

Лекція 9. ВИРОБНИЦТВО РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ

У групу рідкісних об'єднані усі інші (61 метал) – які у свою чергу, розділені на чотири підгрупи:

- тугоплавкі рідкісні (титан *Ti*, цирконій *Zr*, гафній *Hf*, ванадій *V*, ніобій *Nb*, тантал *Ta*, молібден *Mo* і вольфрам *W*) – всього 8;
- розсіяні рідкісні (галій *Ga*, індій *In*, талій *Tl*, германій *Ge*, селен *Se*, телур *Ti*, реній *Re*, літій *Li*, рубідій *Rb*, цезій *Cs*, берилій *Be*) – всього 11;
- рідкоземельні рідкісні (скандій *Sc*, ітрій *Y*, лантан *La* і лантаноїди - церій *Ce*, празеодим *Pr*, неодим *Nd* та ін.) – всього 17;
- радіоактивні рідкісні (технецій *Tc*, полоній *Po*, францій *Fr*, радій *Ra*, актиній *Ac* і актиноїди - торій *Th*, протактиній *Pa*, уран *U* і трансуранові елементи) – всього 25 металів.

Металургія титану

Титан - сріблясто-білий метал, порівняно легкий ($\rho = 4,51 \text{ г/см}^3$). Тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$), в звичайних умовах відрізняється високою міцністю і в'язкістю. Механічна міцність приблизно удвічі більше, ніж у чистого заліза, і майже в шість разів вище, ніж у алюмінію.

Піддається різним видам обробки. Хімічно досить активний метал, проте, завдяки утворенню на поверхні металу щільної захисної оксидної плівки він має виключно високу стійкість проти корозії.

На нього не діє ні вода ні сірчана кислота, ні морська вода, ні навіть царська горілка. Застосування титану перспективне для використання в багатьох областях, але його поширення в техніці стримується високою вартістю і дефіцитністю.

Титанові сплави знайшли широке застосування у техніці зважаючи на свою високу механічну міцність, яка зберігається при високих температурах, корозійну стійкість, жароміцність, питому міцність, малу щільність і інші корисні властивості.

Основна частина титану витрачається на потреби авіаційної і ракетної техніки і морського суднобудування. Завдяки виключно високому опору корозії у ряді випадків титан незамінний в хімічній промисловості.

Біологічна нешкідливість титану робить його чудовим матеріалом для харчової промисловості і відновної хірургії.

З хімічних сполук широко застосовується діоксид титану TiO_2 , як наповнювач для виробництва фарб, пластмас, паперу і т.д.

За поширенням в земній корі титан займає дев'яте місце (кларк 0,57 %). У вільному виді не зустрічається. Входить до складу більше 100 мінералів. Проте, вони рідко утворюють великі скupчення і далеко не завжди придатні для промислового витягання титану. Промислове значення мають в основному три види титанових руд :

- на основі діоксиду титану (головним чином, рутилу TiO_2);

- на основі титанатів заліза (ільменіту $FeTiO_3$ і титаномагнетиту $FeTiO_3+Fe_3O_4$);

- на основі титанатів кальцію (титаніт $CaTiOSiO_4$, перовскіт $CaTiO_3$ та ін.).

За об'ємом виробництва ільменітового концентрату Україна займає 3 місце у світі (12 %) після Австралії (45 %) і Норвегії (13 %).

Промислові методи одержання титану і його сполук базуються на використанні як початкової сировини концентратів, що містять не менше 92...94 % TiO_2 у рутилових концентратах, 52...65 % TiO_2 у ільменітових концентратах з розсипів і 42...47 % TiO_2 - з корінних родовищ.

Збагачення руд усіх розсипних і більшої частини руд корінних родовищ здійснюються на першій стадії гравітаційним методом. Друга стадія (доведення) ведеться способами магнітної і електричної сепарації з отриманням рутилового, ільменітового, цирконієвого і інших концентратів.

Пірометалургія титану пов'язана з рядом істотних утруднень, що викликаються надзвичайно великою хімічною активністю титану при високих температурах.

Крім того, що титан дуже важко відновити з його оксидів, він при цьому дуже легко поглинає не лише кисень, але і азот, які погіршують його властивості.

Титан дуже чутливий до вуглецю, а також до елементів, що входять зазвичай до складу конструкційних матеріалів пірометалургійної апаратури. Усі ці обставини викликають необхідність ретельно вибирати початкові матеріали і відновники. Найменш придатні як початкові матеріали оксиди титану, а з відновників - вуглець, а також водень.

Для ізолявання процесу відновлення від атмосферного повітря потрібна ретельна герметизація апаратури, вакуум або середовище благородного газу. У зв'язку з цим, нині в промисловості застосовується металотермічне відновлення галидів титану, переважно його тетрахлориду.

Одним з економічних способів відновлення тетрахлориду титану є магнієстермічний.

Магній практично нерозчиняється у титані, що дає можливість відділяти цей метал і його хлорид від титану. Титан і магній зазвичай виробляють на одному заводі, оскільки хлористий магній - побічний продукт при одержанні титану - служить сировиною для одержання магнію.

При виробництві ж титану використовують магній і хлор - побічні продукти при одержанні магнію. Тобто, *виробництво титану є замкнутим циклом за магнієм і хлором.*

Технологічний процес одержання титану з ільменіту представлено на рис.

1. Основні етапи процесу: виплавка титанового шлаку; отримання чотирихлористого титану; відновлення титану з отриманням губки; переплавка титанової губки в зливки.

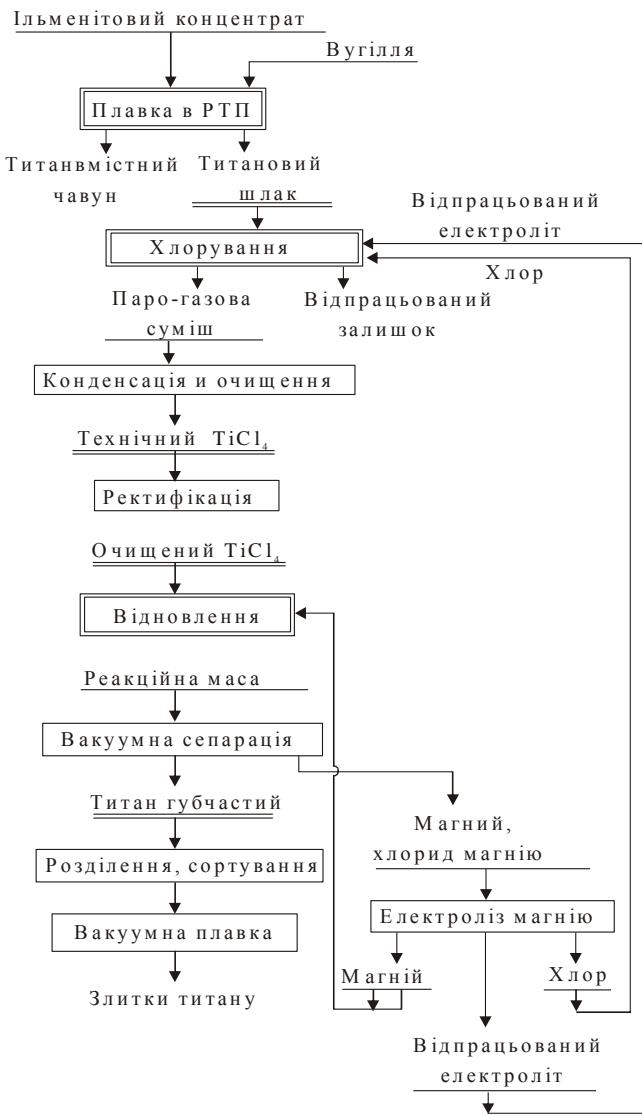


Рисунок 1 - Технологічна схема одержання титану

Виплавка титанового шлаку

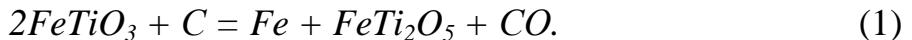
Головною метою відновної плавки ільменітових концентратів є одержання титанових шлаків і, одночасно, титанвмісного чавуну.

За відомих умов одним з продуктів відновної плавки може бути також карбід титану.

Суть процесу полягає в тому, що ільменітовий концентрат плавлять в суміші з вуглецевим відновником у рудно-термічних печах, де оксиди заліза відновлюються, залізо навуглекисловується і виходить чавун.

Нижчі оксиди титану переходжуватимуть у шлак. Чавун і шлак розливають окремо у виливниці. Основний продукт цього процесу - титановий шлак містить 80...90 % TiO_2 , 2.5 % FeO і домішки SiO_2 , Al_2O_3 , CaO та ін. Побічний продукт цього процесу - чавун використовують в металургійному виробництві.

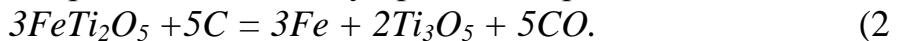
Відновлення заліза з ільменіту протікає складніше, ніж відновлення його з вільних оксидів заліза. При поступовому нагріванні ільменітового концентрату з вуглецем в першу чергу (при температурі ~1000 °C) відбувається відновлення заліза з твердих Fe_3O_4 і Fe_2O_3 , потім - з метатитанату заліза :



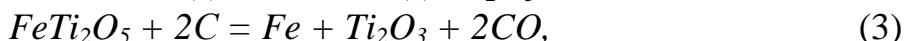
Потім, коли температура досягає 1150 °C, а вміст дітитанату заліза – 70 %, утворюється евтектика, що складається з метатитанату і дітитанату заліза, які починають плавитися.

Таким чином, при 1100...1150 °C відновлення оксидів заліза в ільменіті протікає в твердій фазі з наростаючою швидкістю. Вище за цю температуру настає початкове шлакоутворення, яке негативно впливає на відновний процес.

Разом з цим починається і відновлення титану. При температурі 1150...1250 °C відновний процес в основному протікає за рівнянням:



У інтервалі 1250...1400 °C титан відновлюється до Ti_2O_3 :



а при 1400...1600° С - до TiO . При надлишку вуглецю і при вищих температурах з'являється також карбід титану.



З появою в процесі відновлення титанатів заліза легкоплавких евтектик виникає можливість утворення складних сполук, що кристалізуються у вигляді твердих розчинів, які містять оксиди заліза і титану різних мір окислення. Okрім цих складних титанатів і карбіду титану, в шлаках можуть бути присутніми також карбнітроксиди титану. Присутність усіх цих сполук підвищує температуру плавлення і в'язкість шлаків. Знизити температуру плавлення і в'язкість шлаків можна було б додаванням як флюсу оксидів кальцію, магнію або алюмінію. Проте, це приводить до зниження вмісту титану в шлаках.

З розглянутого видно, що найважливішою умовою, яка визначає хід процесу відновної плавки, являється співвідношення швидкостей відновлення оксидів заліза і плавлення шихти.

Якщо до складу шихти входить порошкоподібний ільменітовий концентрат, швидкість плавлення завжди виявиться більше швидкості відновлення у зв'язку з тим, що температура плавлення ільменіту значно нижча, ніж температура плавлення шлаків, що утворюються в результаті відновлення.

Для відновної плавки використовується шихта, що складається з ільменітового концентрату і вуглецевого відновника. Для забезпечення великої швидкості відновного процесу прагнуть застосовувати відновник підвищеної активності зі зниженою електропровідністю і, як можна, меншим вмістом золи і сірки.

Як відновник цілком придатні кокс, антрацити, а також кам'яне вугілля або вугільні концентрати з малою зольністю. Шихту складають з розрахунку 8,5...13,0 % С. Для кращого використання складових частин шихти, зменшення пилоутворення і зниження витрати електроенергії доцільно працювати з брикетованою шихтою.

У зв'язку з тим, що титановим шлакам властиві висока температура плавлення і велика в'язкість, плавку ведуть в електродугових печах при температурі 1650...1750 °C.

Печі трьохелектродні, круглі, потужністю 3...20 МВА, за пристроєм схожі із сталеплавильними.

Три вертикальні графітовані електроди встановлено таким чином, що вони, не доходячи до підлу ванни, виявляються глибоко зануреними в шихту, тобто при роботі печі електричні дуги закриті шихтою. Середовище зобов'язане бути рівномірно-відновним, тому вугільне футерування непридатне. Подину викладають притертою магнезитовою цеглиною, стінки захищають гарнісажем з тугоплавкого шлаку, отриманим за особливим режимом.

Процес плавки проводять періодично. Чавун випускають через льотку, підняту над черенем на 400 мм, а шлак, - через шлакову льотку.

На 1т шлаку сумарно витрачають 1750 кВт·годин електроенергії.

Хлорування титанової сировини

Хлорування дозволяє розкрити титанову сировину, навіть непіддатливу обробці іншими способами. При цьому титан виходить у формі *тетрахлориду* - продукту з низькою температурою кипіння, який легко очистити від інших елементів - домішок. До того ж, тетрахлорид титану є основним початковим матеріалом для виробництва металевого титану.

Хлоруванням можна витягати титан з різної титанвмісної сировини: руд, концентратів, шлаків та ін.

Усі ці види сировини містять титан в окисленій формі (в основному, у вигляді діоксиду), вільного або сполученого з іншими оксидами.

Хлорування таких матеріалів не можна проводити дією одного хлору з огляду на те, що необхідно зв'язувати і кисень. Хлорування окисленого титану з хорошим виходом тетрахлориду здійснюють при високій температурі хлором у присутності вуглецю і вуглецьвмісних матеріалів. У таких випадках побічними продуктами реакції хлорування будуть діоксид (при недоліку вуглецю) або оксид вуглецю (при надлишку його).

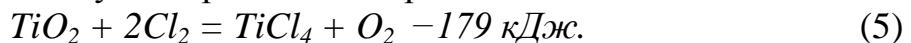
Наявність в реакційній суміші окислу вуглецю, який можна і безпосередньо використати як відновник, може привести до утворення з надміром хлору хлороокису вуглецю (фосгену).

При хлоруванні двоокису титану або титанатів разом з тетрахлоридом може утворитися в деякій кількості і дихлороксид титану, а також складні хлороксиди титану. Оскільки окремі реагенти і побічні продукти розчинні в тетрахлориді титану, останній буде забруднений навіть при отриманні його хлоруванням чистого двоокису титану (у присутності вуглецевого відновника).

Оксиди металів, що є компонентами титанатів, також піддаються хлоруванню. Утворюються трихлорид заліза і хлориди інших супутніх титану металів. Хлорується також діоксид кремнію, що входить в пов'язаному виді до складу титаносилікатів і силікатів порожньої породи, внаслідок чого виходить тетрахлорид кремнію.

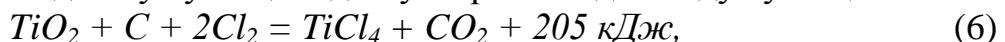
Титанові шлаки є кращою сировиною для хлорування, ніж титанові рудні концентрати. По-перше, це пов'язано з меншим вмістом в них оксидів сторонніх елементів і, отже, з меншою даремною витратою хлору. По-друге, швидкість хлорування титанових шлаків більше швидкості хлорування діоксиду титана і титанатів, оскільки у титанових шлаках знаходяться нижчі оксиди титану. Ці сполуки інтенсивно хлоруються навіть у відсутності відновників.

Реакція діоксиду титану з хлором є ендотермічною:



Ця реакція відрізняється малим виходом, йде лише при дуже високих температурах і не до кінця. У присутності вуглецю хлорування діоксиду титану вільним хлором йде з помітною швидкістю.

Реакція при недоліку вуглецю йде з утворенням діоксиду вуглецю:



а при надлишку - з утворенням монооксиду вуглецю :

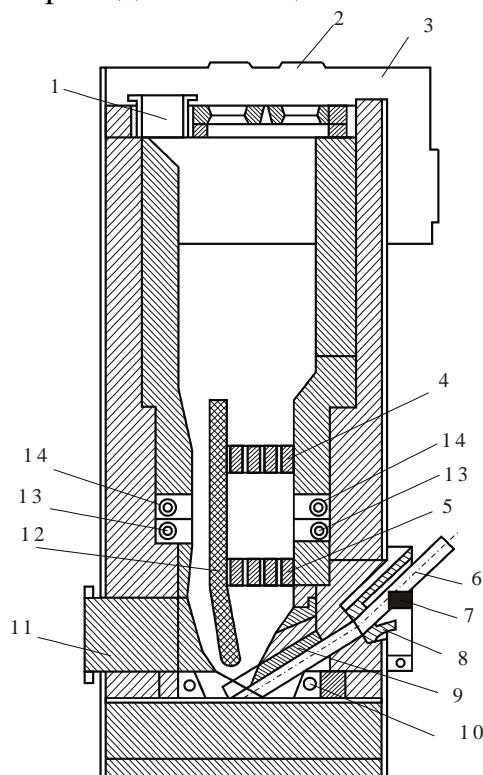


Для досить повного виходу продукту цієї реакції температура має бути близько 800 °C.

Для виробництва тетрахлориду титану нині можуть бути використані три способи:

- хлорування окускованої шихти в шахтних хлораторах;
- хлорування подрібненої шихти в середовищі сольового розплаву;
- хлорування подрібненої шихти в киплячому шарі.

Розглянемо процес хлорування подрібненої шихти в середовищі сольового розплаву. Його проводять в спеціальній ванні (рис. 2).



1 - газохід; 2 - отвір склепіння; 3 - склепіння; 4, 5 - верхня і нижня діафрагми; 6 - хлоропровід; 7 - пробка для чищення; 8 - фурма; 9 - розподільник хлору; 10 - нижній електрод; 11 - лаз; 12 - стінка переточного каналу; 13 - верхній електрод; 14 - водоохолоджувана штанга

Рисунок 2 – Схема сольового хлоратору

Середовищем служить розплавлена суміш хлоридів натрію і калію. Температура процесу 750...800 °C.

Суху подрібнену шихту, що складається з титанового шлаку і коксу (або вугілля), подають в розплав при допомозі стислого повітря (або азоту).

Хлор подають в розплав знизу, він рівномірно розподіляється за усім обсягом ванни. Процес хлорування проходить дуже інтенсивно, і за рахунок його екзотермічності підтримується температура ванни (навіть відводиться надлишкове тепло).

Тетрахлорид титану, що утворюється, в газоподібному стані, разом з іншими леткими продуктами хлорування, відноситься в систему конденсації, а розплав поступово забруднюється нелеткими продуктами, у зв'язку з чим його періодично замінюють новим.

Газоподібний тетрахлорид титану, що утворився в процесі хлорування, забруднений домішками, що знаходяться в пароподібному і аерозольному станах, поступає спочатку в пиловловлючу камеру, що охолоджується зовні повітрям. Тут відбувається осадження більшої частини пилу, механічно захопленого з апарату для хлорування, і конденсація з пари трихлориду заліза. Останній, перейшовши вже в аерозольний стан, також значною мірою осідає в пиловловлючій камері. Пари тетрахлориду титану, що виходять з камери, мають температуру 160...180 °C; вони ще містять деяку кількість пилу, а також пару аерозоля трихлориду заліза.

Ця парогазова суміш поступає в послідовно сполучені конденсатори, що є порожнистими скруберами, зрошуваними холодним тетрахлоридом титану. Тут відбувається конденсація пари тетрахлориду титана і інших хлоридів і остаточне уловлювання пилу і інших аерозолів.

Витікаюча із зрошувальних конденсаторів пульпа поступає в герметичні згущувачі, в яких відбувається відділення пилу і нерозчинних в тетрахлориді титану хлоридів у вигляді шlamу, а освітлений тетрахлорид титану переводиться в збірний бак.

Гази, що виходять із зрошувальних холодильників, містять пари тетрахлориду титану, для уловлювання яких їх пропускають через трубчасті холодильники, що охолоджуються до - 15 °C, і після них - через санітарний скрубер, зрошуваний вапняним молоком.

Після цього звільнені від хлорвмісних речовин гази викидаються в атмосферу.

Технічний тетрахлорид титану зазвичай забруднений хлором, фосгеном, діхлороксидом титану, хлоридами і хлороксидами супутніх титану елементів, - кремнію, алюмінію, заліза, ванадію, ніобію і інших, органічними хлорпохідними. У невеликих кількостях можлива присутність хлоридів і хлороксидів сірки і фосфору.

Окрім розчинених домішок в технічному тетрахлориді титану зазвичай знаходяться домішки хлоридів алюмінію, заліза, магнію, кальцію і інших металів, а також діоксиду титана і вугілля у вигляді тонкодисперсної суспензії.

Тетрахлорид титану при звичайній температурі є безбарвною, прозорою, рухливою, сильно димлячою на вологому повітрі рідиною з їдким запахом.

Забарвлення технічного тетрахлориду титану залежить від вмісту домішок і може змінюватися від ясно-жовтого до темно-бурого.

Технічний тетрахлорид спочатку очищають від механічно зважених домішок. Для цієї мети застосовують фільтрацію через скляну тканину, пористі

керамічні фільтри, азbestове набивання, кислотостійкі тканини з штучного волокна і тому подібне. Мідним порошком відновлюють до нижчих хлоридів (менш летких) трихлороксид ванадію, і дихлордиоксид хрому і тетрахлорид олова. Хлорид алюмінію переводять в нерозчинний хлороксид AlOCl , його осад фільтрують.

Від розчинених домішок тетрахлорид титану звільняють *ректифікацією*, яка заснована на відмінності в температурах кипіння домішок і тетрахлориду титану.

Ректифікацію здійснюють в спеціальних колонах з нержавіючої сталі з дірчастими тарілками. У такій колоні по висоті підтримується різна температура, від температури кипіння одного з компонентів в нижній частині до температури кипіння іншого - у верхній. Початкову рідку суміш вводять в колону в середній частині, а з верхньої і нижньої частин відводять очищені низькокиплячий і висококиплячий компоненти суміші.

Процес очищення ректифікацією тетрахлориду титану проводять в дві стадії.

На першій стадії від тетрахлориду титану відділяють тетрахлорид кремнію, підтримуючи у верхній частині колони температуру його кипіння (58°C). Залишок, що складається з тетрахлориду титану з домішками висококиплячих хлоридів і хлороксидів, направляють в другу колону, в якій, підтримуючи у верхній частині температуру кипіння тетрахлориду титану (136°C), відганяють останній від більш висококиплячих домішок. У відгоні збирається чистий тетрахлорид титану, що містить не більше 0,01% домішок. Втрати титану при очищенні тетрахлориду складають близько 5 %.

Відновлення тетрахлориду титану

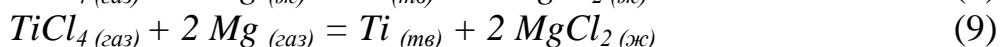
Як відновники титану з його тетрахлориду можуть бути застосовані активні лужні і лужноземельні метали, які не утворюють з титаном ні твердих розчинів, ні сполук.

З цих металів практичне значення мають магній і натрій.

Відповідно до цього в промисловості застосовуються магніє- і натрієтермічні способи одержання металевого титану.

У основі магнієтермічного способу виробництва металевого титану лежить *реакція між газоподібним тетрахлоридом титану і рідким магнієм*

Відновлення тетрахлориду титану ведуть в сталевих герметичних апаратах, заповнених інертним газом (рис. 3). У апарат, в який заздалегідь залиши магній, з регульованою швидкістю поступає з напірного бака рідкий тетрахлорид титану, пари якого вступають в реакцію з рідким і пароподібним магнієм за сумарними реакціями:



Ці реакції екзотермічні; теплові ефекти при 1100 K рівні 492 і 686 кДж/моль , відповідно. Тепла, що виділяється, вистачає для ведення процесу без підведення ззовні.

Нижня температурна межа відновлення обмежена температурою плавлення $MgCl_2$ ($714^{\circ}C$), а верхня межа - $975^{\circ}C$. Вище за цю температуру титан активно взаємодіє із залізом.

Практично процес ведуть при $800\dots900^{\circ}C$.

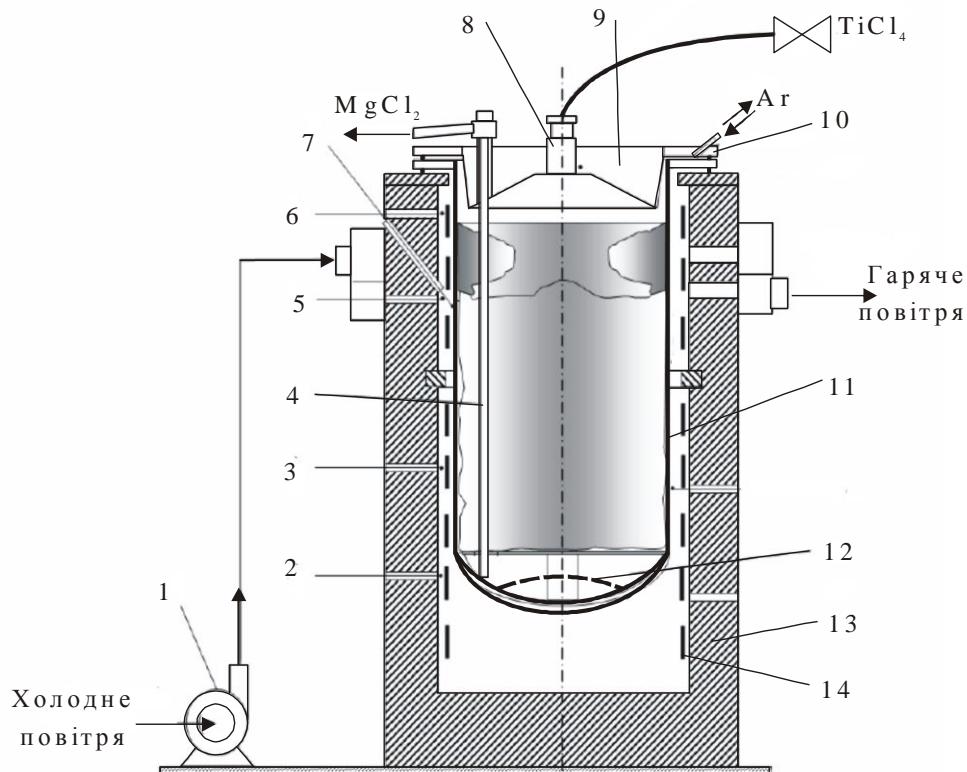
Температуру підтримують автоматичним регулюванням швидкості подачі тетрахлориду титану. Для підвищення продуктивності апарату частину надлишкового тепла відводять, охолоджуючи зовнішні стінки реактору холодним повітрям.

Кристали відновленого титану опускаються на дно реактора, де спікаються, утворюючи пористу масу - губку.

Частина губки нарощується на стінках реактору над розплавом (гарнісаж) за рахунок капілярного підняття магнію по порах і відновлення нижчих хлоридів титану, що сконденсувалися.

В ході відновлення в реакторі накопичується рідкий $MgCl_2$ (на 1 л витраченого магнію утворюється 3,68 л $MgCl_2$). Рівень його поступово піднімається і стає вище за рівень губки, що різко уповільнює процес.

З метою оголення поверхні губки і повнішого використання робочого об'єму реактора хлористий магній періодично випускають через донний або верхній злив.



1 - вентилятор; 2,3,5,6 - термопари; 4 - зливна труба; 7 - термоцип; 8 - патрубок для подачі $TiCl_4$; 9 - кришка; 10 - патрубок для аргону; 11 - реторт; 12 - псевдоднище; 13 - електропіч; 14 - нагрівач
Рисунок 3 - Схема апарату відновлення з верхнім зливом ПВС-410

У міру накопичення в реакторі губки відновлення протікає в основному завдяки капілярному підняттю магнію по порах губки до її поверхні, причому

найшвидше губка росте в центральній частині, оскільки в центрі вища концентрація $TiCl_4$ і вище температура.

У завершуючий період (після використання 50...60 % магнію) велика частина магнію знаходиться в порах губки, важкодоступних для контакту з хлоридами титану. Процес уповільнюється.

Тому подачу $TiCl_4$ припиняють, реактор витримують при ~900 °C для завершення відновлення нижчих хлоридів

В процесі відновлення зливають 75...80 % загальної кількості $MgCl_2$, що утворився, і направляють на електроліз.

У промисловій практиці реактори (реторти) виготовляють з жаростійкої сталі 12Х18Н9Т.

Реторти розраховані на отримання за один цикл від 2,0 до 4,7 т титанової губки. Діаметр реторту складає від 1 до 2 м, висота - від 2 до 3 м.

Кришка реактору заглиблена в реторту (на ~300мм), що виключає утворення у верхній частині холодної зони, де можуть конденсуватися нижчі хлориди.

В процесі відновлення контролюють і регулюють температуру стінок реактору, витрату тетрахлориду титану і тиск в апараті. Автоматична система за сигналами датчиків температури зв'язує витрату $TiCl_4$ і подачу повітря, що охолоджує, від вентиляційної установки в потрібні зони печі.

Після закінчення процесу реактор витягають з печі і охолоджують до 25...40 °C водою на спеціальному стенді.

Завершальними операціями циклу магнієtermічного відновлення $TiCl_4$ є вакуумна сепарація, вибірка і обробка губчастого титану.

Продукт відновлення - *реакційна маса*, містить 55...69 % Ti , 25...35 % Mg , 9...12 % $MgCl_2$.

Для відділення магнію і $MgCl_2$ від титанової губки застосовують вакуумну дистиляцію, яка заснована на високому тиску пари магнію і $MgCl_2$ при 850...950° C.

При тривалому нагріванні титанової губки у вакуумі хлористий магній і магній випаровуються і осідають на поверхні охолоджуваного водою конденсатора.

На вітчизняних заводах дистиляцію здійснюють в реторті відновлення без вивантаження реакційної маси, причому як конденсатор використовують оборотну реторту, тобто порожній очищений від губки реактор відновлення.

Після закінчення сепарації реторту-конденсатор відділяють і застосовують як реактор в наступному циклі відновлення.

Після закінчення дистиляції апарат заповнюютьargonом, охолоджують, і реактор з губкою поступає у відділення переробки губки. Губку, що припеклася до стінок реактора, відділяють пневматичними зубилами, після чого витягають блок. Ця операція трудомістка.

Останнім часом розроблено більш досконаліший процес видавлення блоку на пресі.

Гарніажну і кричну (основну) частини блоку губки комплектують в товарні партії окремо у зв'язку з дещо вищим вмістом в першій домішок.

Блок роздавлюють під пресом на великі шматки, потім проводять середнє дроблення на зубчастій і дрібне на дисковій дробарках.

Подрібнену губку розділяють на товарні фракції по величині (наприклад, 12.70 мм, 5.12 мм). Після візуального відбракування на транспортній стрічці їх об'єднують в партії.

Якість титанової трубки першого сорту ТГ100 вітчизняного виробництва характеризується наступним максимально допустимим вмістом домішок, %: 0,08 C1; 0,07 Fe; 0,02 H; 0,03 C; 0,04 Si.

Твердість за Бринеллем переплавленого зразка < 1000 МПа.

Плавка титанових зливків

Металевий титан, що отримується у вигляді губки або порошку, не може бути безпосередньо використаний для технічних цілей. Для практичного застосування титан повинен бути переплавлений в компактний щільний матеріал.

Особливості процесу плавки титанової губки, в результаті якого можуть бути отримані великі (до 4 т) зливки титану, визначаються здатністю розплавленого титану активно взаємодіяти з газами атмосфери і майже з усіма відомими вогнетривкими матеріалами. У зв'язку з цим плавку титанової губки доводиться проводять у *вакуумі або в атмосфері благородних газів*.

Титан при високій температурі, особливо в розплавленому стані, взаємодіє з більшістю вогнетривких матеріалів. У зв'язку з цим вживані зазвичай вогнетривкі матеріали на силікатній основі абсолютно непридатні для плавки титану.

Вогнетривкими матеріалами при плавці титану можуть служити рекристалізований оксид кальцію, діоксид торію і діоксид цирконію з титаном. Проте застосуванню цих матеріалів перешкоджає їх дорожнеча, а також забруднення ними титану. Тому плавку титану проводять в *мідному охолоджуваному тиглі* в атмосфері аргону або у вакуумі. Для плавки застосовуються, головним чином, дугові печі з електродом, що витрачається (рис. 4).

Найчастіше електрод необхідно довжини виготовляють поза піччю шляхом пресування титану губчастого (чи порошку) на гідравлічних пресах в сталевих прес-формах в циліндричні брикети, які зварюють до потрібної довжини.

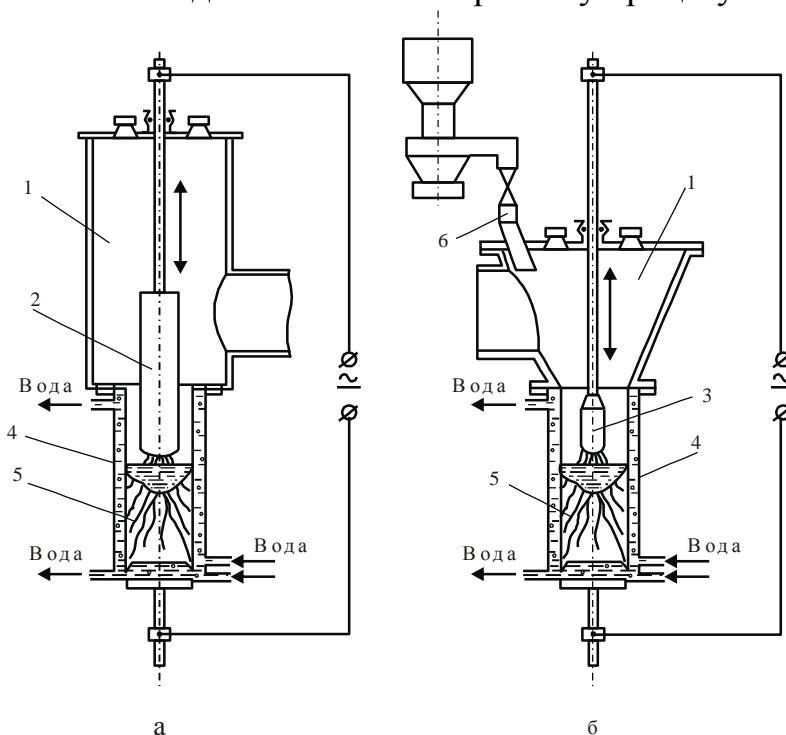
Іноді окремі брикети сполучають в електрод, що витрачається, спіканням при контактному нагріванні в самій дуговій печі. Приварений до утримувачу електрод, що витрачається, поміщають в піч, що має довгу мідну виливницю, яка охолоджується водою.

Дугова піч монтується в камері з товстими залізобетонними стінами і перекриттями. Для утворення дуги застосовують переважно постійний електричний струм, причому катодом є електрод, а анодом - розплав.

При проведенні плавки у вакуумі (залишковий тиск 1,3 Па) горіння дуги обумовлюється утворенням в просторі між електродом і розплавом іонізованої пари титану і домішки магнію (тиск пари 13,3 Па).

Довжина дуги підтримується в межах 3...4 см при напрузі від 27 до 32В і силі струму 5400 А.

Після закінчення плавки отриманий зливок титану поступово охолоджується протягом 2...3 годин. Якість зливків, що отримуються при дуговій плавці, залежить від технологічного режиму процесу.



1 - вакуумна камера; 2 -расходуемый електрод; 3 - тугоплавка насадка електроду, що не витрачається; 4 - кристалізатор; 5 - зливок, що наплавляється; 6 - живильник шихти.

Рисунок - Схема дугової печі : а - електродом, що витрачається; б - з електродом, що не витрачається

Повторна плавка, яка застосовується нині, покращує якість зливка.

Проте слід зазначити, що структура зливка металевого титану, отриманого методом дугової плавки, не завжди однорідна.