

# МАТЕРІАЛИ ІV МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ «ТИТАН-2016: ВИРОБНИЦТВО ТА ВИКОРИСТАННЯ В АВІАБУДУВАННІ»

УДК 669.054:669.295

Г. А. Колобов, канд. техн. наук А. В. Карпенко, А. В. Бубинец  
Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье

## РАФИНИРУЮЩИЕ ПЕРЕПЛАВЫ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

*Рассмотрены и проанализированы виды плавки титана и титановых сплавов с точки зрения их рафинирующей способности, методы раскисления титана, а также способы получения титана высокой чистоты.*

**Ключевые слова:** титан, вакуумная дуговая плавка, электронно-лучевая плавка, плазменно-дуговая плавка, индукционная плавка, электрошлаковая плавка, гарнисажная плавка, раскисление, электролитическое рафинирование, йодидное рафинирование, субхлоридный процесс, зонная плавка, ликвационное рафинирование, электроперенос.

### Введение

Получаемый в промышленных масштабах методом магнитермического восстановления четыреххлористого титана губчатый титан содержит в зависимости от марки от 0,2 до 0,5 % суммы примесей, является полупродуктом и предназначен для переplавки в слитки.

При плавке шихты, основой которой является губчатый титан, происходит увеличение содержания примесей (в основном газовых), и слиток нелегированного титана содержит уже порядка 0,5...1,0 % суммы примесей. Такой титан в иерархии чистоты металлов относится к технически чистым, но в большинстве случаев удовлетворяет требованиям, предъявляемым промышленностью к титановым сплавам как к конструкционным материалам общего назначения.

Для получения слитков титана и титановых сплавов используют различные виды плавки: вакуумную дуговую (ВДП), электронно-лучевую (ЭЛП), плазменно-дуговую (ПДП), индукционную (ИП), электрошлаковую (ЭШП) и гарнисажную, в том числе способ ГРЭ. Современные тенденции в металлургии титана направлены на использование в шихте максимально возможного количества отходов, которые являются дополнительным источником попадания примесей в слиток. Поэтому при переplавке шихты тем или иным способом на стадии пребывания металла в жидком состоянии стремятся использовать рафинирующие возможности плавки.

Для использования в специальных целях (атомное машиностроение, производство сверхпроводящих ма-

териалов, монокристаллов для постоянных магнитов, распыляемых мишеней и пр.) требуется титан высокой чистоты. Такой титан получают из технически чистого титана электролитическим и йодидным рафинированием, кристаллофизическими методами (зонной плавкой и методом Чохральского) и электропереносом [1, 2].

**Рафинирующие плавки.** Самый распространенный вид плавки титана – вакуумная дуговая отличается минимальным рафинирующим эффектом. Характерной особенностью ВДП с расходуемым электродом является ограниченная масса жидкой ванны металла и одновременное совмещение в её пределах процессов плавления и кристаллизации. Все примеси (металлические и неметаллические), вносимые в плавку с шихтой, или растворяются в жидком титане, или образуют в слитке тугоплавкие включения [3].

Повышение степени вакуума расширяет рафинирующие возможности дуговых печей. Обычная вакуумная дуговая печь не позволяет достичь высокой чистоты слитка по газовым примесям, в частности по кислороду, из-за паров воды, сорбированной на её поверхности. Как сообщается в [4], в ультравысоковакуумной печи удалось получить сплав  $Ti - 47at. \% Al$  с содержанием кислорода  $45 \text{ млн}^{-1}$ . В качестве исходных материалов использовали титан чистотой 6N и алюминий чистотой 99,9998 %.

Титан, полученный методом электронно-лучевой плавки, чище металла, получаемого вакуумной дуговой плавкой, по содержанию газовых, металлических и неметаллических примесей (табл. 1).

**Таблица 1** – Сравнительное содержание примесей в слитках сплава ВТ1-0, выплавленных способами ВДП и ЭЛП

Вид плавки	Примеси, % масс.						
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C	H <sub>2</sub>	Fe	Si	Σ <sub>примесей</sub>
ВДП	0,180	0,038	0,081	0,008	0,250	0,12	0,667
ЭЛП	0,007	0,005	0,030	0,005	0,072	0,03	0,149
K <sub>вдп</sub> /K <sub>элп</sub> *	25,7	7,6	2,7	1,6	3,5	4,0	4,5

\* – Отношение содержания примесей в слитках ВДП к концентрации примесей в слитках ЭЛП

Плавка в электронно-лучевых печах создаёт благоприятные возможности для проведения рафинирования и формирования плотного слитка. Процесс плавки титана осуществляется в вакууме 0,1...0,01 Па, что исключает загрязнение металла примесями азота и кислорода из атмосферы печи. При ЭЛП титана происходит его рафинирование от водорода, повышенное содержание которого приводит к охрупчиванию титана [5]. Математическая модель процесса удаления водорода из титана определяет зависимости его содержания от технологических параметров плавки и физико-химических констант процесса [6].

Содержание кислорода в слитках титана электронно-лучевой выплавки также уменьшается по сравнению с титаном вакуумной дуговой плавки. В работе [7] построена математическая модель процесса растворения кислородсодержащих тугоплавких включений в расплаве титана, которая позволяет рассчитать зависимости скорости растворения частицы от температуры расплава, а также длительности полного растворения включения от его химического состава и начальных размеров.

В работе ННЦ ХФТИ [8] в качестве исходного материала для ЭЛП титана использовали губчатый титан марки ТГ90. Были получены слитки титана диаметром 150 мм чистотой 4N. Более чистый титан был получен после ЭЛП йодидного титана. Отмечается, что ЭЛП титана благоприятно сказывается на вакуумных условиях установки из-за хороших геттерных способностей слоёв титана, осаждающихся на стенках камеры печи за счет испарения.

В Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины разработана технология выплавки титановых сплавов в вакууме методом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ). В этом методе исходную шихту непрерывно подают в промежуточную емкость, где она плавится под действием электронных лучей, а затем жидкий металл сливают в кристаллизатор, в котором происходит регулируемое затвердевание расплава. Технология ЭЛПЕ имеет ряд существенных преимуществ перед традиционной технологией ВДП, в том числе она обеспечивает гарантированное удаление включений высокой (более 5 г/см<sup>3</sup>) и низкой (менее 4 г/см<sup>3</sup>) плотности [9]. За время выдержки жидкого металла в промежуточной емкости тяжелые включения опускаются на дно и накапливаются в

гарнисаже, в то время как легкие включения всплывают на поверхность расплава, где разрушаются под действием электронного луча [10]. Наличие промежуточной емкости не только создает благоприятные условия для рафинирования от неметаллических включений и водорода и для усреднения химического состава слитка, но и исключает жесткую взаимосвязь между плавлением и кристаллизацией жидкого металла, что позволяет пространственно разделить эти два процесса и, следовательно, отдельно ими управлять.

Технология ЭЛПЕ позволила получать слитки сплавов ВТ1-0 и ВТ1-00 массой до 5 т с улучшенной структурой, которые по содержанию водорода, кислорода и азота были более чистыми, чем титан вакуумно-дуговой плавки [11]. В работе [12] также показано существенное снижение содержания в сплавах титана электронно-лучевой выплавки примесей азота и водорода, которое, наряду с практически полным удалением т.н. неконтролируемых примесей (K, Na, Ca, Cl), значительно повышает запас пластичности, способствуя созданию новых систем легирования, в том числе с использованием кислорода в качестве легирующего элемента.

Азот в титане находится не только как компонент твердого раствора, но и в виде неметаллических включений. Эти включения представляют собой твердые и хрупкие частицы α - титана, насыщенного азотом, или частицы нитрида титана, получившие название «включения низкой плотности» (LDI). Эти частицы являются концентраторами напряжения и источниками зарождения усталостных трещин. В работах [13,14] показано, что в процессе ЭЛПЕ титана и его сплавов происходит растворение азотсодержащих включений в жидком титане. Методами математического моделирования изучены механизм и кинетика процесса растворения азотсодержащих включений и установлены зависимости скорости растворения частиц от температуры расплава. Для условий ЭЛПЕ определены временные значения полного растворения азотсодержащих частиц различного химического состава и размеров.

Кроме азотсодержащих включений LDI, в слитках титана могут быть включения осколков твердосплавного инструмента, вносимые с шихтовыми материалами (стружкой). Они имеют высокую температуру плавления и большую плотность и получили название «включения высокой плотности» (HDI).

В отличие от ВДП, перегрев металла и продолжительность его пребывания в жидком состоянии в промежуточной ёмкости при ЭЛПЕ являются основными факторами, определяющими возможность рафинирования титана от твердых включений. Механизм удаления дефектов при ЭЛПЕ заключается в растворении азотсодержащих включений с низкой плотностью и осаждении включений с высокой плотностью [10]. Так, ещё в 1987 г. сообщалось, что фирма «*Viking Metallurgical*» (США) получает в печи с двумя электронными пушками мощностью по 1200 кВт каждая титановые слитки сечением 460...1200 мм и массой до 10 т. Для плавки стружки, содержащей осколки твердых сплавов, печь была оборудована форкамерой для отстаивания тяжелых частиц.

Печь с рафинирующим подом для очистки титана от легких оксинитридных и тяжелых металлических включений заявлена в патенте США [15]. Под содержит открытую емкость, разделенную на три зоны, первая и третья из которых имеют заданную глубину и сообщаются между собой посредством второй зоны, глубина которой меньше, чем у первой и третьей зон.

В другом патенте США [16] заявлена электронно-лучевая печь для рафинирования титана и разливки его в слитки. Печь имеет плавильный и транспортировочный водоохлаждаемые горны, водоохлаждаемую вакуумную камеру, несколько электронных пушек и кристаллизатор, из которого вытягиваются слитки. Горны и кристаллизатор разделены между собой порогами. По мере прохождения расплавленного титана от плавильного горна до кристаллизатора примеси испаряются.

В нескольких работах обсуждается возможность получения титана высокой чистоты электронно-лучевой плавкой металла после его электролитического рафинирования. В [17] отмечается, что в процессе ЭЛП происходит эффективное рафинирование титана от легколетучих металлов (Al, Mn, Mg, Cr, Cu) и менее эффективное от железа и никеля. Более тугоплавкие, по сравнению с титаном, примеси циркония, ниобия и тантала увеличивают свое относительное содержание в титановом слитке за счет преимущественного испарения при плавке основы (титана). Применение в качестве исходного материала электролитического титанового порошка двойного рафинирования с низким содержанием примесей внедрения позволило получить слитки титана повышенной чистоты.

Институт ГИРЕДМЕТ разработал технологическую схему получения титана высокой чистоты, сочетающую электролитическое рафинирование губчатого титана или отходов титана с электронно-лучевым рафинированием полученного электролитического порошка в высоком вакууме [18]. Готовой продукции были слитки и мишени для магнетронного распыления, изготовленные из слитков путем их отжига и пластической деформации, и порошки требуемой крупности, полученные совмещением методов гидрирования и дегидрирования слитков в одном аппарате.

В [19] электронно-лучевой плавке (вакуум  $< 5 \cdot 10^{-8}$  атм) подвергали игольчатые кристаллы титана, полученные электролизом расплава  $K_2TiF_6-NaCl$  при температуре  $750^\circ C$ , напряжении 80 В и силе тока 200 А. В результате переплава получали высокочистый титан, содержащий, г/т:  $\leq 250 O_2$ ;  $\leq 10 Fe, Ni, Cr \leq 0,1 Na, K$  и пригодный для изготовления проволоки.

Двухступенчатый процесс, включающий электролиз с получением игольчатых кристаллов титана и плавку в электронно-лучевой печи с получением слитка, предложен в патенте США [20]. Электролитом служил расплав  $K_2TiF_6-NaCl$  с добавкой  $TiO_2$ . Параметры электронно-лучевой плавки следующие: вакуум  $2 \cdot 10^{-5}$  мбар, скорость плавления 1,75...2,30 кг/ч. Содержание примесей в выплавленном слитке составило,  $\% \cdot 10^{-4}$ :  $< 150 O_2$ ; по  $< 0,8 Ni$  и  $Cr$ ; по  $0,05 Na$  и  $K$ ; по  $< 0,001 U$  и  $Th$ .

Плазменно-дуговую плавку титана также можно рассматривать как рафинирующий переплав (ПДРП). Наряду с ЭЛПЕ, плазменно-дуговая плавка является наиболее перспективной технологией удаления из титана азотсодержащих включений, поскольку позволяет перегревать поверхность расплава до  $200^\circ C$  выше температуры плавления, а в отдельных зонах и выше, и, кроме того, дает возможность поддерживать металл в жидком состоянии любое необходимое время [21]. Расчеты параметров режима ПДРП титановых заготовок можно проводить по методике, основанной на использовании зависимостей площади проплавления металла от силы тока и скорости перемещения дуги [22].

В процессе переплава титанового скрапа методом ПДП получают слитки со значительно меньшим содержанием газовых примесей (азота и водорода) по сравнению с исходной шихтой. Так, анализы химического состава слитков, полученных плавкой отходов сплава  $Ti-6Al-4V$  на экспериментальной плазменной печи с использованием гелия в качестве плазмообразующего газа, показали, что содержание азота и водорода в полученных слитках заметно снизилось по сравнению с исходной шихтой [23, 24]. Глубокая очистка от водорода наблюдалась также в слитках, полученных в печи компании *Teledyn Allvac*, оборудованной четырьмя плазмотронами и работающей в атмосфере гелия [25].

Переплав отходов губчатого титана с повышенным содержанием хлоридов показала, что при содержании хлоридов в губке до 0,25 % целесообразна ПДП, а при более высоком содержании хлоридов предпочтительнее становится индукционная плавка [26].

Применение технологии *индукционной плавки* в секционном кристаллизаторе для переплава губчатого титана с повышенным содержанием хлора показало, что при оптимальных электрических параметрах возможно стабильное проведение процесса плавки. Содержания железа и азота в полученных слитках практически не изменились, а содержание кислорода снизилось в 2...3 раза по сравнению с исходной шихтой.

Литейный скрап алюминидов титана сильно загрязнен примесями кислорода и других элементов, в связи,

с чем нуждается в предварительном раскислении и рафинировании. В работе [27] испытана новая технология, состоящая из следующих последовательных операций: вакуумная индукционная плавка в специальных керамических тиглях, раскисление переплавкой под реактивным шлаком и рафинирование вакуумной дуговой плавкой.

*Электрошлаковая плавка* (ЭШП) была разработана в СССР в начале 50-х годов применительно к получению качественных сталей как рафинирующий переплав, при котором металл переплавляется в ванне электропроводящего синтетического шлака под действием теплоты, выделяющейся в шлаке при прохождении через него электрического тока. Жидкий металл просачивается через шлак и застывает под ним в слиток. Обработка шлаком очищает металл от вредных примесей, а затвердевание в водоохлаждаемом кристаллизаторе обеспечивает желаемую структуру металла.

В свое время электрошлаковый переплав был заявлен как метод очистки титана от азота [28]. Действительно, ЭШП позволяет эффективно растворять нитридные включения [29]. При других способах плавки время растворения высокоазотистых включений реально встречающихся в практике размеров может оказаться больше времени пребывания титана в жидком состоянии. В то же время при ЭШП скорость растворения высокоазотистых включений при определенных условиях значительно выше, особенно при добавлении в шлак сильных раскислителей.

В 90-е годы XX столетия электрошлаковая плавка титановых сплавов была предложена как способ уменьшения содержания газовых примесей в слитке. С этой целью плавку вели в закрытой печи в атмосфере аргона, а в качестве шлака использовали смесь  $\text{CaF}_2$ -CaO с добавкой металлического кальция, который выполнял роль раскислителя [30].

Применение электрошлаковой технологии к плавке титана предусматривает использование камерных печей (КЭШП), работающих в защитной или инертной атмосфере с активными металлосодержащими флюсами (например,  $\text{CaF}_2$ -Ca) [31, 32] для рафинирования титановых сплавов от обогащенных азотом включений (ОАВ). Применение кальцийсодержащего флюса позволяет создать необходимые термодинамические условия для разложения ОАВ в процессе КЭШП. В результате переплава в этих условиях получили слитки титана с содержанием примесей (масс. %):  $0,03 \dots 0,06 \text{ O}_2$ ;  $0,005 \dots 0,006 \text{ N}_2$ ;  $0,003 \dots 0,005 \text{ H}_2$ ;  $0,01 \text{ C}$ . Эта технология может стать альтернативной вакуумным переплавленным процессам, или же слиток, полученный рафинирующим электрошлаковым переплавом губчатого титана, может быть использован как расходный электрод для финишной ВДП (рис. 1).

Электрошлаковый переплав под активными шлаковыми системами в печах камерного типа в контролируемой атмосфере позволяет существенно расширить возможности переплавленных процессов титана. Способу

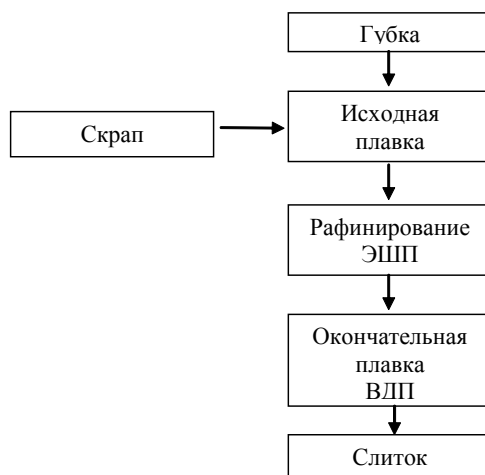


Рис. 1. Схема применения ЭШП для рафинирования титана от высокоазотистых включений

КЭШП присущи все достоинства классического электрошлакового переплава – рафинирующая шлаковая среда, направленная кристаллизация и хорошая поверхность слитка. Технология КЭШП позволяет утилизировать титановые отходы (скрап, стружку) с получением качественных слитков коммерческой чистоты [33].

Механизм растворения нитридных включений предполагает массоперенос азота через шлаковую ванну от включения к пленке расплавленного металла на торце электрода с последующим переходом в твердый раствор в формирующемся слитке [34]. КЭШП обеспечивает хорошую химическую и структурную однородность титановых слитков. Введение в шлаки КЭШП металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от азота и кислорода на  $10 \dots 15$  и  $20 \dots 25$  %, соответственно [35].

В процессе переплава губки возможно, наоборот, легирование титана кислородом из газовой фазы. При этом содержание кислорода в металле, по сравнению с исходным, повышается в  $2 \dots 7$  раз [36]. КЭШП позволяет легировать титан и углеродом в исследованном диапазоне с  $0,022$  до  $0,340$  % при применении лигатур в виде нанокристаллических трубок или порошка углерода микроразмеров. Легировать титан кислородом можно также из порошка  $\text{TiO}_2$  микро- и наноразмеров от  $0,175$  до  $0,73$  %, при этом твердость титана повышается от  $123$  до  $294$  НВ, а структура слитка изменяется путем измельчения дендритов [37].

КЭШП позволяет перерабатывать отходы титанового производства в виде счинок реакционной массы с крышек реторт в кондиционные слитки, причем введение в процессе переплава счинок в шлак металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от кислорода и азота [38].

Авторы обзорной статьи [39], после обсуждения всех аспектов ЭШП титана, приходят к выводу о перспективности применения этой технологии как для прямого переплава губчатого титана и отходов, так и для рафи-

нирования титана от высокоазотистых включений.

Современные виды плавки шихты различного состава, в том числе содержащие лом и отходы, позволяют получать слитки титановых сплавов повышенной чистоты. Так, плавильное производство ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» для производства титановых полуфабрикатов роторного назначения, помимо традиционной технологии ВДП, использует все плавки в печах с холодным подом, располагая электронно-лучевой установкой, плазменно-дуговой печью и двумя *гарнисажными дуговыми печами* типа ГРЭ. На настоящий момент приоритет среди печей с холодным подом принадлежит гарнисажным дуговым печам [40, 41].

**Раскисление титана.** Одной из важных проблем, возникающих при использовании в шихте металлических титановых отходов, является раскисление титана, то есть удаление избыточного кислорода, вносимого в слиток, в том числе и с отходами. Раскисление титана кальцием, обладающим большим сродством к кислороду, рассмотрено в работе [42]. На основании величин изменения свободной энергии образования оксидов сделан вывод о том, что при 1000 °С равновесное содержание кислорода в титане в присутствии кальция (система Ti-Ca-O) составляет 0,05 %. Термодинамические расчёты показали, что добавка к флюсу CaCl<sub>2</sub> снижает активность в нём CaO и в результате позволяет снизить равновесное содержание кислорода в титане. Показано, что обработка титана парами кальция при 1000 °С в присутствии CaCl<sub>2</sub> в флюсе позволяет снизить содержание кислорода в титане с нескольких сотен до нескольких десятков частей на миллион.

Способ раскисления не только титана, но и таких химически активных металлов, как Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, содержащих < 1 % кислорода, предложен в патенте США [43]. Способ отличается тем, что металл-раскислитель диспергируют в легкоплавком металле-носителе, например Na, Li, K, Mg, Zn, который впоследствии легко отделить от раскисляемого тугоплавкого металла дистилляцией. Сущность процесса заключается в том, что раскисляемый металл совместно с раскислителем и носителем плавят в инертном тигле в реторте, заполненной инертным газом, выдерживают 1...10 ч при температуре 700...1200 °С, после чего реторту вакуумируют и отгоняют металл-носитель. После охлаждения тугоплавкий металл обрабатывают подкисленным раствором. В результате раскисления по этому способу содержание кислорода снижается на 70...90 %.

Этот способ, известный как DOSS-процесс, успешно опробован для удаления кислорода из токарной титановой стружки [44]. В одной партии стружки содержание кислорода было снижено с 0,258 до 0,077 %, в другой – с 0,215 до 0,065 %.

Способ раскисления титана в процессе ЭЛП предложен в патенте Японии [45]. В качестве исходного материала использовали титан, полученный магниетермическим восстановлением TiCl<sub>4</sub> или алюмотермичес-

ким восстановлением TiO<sub>2</sub>, с добавкой алюминия или кремния. При плавке в результате их взаимодействия с кислородом, растворенным в титане, образуются оксиды низшей валентности (Al<sub>2</sub>O, AlO, SiO), которые возгоняются. В результате получают титановый слиток с низким содержанием кислорода.

На основе анализа результатов термодинамического исследования восстановительной способности водорода по отношению к окисленному титану в работе [46] разработаны теоретические принципы и технологические схемы процесса рафинирования титана водородом. Полученные результаты как по изменению микротвёрдости, так и по содержанию кислорода в поверхностном слое титановых образцов подтвердили возможность реализации водородной технологии рафинирования титана от кислорода.

**Получение высокочистого титана.** В промышленных масштабах для этой цели используют электролитическое рафинирование и йодидный процесс. Электролитическое рафинирование применяется для получения из несортного губчатого титана и отходов сплавов качественного продукта в виде порошков регулируемой крупности.

*Электролитическое рафинирование* значительно повышает чистоту титана по газовым примесям (кислороду и азоту), а также углероду, железу, кремнию и некоторым другим примесям. Обычно в качестве электролита используется солевая расплав на основе эквивалентной смеси NaCl-KCl, содержащей определённое количество низших ионов титана [47]. В работе [48] для получения высокочистого титана электролитическим рафинированием губчатого титана использовали расплав CaCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>2</sub>. При оптимальном режиме электролиза (температура 900 °С, плотность тока 0,5 А/см<sup>2</sup>, концентрация ионов Ti<sup>2+</sup> 6 %) получен титан чистотой 99,95 % (исходная чистота составляла 98,65 %).

Технология *йодидного рафинирования* даёт продукт, как минимум, на порядок более чистый, чем губчатый титан, по примесям кислорода, азота и магния. Метод йодидного рафинирования титана основан на обратимости реакции образования и термической диссоциации газообразного тетраиодида титана. Эффект глубокой очистки титана от примесей в этом процессе достигается за счёт различия в физико-химических свойствах систем Ti-I<sub>2</sub> и Pr-I<sub>2</sub> (где Pr- примесь), в первую очередь, энергий Гиббса образования соответствующих йодидов, а также кинетических факторов, зависящих от температур и скоростей взаимодействия основного металла и примесей с йодом. В качестве исходного материала могут быть использованы губчатый титан, электролитический титановый порошок, а также отходы нелегированного титана марки ВТ1-0 в виде стружки. При этом эффективность йодидной очистки сильно зависит от типа исходного сырья и уровня содержания примесей в нём.

В промышленных условиях процесс йодидного рафинирования осуществляют в аппаратах, изготовлен-

ных из сплавов, коррозионноустойчивых к действию паров йода и  $Ti_4$  (в работе [49] использовали аппарат из сплава марки ХН78Т). Для рафинирования титана могут быть применены аппараты типов Ц-40 и Г-20, предназначенные для получения йодидных циркония и гафния [50]. В зависимости от режимов проведения процесса рафинирования получают плотные мелкокристаллические или крупнокристаллические, менее плотные прутки, сформированные на титановой нити. Масса прутков, полученных за один цикл, достигает 10...12 кг.

Программа расчёта вольт-амперных характеристик процессов йодидного рафинирования титана и гафния в металлических аппаратах полочного типа с осаждением металлов на нескольких последовательно соединённых нитях в форме шпилек разработана в работе [51]. Программа рекомендована для использования в процессах йодидного рафинирования с автоматизированным управлением и опробована на аппарате Г-20 в ОАО «Чепецкий механический завод».

Обычная чистота йодидного титана составляет 99,9...99,95 %. Термодинамический анализ процесса получения высокочистого титана йодидным методом позволил определить оптимальные режимы образования и разложения  $Ti_4$ : температура образования 800...900 К, разложения 1300...1500 К [52]. При соблюдении этих режимов был получен титан чистотой 99,995 %. Чистота титана по металлическим примесям составила 42 млн<sup>-1</sup>, основные примеси (железо, никель, марганец) поступали в результате коррозии аппаратуры. Содержание кислорода составило 500 млн<sup>-1</sup>, углерода 50 млн<sup>-1</sup>.

Высокочистый титан может быть также получен, если операции йодирования предшествуют или следуют за ней другие рафинировочные технологии. Так, в патентах США [53,54] йодидному рафинированию подвергали катодные кристаллы титана, полученные электролитическим рафинированием металлотермического губчатого титана. Чистота катодного металла составляла 99,9999 %, содержание кислорода – 100 млн<sup>-1</sup>. Такой металл переплавляли в электронно-лучевой печи, получая слиток чистотой 7N, либо подвергали йодидному рафинированию. В этом случае йодирование вели при температуре 750 °С, а разложение йодида при 1300...1400 °С и давлении  $(100...500) \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. также с получением металла чистотой 7N. В работе [55] сообщается о получении титана чистотой до 6N при очистке магнетермического губчатого титана йодидным способом с последующим ионно-плазменным переплавом.

Институт ФТТ РАН предложил комбинированную очистку губчатого и йодидного титана [56]. Бромирование губчатого титана с последующей электронно-лучевой зонной перекристаллизацией позволяет получать титан чистотой 99,75 %. Наибольший эффект очистки исходного титана достигается при сочетании йодидного и бромидного процессов с последующей

электронной вакуумной зонной перекристаллизацией. Полученный монокристалл высокой чистоты переплавляли в охлаждаемом плоском кристаллизаторе до получения литой структуры высокого качества путём проплавления плоского слитка с каждой его стороны на всю глубину. Такая схема получения высокочистого титана была использована при изготовлении распыляемых материалов, предназначенных для тонкоплёночной металлизации в микроэлектронике [57].

Сходный процесс описан в патенте РФ [58]. Отличие заключается в том, что прутки йодидного титана обрабатывали в реакторе потоком осушенного от влаги хлора при температуре 500 °С. Затем проводили вакуумную зонную перекристаллизацию прутка с получением поликристаллического титана, который, как и в предыдущем случае, подвергали электронно-лучевому переплаву в плоском кристаллизаторе.

Для глубокой очистки титана от примесей можно использовать также т.н. *субхлоридный процесс*, основанный на образовании низшего хлорида титана  $TiCl_2$ , который затем подвергается диспропорционированию на чистый металл и летучий хлорид высшей валентности  $TiCl_4$ . Рафинирующий эффект в этом процессе определяется тем, что примеси, содержащиеся в очищаемом титане, не образуют, в отличие от титана, летучих субсоединений с хлором и остаются в непрореагировавшем остатке.

Для очистки металлических расплавов от примесных элементов применяется *ликвационное рафинирование*. В работе [59] показана эффективность экстракционно-кристаллизационно-ликвационного рафинирования (ЭКЛ-процесс) магниевых расплавов от металлических примесей с использованием элементов-присадок, в том числе титана, в составе тройной системы Mg-Ti-X, где X-примесь железа.

Наиболее чистый титан получают методом *зонной плавки* (перекристаллизации). Узкую расплавленную зону при бестигельной зонной плавке вертикально установленного титанового прутка создают индуктором или электронным лучом. Последнее более предпочтительно, поскольку при электронно-лучевом нагреве можно получить больше тепла на единицу площади и иметь более узкую зону плавления. Кроме растворённых газов и летучих металлических примесей, удаляемых при плавке в вакууме, при зонной плавке достигается глубокая очистка и от нелетучих примесей.

*Электроперенос*, как способ глубокого рафинирования, наиболее успешно применяется для очистки редких металлов в твёрдой фазе от примесей кислорода, азота, водорода, углерода, то есть от тех примесей, удаление которых для данных металлов другими методами затруднительно. Хотя эффективность разделения методом электропереноса примесей внедрения выше по сравнению с примесями замещения, но и в последнем случае положительный эффект достигается за счёт увеличения времени рафинирования. При протекании тока через жидкий металл сильное влияние на массо-

перенос оказывают различные виды конвективного перемешивания (тепловое, концентрационное, электрокинетическое и др.). Конвективные эффекты препятствуют образованию в металле высоких градиентов концентраций примесей, поэтому при рафинировании методом электропереноса всегда ставится задача максимального их подавления. Закономерности электропереноса в жидких металлах можно использовать для повышения эффективности зонной плавки. При пропуске в процессе зонной плавки через рафинируемый образец постоянного тока перераспределение примесей на фронте кристаллизации будет определяться двумя механизмами: вследствие различной их растворимости в твёрдой и жидкой фазах при зонной плавке и миграции примесных ионов под действием электрического тока вследствие электропереноса. Если направление двух потоков примесных элементов совместить, то достигается наиболее полный эффект очистки [60].

### Заключение

Приведены сравнительные характеристики различных видов рафинировочных плавок титана, проанализированы методы раскисления титана и способы получения титана высокой чистоты. Достижение максимально возможной очистки титана от примесей возможно только путём применения комплексных методов рафинирования.

### Список литературы

- Колобов Г. А. Традиционные и новые технологии рафинирования титана / Г. А. Колобов, К. А. Печерица // Титан-2010 в СНГ : сб. трудов междунар. конф., г. Екатеринбург. – К. : ИМФ НАНУ, 2010. – С. 68–72 // Титан, 2010. – № 1 (27). – С. 18–23.
- Колобов Г. А. Рафинирование редких металлов / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2015. – 162 с.
- Колобов Г. А. Титан вторичный, часть 1 / Г. А. Колобов, В. И. Пожув, В. В. Тэлин. – Запорожье : ЗГИА, 2006. – 124 с.
- Получение ультрачистых Ti-Al сплавов / Т. Nakajima, Y. Morimoto, S. Takaki, K. Abiko // Phys. Status Solidi, 1998. – 167. – № 2. – P. 411–418.
- Электронно-лучевая плавка титана / [Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук]. – К. : Наукова думка, 2006. – 248 с.
- Ахонин С. В. К вопросу о механизме удаления водорода из титана в процессе электронно-лучевой плавки / С. В. Ахонин, Н. П. Тригуб, А. Н. Калинюк / Водород. обраб. матер. : сб. инф. матер. 1-й междунар. конф. «ВОМ-95». – Донецк, 1995. – С. 112–113.
- Ахонин С. В. Математическое моделирование процесса растворения кислородсодержащих тугоплавких включений в расплаве титана / С. В. Ахонин, М. П. Крутленко, В. И. Костенко // Современная электрометаллургия, 2011. – № 1. – С. 17–21.
- Получение высокочистых металлов (Sc, Ti, Fe, Zr, Hf, Cu, V, Nb, Ta) / [В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко] / Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра : матер. междунар. науч.-техн. конф. – К. : изд-во «Поллитехника», 2002. – С. 79–84.
- Патон Б. Е. Перспективные технологии электронно-лучевой плавки титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин // Титан, 2003. – № 2. – С. 20–25.
- Рафинирование титана в электронно-лучевых печах с промежуточной ёмкостью / [Н. П. Тригуб, А. Я. Дереча, А. Н. Калинюк и др.] // Проблемы СЭМ, 1998. – № 2. – С. 16–20.
- Сергиенко С. Н. Электронно-лучевой переплав титана / С. Н. Сергиенко, А. Н. Веселовский // Электрометаллургия, 2001. – № 11. – С. 33–34.
- Примеси в сплавах титана электронно-лучевой выплавки / [Н. И. Левицкий, С. В. Ладохин, В. И. Мирошниченко и др.] / Процессы литья, 2008. – № 5. – С. 78–81.
- Ахонин С. В. Математическое моделирование процесса растворения включений TiN в расплаве титана при ЭЛП / С. В. Ахонин // Проблемы СЭМ, 2001. – № 1. – С. 20–24.
- Ахонин С. В. Процессы рафинирования титана при электронно-лучевой плавке с промежуточной ёмкостью / С. В. Ахонин // Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра : мат. междунар. науч.-техн. конф., 8–9 окт. 2002 г., г. Киев. – С. 239–243.
- Рафинирующий под : пат. 6264884 США, МПК<sup>7</sup> С 22 В 9/16, / ATI Properties, Inc., I.A. Grosse, L.C.Hainz. № 09/389543 ; заявл. 03.09.1999 ; опубл. 24.07.2001. НПК 266/241.
- Печь с прямым горном для рафинирования титана: пат. 5972282 США, МПК<sup>6</sup> С 21 С 7/10. / С.Е. Aguirre, S.H. Reichman, L.C.Hainz. – № 09/085635 ; заявл. 27.05.1998 ; опубл. 26.10.1999.
- Исследование возможности получения слитков титана повышенной чистоты методом электронно-лучевой плавки / [А. В. Елютин, Л. И. Вороненко, М. С. Лалаян и др.] // Научн. труды ин-та ГИРЕДМЕТ, 1978. – 85. – С. 45–50.
- Получение титана высокой чистоты / [А. В. Елютин, Л. И. Вороненко, Ф. В. Ковалев и др.] / 10-я конф. по химии высокочист. Веществ : тез. докл. – Н. Новгород, 1995. – С. 116–117.
- Получение высокочистого титана : заявка 62-280335 Японии, МКИ С 22 В 34/12, С 22 В 14.00 / Симотори Кадзуми, Коэти Иосихару ; заявл. 30.05.1986 ; опубл. 05.12.1987.
- Способ получения титана высокой чистоты: пат. 4891066 США, МКИ<sup>4</sup> С 22 В 34/12 / Казуми Шиматори, Йошихари Очи ; заявл. 15.07.1988 ; опубл. 02.01.1990.
- Изучение кинетики растворения включений нитрида титана в расплаве титановых сплавов / [Г. М. Григоренко, В. Ю. Орловский, С. В. Ахонин, Ю. М. Помарин] // Титан, 2009. – №2(24). – С. 24–29.
- Жадкевич М. Л. Выбор режимов плазменно-дугового рафинирующего переплава титановых заготовок / М. Л. Жадкевич, А. В. Лихобаба // Проблемы СЭМ, 1998. – № 2. – С. 26–30.
- Modrzynski A. Плазменная переплавка титановых сплавов / A. Modrzynski и др. // Arch. technol. mazz. i autom., 2002. – 22. – № 1. – С. 102–107.
- Modrzynski A. Recycling of titanium alloys in plasma furnace / A. Modrzynski, K. Grzeskowiak, M. Kornacki / Mechanika (Lietuva), 2005. – № 6. – P. 67–70.
- Eschenbach R.C. Plasma Arc systems for waste treatment and metal recovery / R.C. Eschenbach / JOM: J. Miner. Metals and Mater. Soc, 1996. – 48. – № 6. – P. 49–52.
- К вопросу о возможности переплава губчатого титана с

- повышенным содержанием техногенных примесей / [М. Л. Жадкевич, Ю. В. Латаш, В. С. Константинов и др.] // Проблемы СЭМ, 1998. – № 3. – С. 43–45.
27. Reitz J. Recycling of gamma titanium aluminide scrap from investment casting operations / J. Reitz, C. Lochbichler, B. Friedrich // *Intermetallics*, 2011. – 19. – № 6. – P. 762–768.
  28. Электрошлаковый переплав – метод очистки титана от азота: пат. 5332197 США, МКИ<sup>5</sup> С 21 С 1/00 / Benz Mark G., Sawyer Thomas F., General Electric Co. – № 969900 ; заявл. 02.11.1992 ; опубл. 26.07.1994. НКИ 266/201.
  29. Медовар Л. Б. Токоведущий кристаллизатор для электрошлакового рафинирования титановых сплавов с независимым управлением температурой шлака, скоростью вращения шлака и скоростью расплавления электрода / Л. Б. Медовар, М. Г. Бенц // Проблемы СЭМ, 1998. – № 4. – С. 13–16.
  30. Способ переплавки реактивных металлов: заявка 4212947 ФРГ, МКИ<sup>5</sup> С 22 В 8/18 / Ludwig Norbert, № 42129478 ; заявл. 18.04.1992 ; опубл. 21.10.1993.
  31. Использование электрошлаковой технологии для рафинирования титана и титановых сплавов от обогащенных азотом включений / [А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, В. В. Пашинский и др.] // Проблемы СЭМ, 2002. – № 3. – С. 10–13.
  32. Электрошлаковые технологии рафинирования и легирования металлов и сплавов в камерной печи с использованием «активных» металлсодержащих флюсов / [А. Д. Рябцев, Троянский, В. В. Пашинский, М. В. Самборский] // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: мат. междунар. науч. – техн. конф., 8–9 окт. 2002 г., г. Киев. – С. 110–114.
  33. Возможности камерного электрошлакового переплава в получении титана коммерческой чистоты / [А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, С. И. Давыдов и др.] // Современная электрометаллургия, 2012. – № 1. – С. 7–11.
  34. Исследование механизма разрушения нитридных включений в титановых сплавах при электрошлаковом переплаве под «активными» металлсодержащими флюсами / [А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, В. В. Пашинский и др.] // Наук. праці Донец. держав. техн. ун-ту, 2000. – № 18. – С. 65–69, 148.
  35. Рябцев А. Д. Рафинирование и легирование титана в процессе камерного электрошлакового переплава / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский // Современная электрометаллургия, 2011. – № 1. – С. 52–53.
  36. Рафинирование и легирование титана при камерном электрошлаковом переплаве / [А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Ф. Л. Леоха, С. Н. Ратиев] // Современные проблемы электрометаллургии стали: матер. 15 междунар. конф., Ч. 2. – Челябинск, 2013. – С. 96–101.
  37. Легирование титана на камерном электрошлаковом переплаве / [Ф. Л. Леоха, О. А. Снежко, С. Н. Ратиев и др.] // Нові матер. і технол. в металургії та машинобудуванні, 2012. – № 2. – С. 63–67.
  38. Рябцев А. Д. Рафинирование титана от кислорода и азота при электрошлаковом переплаве / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, С. И. Давыдов // Современ. электрометаллургия, 2009. – № 4. – С. 5–7.
  39. ЭШП титана: вчера, сегодня, завтра / [Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, М. Г. Бенц и др.] // Проблемы СЭМ, 1999. – № 2. – С. 3–8.
  40. Пузаков И. Ю. Оценка рафинирующей способности ме-  
тода гарнисажного плавания для производства полу-  
фабрикатов роторного назначения / И. Ю. Пузаков,  
Н. Ю. Таренкова, А. В. Горина // Титан, 2010. – № 3. –  
С. 30–35.
  41. Вторичное титановое сырье: эффективность использо-  
вания и рафинирование / [Г. А. Колобов, К. А. Печери-  
ца, В. В. Павлов и др.] / Титан-2013 в СНГ : сб. трудов  
междунар. конф., г. Донецк. – К. : ИМФ НАНУ, 2013. –  
С. 119–121.
  42. Окаве Тори. Раскисление титана кальцием с использо-  
вание флюса, содержащего хлорид кальция / Тори Ока-  
ве, Риосуки Сузуки // 1991. – 77, № 1. – С. 93–99.
  43. Раскисление титана и других тугоплавких металлов с  
использованием раскислителей, диспергированных в  
металле-носителе: пат. 4923531 США, МКИ<sup>5</sup> С 21 D 1/  
00. / Ричард Фишер. № 248227, НКИ 148/126.1.
  44. Fisher Richard L. DOSS, an industrial process for removing  
oxygen from titanium furnings scrap / Richard L. Fisher,  
Stau R. Seagle / Titanium 92: Sci. and Technol.: Proc. Symp.  
7<sup>th</sup> World Titanium Conf., San Diego, Calif. – Warrendale  
(Pa), 1992. – P. 2265–2272.
  45. Способ раскисления титана: заявка 3243732 Япония,  
МКИ<sup>5</sup> С 22 В 34/12, С 22 В 5/04. / Маэда Масаши,  
Мори Нобуюки, Сакаи Ясусико. Заявл. 20.02.1990,  
опубл. 30.10.1991.
  46. Надежин А. М. Разработка основ водородной техноло-  
гии рафинирования титана от примесей кислорода /  
А. М. Надежин, Е. Л. Бибииков / Новые материалы и  
технологии : тезисы докладов Рос. науч. – техн. конф. –  
Москва, 3–4 нояб. 1994. – 82 с.
  47. Электролитическое рафинирование титана в расплав-  
ленных средах / Коллектив авторов под ред. В. Г. Гопи-  
енко, Л. Н. Антипина, Ю. Г. Олесова. – М. : Металлур-  
гия, 1972. – 95 с.
  48. Preparation of high-purity titanium in CaCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>2</sub> melts /  
Kang Minho, Song Jian-xun, Zhang Long, Liu Yong et al. //  
Electroplat. and Finish, 2014. – 33. – № 23. – P. 1008–  
1011.
  49. Получение высокочистых титана, циркония и гафния ме-  
тодом йодидного рафинирования в промышленных ус-  
ловиях / [М. Л. Коцарь, О. Г. Моренко, М. Г. Штуца и  
др.] / Новые высокочистые материалы : тез. докл. сим-  
позиума – Н. Новгород, 2008. – С. 34–35.
  50. Титан высокой чистоты. Перспективы применения и по-  
лучения / [М. Л. Коцарь, В. В. Антипов, С. Г. Ахтонов и  
др.] / Титан – 2009 в СНГ, г. Одесса : сб-к трудов между-  
нар. конф. – Киев : ИМФ НАНУ, 2009. – С. 69–73.
  51. Новая программа расчета вольт-амперных характе-  
стик процессов йодидного рафинирования титана и гаф-  
ния / [М. Л. Коцарь, С. А. Лавриков, А. О. Лапидус и  
др.] // Цветные металлы, 2013. – № 9. – С. 118–123.
  52. Термодинамический анализ процесса получения высо-  
кочистого титана термическим разложением его йодида /  
Chen Xiao-hu, Wang Hua, Lin Yi-min, Fang Min // Trans.  
Nonferrous Metals Soc. China, 2009. – 12. – № 5. –  
P. 1348–1352.
  53. Способ получения титановых кристаллов и слитков: пат.  
6063254 США, МПК<sup>7</sup> – С 25 С 1/00, С 25 С 3/28. / The  
Alta Group, Inc., H. Rosenberg, N. Winters, Y. Xu. № 08/  
994458. Заявл. 19.12.1997, опубл. 16.05.2000. НПК 205/  
398.
  54. Кристаллический (высокочистый) титан и (обычный) ти-  
тан: пат. 6309595 США, МПК<sup>7</sup> С 22 С 14/00 / The Alta



- Group, Inc., H. Rosenberg, N. Winters, Y. Xu. № 08/994733. Заявл. 19.12.1997, опубл. 30.10.2001. НПК 420/417.
55. Синдо Юитиро. Технологии получения сверхчистого титана и их использование / Юитиро Синдо, Дайсуке Такагаки // Kinzoku = Metals and Technol., 1999. – 69, №10. – P. 20–23.
56. Комбинированная очистка титана / [Е. Д. Штинов, Н. С. Сидоров, В. Г. Глебовский, В. К. Карандашев] // Металлы, 2004. – № 6. – С.49–53.
57. Способ получения высокочистого титана для распыляемых мишеней: пат. 2370559 РФ, МПК С 22 В 34/12 (2006.01), С 22 В 9/05 (2006.01), С 22 В 9/22 (2006.01) / В. Г. Глебовский, Н. С. Сидоров, Е. Д. Штинов, № 2008125873/02 ; заявл. 26.06.2008 ; опубл. 20.10.2009.
58. Способ получения высокочистого титана для распыляемых мишеней: пат. 2418874 РФ, МПК С 22 В 34/12 (2006.01), С 22 В 9/05 (2006.01) / ИФТТ РАН, Н.С. Сидоров, Е.Д. Штинов, В.Г. Глебовский. № 2010127554/02 ; заявл. 06.06.2010 ; опубл. 25.05.2011.
59. Кечин В. А. Теория и практика ликвационного рафинирования металлических расплавов / В. А. Кечин // Сиб. федер. ун-т. Техника и технология, 2014. – 7. – № 4. – С. 400–408.
60. Ковтун Г. П. Электроперенос как способ глубокого рафинирования металлов / Г. П. Ковтун / Высокочистые материалы: получение, применение, свойства : матер. докл. 2 междунар. конф. – Харьков, 2013. – 7 с.

Одержано 09.12.2016

**Колобов Г.А., Карпенко А.В., Бубинець А.В. Рафінувальні перепави та інші методи отримання титану підвищеної чистоти**

*Розглянуто та проаналізовано види плавок титану й титанових сплавів з точки зору їх рафінувальної здатності, методи розкислення титану, а також способи одержання титану високої чистоти.*

**Ключові слова :** титан, вакуумна дугова плавка, електронно-променева плавка, плазмово-дугова плавка, індукційна плавка, електрошлакова плавка, гарнісажна плавка, розкислення, електролітичне рафінування, йодідне рафінування, субхлоридний процес, зонна плавка, ліквідаційне рафінування, електроперенесення.

**Kolobov G., Karpenko A., Bubinets A. Refining remelts and other methods of titanium production of high purity**

*Titanium and titanium alloys refining melts are studied and analyzed paying attention to deoxidizing methods as well as methods for producing high-purity titanium.*

**Key words :** titanium, vacuum arc melting, electron beam melting, plasma arc melting, induction melting, electroslag melting, skull melting, deoxidation, electrolytic refining, iodide refining, subchlorid process of zone melting, segregated refining, electromigration.