

УДК 669.295

Г.О. Колобов <sup>(1)</sup>, професор, к.т.н.  
К.А. Печериця <sup>(2)</sup>, директор  
В.В. Павлов <sup>(3)</sup>, гол. інженер, к.т.н.  
О.В. Овчинников <sup>(4)</sup>, доцент, к.т.н.  
К.С. Шульга <sup>(3)</sup>, директор

## ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЗНИЖЕННЯ ВАРТОСТІ ТИТАНОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

<sup>(1)</sup> Запорізька державна інженерна академія,

<sup>(2)</sup> ТОВ «Титан Трейд», м. Запоріжжя,

<sup>(3)</sup> Запорізький металургійний дослідно-промисловий завод Інституту титану,

<sup>(4)</sup> Запорізький національний технічний університет

Рассмотрены возможные пути снижения стоимости титановой продукции. Выделены три направления: использование лома и отходов титановых сплавов и низкоккачественного губчатого титана, экономное легирование и применение дешевых титановых порошков для изготовления изделий методами порошковой металлургии.

Ключевые слова: титан, слитки, лом и отходы, технологии плавки, рафинирование, легирование, губчатый титан, порошок, механические свойства.

Розглянуто можливі шляхи зниження вартості титанової продукції. Виділено три напрямки: використання брухту та відходів титанових сплавів і низькоякісного губчатого титану, економне легування та застосування дешевих титанових порошків для виготовлення виробів методами порошкової металургії.

Ключові слова: титан, зливки, брухт і відходи, технології плавлення, рафінування, легування, губчатий титан, порошок, механічні властивості.

Possible ways for reduce of cost of titanium products are considered. Highlights three areas: the use of scrap titanium and titanium alloys and also low-grade sponge titanium, economical alloying and use of cheap titanium powders for making by methods of powder metallurgy, is mart.

Key words: titanium, ingots, scrap, smelting technologies, refining, alloying, sponge titanium, powder, mechanical properties.

*Вступ.* Зростаюча потреба цивільних галузей промисловості у титанових сплавах ставить завдання виробництва прийнятних за вартістю, але з необхідним рівнем технологічних характеристик зазначених сплавів. Добитися здешевлення титанових сплавів можливо декількома шляхами, у тому числі за рахунок використання вторинних матеріалів, економного легування, а також шляхом удосконалення технології одержання готової продукції, зокрема використанням методів порошкової металургії.

*Використання відходів.* Максимально повне та раціональне використання відходів здешевлює титанову продукцію за рахунок заміни губчастого титану в складі шихти для виплавлення зливок титанових сплавів на кондиційні відходи та брухт, а також використання замість високосортного губчастого титану низькосортного титану марки ТГ-Тв.

Вченими та практиками постійно обговорюються техніко-економічні проблеми зниження вартості титанових сплавів. Так, на III-му симпозіумі з проблеми доступного за ціною титану (м. Сіетл, США, 2010 р.) було представлено спосіб, згідно до якого здійснюють карботермічне відновлення збагаченого шламу двооксидом титану з ме-

тою утворення порошку оксикарбїду титану [1]. Під час наступного електролізу в розплавлених солях осади найкращої якості утворюються за прямим відновленням іонів двовалентного титану до металевого стану.

Більшість підприємств титанової галузі останнім часом посилюють заходи щодо зниження собівартості продукції, яку вони випускають. Зокрема, світові виробники титанової продукції приділяють підвищену увагу губчастому титану з високим вмістом заліза, а також губчастому титану марки ТГ-Тв, який раніше було монополізовано виробниками якісної сталі, а у ВАТ «Корпорація ВСМПО-АВІСМА (Російська Федерація) на основі губчастого титану марки ТГ-Тв було розроблено титановий економно легований сплав («*low-cost*») для застосування в автомобільній промисловості [2].

Спрощення технології одержання титанових зливок без зниження їх якості зменшує вартість напівфабрикатів із титану та його сплавів і робить їх конкурентоздатними до іржастійких нікельвмісних сталей і сплавів. Під час вирішення цієї задачі реальні можливості має розроблений в ІЕС ім. Є.О.Патона НАНУ метод дугошлакового переплавлення (ДШП) як простіший і менш енергоємніший, чим вживані нині технології (подвійне ВДП, гарнісажне плавлення та ін.) [3].

Переплавлення титанового скрапу різного складу має свої особливості. Під час дослідження розподілу тридцяти одного елементу між металом, шлаком і газовою фазою з'ясовано [4], що найбільш типові для титанових сплавів елементи (алюміній, залізо та ванадій) погано контролюються під час переплавлення через окиснення та випаровування. Тому скрап необхідно шихтувати із технічно чистим титаном і сплавами різного складу для одержання сплавів необхідного складу.

Сучасні види плавлення шихти різного складу, в тому числі такої, що містить брухт і відходи, дозволяють одержувати зливки титанових сплавів підвищеної чистоти. Так, у плавильному виробництві ВАТ «Корпорація ВСМПО-АВІСМА» для виготовлення напівфабрикатів роторного призначення, окрім традиційної технології вакуумно-дугового переплавлення, використовують усі види плавлення у печах з холодним черенем, маючи в розпорядженні електронно-променевою установкою, плазмено-дугову піч і дві гарнісажні дугові печі. На теперішній час пріоритет серед печей з холодним черенем належить гарнісажним дуговим печам [5].

До рафінуючих переплавлень відносять електронно-променевою плавлення, яке дозволяє одержувати зливки титанових сплавів, що за вмістом азоту, водню та кисню є чистішими, ніж зливки, що виплавлено способом ВДП. У роботі [6] побудовано математичну модель процесу розчинення кисневмісних тугоплавких включень у розплаві титану, яка дозволяє розрахувати залежності швидкості розчинення частки від температури розплаву, а також тривалості повного розчинення включення від його хімічного складу та початкових розмірів.

Електрошлакове переплавлення під активними шлаковими системами у печах камерного типу в контрольованій атмосфері може істотно поширити можливості переплавних процесів титану. Для способу КЕШП є властивими всі переваги класичного електрошлакового переплавлення – рафінуюче шлакове середовище, спрямована кристалізація та хороша поверхня зливка.

На підставі комплексу проведених досліджень у Донецькому національному технічному університеті [7] розроблено технологію рафінування титану та його сплавів від кисневмісних і нітридних включень, що дозволяє одержувати зливки із вмістом домішок на рівні, % мас.: 0,03...0,06 кисню, 0,005...0,006 азоту, 0,003...0,005 водню та 0,01 вуглецю. Встановлено, що додавання до шлаку КЕШП металевого кальцію забезпечують поліпшення рафінування титану від азоту та кисню відповідно на

10...15 і 20...25 %.

Окрім того, технологія КЕШП дозволяє утилізувати титанові відходи (скрап, стружку, зчистки реакційної маси з кришок реторт, відходи труб) з одержанням якісних зливок комерційної чистоти [8].

Нова технологічна схема, що призначена для виробництва високоякісних титанових сплавів із відходів і неподрібненої губки, заснована на використанні печей дискового донного зливу (ДДЗ) з індукційним нагріванням [9]. Використання індукційних печей, які не мають холодних мідних тиглів, є значно дешевшим ніж використання електронно-променевих, гарнісажних, плазмових печей і за вартістю порівняно із печами ВДП.

Пропонована схема не порушуватиме технологічну лінію виробництва титанових сплавів, що склалася, а, навпаки, може принести деякі вигоди. Під час переплавлення губки на диск поверхневі оксиди, хлориди, сполуки магнію та тому подібні домішки спливають вгору та залишаються у ливнику, що підвищує якість титану, який поступає до основного виробництва. Відпадають операції ручного сортування губки, пресування електроду та першого переплавлення пресованих електродів [10].

Ливарний скрап алюмінідів титану є сильно забрудненим домішками кисню та інших елементів, у зв'язку з чим потребує попереднього розкислювання та рафінування. У роботі [11] випробувано нову технологію, що складається із наступних послідовних етапів: вакуумне індукційне плавлення у спеціальних керамічних тиглях, розкислювання переплавленням під реактивним шлаком, рафінування вакуумним дуговим плавленням.

Спосіб одержання високочистого титану для виробництва мішеней, що використовують для тонкоплівкової металізації у мікроелектроніці, включає наступні операції [12]: обробка прутків йодидного титану в реакторі потоком осушеного від вологи хлору за температури 500 °С і вакуумну зонну перекристалізацію прутка з одержанням полікристалічного титану, який піддають електронно-променевому переплавленню у пласкому кристалізаторі, причому одержаний плаский зливок проплавають із кожного його боку на всю глибину.

*Економне легування.* Під час класифікації титанових сплавів [13] пропонується враховувати, окрім інших чинників, також і сфери їх застосування. Так, для використання у цивільних галузях промисловості США та Японії створено сплави, які об'єднують відсутність у їх складі дорогих легуючих елементів.

У ВІАМ (Російська Федерація) розроблено концепцію створення економно легуваних титанових сплавів, яка базується на нормованих додаваннях кисню та азоту, що дозволяє одержати сплави високої міцності та пластичності [14]. Новий сплав складу  $Ti - 1,5 Fe - 0,49 O - 0,05 N$  має високий комплекс механічних властивостей ( $\sigma_B = 1000$  МПа,  $\delta = 20$  %), а також високу корозійну стійкість і біоінертність. При цьому вартість виробів з нового сплаву є нижчою, ніж вартість виробів із чистого титану приблизно на 20 %, оскільки для його виробництва можна використовувати дешевий низькосортний губчастий титан.

Авторами робіт [15,16] відзначається можливість використання у титанових сплавах як легуючі елементи домішок, що потрапляють у губчастий титан на стадії магністермічного відновлення. До таких елементів-домішок, у першу чергу, відносяться  $\alpha$ -стабілізатори: азот, кисень, вуглець, що забезпечують приріст міцності, а також  $\beta$ -стабілізатор – залізо, що має високий рівень вмісту в губчастому титані ТГ-Тв (до 1,9 % за ГОСТ 17748-96).

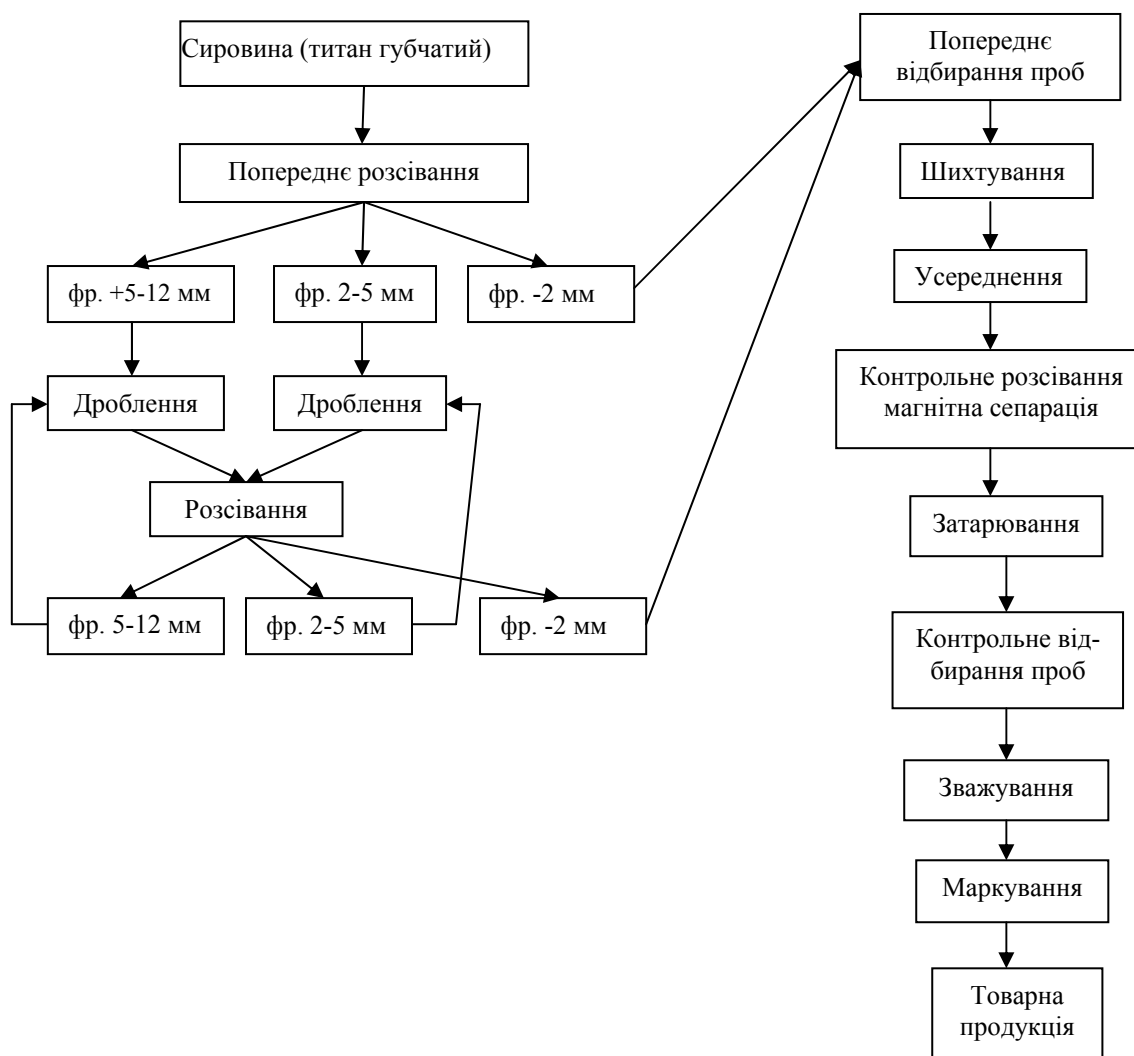
*Використання порошкових матеріалів.* Однією з пріоритетних серед технологій одержання готової продукції є технологія порошкової металургії, де коефіцієнт

використання матеріалу складає близько 99 %. Також сприяє зниженню собівартості продукції застосування для її виготовлення порошків, вироблених з низькосортного губчастого титану ТГ-Тв.

На Запорізькому металургійному дослідно-промисловому заводі Інституту титану титан дрібних фракцій виробляють методом механічного дроблення та подрібнення [17]. Сировиною для виробництва титану фракцією -2 мм є губчастий титан, що утворюється під час дроблення та розсівання гарнісажної частини блоку (фракція -12 мм).

Губчастий титан фракції -12 мм піддають попередньому розсіванню на фракції -2, +2 -5 і +5 -12 мм. Матеріал фракцій +2 -5 і +5 -12 мм окремо направляють на дроблення, а фракція -2 мм, після відбирання проби – для аналітичного контролю під час складання партії товарного металу.

Після дроблення матеріалу фракцій +2 -5 і +5 -12 мм одержаний метал направляють на розсівання, де з нього висівають метал фракції -2 мм. Метал фракції +2 мм направляють на повторне дроблення із наступним розсіванням (рис. 1).



**Рисунок 1** – Технологічна схема виробництва порошків титану фракції -2 мм

Дослідження проводили на пробах порошків фракцій -12 мм і +2 -12 мм.

I. Матеріал із губчастого титану ТГ-Тв фракції -12 мм:

– партія 1 – титановий порошок побільшеністю -2 мм, отриманий після попере-

днього розсівання губчастого титану фракції -12 мм;

– партія 2 – титановий порошок побільшеністю -2 мм після одноразового дроблення;

– партія 3 – титановий порошок побільшеністю -2 мм після дворазового дроблення;

– партія 4 – титановий порошок побільшеністю -2 мм після багатократного дроблення.

II. Матеріал із губчастого титану ТГ-Тв фракції +2 -12 мм:

– партія 1 – порошок титановий побільшеністю -2 мм після одноразового дроблення;

– партія 2 – порошок титановий побільшеністю -2 мм після дворазового дроблення;

– партія 3 – порошок титановий побільшеністю -2 мм після триразового дроблення.

Гранулометричний склад досліджуваних порошків наведено у табл. 1, з аналізу якого походить, що за механічним подрібненням губчастого титану із збільшенням кількості проходів матеріалу через дробарку вихід металу дрібних фракцій знижується.

**Таблиця 1** – Гранулометричний склад досліджуваних порошків

Матеріал	Гранулометричний склад, мм	Партія			
		1	2	3	4
I	-2 +1	35,95	56,82	62,83	66,06
	-1 +0,63	23,81	16,50	13,36	12,56
	-0,63 +0,25	21,66	15,71	15,16	14,15
	-0,25 +0,10	14,99	7,10	5,86	4,67
	-0,10	3,30	3,55	2,50	2,26
	нев'язка	0,29	0,32	0,29	0,30
II	-2 +1	58,17	63,45	67,41	-
	-1 +,63	17,25	15,29	13,97	-
	-0,63 +0,25	14,03	12,72	12,08	-
	-0,25 +0,10	7,93	6,19	4,25	-
	-0,10	2,37	2,07	1,85	-
	нев'язка	0,25	0,28	0,44	-

Під час механічного подрібнення губчастого титану, в першу чергу, подрібнюються найбільш забруднені частки металу, що мають підвищену крихкість. Так, у металі, що одержано після одноразового дроблення, масова доля домішок є високою. За подальшим дробленням матеріалу в одержаних порошках доля домішок знижується. Також з даних, приведених у табл. 2, витікає, що домішки, в основному, концентруються в металі дрібних фракцій. Порошок із необхідним хімічним складом сконцентровано у трьох класах фракцій: -1,0 +0,63, -0,63 +0,25 і -0,25 +0,10 мм, що утворюються після двох- і кратнішого дроблення з виходом 20...30 %.

Зразки, які спресовано (зусилля пресування – 700 МПа) із порошків титану фракцій -0,63 +0,18 і -0,25 +0,1 мм та спечено у вакуумі (температура – 1310 °С, тривалість витримки – 120 хвилин), були піддані механічним випробуванням за одновісним розтягуванням.

Хімічний склад досліджуваних порошків, %:



- фракція -0,63 +0,25 мм: *Ti* - основа, *Fe* - 0,504, *Cl* - 0,075, *N* - 0,068;
- фракція -0,25 +0,10 мм: *Ti* - основа, *Fe* - 0,652, *Cl* - 0,082, *N* - 0,085.

Як результат механічних випробувань було одержано наступні результати: щільність у середньому складала 4,40 г/см<sup>3</sup>; межа міцності  $\sigma_B$  знаходилася у межах 520...570 МПа; значення показників пластичності: відносне подовження  $\delta = 7...9\%$  і відносне звуження  $\psi = 13...18\%$ ; твердість складала 172...188 од. НВ.

Одержані результати механічних випробувань зразків досліджуваного титанового сплаву свідчать про високі характеристики міцності у поєднанні із задовільними показниками пластичності. Рівень властивостей міцності зразків із дослідного матеріалу вище, ніж зразків із порошку титану марки ПТ5 ( $\sigma_B = 450$  МПа,  $\delta = 11\%$ ,  $\psi = 20\%$ ), за незначним зниженням пластичності, що дозволяє рекомендувати порошки титану з підвищеним вмістом домішкових елементів для виготовлення виробів методом порошкової металургії.

#### *Висновки*

1. Використання брухту та відходів у складі шихти для виробництва зливків титанових сплавів різними видами плавлень (ВДП, ЕЛП, ЕШП, ПДП, гарнісажне плавлення) дозволяє одержувати якісні сплави комерційної чистоти.

2. Для застосування у цивільних галузях промисловості створено економічні титанові сплави («low-cost»), де замість дорогих легуючих елементів використовують залізо, кисень та азот.

3. Для виготовлення виробів методом порошкової металургії з успіхом можуть використовуватися дешеві титанові порошки, одержані із низькоякісного губчастого титану.

#### **ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ**

1. New method for low-cost titanium production [Text] / *A. M. Martinez*, *K. S. Osen*, *E. Skybakmoen* [et al.] // *Key Eng. Mater.* – 2010. – No 436. – P. 41-53.
2. *Мезенин, С. М.* Применение высоколегированных сплавов на основе губчатого титана марки ПГ-Тв [Текст] / *С. М. Мезенин* // Межд. конф. «Ті – 2012 в СНГ», 22-25.04.2012 г., Казань : сб. трудов. – Киев : ИМФ НАНУ, 2012. – С. 75-79.
3. Совершенствование дугошлакового переплава титана и его сплавов [Текст] / *Л. Б. Медовар*, *В. Я. Саенко*, *В. А. Рябинин* [и др.] // *Титан.* – 2010. – № 3. – С. 15-19.
4. Thermodynamic analysis of separation elements in recycling of end-of-life titanium products [Text] / *X. Lu*, *T. Hiraki*, *K. Nakajima* [et al.] // *Separ. and Purif. Technol.* – 2012. – Vol. 89. – P. 135-141.
5. *Пузаков, И. Ю.* Оценка рафинирующей способности метода гарнісажного плавления для производства полуфабрикатов роторного назначения [Текст] / *И. Ю. Пузаков*, *Н. Ю. Таренкова*, *А. В. Горина* // *Титан.* – 2010. – № 3. – С. 30-35.
6. *Ахонин, С. В.* Математическое моделирование процесса растворения кислородсодержащих тугоплавких включений в расплаве титана [Текст] / *С. В. Ахонин*, *М. П. Кругленко*, *В. И. Костенко* // *Современная электрометаллургия.* – 2011. – № 1. – С. 17-21.
7. *Рябцев, А. Д.* Рафинирование и легирование титана в процессе камерного электрошлакового переплава [Текст] / *А. Д. Рябцев*, *А. А. Троянский* // *Современная электрометаллургия.* – 2011. – № 1. – С. 52-53.
8. Возможности камерного электрошлакового переплава в получении титана коммерческой чистоты [Текст] / *А. Д. Рябцев*, *А. А. Троянский*, *С. И. Давыдов* [и др.] // *Современная электрометаллургия.* – 2012. – № 1. – С. 7-11.
9. *Волков, А. Е.* Новая технологическая схема производства высококачественных титановых сплавов из отходов и недробленой губки [Текст] / *А. Е. Волков* // *Титан.* – 2010. – № 2. – С. 42-49.

10. Волков, А. Е. Новый металлургический процесс для рафинирования титана [Текст] / А. Е. Волков // Титан. – 2010. – № 1. – С. 45-52.
11. Reitz, J. Recycling of gamma titanium aluminide scrap from investment casting operations [Text] / J. Reitz, C. Lochbichler, B. Friedrich // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19, No 6. – P. 762-768.
12. Способ получения высокочистого титана для распыляемых мишеней [Текст] : пат. 2418874 Рос. Федерация: МПК С 22 В 34/12 (2006.01), С 22 В 9/05 (2006.01.) / Сидоров Н. С., Штинов Е. Д., Глебовский В. Г., ; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН. – № 2010127554/02 ; заявл. 06.07.2010 ; опубл. 22.05.2011.
13. Различные виды классификации отечественных титановых сплавов [Текст] / А. А. Ильин, Ю. Б. Егорова, С. В. Скворцова [и др.] // Титан. – 2012. – № 2. – С. 11-18.
14. Ночовная, Н. А. Проблемы создания экономичных титановых сплавов и пути их решения [Текст] / Н. А. Ночовная, А. В. Исаичев, В. Г. Анташев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2008. – № 5. – С. 10-15.
15. Получение экономнолегированных спеченных титановых сплавов на основе порошка гидроксида титана губчатого с заданным химическим составом [Текст] / С. И. Давыдов, А. В. Осипенко, А. В. Овчинников [и др.] // Межд. конф. «Ti – 2012 в СНГ», 22-25.04.2012 г., Казань : сб. трудов. – Киев : ИМФ НАНУ, 2012. – С. 80-84.
16. Осипенко, А. В. Исследование возможности получения титана, экономнолегированного элементами-примесями [Текст] / А. В. Осипенко, И. Ю. Дорда, В. В. Тэлин // Сб-к тезисов III науч.-техн. конф. «Титан – 2012: Производство и применение». 04-05.10.2012 г. – Запорожье : ЗНТУ, 2012. – С. 33-35.
17. Вторичное титановое сырье: некоторые способы использования [Текст] / Г. А. Колобов, К. А. Печерица, С. И. Давыдов [и др.] / Межд. конф. «Ti – 2012 в СНГ», 22-25.04.2012 г., Казань : сб. трудов. – Киев : ИМФ НАНУ, 2012. – С. 89-91.

Стаття надійшла до редакції 20.05.2013 р.  
Рецензент, проф. В.В. Малишев