплавких і легкоплавких (летких) елементів у робочі сплави. Застосування лігатур дозволяє отримати сплави з точнішим вмістом заданого компонента. До лігатур не висувають вимог відносно механічних і фізико-хімічних властивостей. Проте вони повинні мати специфічні властивості – крихкість, однорідність хімічного складу, хорошу розчинність при введенні в сплав.

Вторинні сплави – сплави стандартного складу, отримані в результаті переплавлення відходів власного виробництва і металевого брухту. Залежно від забрудненості домішками ці сплави використовують як робочі, проміжні і як лігатури.

До сплавів кольорових металів висувають наступні вимоги:

- забезпечення у виливках заданих механічних, фізичних, хімічних та інших властивостей, що забезпечують їх якість, надійність і довговічність;
- забезпечення заданих ливарних властивостей для отримання якісних виливок вільних від ливарних дефектів;
- можливість застосування маловідхідних і безвідходних технологій при мінімальній витраті дорогих компонентів шихти.

Залежно від призначення сплаву, необхідного ступеня чистоти, економічних міркувань і характеру початкових шихтових матеріалів сплави виготовляють наступними способами:

- безпосереднім сплавлянням чистих металів;
- сумісним відновленням компонентів сплаву з руд в процесі руднотермічної плавки;
- електролізом розплавлених середовищ і водних розчинів;
- заміщенням одного елемента іншим в будь-якій сполуці (металотермія);
- дифузійним способом з використанням твердих, рідких і газоподібних речовин;
- металокерамічним способом (метод порошкової металургії);
- комбінованим способом з застосуванням двох або трьох вищезгаданих.

Всі властивості металевих сплавів можна розділити на чотири групи: фізичні, хімічні, технологічні та механічні.

Фізичні властивості – колір, щільність, плавкість, електро- і теплопровідність, теплоємність, коефіцієнт лінійного розширення, магнітні та ін.

Щільність має велике значення для вибору матеріалів при проектуванні машин, апаратів і ін.

Коефіцієнт лінійного розширення визначає величину, на яку змінюються лінійні розміри тіла при зміні температури. Його слід враховувати при конструюванні апаратів.

Хімічні властивості – окислюваність, розчинність, корозійна стійкість.

Технологічні властивості – рідкоплинність, ковкість, зварюваність, оброблюваність ріжучим інструментом. Знання

технологічних властивостей допомагає грамотно вибрати спосіб виготовлення деталей.

Ковкість визначає схильність металів і сплавів до обробки тиском (прокатування, пресування, волочіння, кування і штампування).

Зварюваність визначає можливість виготовлення зварних конструкцій, виправлення браку литва й ін.

Оброблюваність різанням дозволяє визначити можливість отримання точних розмірів і високої чистоти деталей.

Рідкоплинність – здатність розплавів заповнювати ливарну форму. Мідь навіть при перегріванні густо і погано заповнює форми, тоді як бронза, латунь та інші сплави мають високу рідкоплинність.

Механічні властивості – міцність, в'язкість, пружність, пластичність.

Міцність. Чим міцніше метал, тим менше розмір деталі, її маса і тим менша витрата металу на її виготовлення.

В'язкість – здатність металу чинити опір ударним навантаженням.

Пружність – властивість металу відновлювати свою форму після дії зовнішніх сил.

Пластичність – властивість металу деформуватися без руйнування при дії зовнішніх сил.

Особливо слід виділити *ливарні властивості* сплавів. Найважливішими ливарними властивостями сплавів є рідкоплинність, усадка, схильність до утворення напруги, ліквіація.

Рідкоплинність – здатність розплаву заповнювати ливарну форму і точно відтворювати контури порожнини форми. Рідкоплинність залежить від інтервалу кристалізації сплаву. Для широкоінтервальних сплавів рідкоплинність менша, ніж для вузькоінтервальних.

Усадка характеризує процес зменшення лінійних розмірів і об'єму рідкого сплаву у формі при охолодженні. Розрізняють об'ємну і лінійну усадку сплавів.

Напруга. Внаслідок нерівномірної усадки різних частин вилівка в ньому виникає термічна напруга у зв'язку зі зміною кристалічної

будови виливка – фазова напруга. В процесі простого охолодження виливка у формі виникає ливарна напруга.

Напруга у виливках (злитках) знімається термообробкою. Напруга може спричинити тріщиноутворення у виливках. Гарячі тріщини утворюються при високих температурах, коли сплави мають низькі механічні властивості. Достатньо невеликих перешкод усадці, щоб у виливках утворилися тріщини. Гарячі тріщини мають темну, окислену поверхню.

Холодні тріщини утворюються при порівняно низьких температурах. Вони мають менші розміри і чисту неокислену поверхню. Усунення як гарячих, так і холодних тріщин досягається створенням рівномірних перерізів, без різких переходів між їх окремими частинами.

Ліквация. При твердінні сплаву, залитого у форму, відбувається процес вирівнювання хімічного складу по всьому перерізу виливка. Проте цей процес відбувається повільно, і в окремих частинах виливка, і навіть в окремих зернах сплаву спостерігається хімічна неоднорідність – ліквация. Причин для цього багато (різна щільність компонентів сплаву, різна температура твердіння та ін.).

Типи ліквациї: за щільністю, внутрішньзерена (дендритна), зональна (зворотна і пряма).

Ліквация зменшується при пониженні температури лиття і зниженні швидкості заливання, а також при підвищенні швидкості твердіння.

2 Класифікація, склад, властивості і особливості виплавлення титанових сплавів

Чистий титан і його сплави мають цінний комплекс фізико-хімічних і механічних властивостей: високу питому міцність, задовільну пластичність при кімнатній, підвищеній і мінусовій температурах, хорошу зварюваність, малий коефіцієнт лінійного розширення, високу корозійну стійкість у ряді агресивних середовищ та ін. У зв'язку з цим титанові сплави знаходять широке застосування в авіабудуванні, суднобудуванні, хімічному машинобудуванні й

інших галузях техніки.

Нелегований титан має недоліки, що обмежують застосування його в чистому вигляді. До вказаних недоліків відносяться порівняно невисока міцність і досить швидке розупорядкування металу зі зростанням температури, а також схильність металу до повзучості, знижені втомна міцність і корозійна стійкість в деяких агресивних середовищах.

Вказані недоліки можуть бути значною мірою усунені за рахунок легування титану, в результаті якого його міцнісні характеристики можуть бути доведені до рівня легованих сталей і істотно підвищена корозійна стійкість.

Елементи, що використовують для легування титану, за характером впливу їх на фазовий склад сплавів поділяють на:

- α -стабілізатори – алюміній, галій, індій, кисень, азот, вуглець;
- β -стабілізатори – молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, тантал, хром, залізо, кремній, манган;
- нейтральні зміцнювачі – цирконій, гафній, олово, германій.

З використанням вказаних стабілізаторів можна отримувати сплави трьох основних типів – α , β і $(\alpha+\beta)$, кожен з яких має свої характерні властивості. Крім основних типів титанових сплавів, є сплави типу $\alpha+x$, де x – фаза, що складається зі сполук типу $TiAl_3$, $TiFe$, $TiMn$, $TiCr$, TiC .

У промисловості використовують ливарні та деформівні титанові сплави. Незалежно від призначення по класифікації С. Г. Глазунова їх поділяють за структурою на п'ять груп: α -сплави; псевдо- α -сплави; β -сплави; псевдо- β -сплави; $(\alpha+\beta)$ -сплави.

До α -сплавів відносяться сплави з переважним вмістом α -твердого розчину титану (більше 95 %). До цієї групи відноситься, зокрема, титан технічної чистоти. Ці сплави, як правило, легуються α -стабілізаторами і нейтральними зміцнювачами. В області температури фазового перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ гексагональна α -фаза має вищу жароміцність, ніж кубічна β -фаза. Введення в сплав елементів, стабілізуючих α -фазу, дозволяє підвищити його жароміцність.

Для підвищення міцності і жаростійкості α -сплави можуть легуватися також розчинними в α -фазі β -стабілізуючими металами, наприклад, ванадієм, ніобієм, танталом і сріблом, які підвищують жароміцність цих сплавів. α -сплави з добавкою β -стабілізаторів називають *псевдо- α -сплавами* або мартенситними сплавами (оскільки при різкому охолодженні вони утворюють мартенситну структуру), структура яких представлена α -фазою і невеликою кількістю β -фази (до 5 %) або інтерметалідів.

Основою для створення промислових α -сплавів є система Ti-Al. Алюміній, за рідкісним виключенням, присутній практично у всіх сплавах титану. Тому система алюміній-титан для титанових сплавів має таке ж значення, як система залізо-вуглець для сплавів на основі заліза.

Алюміній є єдиним широко вживаним металом, що стабілізує α -фазу. Введення алюмінію в кількості до 13 % дозволяє отримувати сплави з хорошою жароміцністю. Крім того, алюміній знижує щільність сплавів і їх вартість.

В цілому α -сплави характеризуються високою жароміцністю. Вони термічно стабільні при тривалому нагріві, добре чинять опір газовій корозії і зварюються. Але пластичність сплавів цього типу і, отже, здатність до холодної деформації нижча, ніж у β -сплавів і титану технічної чистоти. α -сплави не зміцнюються при термічній обробці, що є істотним їх недоліком. Ці сплави можуть піддаватися тільки відпалу для зняття напруги і нагартування.

До *β -сплавів* відносяться сплави, у структурі яких переважає твердий розчин на основі β -модифікації титану. Основними легуючими елементами є β -стабілізатори. До складу цих сплавів майже завжди входить алюміній, який їх зміцнює.

β -сплави завдяки кубічним решіткам легше, ніж α - і $(\alpha+\beta)$ -сплави, піддаються холодній деформації. Вони добре зміцнюються під час термообробки, що полягає в гартуванні і старінні, і задовільно зварюються. β -сплави мають достатньо високу жароміцність, проте при легуванні їх тільки β -стабілізаторами жароміцність зі зростанням

температури вище 400 °С помітно знижується. Опір повзучості і термічна стабільність сплавів цього типу нижчі, ніж у сплавів на основі α -твердого розчину.

Структура *псевдо- β -сплавів* у відпаленому стані представлена β -фазою і невеликою кількістю α -фази. У цих сплавах гартуванням або нормалізацією з β -області можна легко отримувати однофазну β -структуру.

($\alpha+\beta$)-сплави отримують шляхом легування титану елементами, створюючими α - і β -тверді розчини з різним співвідношенням цих фаз, і елементами, що розширюють температурну область фазових перетворень титану. Двофазна структура сплавів виникає при нагріві під гартування і фіксується різким охолодженням.

Термообробка *($\alpha+\beta$)-сплавів* дозволяє помітно підвищити їх міцність при відносно невеликому погіршенні пластичності. Вони мають обмежену зварюваність, після зварки необхідна термообробка зварних швів.

Окрім алюмінію, найбільш важливими легуючими елементами титанових сплавів є ванадій і молібден. Система Ti-Al-V покладена в основу більшості високоміцних титанових сплавів, а система Ti-Al-Mo – в основу жароміцних титанових сплавів. Найбільш поширеним титановим сплавом загального призначення є розроблений Хансеном сплав, що містить 6 % Al і 4 % V, названий умовно “сплавом 6-4”. Цей сплав в розвитку виробництва титанових сплавів зіграв таку ж роль, як дуралюміній у виробництві алюмінієвих сплавів.

Окрім алюмінію, ванадію і молібдену, при виробництві титанових сплавів як легуючі компоненти використовуються ще, принаймні, сім металів – хром, манган, залізо, мідь, олово, цирконій, вольфрам і рідше ніобій і тантал. Паладій і платину додають до чистого титану для підвищення його корозійної стійкості, зокрема в мінеральних кислотах.

Хімічний склад вітчизняних промислових ливарних титанових сплавів приведений в табл. 1, граничний вміст домішок в цих сплавах – в табл. 2.

Таблиця 1 – Хімічний склад ливарних титанових сплавів [1]

Марка сплаву	Вміст*, %					
	Al	Mo	V	Zr	Si	інші
α-сплави						
BT1Л	–	–	–	–	–	–
BT5Л	4,1–6,2	< 0,5	< 0,5	–	–	–
Псевдо-α-сплави						
BT20Л	5,5–7,5	0,5–2,0	0,8–1,8	1,5–2,5	–	–
(α+β)-сплави						
BT3–1Л	5,3–7,0	2,0–3,0	–	–	0,15–0,40	0,8–2,3 Cr 0,2–0,7 Fe
BT6Л	5,0–6,5	–	3,5–4,5	–	–	–
BT9Л	5,6–7,0	2,8–3,8	–	0,8–2,0	0,20–0,35	–
BT14Л	4,3–6,3	2,5–3,8	0,9–1,9	–	–	–
Примітка: * Ti – основа						

Ливарні властивості сплавів залежать від величини їх температурного інтервалу кристалізації. Для промислових ливарних титанових сплавів ця величина невелика. Вона не перевищує 50...70 °С, тому з ливарних титанових сплавів отримують складні за конфігурацією і тонкостінні виливки відповідального призначення.

Таблиця 2 – Граничний вміст домішок у ливарних титанових сплавах [1]

Сплав	Вміст, % не більше*							
	C	O ₂	N ₂	H ₂	Fe	Si	Zr	W
α-сплави								
BT1Л	0,07	0,20	0,04	0,010	0,30	0,10	–	–
BT5Л	0,20	0,20	0,05	0,015	0,35	0,20	0,80	0,20
псевдо-α-сплави								
BT20	0,15	0,15	0,05	0,015	0,30	0,15	–	–
(α+β)-сплави								
BT3–1Л	0,15	0,18	0,05	0,015	–	–	0,50	0,20
BT6Л	0,10	0,15	0,05	0,015	0,30	0,15	0,30	0,20
BT9Л	0,15	0,15	0,05	0,015	0,30	–	–	0,20
BT14Л	0,12	0,15	0,05	0,015	0,60	0,15	0,30	0,20
Примітка: * Сума інших домішок – не більше 0,30 %.								

Титан і сплави на його основі мають хорошу рідкоплинність. Лінійна усадка їх складає 1,5 % під час лиття в керамічні форми і 2,0...2,3 % під час заливання в металеві форми. Об'ємна усадка при кристалізації не перевищує 3 %. Титанові сплави мають малу схильність до утворення усадкових тріщин.

Міцнісні властивості ливарних титанових сплавів близькі до властивостей сплавів, що пройшли гарячу пластичну обробку. В той же час значення відносного подовження, відносного звуження, ударної в'язкості і характеристики втоми нижчі, ніж у деформівних сплавів.

За хімічним складом деформівні і ливарні сплави однакові. Відмінність полягає в тому, що в ливарних сплавах допускається більший вміст домішок.

Залежно від призначення титанові сплави поділяють на чотири групи:

- 1) зварювані конструкційні;
- 2) високоміцні;
- 3) жароміцні;
- 4) сплави зі спеціальними властивостями (корозійностійкі, для кріогенних температур).

До першої групи відносять нелегований титан (BT1-0), сплави потрійної системи Ti-Al-Mn (OT4) з гарантованою міцністю 500, 600 і 700 МПа, сплави BT5-1 і BT20 з гарантованою міцністю 750 і 950 МПа відповідно.

До другої групи відносять сплави з межею міцності понад 1000 МПа при кімнатній температурі: BT6, BT14, BT16, BT22. Всі вони, окрім алюмінію, містять в своєму складі ванадій або молібден і ванадій.

До третьої групи відносять сплави, леговані алюмінієм, молібденом і цирконієм (або хромом): BT3-1, BT9.

У четверту групу входять сплави з молібденом і паладієм і сплави BT5-1 і BT6 підвищеної чистоти.

До *недоліків* титанових сплавів відносяться: висока хімічна активність титану при високих температурах, особливо в рідкому стані; низькі антифрикційні властивості; утруднена оброблюваність різанням; вища вартість виробництва титанових сплавів порівняно з алюмінієвими, магнієвими або мідними сплавами.

При нагріванні на повітрі титан активно вступає у взаємодію зі всіма газами. При взаємодії з киснем на поверхні титану утворюється зовнішній щільний шар оксиду титану TiO_2 . Дифузія кисню в глиб титану приводить до утворення під шаром TiO_2 рихлого прошарку з TiO_2 і TiO та шару титану з підвищеним вмістом кисню, який називають газонасиченим. При кристалізації в системі $Ti-O$ утворюється ряд хімічних сполук: TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 та ін. Зі збільшенням вмісту кисню підвищуються міцність і твердість титану, а ударна в'язкість, відносне подовження – різко зменшуються. У зв'язку з цим вміст кисню в титанових сплавах не має перевищувати 0,15...0,20 %.

В межах до 0,2 % кожна сота частка відсотка кисню підвищує межу міцності на 12 МПа, твердість – на 40 МПа і знижує відносне подовження і відносне звуження на 1...2 %.

Азот утворює з титаном розчини вкорінення, стабілізує α -фазу і зміцнює його. Кожна сота частка відсотка азоту підвищує межу міцності титану на 19,6 МПа і твердість – на 59 МПа. При вмісті 0,2 % азоту титан стає крихким.

Розчинення кисню і азоту в титані є необоротним процесом.

Вуглець з титаном утворює стійкий карбід TiC , підвищує температуру його поліморфного перетворення, і в області малих концентрацій кожна сота частка відсотка вуглецю збільшує межу міцності на 7 МПа и твердсть – на 19 МПа.

Висока реакційна здатність, схильність до активної хімічної взаємодії з киснем, азотом, вуглецем і іншими елементами не дозволяють плавити титан і його сплави у звичайних металургійних печах. Плавлення титану необхідно проводити в умовах, що запобігають насиченню рідкого металу газами і іншими шкідливими

домішками.

Висока температура плавлення титану (1668 ± 5 °C) в поєднанні з високою хімічною активністю створює великі труднощі під час плавлення і лиття сплавів на основі титану. Для запобігання окрихлювання титану внаслідок забруднення газами, плавку і лиття проводять у високому вакуумі або в атмосфері інертного газу (аргону і гелію) високої чистоти, а також не допускають зіткнення металу з вогнетривкими матеріалами. У практиці вітчизняних заводів переважно використовують вакуумну плавку при залишковому тиску в печі $1,33 \dots 0,13$ Па.

В даний час розроблено декілька методів отримання титану, що запобігають забрудненню металу газами або вогнетривкими матеріалами: вакуумна дугова плавка; плавка в печі з гарнісажем; плавка в електрошлаковій печі; плазмово-дугова плавка; індукційна плавка в графітовому тиглі; електронно-променева плавка.

Для всіх видів плавок, за винятком індукційної, для формування злитка при плавленні титану застосовують водоохолоджуваний мідний кристалізатор, а під час гарнісажної плавки – також графітовий тигель.

Основним методом одержання титану в даний час є вакуумна дугова плавка. Під час вакуумної дугової плавки процес плавлення металу відбувається в результаті “горіння” електричної дуги між розплавленим металом і електродом. Процеси плавлення і кристалізації злитків протікають одночасно.

Спосіб гарнісажної плавки дозволяє наплавляти рідкий метал відразу на весь злиток, фасонний вилівок або заготівку, наприклад, електрод, що витрачається, для другого переплавлення. Ця плавка характеризується наявністю на внутрішній поверхні плавильного тигля шару твердого титану або “гарнісажу”, з яким стикається розплавлений метал. Під час плавки весь метал розплавляється електричною дугою в металевому або графітовому тиглі з титановим “гарнісажем”, звідки рідкий титан зливається у форму, а гарнісаж або відокремлюють від металевого тигля і використовують під час

подальшої плавки як електрод, що витрачається, або залишають (наприклад, в графітовому тиглі) для захисту від забруднення вуглецем чергових плавок титану. Спосіб гарнісажної плавки дозволяє переплавляти будь-яку кількість відходів, отриманий метал має високу однорідність, тугоплавкі включення “вмерзають” у гарнісаж і не переходять у злиток.

Для електрошлакової плавки джерелом нагріву є джоулева теплота, що виділяється при проходженні струму через шар флюсу (фториду кальцію), який є елементом опору. Процес здійснюється за схемою електрода, що витрачається. Під час плавки параметри процесу легко регулюються, поверхня злитків виходить такою, що злитки можна використовувати для подальших переробок без обточування. Крім того, можна отримувати злитки плоского і квадратного перетину, що дуже зручно для прокатування.

Окрім перерахованих способів, випробувані і знаходяться в стадії розробки нові способи плавлення, які розглянуті далі.

Так, спосіб плазово-дугової плавки дозволяє переплавити сипку шихту, що містить будь-яку кількість відходів. Як джерело теплоти в цьому процесі використовують потік іонізованого газу-плазми, що надходить у зону плавлення спеціальними пристроями – плазмотронами. Під час плазової плавки, яка може здійснюватися також і за схемою електрода, що витрачається, підвищується безпека процесу, поверхня злитків краща, ніж під час дугової плавки.

Спосіб індукційної плавки передбачає використання головним чином графітового тигля, при цьому весь метал, що переплавляється, знаходиться в розплавленому стані на відмінність, наприклад, від вакуумної дугової плавки, коли формування злитка з рідкої ванни металу в мідному водоохолоджуваному кристалізаторі відбувається поступово.

Щільний графіт є одним з тих небагатьох речовин, які витримують дію рідкого титану. В результаті реакцій між графітом і розплавленим титаном на поверхні графіту утворюється шар стійкого карбіду титану, який запобігає безпосередньому зіткненню

розплавленого металу з графітом. Оскільки вуглець переходить в титан тільки в результаті дифузії через шар карбіду, розчинення вуглецю в розплавленому титані відбувається повільно. При використанні як тигель вогнетривких матеріалів титан сильно ними забруднюється.

Плавлення у вакуумі має істотну перевагу порівнянно з плавленням у захисній атмосфері. Так, титанова губка містить деяку кількість домішок, зокрема летких: водень, хлористий магній, магній, воду та ін. Процес видалення летких домішок під час плавлення відбувається значно швидше у вакуумі, ніж в нейтральному середовищі, оскільки тиск газу пригнічує процеси випаровування. Але навіть у вакуумі домішки не видаляються повністю за одну переплавку, тому злитки титанових сплавів обов'язково піддають другому переплавленню. Це робиться також для повнішого усереднювання хімічного складу злитків, оскільки під час одноразового переплавлення не забезпечується достатньо рівномірний розподіл легуючих компонентів в злитку.

Найбільшого поширення набула технологія виробництва злитків, що складається з приготування шихти, пресування електрода, що витрачається, першої вакуумної дугової плавки у водоохолоджуваному кристалізаторі, другої вакуумної дугової плавки в кристалізаторі більшого діаметру, механічної обробки злитків, контролю хімічного складу, механічних властивостей і наявності внутрішніх дефектів.

3 Джерела утворення вторинної титанової сировини

Відходи титану та його сплавів утворюються на всіх стадіях виробництва металу або сплавів та їх обробки для отримання товарних виробів, а саме від отримання титану губчастого до виготовлення виробів, а також під час використання виробів з титану (амортизаційного брухту).

Загальні ресурси металевих відходів титану та його сплавів складаються з відходів, що утворюються під час виробництва губчастого титану, злитків, напівфабрикатів і виробів, і навіть амортизаційного брухту.

Таблиця 3 – Кількість відходів титану на 1 кг титанової продукції на різних стадіях виробництва [2]

Джерело утворення відходів	Кількість відходів, кг		
	що утворюються	що регенеруються	що втрачають
Отримання товарної титанової губки	0,08	0,04	0,04
Переробка губки на напівфабрикати	0,83	0,31	0,52
Виготовлення виробів із напівфабрикатів	0,55	0,10	0,45
Разом	1,46	0,45	1,01

Під *відходами губчастого титану* розуміють низькоякісний губчастий титан з підвищеним вмістом домішок (кисню, азоту, кремнію, хлору, вуглецю, заліза) і, як наслідок, з підвищеною твердістю. Він маркується як ТГ-Тв, тобто титан губчастий твердий (що має твердість за Брінеллем вище 150 одиниць).

Його утворення зумовлене технологією виробництва губчастого титану, результатом якої є неоднорідний за якістю блок губки.

Відновлення тетраклориду титану магнієм проводять в апараті періодичної дії, що є ретортом, в яку спочатку заливається розплавлений магній, а потім поступово подається рідкий тетраклорид титану. На початку процесу губчастий титан, що утворюється, опускається на дно реактора, поглинаючи при цьому більшу частину домішок, що містяться в магнії. Насичення домішками титанової губки в подальшому відбувається також в результаті взаємодії зі стінками реактора і поглинання верхньою частиною блоку, що сформувався, активних газів, що натікають. В результаті донна частина блоку (нижня плівка) забруднена оксидами

магнію, титану, кремнію. На бічній поверхні розташовані осередкові включення переважно у вигляді залізистих плівок. У верхній частині блоку («капелюші») і гарнісажі – підвищений вміст кисню, азоту, хлору.

Кускові відходи. На всіх цих стадіях і на ділянці «напівфабрикат - готовий виріб» неминуче утворюються відходи, які для титану представлені кусковими відходами, листовим обрізом і стружкою.

Кускові відходи утворюються в різних видах виробництва: ковальсько-штамповому, сортопрокатному, пресовому, механотермічному. До них відносяться кінці та некроти прутків, блюмсів, смуг, профілів, облій, шлюб штампувань та пресувань, обсічка, видра та ін. Більшість амортизаційного брухту також відноситься до категорії шматкових відходів. Природно, що для кускових відходів характерна різноманітність їх форм, типорозмірів та якості.

Технологічні операції, супутні переділу зливка на напівфабрикати, виконуються, як правило, при нагріванні металу в атмосфері повітря до 700...1200 °С. При таких температурах титан інтенсивно взаємодіє з киснем (починаючи з 600 °С), а також азотом повітря (з 900 °С), внаслідок чого поверхневі шари напівфабрикатів, а отже, і відходів, що утворюються при їх виробництві, насичуються киснем. Найбільш окислені відходи ковальського виробництва: на їх поверхні спостерігається значний шар окалини, а глибина розташованого під ним альфованого шару в залежності від режиму нагрівання заготовок під кування і штампування коливається в різних сплавах від 0,2 до 2,0 мм. Для кускових відходів характерним є сприятливе співвідношення маси до площі поверхні. Через це загальний вміст кисню в них нижче, ніж в інших видах відходів.

Листовий обріз. Ці відходи утворюються в листопрокатному та трубному виробництвах, а також у процесі розкрою листів, плит та труб при виготовленні деталей, вузлів та конструкцій. Частина амортизаційного брухту також відноситься до категорії листового обрізу. Для цих відходів характерна різноманітність товщин (від 0,05

до 150 мм), форм (мови, крайка, вирізка, висікання, листова выштамповка та ін.) та ступеня газонасиченості поверхневого шару. На відходах листопростого виробництва мало окалини і глибина газонасиченого шару не перевищує 0,1...0,2 мм. Однак поверхня листів, особливо тонких, велика в порівнянні з масою, тому приріст концентрації кисню в листових відходах може бути значним.

Стружка є найбільш окисленим видом відходів. Вона утворюється при механічній обробці (обточування, стружці, різанні, фрезеруванні, свердлінні) злитків, напівфабрикатів, заготовок та виробів. Стружка, в порівнянні з вихідним металом, збагачена залізом, алюмінієм, кремнієм, вуглецем. Підвищений вміст перших трьох елементів у стружці – результат її забруднення при збиранні та зберіганні. Вуглець потрапляє в стружку у разі застосування охолоджувальної різець емульсії, а також при забрудненні стружки оливами, мастилом, вологою.

Типовими титановими *відходами*, що утворюються у *фасонно-ливарному виробництві* є центральні стояки, литники та прибутки. Їхня кількість у загальному балансі ливарних відходів цеху (або ділянки) становить близько 75-80 %. Частина відходів (3-5 %) утворюється за рахунок браку виливків з геометрії та ливарних дефектів. До ливарних відходів відносяться також залишки металу в приймально-напрямних лотках і сплески в плавильних печах, а також гарнісаж тиглів, що вийшли з ладу (їх сумарна кількість становить близько 13...15 %).