

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Металургія

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проєкт)

групий (магістерський)

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз процесу виробництва  
нитану відновлення його катодів.

Виконав: студент 2 курсу, групи 1369-ММ  
спеціальності 136 металургія

(код і назва спеціальності)

спеціалізації \_\_\_\_\_

(код і назва спеціалізації)

освітньої програми Металургія кольорових металів

(назва освітньої програми)

А.А. Гвалюк

(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н., доц. каф. мет. Процир Р. М.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.х.н., проф. каф. мет. Трутцьков О.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут \_\_\_\_\_  
Кафедра металургія  
Рівень вищої освіти другий (магістерський)  
Спеціальність 136 металургія  
(код та назва)  
Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Освітня програма металургія кольорових металів

ЗАТВЕРДЖУЮ [Підпис]  
Завідувач кафедри О.Т. Пирогенко  
«02» вересня 2020 року

ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Гамак Анна Анатоліївна  
(прізвище, ім'я, по батькові)

- 1 Тема роботи (проєкту) Аналіз процесу виробництва титану відновлюючим іодом хлоридів
- керівник роботи Рашер Роман Миколайович, к.т.н., доц.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від «25» травня 2020 року № 596-С
- 2 Строк подання студентом роботи 01 грудня 2020 року
- 3 Вихідні дані до роботи метод виробництва титану монокристалічний, патенти, періодичні видання монографії, ВСТУ, довідкова література
- 4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, аналітична частина, теоретична частина, дослідницька частина, охорона праці, висновки.
- 5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)  
1. Мета та завдання. 2. Загальна характеристика титану. 3. Схема апарату відновлення. 4. Термодинаміка реакцій для особливих та допоміжних режимів, іодиди металевими домішками. 5. Висновки.

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Загальна частина	Вашер. Р. М., доц.		
Керівнича частина	Вашер. Р. М., доц.		
Дослідницька частина	Вашер. Р. М., доц.		
Оформлює роботу	Вашер. Р. М., доц.		

7 Дата видачі завдання 04 березня 2020 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Визначення мети та завдань роботи	20.09.2020	
2.	Матеріали та обладнання для дослідження	02.10.2020	
3.	Підготовка зразків з титану	16.10.2020	
4.	Дослідницька частина	17.11.2020	
5.	Оформлює роботу	01.11.2020	
6.	Підготовка висновків	20.11.2020	
7.	Підготовка графічного матеріалу	30.11.2020	

Студент А.А. Ванюк  
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту) Р.М. Вашер  
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер Р.М. Вашер та \_\_\_\_\_  
(підпис) (ініціали) (прізвище)

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 83 с., 9 табл., 31 рис., 59 джерел.

ТИТАН, МАГНІЙ, ВІДНОВЛЕННЯ, РЕТОРТА, ТИТАН ГУБЧАСТИЙ,  
ДОМІШКИ.

Тема кваліфікаційної роботи: Аналіз процесу виробництва титану відновленням його хлоридів.

Мета роботи – Виконати аналіз шляхів потрапляння у блок губчастого титану домішок під час відновленням його хлоридів.

В аналітичній частині розглянуто фізико-хімічні властивості титану. Показано основних виробників та галузі використання титану. Наведено методи виробництва титану їх недоліки та переваги. Розглянуто магнійтермічний спосіб виробництва титану губчастого.

В теоретичній частині роботи наведено основні матеріали що використовували під час проведення досліджень їх властивості та характеристики. Наведено принцип розрахунку термодинамічних характеристик Показані методи визначення вмісту домішок у титані губчастому.

В дослідницькій частині виконано аналіз шляхів та джерел потрапляння домішок у блок губчастого титану під час процесу відновлення тетрахлориду титану магнієм. Проведено термодинамічний аналіз основних домішок з продуктами відновлення під час магнійтермічного процесу. Показано шляхи зменшення вмісту домішок під час процесу відновлення.

В розділі охорона праці показана основні шкідливі та небезпечні фактори при проведенні досліджень та виробництві губчастого титану магнійтермічним способом.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА.....	10
1.1 Властивості титану.....	11
1.2 Виробництво титану.....	13
1.3 Галузь застосування.....	15
1.3.1 Запаси титану у світі.....	17
1.3.2 Споживання титану.....	19
1.4 Технології виробництва титану.....	25
1.4.1 Натрійтермічний спосіб.....	26
1.4.2 Способи відновлення.....	27
1.4.3 Відновлення двоокису титану кальцієм.....	28
1.4.4 Йодний метод.....	29
1.5 Технологія виробництва магнійтермічним способом.....	29
1.6 Висновки до першого розділу.....	35
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....	36
2.1 Матеріали.....	36
2.2 Опис комплекту установка апарату відновлення.....	39
2.3 Методи досліджень.....	41
2.4 Висновки до другої частини.....	43
3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА.....	46
3.1 Шляхи потрапляння домішок у титан губчастий.....	46
3.2 Домішки та їх вплив.....	49
3.2.1 Основні та допоміжні реакції під час відновлення титану.....	49
3.2.2 Газове середовище.....	51
3.2.3 Домішки що потрапляють з матеріалу реторти.....	57
3.2.4 Домішки, що потрапляють з відновником.....	64
3.3 Способи усунення домішок.....	70
3.4 Висновки до третьої частини.....	72
4 ОХОРОНА ПРАЦІ.....	73

4.1 Техніка безпеки при технологічному процесі.....	73
4.2 Висновки до четвертої частини.....	75
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	76
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	78

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На даний час титан та його сплави завдяки своїм унікальним властивостям знайшов широке застосування в багатьох галузях промисловості. Діапазон областей застосування титану від турбінних двигунів в ракето- і авіабудуванні до імплантатів в медицині, хімічній промисловості та інші.

Титан – міцний, легкий, пластичний метал, який має найбільший показник відношення межі міцності до ваги з усіх конструкційних матеріалів, він вже давно став матеріалом сучасності - цінним, важливим і необхідним.

В Україні існує потужна промислова база з виробництва титану від добутку сировини до виробництва легованих злитків титану. Для виготовлення якісного титану необхідно контролювати вміст домішок у титані на усіх етапах виробництва. Одним з важливіших етапів виробництва є отримання блоку титану відновленням тетрахлоридів титану магнієм з подальшою сепарацією блоку. Тому пошук шляхів потрапляння домішок у губчастий титан та їх зменшення в ньому, під час відновлення тетрахлориду титану магнієм є актуальним питанням для промисловості на даний час.

**Мета і задачі роботи.** Виконати аналіз шляхів потрапляння у блок губчастого титану домішок під час відновлення його хлоридів.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

- проаналізувати шляхи потрапляння домішок у губчастий титан під час процесу відновлення тетрахлориду титану магнієм;
- виконати термодинамічний аналіз основних та допоміжних реакцій під час відновлення тетрахлориду титану;
- розглянути можливість взаємодії титану з основними типами домішок під час процесу відновлення та шляхи усунення їх потрапляння.

Об'єкт дослідження – процес виробництва губчастого титану відновленням його хлоридів магнієм.

Предмет досліджень – фізико-хімічні закономірності що протікають під час проведення процесу магнійтермічного відновлення тетраклориду титану.

Методи досліджень – методом Брінелля визначали твердість титану губчастого, за стандартними методиками відповідно до ДСТУ визначали вміст домішок у губчастому титані хімічними та аналітичними методами, за методом Темкіна-Шварцмана проводили термодинамічний аналіз. Під час обробки результатів виконаних досліджень залучалися сучасні методи статистичної обробки з використанням прикладних комп'ютерних програм.

**Новизна одержаних результатів.** Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному.

1 Встановлено шляхи потрапляння домішок у блок губчастого титану під час процесу магнійтермічного відновлення.

2 Виконано термодинамічний аналіз взаємодії основних домішок з продуктами відновлення тетраклориду титану магнієм.

3 Встановлено заходи по зниженню вмісту та усунення домішок у блок губчастого титану, що потрапляють під час технологічних процесів магнійтермічного відновлення.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

1 Розроблено рекомендації по зниженню вмісту домішок у губчастий титан, що потрапляють з різних джерел під час технологічного процесу.

2 Запропоновано рекомендації по усуненню шляхів потрапляння домішок різної природи у блок губчастого титану під час технологічних операцій магнійтермічного виробництва титану.

**Особистий внесок дослідника.** У магістерській роботі безпосередньо автором сформульовано постановку завдань дослідження та вибрано наукові підходи до їх вирішення. Виконано аналіз шляхів потрапляння домішок у блок губчастого титану з різних джерел, а саме газового середовища, матеріалу комплексу відновлення титану та продуктів реакції. Визначено основні домішки, що можуть надходити у губчастий титан під час відновлення, реакції їх взаємодії з продуктами відновлення та речовини, що



утворюються. Проведено термодинамічний аналіз основних та допоміжних реакцій і можливих реакцій домішок з продуктами відновлення.

**Апробація результатів роботи.** Основні висновки та результати магістерської роботи доповідалися та обговорювалися на XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів: ІННІ ЗНУ. (2020 р., м Запоріжжя); Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і молодих учених. Молода академія – 2020. (2020 р., м. Дніпро).

**Публікації.** Основні результати роботи знайшли відображення у 2 публікаціях, тезах доповідей на конференціях.

## 1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

Оксид титану  $TiO_2$  вперше був виявлений в 1789 році англійським вченим, фахівцем в області мінералогії У. Грегором, який при дослідженні магнітного залозистого піску виділив окис невідомого металу, назвавши її менакеновою. Перший зразок металевого титану отримав в 1825 році шведський хімік і мінераловод Й. Я. Берцеліус.

Основними видами продукції, які випускає промисловість, є листи і плити, прутки і кола, титанові труби, титанова дріт і нитку. Вся перерахована продукція застосовується в областях, в яких пред'являються підвищені вимоги до маси виробів і одночасно до їх корозійної стійкості і міцності. 1

Експорт сировини значно збільшився в 2019 році: міжнародні поставки титанової губки, за оцінками, збільшилися приблизно на 20 % за рік, а експорт титанового брухту - на 14 % за рік. Експорт продукції титанового прокату з 2014 року збільшувався в середньому на 6,2 % на рік і досяг майже 107 тисяч тон в 2019 році. Близько половини всього попиту на титан доводиться на дорогі авіакосмічні галузі, а 10-річний безперервний ріст обсягу авіаперевезень в період з 2010 по 2019 рік сприяв збільшенню обсягів виробництва комерційних авіалайнерів.

Однак ситуація раптово змінилася в першому кварталі 2020 роки після спалаху пандемії коронавірусу Covid-19 і зараз комерційна авіація і аерокосмічна промисловість переживають період безпрецедентних потрясінь і невизначеності.

Авіакомпанії по всьому світу зіткнулися зі значними фінансовими проблемами в результаті скорочення авіаперельотів, а катастрофічне зниження прибутку, ймовірно, буде мати наслідки як для існуючих, так і для майбутніх замовлень на повітряні судна, що може вплинути на плани нарощування виробництва і відповідно, на попит на весь спектр аерокосмічних матеріалів, таких як титанові сплави [1].

## 1.1 Властивості титану

Титан (лат. Titanium; позначається символом Ti) – елемент побічної підгрупи четвертої групи, четвертого періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва, під номером 22. Проста речовина титан – легкий метал сріблясто-білого кольору. Атомна вага 47,88, легкий, сріблясто-білий метал. Щільність  $4,51 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 1668 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 3260 \text{ }^\circ\text{C}$ , прихована теплота плавлення і випаровування майже в два рази більше, ніж у заліза.

Даний матеріал поєднує легкість, міцність, високу корозійну стійкість, низький коефіцієнт теплового розширення, можливість роботи в широкому діапазоні температур.

Титан знаходиться на 10-му місці за поширеністю в природі. Вміст у земній корі 0,57 % за масою, в морській воді 0,001 мг/л. В ультраосновних породах 300 г/т, в основних 9 кг/т, в кислих 2,3 кг/т, в глинах і сланцях 4,5 кг/т.

У земній корі титан майже завжди чотирьохвалентний і присутній тільки в кисневих з'єднаннях. У вільному вигляді не зустрічається. Титан в умовах вивітрювання і осадження має геохімічне спорідненість з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Він концентрується в боксити кори вивітрювання і в морських глинистих опадах. Перенесення титану здійснюється у вигляді механічних уламків мінералів і у вигляді колоїдів. До 30 %  $\text{TiO}_2$  по вазі накопичується в деяких глинах.

Мінерали титану стійкі до вивітрювання і утворюють великі концентрації в розсипах. Відомо понад 100 мінералів, що містять титан. Найважливіші з них: рутил  $\text{TiO}_2$ , ільменіт  $\text{FeTiO}_3$ , (представлені на рисунку 1.1), та титаномагнетит  $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ , перовскит  $\text{CaTiO}_3$ , титаніт  $\text{CaTiSiO}_5$ .

Розрізняють корінні руди титану – ільменіт-титаномагнетитових і розсипних – рутил-ільменіт-цирконовий. Родовища титану знаходяться на території Південно-Африканської Республіки, Росії, України, Китаю, Японії, Австралії, Індії, Цейлону, Бразилії, Південної Кореї, Казахстану [2].



а) Рутил-Сагеніт (плоска решітка закономірно зрощених голчастих кристалів рутилу) по тріщинах в жильному кварці [3]. б) Ільменіт мінерал непрозорий, але досить крихкий [4].

Рисунок 1.1 – Мінерали що містять титан.

Відомі дві алотропічні модифікації титану (два різновиди даного металу, що мають однаковий хімічний склад, але різну будову і властивості). Низькотемпературна альфа-модифікація, яка існує до  $882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  і високотемпературна бета-модифікація, стійка від  $882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  і до температури плавлення. За щільністю і питомої теплоємності титан займає проміжне місце між двома основними конструкційними металами: алюмінієм і залізом.

Варто також відзначити, що його механічна міцність приблизно вдвічі більше, ніж чистого заліза, і майже в шість разів вище, ніж алюмінію. Але вказаний матеріал може активно поглинати кисень, азот і водень, які різко знижують пластичні властивості металу. З вуглецем титан утворює тугоплавкі карбіди, що володіють високою твердістю.

Титан має низьку теплопровідність, яка в 13 разів менше теплопровідності алюмінію і в 4 рази – заліза. Коефіцієнт термічного розширення при кімнатній температурі порівняно малий, з підвищенням температури він зростає.

Модулі пружності титану невеликі і виявляють істотну анізотропію. Модулі пружності характеризують здатність матеріалу пружно деформуватися при додавання до нього сили. Анізотропія полягає у відмінності властивостей пружності в залежності від напрямку дії сили. З підвищенням температури до 350 °С модулі пружності зменшуються майже за лінійним законом. Невелике значення модулів пружності титану - істотний його недолік, тому що в деяких випадках для отримання досить жорстких конструкцій доводиться застосовувати великі перетину виробів в порівнянні з тими, які впливають з умов міцності.

Титан має досить високий питомий електроопір, який в залежності від вмісту домішок коливається в межах від  $42 \cdot 10^{-8}$  до  $80 \cdot 10^{-6}$  Ом·см. При температурах нижче 0,45 К він стає надпровідників.

Титан – парамагнітний метал. Зазвичай у парамагнітних речовин магнітна сприйнятливості при нагріванні зменшується. Магнітна сприйнятливості характеризує зв'язок між намагніченістю речовини і магнітним полем в цій речовині. Даний матеріал є винятком з цього правила – його сприйнятливості істотно збільшується з температурою [5].

## 1.2 Виробництво титану

Основні виробники титану географічно сконцентровані ланцюжком поставок металевого титану. Виробництво губчастого титану обмежено Росією, Японією, Казахстаном, Китаєм, США, Україною, Індією і зовсім нещодавно, Саудівською Аравією, хоча тільки на Росію, Японію і Китай припадає понад три чверті світового виробництва. Виробництво титанових слябів і злитків сконцентровано аналогічним чином: Китай, США, Росія і Японія які володіли майже 90 % плавильних потужностей в 2019 році [1].

Україна має замкнутий цикл титанового виробництва, але на світовому ринку сприймається як постачальник сировини. В Україні виробляється до 1 млн. т. титановмісних концентратів на рік. Але основний їх обсяг йде на

експорт. Причина проста – в країні немає ні достатніх потужностей в титановому виробництві, ні значного внутрішнього споживання. Тому Україна експортує концентрат і напівфабрикати, а також продукцію з невисокою доданою вартістю: титанові шлак і губку, діоксид титану.

Титан – важлива сировина у виробництві фарб, пластмас, паперу та в різних галузях промисловості (літако-, ракето-, судно- і автомобілебудуванні, енергетиці, нафтогазовидобуванні, хімії та ін.). Вірніше, титановий прокат потрібен переважно в різних галузях машинобудування, діоксид титану – в усіх інших секторах.

За даними Держстату, виробництво титану і виробів з нього (крім відходів і брухту) в 2018 році становило 9342,4 т (зростання на 2,1 %). За 9 місяців поточного року – 6969,7 т (+10,5). Разом з тим показник виробництва пігментів і препаратів на основі діоксиду титану не розкривається через конфіденційність інформації.

Повною мірою Держстат розкриває показники експорту й імпорту. У 2017 році обсяг експорту титану й виробів з нього (приведено у таблиці 1.1) зріс на 40,3 % – до 9372,2 т.

Таблиця 1.1 – Експорт титану й виробів з нього з України в 2016...2019 рр.

Роки	Кількість, т				Вартість, \$ млн			
	2016	2017	2018	2019	2016	2017	2018	2019
Разом	6682,5	9372,2	9135,6	6736,9	61,7	75,7	18,0	68,7
Естонія	1020,9	791,7	2542,9	1504,2	6,8	4,7	8,0	12,0
Італія	393,2	516,9	774,6	570,5	3,6	4,7	7,3	5,2
Нідерланди	576,4	1610,8	983,0	1507,6	3,5	10,0	9,3	11,1
Німеччина	439,7	471,9	865,4	704,9	4,9	4,6	13,6	7,0
Китай	2503,3	1830,2	1979,0	1270,0	13,7	11,2	0,7	10,7
США	243,1	1777,8	16,0	222,0	2,2	11,6	0,7	2,2

У 2018 році – знизився на 2,5 %, до 9135,6 т. У фінансовому виразі зростання становило 22,6 %, до \$75,7 млн., і на 7,3 %, до \$81,2 млн., відповідно, а у 2019 році експорт становив 6736,9 т на \$68,7 млн. Найбільшими ринками збуту для українських титану та виробів з нього є Естонія, Італія, Нідерланди, Німеччина й Китай.

У 2017...2018 рр. обсяг імпорту титану й виробів з нього (приведено у таблиці 1.2) зріс на 19 %, до 5290,9 т, і на 21 %, до 6381,5 т, відповідно. У фінансовому виразі в 2017 році було падіння на 15 %, до \$30,7 млн, але вже у 2018-му – зростання на 64 %, до \$50,5 млн. За 9 місяців поточного року імпорт становив 5646,6 т на \$32,6 млн. Найбільшими постачальниками титану й виробів з нього на український ринок є Росія, Естонія, Німеччина, Франція та США [6].

Таблиця 1.2 – Імпорт титану й виробів з нього в Україну в 2016...2019 рр.

Роки	Кількість, т				Вартість, \$ млн.			
	2016	2017	2018	2019	2016	2017	2018	2019
Разом	4448,5	5290,9	6381,5	5646,6	36,1	30,7	50,5	32,6
Росія	1531,5	1623,4	2305,8	2238,7	18,8	15,1	24,9	18,5
Естонія	20,2	157,7	216,0	525,7	0,0	1,0	1,6	3,2
Німеччина	1359,6	1724,2	1991,5	1489,5	4,9	6,3	8,2	5,1
Франція	720,5	607,5	479,1	409,2	1,3	1,1	1,0	0,9
США	395,5	733,7	658,3	375,7	4,7	3,8	5,6	1,1

### 1.3 Галузь застосування

Постійно формуються нові галузі використання титану і його сплавів. Останнім часом титан все більше застосовується в нафтовій і газовій галузях у формі міцних трубкових стояків з метою економії ваги плаваючих в морі нафтових платформ.

Перспективним є використання титану для швидкісних двигунів автомобілів. Застосування титану і його сплавів в архітектурі стає модним в США, Англії, Німеччини, Японії, а також в нових проектах будівництва в Швейцарії, Сінгапурі, Єгипті. Гольф-клуби є одним з ринків збуту титану. Сьогодні в США близько 90 % ключок для гольфу виготовляється з титану.

Близько 10 % світового споживання титану припадає на виробництво крісел на колесах, корпусів комп'ютерів і ювелірних виробів. Багато хто вважає, що частка титану на ювелірному ринку і в окремих групах споживчих товарів може вирости з 10 до 36...45 %.

Однак при таких унікальних властивостях і можливостях застосування титану його світове виробництво в 2007 році становило всього 171,4 тис. т. Головна причина – висока вартість металевого титану. Однією з причин високої вартості металевого титану є складна технологія його виробництва.

Країна яка є найбільшим виробником титанової губки – Китай, експортує всього 10...20 % металопродукції з титану, а інші 80 % споживаються всередині країни, попит на цей метал постійно зростає. Слід зазначити, що якщо Китай все більше використовує титан в хімічній промисловості та спортивний інвентар, то споживання титану в інших країнах перш за все пов'язано з авіаційною промисловістю, ракетно- і суднобудуванням.

Поряд з розвитком традиційних галузей споживання титану і його сплавів, в перспективі очікується збільшення потреби в авіакосмічній промисловості, енергетиці, хімічній промисловості, будівництві та інших галузях [7].

Титан і його сплави є перспективними матеріалами, застосування яких в промисловості все більше розширюється. При виробництві виробів використовуються такі його характеристики, як висока міцність, поєднана з низькою вагою. Крім цього, титан стійкий до агресивних середовищ (подібно алюмінію, на поверхні титанового листа створюється плівка з хімічно



інертного оксиду титану), а також термостабільний (зберігає механічні властивості в широкому діапазоні температур) [8].

### 1.3.1 Запаси титану у світі

Велика частина ресурсів титану в ільменіті в Австралії, Індії, Канади, Китаю, Південної Кореї, Норвегії, США, України и ПАР, титану в рутилі – в Австралії, Індії, Сьєрра-Леоне и ПАР.

Загальні запаси  $TiO_2$  в 20 закордон країнах сягають 420 млн. т. Близько 90 % загально світових запасів знаходяться в Україні, Бразилії, Росії, Австралії, Індії та Китаї. Запаси на кінець 20-го століття становили 763 млн т.

Сировина базу титанової промисловості складають родовище трьох геолого-промислових типів. Це сучасні и древні прибережних-морські и алювіальні ільменітові, рутилові, лейкоксенові або комплексні ільменіт-рутил-цірконові розсипи.

Корінні (магматичні) родовища становляться 69 %. Ільменіт-магнетітові та ільменіт-гематітові руди корінних родовищ складають основу мінерально-сировинної бази титанової промисловості Канади, Китаю и Норвегії. Великі родовища цього типу, що є в Бразилії та Україні, поки не експлуатуються. В інших країнах основні запаси титанових мінералів укладені в розсипного, в основному комплексних родовищ.

Найбільше промислове значення мають сучасні и древні прибережно-морські і супроводжуючі їх розсипи. Серії розсипів містять у собі велику частину запасів титанової сировини Австралії (на східному узбережжі континенту), Індії (західне и східне узбережжя), США (Атлантичного узбережжя півострова Флорида), ПАР и Кенії (узбережжя Індійського океану), значна частина запасів Бразилії (Узбережжя Атлантичного океану). Серед родовище найбільшим у світі є Правобережне (Самотканське) в Україні.

У світі виявлено понад 300 родовищ титанових мінералів, у т. ч. 70 – магматичних, 10 – латеритних и понад 230 розсипних. З них розвідано за промисловими категоріями 90 родовищ, в основному розсипних [9].

Величина родовищ титану по країнам (рисунку 1.2), які розташовані в ПАР, Росії, Україні, Канаді, Китаї, США, Норвегії, Швеції, Єгипті, Австралії та інших країнах. Найбільше родовище в Росії - Ярегское [10].

Найвісокоякіснішою сировиною для виробництва основної кінцевої титанової продукції: металу титану и пігментного діоксиду титану є рутил и анатаз, що містять, відповідно, 92...98% и 90...95% діоксиду титану.

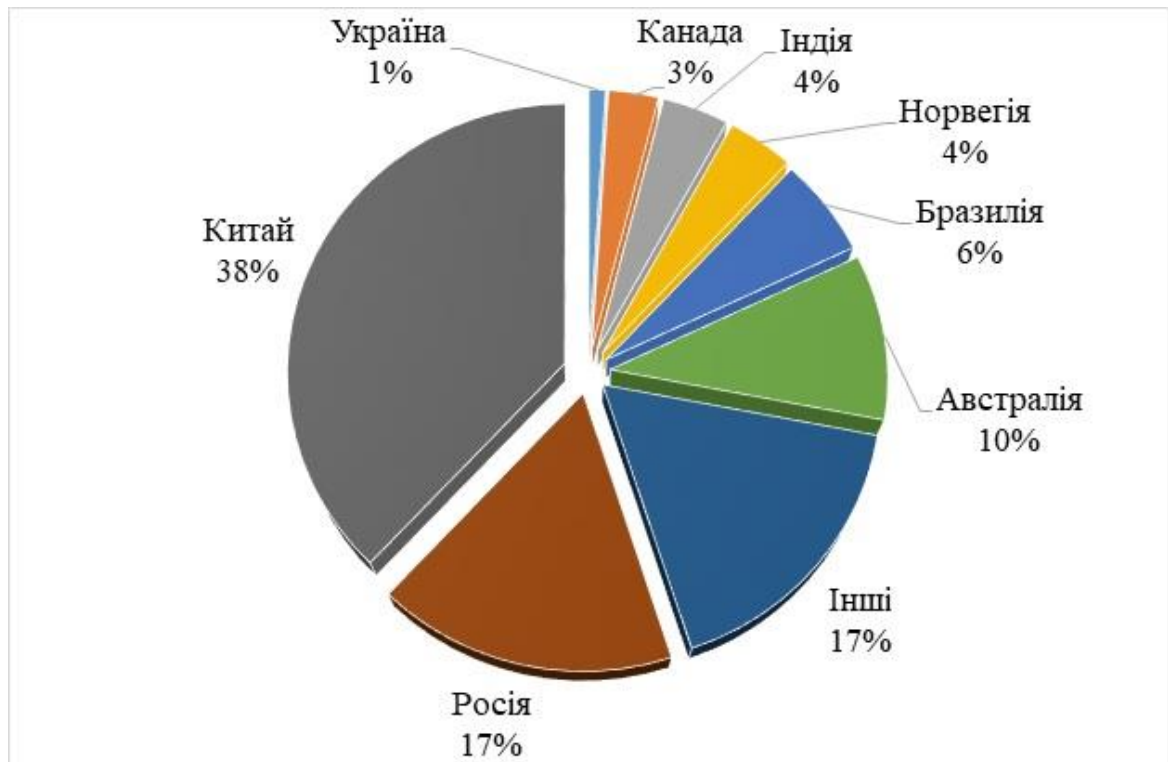


Рисунок 1.2 – Родовища титану у світі.

Україна має найбільші в Європі ресурси и запаси титану. Державним балансом запасів корисних копалин України Враховується 15 родовищ титану (з 40), які мають високий ступінь розвідки и промислового освоєння.

Родовище розташовані в межах Київської, Дніпропетровської, Харківської, Житомирської областей и приурочені до Українського щита та Дніпровсько-Донецької западини. Родовища залишкові та корінні [9].

### **1.3.2 Споживання титану**

Основна частина титану витрачається на потреби авіаційної і ракетної техніки і морського суднобудування. У вигляді феротитану, також використовують як легуючу добавку до якісних сталей і як розкислювач. Технічний титан йде на виготовлення ємностей, хімічних реакторів, трубопроводів, арматури, насосів, клапанів та інших виробів, що працюють в агресивних середовищах. З компактного титану виготовляють сітки та інші деталі електровакуумних приладів, що працюють при високих температурах.

Титан і його сплави знайшли широке застосування в техніці зважаючи на свою високу механічну міцність, яка зберігається при високих температурах, корозійної стійкості, жароміцності, питомої міцності, малої щільності та інших корисних властивостей.

Висока вартість даного металу і матеріалів на його основі в багатьох випадках компенсується їх більшою працездатністю, а в деяких випадках вони є єдиним сировиною, з якого можна виготовити обладнання або конструкції, здатні працювати в даних конкретних умовах.

Титанові сплави відіграють велику роль в авіаційній техніці, де прагнуть отримати найбільш легку конструкцію в поєднанні з необхідною міцністю. Титан легкий в порівнянні з іншими металами, але в той же час може працювати при високих температурах.

З матеріалів на основі титану виготовляють обшивку, деталі кріплення, силовий набір, деталі шасі, різні агрегати. Також дані матеріали застосовуються в конструкціях авіаційних реактивних двигунів. Це дозволяє зменшити їх масу на 10...25%. З титанових сплавів виготовляють диски і

лопатки компресорів, деталі повітрязабірників і напрямних в двигунах, різний кріплення.

Ще однією сферою застосування є ракетобудування. З огляду на короткочасної роботи двигунів і швидкого проходження щільних шарів атмосфери в ракетобудуванні значною мірою знімаються проблеми втомної міцності, статичної витривалості і частково повзучості.

Технічний титан через недостатньо високої теплової міцності не придатний для застосування в авіації, але завдяки виключно високому опору корозії в ряді випадків незамінний у хімічній промисловості та суднобудуванні. Так його застосовують при виготовленні компресорів і насосів для перекачування таких агресивних середовищ, як сірчана і соляна кислота і їх солі, трубопроводів, запірної арматури, автоклав, різного роду ємностей, фільтрів тощо.

Тільки титан має корозійну стійкість в таких середовищах, як вологий хлор, водні та кислі розчини хлору, тому з даного металу виготовляють обладнання для хлорної промисловості. Також з нього роблять теплообмінники, що працюють в корозійно активних середовищах, наприклад в азотній кислоті (не димить). У суднобудуванні титан використовується для виготовлення гребних гвинтів, обшивки морських суден, підводних човнів, торпед тощо.

З'єднання титану також отримали широке застосування в різних галузях промисловості, найбільш поширені приведені у таблиці 1.3. Карбід (TiC) має високу твердість і застосовується у виробництві ріжучих інструментів і абразивних матеріалів. Білий діоксид (TiO<sub>2</sub>) використовується в фарбах, при виробництві паперу і пластика.

Титаноорганічні з'єднання (наприклад, тетрабутоксититан) застосовуються в якості каталізатора і затверджувача в хімічній і лакофарбовій промисловості. Неорганічні сполуки титану застосовуються в хімічній електронної, стекловолоконної промисловості в якості добавки.

Диборид ( $TiB_2$ ) – важливий компонент надтвердих матеріалів для обробки металів. Нітрид ( $TiN$ ) застосовується для покриття інструментів [5].

Таблиця 1.3 – Найбільш поширені сфери застосування титану

Сфера застосування	Титан
Металургія, обробка металів	$Ti$ та його сплави відрізняються високою міцністю, легкістю, тугоплавкістю, хімічною стійкістю за звичайних умов. $Ti$ використовується як легуюча добавка та для зв'язування $O$ , $N$ , $H$ і інших домішок у металі у малорозчинні сполуки. Тверді матеріали на основі $TiC$ – виготовлення твердих сплавів (свердла, різак); на основі $TiN$ – для шліфування дорогоцінних каменів
Хімічна промисловість	$Ti$ широко застосовується у виробництві штучного волокна, барвників, $HNO_3$ , жирних кислот, хлорованих вуглеводнів, кальцинованої соди тощо; $TiO_2$ – титанові білила – як пігмент для пластмас, штучних волокон.
Медицина	$Ti$ протези, хірургічний інструмент, в стоматології
Енергетика	$TiH_2$ – уповільнювач нейронів, у водневій енергетиці
Будівництво, силікатна промисловість	$Zn-Ti$ сплави застосовуються у будівництві; $TiO_2$ – пігмент для емалі, добавка до кераміки та фарфору; $TiO$ – до складу білої емалі та термостійкого скла [11].

Порошок титану і сплавів на основі титану застосовуються у виробництві корозійностійких фільтрів тонкого очищення технічних рідин у вигляді пористого прокату, в медицині для виготовлення імплантів, в харчовій промисловості для виготовлення регенеріруємих фільтрів в системах очищення питної та мінеральної води, соків і напоїв, у виробництві піротехнічних засобів високої надійності, пористих геттерів що не розпилюються (газовбирачів) з високою сорбційною ємністю і швидкістю сорбції, а також для виготовлення композитів з алюмінієм і іншими

металами, деталей годинникових механізмів і кислотостійкого обладнання. Порошок титану, (що приведено на рисунку 1.3), застосовуються також для плазмового і мікроплазмового напилення покриттів.



Рисунок 1.3 – Титановий порошок

Відновлені порошки титану і сплавів має неправильну форму і розвинену поверхню частинок, завдяки чому відмінно формуються при порівняно низьких тисках пресування в жорстких матрицях, а також методом гідростатичного пресування в еластичних оболонках. Порошок добре прокочуються в стрічку і спікається в вакуумі або нейтральній атмосфері [12].

Згідно з дослідженням, проведеним французьким міністерством промисловості і торгівлі, основні сегменти світового ринку споживання титану наступні. Сегмент ринку титану приведено на рисунку 1.4.

- Цивільне авіабудування – 14000...19000 т
- Військове авіабудування – 3000...4000 т
- Енергетика і хімічна промисловість – 20000...25000 т
- Спорт і розваги - 3000 т
- Архітектура - 500 т
- Медицина - 800 т
- Інші (включаючи оправу для окулярів) - 1000 т
- Разом - 42300...53300 т.



Рисунок 1.4 – Сегмент ринку титану.

Діоксид титану випускають різного ступеня чистоти: пігментний, що містить 94...98,5 %  $TiO_2$ ; підвищеної чистоти (не нижче 99,5 %) - для виробництва твердих сплавів і металевого титану; для приготування лігатур з нікелем, міддю, алюмінієм - з вмістом  $TiO_2$  не нижче 99 %; для обмазки зварювальних електродів - з вмістом не нижче 97,5 %  $TiO_2$ .

Структура споживання діоксиду титану у видах продукції показано на рисунку 1.5.

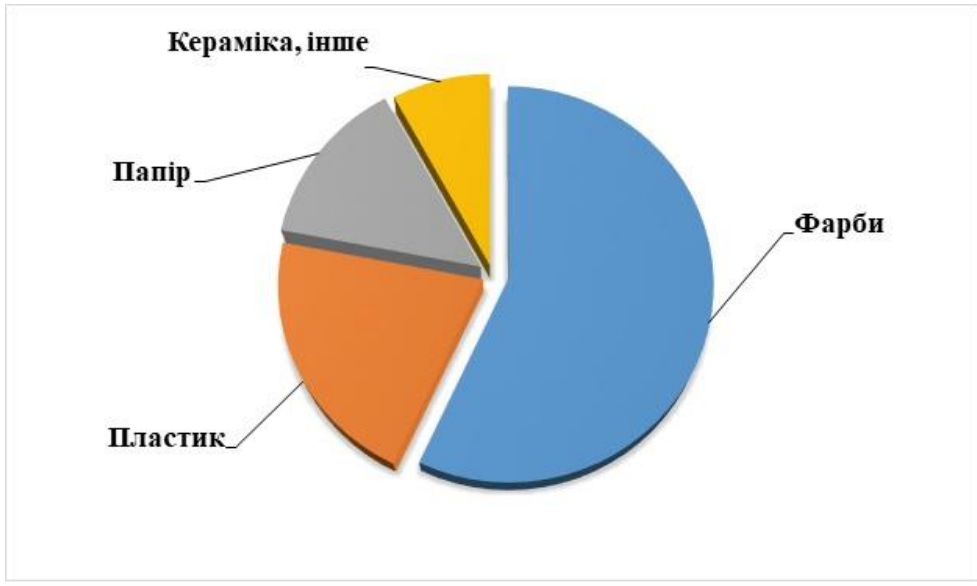


Рисунок 1.5 – Структура світового споживання  $TiO_2$

Частка  $TiO_2$  в загальному об'єм його споживання: фарби – 57 %, пластик – 21 %, папір – 14 %, кераміка, каталізатори та інше – 8 % [13].

Близько половини виробленого в світі діоксиду титану використовується в лакофарбовій промисловості; виробництво паперу та пластиків - також важливі області застосування світовий ринок діоксиду титану характеризується низьким коефіцієнтом використання виробничих потужностей (особливо в Китаї) основними країнами-виробниками діоксиду титану є Китай, США, Німеччина, Великобританія і Японія. Світове споживання титану по регіонам представлено на рисунку 1.6.

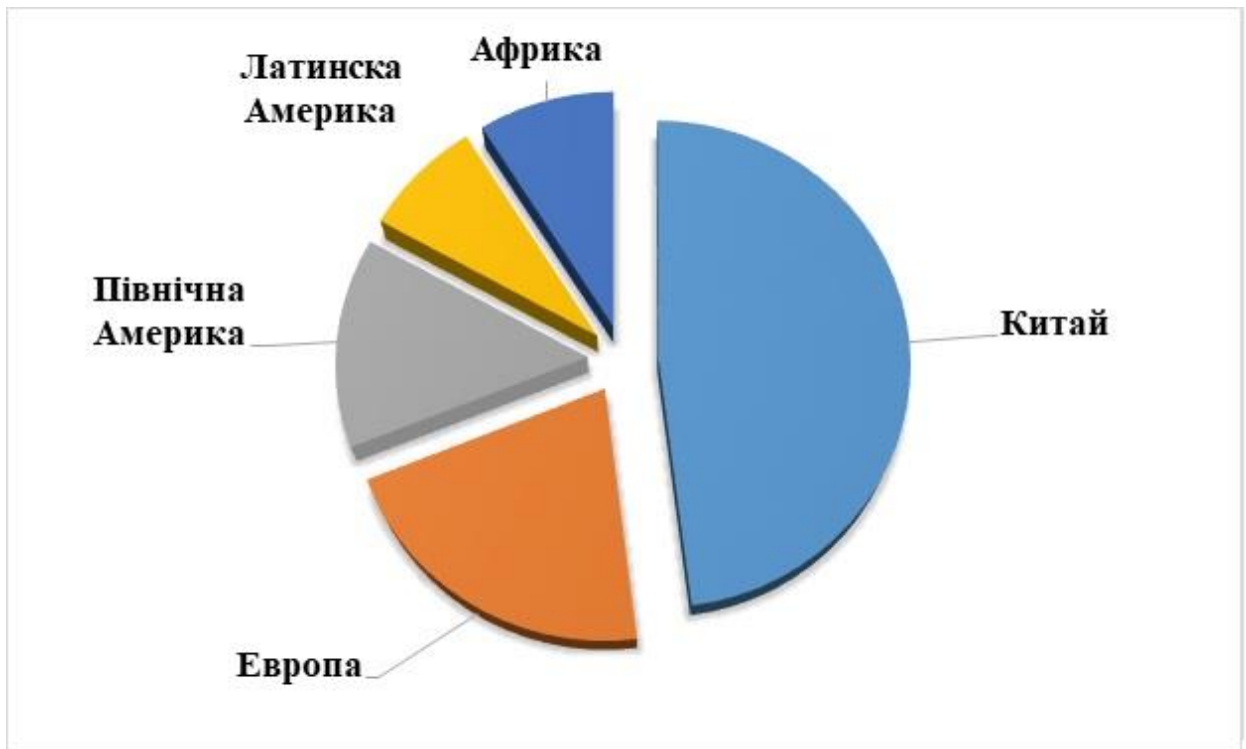


Рисунок 1.6 – Світове споживання титану по регіонам.

Тихоокеанський регіон є лідером як в споживанні, так і у виробництві діоксиду титану, і дана тенденція, за прогнозами, буде зберігатися. За оцінками, лакофарбова промисловість та індустрія пластмас сприятимуть зростанню світового ринку діоксиду титану [14].



## 1.4 Технології виробництва титану

Процес Кроля в даний час є найбільш поширеною комерційною технологією виробництва титанової губки, а також стандартом для порівняння з новими технологіями. Це єдина технологія, по якій проводиться титан в Україні. Процес Кроля ґрунтується на відновленні тетрахлориду титану розплавленим магнієм в герметичній нержавіючій реторти, заповненої аргонном і нагрітої до температури 800...900 °С надлишок магнію становить 35...40 %, він необхідний для максимально повного відновлення тетрахлориду титану. Хоча більша частина хлориду магнію (частково з магнієм) зливається під час процесу, на момент завершення відновлення губка містить в своїх порах залишковий магній і його хлорид. Щоб витягти магній і хлорид магнію з пір губки, проводять вакуумну сепарацію (або вилуговування). При такій технології частина губки забруднюється під час контакту зі стінками реактора [15].

Процес Хантера був розроблений раніше процесу Кроля. Процес Хантера ґрунтується на натрійтермічному відновленні тетрахлориду титану. Пізніше процес Хантера був модифікований в двоступенева відновлення. На першій тетрахлорид титану і розплав натрію взаємодіють в реакторі при перемішуванні з утворенням діхлоріда титану при температурі близько 200 °С. Після цього реторту з сумішшю нагрівають до температури 1000 °С і додають необхідну кількість натрію, щоб завершити процес відновлення. Оскільки порошок титану розчинний в NaCl, продукти взаємодії неможливо розділити звичайним зливом що утворився під час відновлення NaCl.

Кінцевий продукт в реторті містить суміш з однієї частини титану і чотирьох частин NaCl, отже, кількість титану, виробленого по процесу Хантера, набагато менше, ніж може бути вироблено в такий же реторти по методу Кроля. Після того як суміш NaCl-Ti витягнута з реторти, з неї витравлюють NaCl розчином соляної кислоти. При цьому виходить дрібний

порошок, який може бути використаний як дешеву сировину для порошкової металургії.

Хоча процеси Кроля і Хантера постійно вдосконалюють і вони мають ще деякий потенціал для модернізації, однак малоймовірно, що ці модифікації дозволять значно знизити собівартість титану і підвищити продуктивність поцим технологіям [16].

#### 1.4.1 Натрійтермічний спосіб

Натрійтермічний спосіб обґрунтований наступною екзотермічною (тобто проходить з виділенням тепла) реакцією:



Натрійтермічний спосіб має певні переваги перед магнійтермічним:

- легкість транспортування натрію внаслідок низької (98 °С) температури його плавлення;
- висока швидкість реакції відновлення і проходження її зі 100 %-вим коефіцієнтом використання натрію;
- відсутність складного і енергоємного переділу вакуумної дистиляції;
- можливість ведення напівбезперервного процесу та ін.

Разом з тим до цього методу властиві істотні недоліки. Натрій – дуже високоактивна речовина: на повітрі він швидко окислюється, а з водою реагує з вибухом. Все це вимагає дотримання спеціальних заходів безпеки. Негативними сторонами методу також є висока екзотермічність процесу відновлення, великий обсяг відновлення і продуктів реакції, що призводить до необхідності застосування громіздкої апаратури [17].

Натрійтермічний спосіб отримання титану відрізняється від магнійтермічного тим, що титан з  $\text{TiCl}_4$  відновлюють металічним натрієм.

Цей процес проводять при відносно невисокої температурі, і титан в меншій мірі забруднюється домішками. Також цей спосіб технічно більш складний.

#### 1.4.2 Способи відновлення

- Безперервне електролітичне відновлення тетрахлориду титану. Єдиний процес, який дійсно міг би замінити процес Кроля. Кроль передбачив, що титан буде проводитися електролітичним шляхом протягом найближчих 15 років. Однак навіть через 56 років електроліз не використовується для проведення відновлення тетрахлориду титану.

Підхід до електролітичному відновленню, полягає в прямому відновленні діоксиду титану. У цьому підході рутил (96 %-й  $\text{TiO}_2$ ) спочатку очищають і потім проводять процес при температурі  $1667\text{ }^\circ\text{C}$ , що створює значні труднощі у виборі матеріалів. Технологічні складності створила можливість титану утворювати сполуки змінної валентності в електролітичних осередках.

- Плазмовий процес. Можливі в двох варіантах. Перший і найпростіший заснований на використанні енергії високотемпературної плазми, завдяки якій можна розділити молекулу. Використовуючи тетрахлорид титану в якості джерела титану і розкладаючи його в плазмі, необхідно було охолодити титан на підкладці раніше, ніж він повторно прореагує з хлором. Практично виявилось, що неможливо охолодити титан досить швидко, щоб запобігти зворотну реакцію більшої частини отриманого титану, і в підсумку, отримували занадто дрібний порошок з низьким виходом і незадовільною чистотою.

Другий підхід полягає в тому, що компонент-відновник, такий як водень або натрій, становив потік плазми, але застосування плазми як джерела теплоти виявилось нераціональним.

- Алюмотермічний процес відрізняється від більшості інших процесів, так як це безхлорних процес, в якому використовують ільменіт ( $\text{FeTiO}_3$ ).

Ільменіт обпалюють з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  для отримання  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ , який взаємодіє з алюмінієм у ванні з розплавленим цинком. Цинк і алюміній потім видаляють вакуумною сепарацією. Крім того, титан не міг бути повністю очищений від цинку вакуумною сепарацією. Інші підходи для очищення титану, такі як вилуговування і пірометалургія теж принесли очікуваних результатів.

- Водневе, вуглецеве та інші способи відновлення були запропоновані як для діоксиду титану, так і для тетрафториду титану. Концептуально такий метод правильний, так як єдине тверде речовина, що отримується в результаті реакцій при даних температурах, це титан, тому проект реактора безперервної дії з такими відновниками теоретично можливий [18].

- Карботермічним відновлення діоксиду титану термодинамічно можливо. Однак температура повинна бути вище  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ; крім того, відновлення неминує призводить до утворення  $\text{TiC}$ . Спосіб виявився занадто дорогий, а для процесів відновлення необхідно застосовувати рутил високої чистоти, щоб зменшити вміст домішок в отриманому титані.

- Порошкова металургія. Перспективний напрям виробництва виробів з титану. Ця технологія застосовується для виготовлення «чистових» деталей, вимагають мінімальної механічної обробки. Габарити одержуваних виробів варіюються в дуже широких межах, важлива також висока відтворюваність і гомогенність виробів не тільки по складу, а й за механічними властивостями. Однак економічна доцільність цієї технології залежить від існування постійного джерела дешевого порошку, якого на даний момент не існує [19].

### **1.4.3 Відновлення двоокису титану кальцієм**

Спосіб відновлення двоокису титану кальцієм заснований на тому, що при взаємодії двоокису титану  $\text{TiO}_2$  з гідридом кальцію  $\text{CaH}_2$  утворюється гідрид титану  $\text{TiH}_2$ , з якого потім виділяється металічний титан.

Відновлення двоокису титану кальцієм по реакції:



Гібридом кальцію по реакції:



Недолік цього способу полягає в тому, що отриманий титан сильно забруднений домішками.

#### **1.4.4 Йодний метод**

Йодний спосіб застосовують для одержання невеликих кількостей титану дуже високої чистоти, до 99,99%. Він заснований на реакції:



яка при 100...200 °С йде зліва направо (утворення  $\text{TiI}_4$ ), при 1300...1400 °С – в зворотному напрямку (розклад  $\text{TiI}_4$ ).

Рафіновану титанову губку поміщають в реторту і нагрівають до 100...200 °С; всередину реторти вводять і розбивають ампулу з йодом, взаємодіє з титаном по реакції  $\text{Ti} + 2\text{I}_2 = \text{TiI}_4$ . Розкладання  $\text{TiI}_4 = \text{Ti} + 2\text{I}_2$  і виділення титану відбувається на титанових дротах, натягнутих в реторті, нагрітих до 1300...1400 °С пропусканням струму [20].

#### **1.5 Технологія виробництва магнійтермічним способом**

В основі технології виробництва титану лежить процес Кроля - отримання титану магнійтермічним відновленням тетрахлориду титану з наступною вакуумної дистиляцією.

Частина титану губчастого використовується в якості сировини для виробництва злитків і слябів з титану та титанових сплавів, решта титану губчастого реалізується споживачам в якості товарної продукції.

Технологічна схема виробництва титану включає наступні основні переділи:

1) Отримання титанового шлаку методом плавки ільменітового концентрату в рудно-термічних печах;

2) Отримання титановмісної шихти

Титановмісну шихту отримують методом мішання титанового шлаку вуглецевого відновника та хлористого натрію. Перед змішуванням титановий шлак і вуглецевий відновник дроблять та мелють.

Підготовлена титановмісна шихта передається на ділянку хлорування для виробництва тетрахлориду титану.

3) Отримання технічного тетрахлориду титану;

Тетрахлорид титану технічний утворюється при хлоруванні титановмісної шихти в розплаві солей в сольовому хлораторі та конденсації, що виходить з хлоратора парогазової суміші в системі апаратів конденсації. Процес хлорування титановмісної шихти ведеться в сольовому хлоратори. Газові випаровування з сольового хлоратора направляються на газоочистку.

Сольовий хлоратор – апарат безперервної дії. На поверхню сольового розплаву шнеком з витратного бункера безперервно завантажується титановмісна шихта. Через бічні фурми хлоратора, розташовані в нижній його частині, в розплав подається хлор-газ. З хлоратора виводяться два матеріали – парогазова суміш продуктів хлорування та відпрацьований розплав.

Відпрацьований розплав виводиться з хлоратора періодично та частково, а після охолодження вивозиться на відвальне господарство підприємства. Парогазова суміш виводиться з хлоратора безперервно та надходить в систему апаратів очищення та конденсації технічного тетрахлориду титану.

Апарати очищення парогазової суміші: камера пилова, зрошувальний скруббер. Апарати конденсації технічного тетрахлориду титану: два послідовно встановлених зрошувальних конденсатора, де в процесі охолодження відбувається конденсація технічного тетрахлориду титану.

Отриманий технічний тетрахлорид титану, після відстоювання, направляється на ділянку ректифікації для очищення.

#### 4) Ректифікаційна очистка технічного тетрахлориду титану;

Технічний тетрахлорид титану підлягає очищенню від ванадію, а також від низько- та висококиплячих домішок. Очищення від ванадію проводиться нижчими хлоридами титану в кубі колони першої дистиляції. Процес ректифікації включає в себе очищення тетрахлориду титану від низькокиплячих домішок – перша ректифікація, та від висококиплячих домішок – друга ректифікація. Процес ведеться в колонах ректифікації при температурі 120...142 °С. В процесі ректифікаційного очищення тетрахлориду титану в кубах-випарниках збираються кубові залишки, які періодично виводяться з кубів, випаровуються в електричній печі випарювання пульп і обробляються негашеним вапном. В результаті утворюється кек, який містить ванадій, що реалізуються споживачу.

Газові випаровування ректифікаційного очищення направляються на газоочистку.

#### 5) Отримання магнію відновника методом електролізу хлористого магнію;

Магній одержують методом електролітичного розкладання розплаву хлористого (діхлорида) магнію в бездіафрагмених електролізерах. В електролізерах робочим розплавом є хлористий магній, плавикошпатовий концентрат та кухонна сіль.

В результаті процесу електролізу утворюється металевий магній, який після додаткового очищення направляється на відновлення титану, хлор-газ - направляється в сольовий хлоратор, а відходи: шлам і шламoeлектролітна

суміш - вивозяться на відвальне господарство підприємства або реалізуються споживачу.

Газові випаровування з бездіафрагменних електролізерів направляються на газоочистку.

б) Відновлення титану з тетрахлориду титану магнієм з отриманням реакційної маси;

Відновлення титану з тетрахлориду титану магнієм проводиться в апаратах відновлення. У підготовлений апарат відновлення заливається рідкий магній. Апарат з магнієм встановлюється в піч відновлення, в апарат подається тетрахлорид титану.

В процесі взаємодії тетрахлориду титану з магнієм утворюється діхлорид магнію, який періодично зливається в ківш і направляється на електроліз для отримання магнію та реакційна маса, що складається з титану губчастого та залишкового магнію та діхлориду магнію.

Після закінчення процесу відновлення апарат з реакційною масою відправляється на переділ сепарації

7) Вакуумна сепарація реакційної маси;

Процес вакуумної сепарації реакційною маси здійснюється наступним чином. Апарат сепарації з реакційною масою встановлюють в піч сепарації. У період розігріву апарату сепарації проводиться витримка при температурі 850 °С. У міру розігріву апарату з реакційною масою в середовищі вакууму починається сублімація парів магнію і діхлориду магнію. Високотемпературна витримка при температурах 980...1020 °С починається після завершення періоду розігріву апарату. Пари магнію і діхлориду магнію конденсуються в зворотній реторті та використовуються, в подальшому, в наступному процесі відновлення. Час процесу визначається сортом реакційної маси та залишковим тиском в апараті.

Після закінчення процесу сепарації відключаються нагрівачі печі, в апарат подається аргон. Апарат охолоджується спочатку в печі, а потім в холодильнику.



Після охолодження апарат сепарації демонтують, а реторту з блоком титану губчастого направляють на переробку.

#### 8) Переробка блоків титану губчастого;

Переробка блоків титану губчастого полягає у виконанні наступних основних операцій:

- підрізання гарнісажу і вибивка блоку з реторти, з визначенням його якості;

- поділ блоку губчастого титану на складові частини - крицю і гарнісаж (показано на рисунку 1.7);

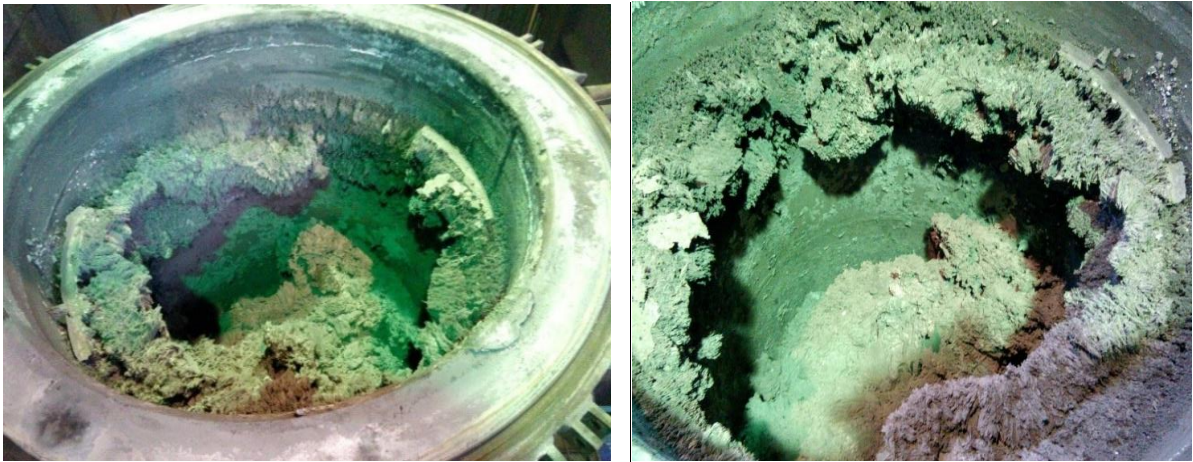


Рисунок 1.7 – Блок губчастого титану

- очищення реторти від залишків титану губчастого;
- очищення криці від поверхневих забруднень з виділенням низькоякісних складових частин: низовий обруб, бічний обруб;

- визначення категорії якості криці і гарнісажу та поділ за категоріями для їх подальшої роздільної переробки;

- дроблення криці та гарнісажу на пресі та в дробарках;

- розсівання дробленого титану губчастого з виділенням товарних фракцій;

- сортування товарних фракцій титану губчастого з вилученням шматків з дефектами;

- відбір проб, упаковка в підготовлену тару (контейнери, бочки), зважування, маркування, пломбування.

Упакований титан губчастий комплектується в товарні партії відповідно до контрактів і відправляється споживачеві.

#### 9) Виплавка титанових злитків і слябів.

Частина виробленого титану губчастого використовується в якості сировини для виробництва злитків і слябів з технічно чистого титану і титанових сплавів.

Титан губчастий попередньо брикетується, після чого брикети направляються на плавильну ділянку, де вони переплавляються в злитки або сляби на установці електронно-променевого переплаву.

Надалі злитки і сляби направляються на механічну обробку (розпилювання, обточування, зняття фасок), піддаються контролю якості за хімічним складом, внутрішніми і зовнішніми дефектами.

Готові злитки і сляби, (що представлені на рисунку 1.8) маркуються, упаковуються і відправляються споживачеві [21].

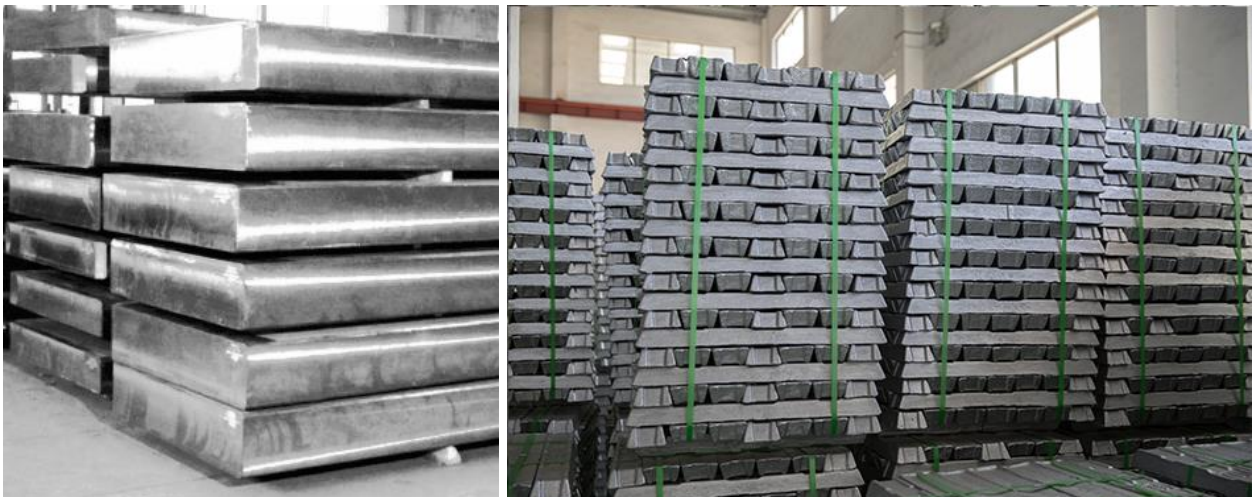


Рисунок 1.8 – Готові сляби і злитки титану.

Процес Кроля, з використанням якого зараз в основному виробляють титан, є високозатратним, чим і визначається висока вартість титанової

губки. Переробка її в злитки також вимагає великих витрат енергії і спеціалізованого устаткування [19].

## 1.6 Висновки до першого розділу

Розглянуто властивості титану, а саме легкість, міцність, високу корозійну стійкість, низький коефіцієнт теплового розширення, можливість роботи в широкому діапазоні температур.

Розглянуто виробництво титану, його виробники, найбільшими є Росія, Японія і Китай. Україна має замкнутий цикл титанового виробництва, але на світовому ринку сприймається як постачальник сировини.

Приведені основні галузі застосування, завдяки властивостям найбільша перспектива очікується в енергетиці, будівництві, авіакосмічній та хімічній промисловостях.

Приведені світові запаси титану, близько 90 % загально світових запасів знаходяться в Україні, Бразилії, Росії, Австралії, Індії та Китаї, які мають великі родовища металу. Україна має найбільші в Європі ресурси и запаси титану.

Розглянуто споживання титану у сферах: обробки металів для виготовлення деталей та двигунів, хімічній промисловості для виробництва штучного волокна та як пігмент для пластмас, медицині для протез, хірургічних інструментів.

Опис технології виробництва титану, процесу Кроля та Хантера, способи відновлення та йодний метод. Детальніше розглянуто магнієтермічний спосіб виробництва губчастого титану від отримання титанового шлаку до виплавка титанових злитків і слябів.

## 2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

### 2.1 Матеріали

При виробництві титанової губки використовується багато матеріалів, основними з яких є магній, тетрахлорид титану, аргон та реторта.

Магній первинний призначений для виробництва магнієвих сплавів, магнійтермічних процесів, виготовляють чистотою 99,80; 99,90; 99,95 для загальних цілей і чистотою 99,98 % для спеціальних цілей. Вміст магнію в земній корі становить близько 2,4 %. У вільному вигляді не зустрічається, знаходиться у вигляді сполук – силікатів, хлоридів, карбонатів і сульфатів. 70 % металевого магнію отримують електролітичним способом і 30 % термічним способом. Електролітичний спосіб передбачає отримання з вихідної сировини хлориду магнію і подальшому його електролізу. Термічні способи (силікотермічний і карбідотермічний) полягають у відновленні магнію з обпаленої магнезиту або доломіту.

Первинний магній отримують рафінуванням металевого магнію, одержаного електролітичним або термічним способами. Cu, Fe і Ni сильно знижують корозійну стійкість магнію, тому зміст Fe технічному магнії не повинно перевищувати 0,040 %, Cu 0,00 5%, Ni 0,001 %. Вміст натрію не повинно перевищувати 0,01 %, а калію 0,005 %.

Виробництво магнію первинного в чушках в Україні регламентується ГОСТ 804-93 «Магній первинний в чушках. Технічні умови».

Залежно від хімічного складу ДСТУ 804-93 передбачає наступні марки первинного магнію: Mg80, Mg90, Mg95, Mg 98, де Mg означає - магній, а цифри відображають мінімально допустимий вміст магнію у відсотках після коми, наприклад Mg95, означає - магній первинний з вмістом магнію 99,80%.

Хімічний склад первинного магнію повинен задовольняти вимогам ДСТУ 804-93, наведеними в табл. 2.1.



Застосовується у хімічній промисловості – компонент композиції активного покриття анодів електролізерів виробництва хлору і каустичної соди [26].

Реторти застосовують в якості основного змінного обладнання в виробництві титанової губки, виготовлені з нержавіючої високолегованої сталі марки 12X18H10T. Реторти експлуатуються циклами, багаторазово беручи участь в технологічному процесі і умови їх роботи характеризуються великою кількістю теплосмін з перепадами температур від 25 до 1500 °С, а також впливу агресивних середовищ (розплавів магнію і хлориду магнію, парів тетрахлориду титану) і механічних навантажень.

Хімічний склад сталі марки 12X18H10T за сертифікатом, масова частка, % дані згідно ДСТУ 5632-72 представлено у таблиці 2.3 [16, 27].

Таблиця 2.2 - Масова частка домішок у сталі марки 12X18H10T

Масова доля домішок, %					
C	Si	Cr	Ni	Ti	Mn
0,12 не більше	0,8 не більше	17 ... 19	9 ... 11	5	2

Основними компонентами корозійностійких сталей, які застосовуються для виготовлення реторт магнійтермічного виробництва губчатого титану, є Fe, Cr, Ni, Mn, Co. Відомі корозійностійкі сталі містять Cr від 13...35 %, Ni до 35 %, а також легуючі елементи (Mo, Nb, Ti і ін.), Які сприяють підвищенню їх механічних і службових властивостей [28].

Аргон – елемент з атомною масою 39,944 і порядковим номером 18. Належить до 8-ої групи головної підгрупи таблиці Менделєєва, відноситься до благородних інертним одноатомних газів. Не володіє ні запахом, ні кольором, ні смаком. Негорючий і вибухобезпечний.

Аргон – найбільш поширений в повітрі інертний газ. У 1 м<sup>3</sup> міститься приблизно 0,09 см<sup>3</sup> ксенону, 1,1 см<sup>3</sup> криптону, 5,2 см<sup>3</sup> гелію, 18,2 см<sup>3</sup> неону, 9000 см<sup>3</sup> аргону.

Аргон використовується для захисту розплаву від контакту з повітрям під час відновлення та сепарації. Високотемпературна обробка титану і його сплавів вимагає захисної аргонною атмосфери. Незамінний аргон і в технологіях обробки таких рідкісних металів як цирконій, вольфрам, тантал, ніобій, берилій, гафній і ін [29].

Залежно від області застосування до чистоти аргону пред'являють різні вимоги. Нормативна документація розділяє газоподібний аргон на наступні сорти і марки: ДСТУ 10157-62 поділяє аргон на три марки: А, Б і В.

Таблиця 2.3 - Склад аргону по ГОСТ 10157-62

Найменування показника	Марка		
	А	Б	В
Об'ємна доля аргону, %, не менше	99,99	100	99,9
Об'ємна доля кисню, %, не більше	0,003	0,01	0,005
Об'ємна доля азота, %, не більше	0,01	0,04	0,1
Вміст парів води про 760 мм. рт. ст. г/м <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,03

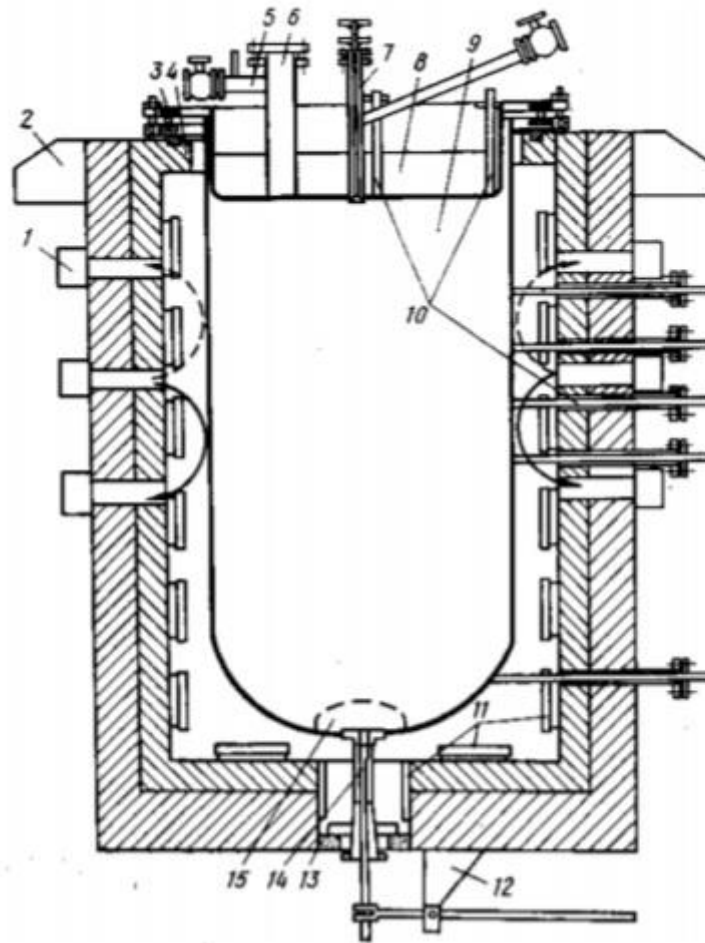
Сфери застосування марок аргону при зварюванні і різанні:

- марка «А» - рідкісні і активні метали (Ti, Zr, Nb) і їх сплави.
- марка «Б» - сплави на основі алюмінію і магнію; сплави, чутливі до домішок розчинених в них газів. Обробку проводять плавкими або не плавляться вольфрамовими електродами.
- марка «В» - чистий алюміній, жароміцні, хромо-нікелеві, корозійностійкі сплави, леговані сталі [30].

## 2.2 Опис комплексу установка апарату відновлення

Відновлення  $TiCl_4$  проводять в герметичному апараті, попередньо завантажуючи рідкий магній. На практиці процес ведуть при 800...900 °С. Температуру підтримують автоматичним регулюванням швидкості подачі тетрахлориду титану. З огляду на екзотермічної реакції, температура біля

стінок реактора досягає 1400 °С, а в центрі реактора 900 °С. Апарат для термічного відновлення  $TiCl_4$  магнієм представлений на рисунку 2.1.



1 – колектори для подачі повітря, що обдуває реторту; 2 – косинки для підвіски печі; 3 – фланці реторти і кришки що охолоджуються водою; 4 – футеровка печі; 5 – штуцер для приєднання до вакуумної системи і лінії подачі аргону; 6 – патрубок для заливки рідкого магнію; 7 – вузол подачі  $TiCl_4$ ; 8 – кришка реторти; 9 – реторта; 10 – термопара для виміру температури стінок і кришки реторти; 11 – нагрівачі; 12 – кріплення запору зливного пристрою; 13 – пісочний затвор; 14 – шток запірної голки зливного пристрою; 15 – хибне днище.

Рисунок 2.1 – Апарат для відновлення  $TiCl_4$  магнієм.



Для підвищення продуктивності апарату відновлення частину надлишкового тепла відводять, охолоджуючи зовнішні стінки реактора холодним потоком повітрям. В результаті титанові частинки спікаються утворюючи титанову губку. Після закінчення процесу відновлення апарат з реакційною масою відправляється на переділ сепарації [31].

У період розігріву апарату сепарації проводиться витримка при температурі 850°C. Високотемпературна витримка при температурах 980...1020°C починається після завершення періоду розігріву апарату. Пари магнію і діхлориду магнію конденсуються в зворотній реторті та використовуються, в наступному процесі відновлення. Час процесу визначається сортом реакційної маси та залишковим тиском в апараті.

Після закінчення процесу сепарації відключаються нагрівачі печі, в апарат подається аргон. Апарат охолоджується спочатку в печі, а потім в холодильнику. Після охолодження апарат сепарації демонтують, а реторту з блоком титану губчастого направляють на стадії дроблення і подрібнення, потім на поділ за товарними фракціям [21].

### **2.3 Методи досліджень**

При виробництві титану використовують різні методи визначення домішок що знаходяться в губчастому титані, а саме кисню, заліза, кремнію, алюмінію, нікелю, вуглецю. Термодинамічний аналіз проводили за методикою Темкіна-Шварцмана та з використанням пакета прикладних програм HSC Chemistry.

Методи визначення кисню по ДСТУ 9853.5-96. Цей стандарт встановлює порядок визначення кисню в губчастому титані по ДСТУ 17746 методами нейтронної активації (при масовій частці кисню від 0,02 % до 0,12 %) і методом відновного плавлення в струмі інертного газу-носія (при масовій частці кисню від 0,005 % до 0,36 %).

Метод нейтронної активації заснований на використанні ядерної реакції  $O^{16} (n, p) N^{16}$ . Вміст кисню визначають порівнянням активності аналізованої проби з активністю контрольного зразка.

Метод відновного плавлення в струмі інертного газу-носія заснований на відновлювальному плавленні зразків в струмі азоту або аргону з подальшим визначенням виділився оксиду вуглецю шляхом вимірювання поглинання в інфрачервоній області спектра [33].

Методи визначення алюмінію по ДСТУ 19863-91. Метод заснований на розчиненні проби в сірчаної кислоти, відділенні алюмінію від титану, марганцю і хрому гідроксиду натрію в присутності хлориду заліза (Ш), зв'язуванні алюмінію трп-лоном Б і титрування надлишку трилону Б оцтовокислим цинком з еріохромом чорним Т в якості індикатора. Заважає вплив ванадію при співвідношенні ванадію і алюмінію не більше ніж 1:1 усувають введенням пероксиду водню [34].

Метод визначення заліза по ДСТУ 9853.2-96. Цей стандарт встановлює фотометричний метод (при масовій частці заліза від 0,002 % до 2 %) в губчатому титані по ДСТУ 17746. Метод заснований на утворенні забарвленого в оранжево-червоний колір комплексної сполуки двовалентного заліза з фенатроліном в слабо кислому середовищі з наступним визначенням оптичної щільності розчину [35].

Методи визначення нікелю по ДСТУ 9853.22-96. Цей стандарт встановлює екстракційно-фотометричний (при масовій частці нікелю від 0,005 % до 0,15 %) і атомно-абсорбційний (при масовій частці нікелю від 0,001 % до 0,01 %) методи визначення нікелю в губчатому титані по ДСТУ 17746.

Екстракційно-фотометричний метод заснований на утворенні комплексної сполуки нікелю з діметілгліоксिमом в аміачної середовищі, екстракції його хлороформом і подальшому вимірі оптичної щільності екстракту при довжині хвилі 360 нм.

Атомно-абсорбційний метод заснований на вимірюванні атомної абсорбції нікелю при довжині хвилі 232 нм в електротермічному режимі атомізації [36].

Методи визначення вуглецю по ДСТУ 9853.3-96. Цей стандарт встановлює методи визначення вуглецю в губчатому титані по ДСТУ 17746: хроматографічний метод (при масовій частці вуглецю від 0,001 % до 0,15 %), газооб'ємний метод (при масовій частці вуглецю від 0,01 % до 0,15 %), кулонометричний метод (при масовій частці вуглецю від 0,003 % до 0,2 %) і метод індукційного нагріву (при масовій частці вуглецю від 0,003 % до 0,2 %).

Хроматографічний метод визначення вуглецю в губчатому титані заснований на спалюванні титану в струмі кисню з наступним очищенням утворюється газової суміші від заважають домішок і хроматографічним поділі діоксиду вуглецю і кисню за допомогою твердого сорбенту. Для вимірювання кількості діоксиду вуглецю використовують детектор, що реєструє теплопровідність аналізованої суміші і інертного газу, в поєднанні з самопишучим потенціометром.

Газооб'ємний метод заснований на спалюванні навішення титану в струмі кисню при температурі 1523...1573 К з подальшим поглинанням утворився діоксиду вуглецю розчином гідроксиду калію. Зміст вуглецю визначають по різниці між початковим обсягом і обсягом газів, отриманим після поглинання діоксиду вуглецю розчином гідроксиду калію.

Кулонометричний метод заснований на спалюванні навішення титану в струмі кисню з утворенням діоксиду вуглецю, зміст якого визначають кулонометричним методом. Метод індукційного нагріву заснований на спалюванні навішення титану в струмі кисню з утворенням діоксиду вуглецю, зміст якого визначають за допомогою датчика, що поглинає випромінювання в інфрачервоній області спектра [33].

Метод визначення кремнію по ДСТУ 9853.9-96. Цей стандарт встановлює фотометричний метод визначення кремнію (при масовій частці кремнію від 0,005 % до 0,12 %) в губчатому титані по ДСТУ 17746.

Метод заснований на утворенні забарвленого в синій колір відновленого кремній молібденового комплексного з'єднання з наступним виміром оптичної щільності розчину [37].

Термодинамічний аналіз основних та допоміжних реакцій, а також реакцій взаємодії продуктів відновлення з домішками що протікають у апараті під час відновлення та сепарації виконували методом Темкіна-Шварцмана з використанням стандартних довідкових величин.

$$\Delta G_{\tau}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T (\Delta aM_0 - \Delta bM_1 - \Delta cM_2 - \Delta dM_{.2})$$

На підставі термодинамічних розрахунків та статистичної оброблення отриманих даних, отримували температурні залежності ізобарно-ізотермічного термодинамічного потенціалу (зміна вільної енергії Гіббса) для реакції що протікають у апараті відновлення. [38].

Металургійні розрахунки з використанням пакета прикладних програм HSC Chemistry. Розрахунок термодинамічних, теплотехнічних і технологічних завдань, найбільш поширених в процесі відновлення та сепарації губчастого титану. Для вирішення завдань використані можливості пакета прикладних програм HSC Chemistry, розробленого фахівцями дослідницького центру фірми Outotec.

Аналіз реакцій що протікають під час відновлення та сепарації тетрахлориду титану магнієм з використанням цього програмного пакету дозволяє проаналізувати можливість протікання певних хімічних реакцій між матеріалами сировини та взаємодії з домішками різної природи. Використання програмного пакту дозволяє проводити розрахунки зміни технологічних умов ведення процесу відновлення у існуючих металургійних агрегатах [39].

## 2.4 Висновки до другої частини

Розглянуті основні матеріали, що використовуються при виробництві титанової губки, з яких є магній, тетрахлорид титану, аргон та реторта.

Описано отримання та вимоги до хімічного складу магнію марок Mg80, Mg90, Mg95, Mg 98 та приведена таблиця допустимих домішок в них.

Розглянуто застосування тетрахлориду титану у хімічній промисловості і деякі його властивості та приведена таблиця допустимого відсотка домішок.

Описана експлуатація та хімічний склад нержавіючої високолегованої сталі марки 12X18H10T згідно ДСТУ з якої виготовлена реторта для виробництва титанової губки.

Розглянуті властивості аргону, він є незамінний в технологіях обробки рідкісних металів, його поширення та склад. Розкрито використання під час відновлення та сепарації.

Пред'явлені різні вимоги до чистоти аргону для застосування в різних областях, наприклад рідкісних, жароміцних, або корозійностійких.

Описано комплект апарату відновлення з приведеною схемою установки для відновлення тетрахлориду титану магнієм, вказана температура процесу та біля стінок реактора. Коротко описано технологічний процес.

Проаналізовані різні методи визначення домішок що знаходяться в губчастому титані, а саме методи визначення кисню, заліза, кремнію, алюмінію, нікелю, вуглецю. Проведені термодинамічний аналіз за методикою Темкіна-Шварцмана та використали пакета прикладних програм HSC Chemistry для аналізу реакцій, що протікають під час відновлення та сепарації тетрахлориду титану магнієм.

### **3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА**

Значна зміна пластичності і міцності титану відбувається під впливом домішок. Мінімальним вмістом домішок (близько 0,05 %) володіє титан.

Промисловий титан проводиться з титанової губки, отриманої магнійтермічним способом. В якості основних домішок в губці присутні кисень, азот, залізо, хлор, магній, вуглець, кремній, нікель, хром, водень.

Хлор, магній і водень можуть бути видалені при подальшому вакуумно-дуговому переплаву інші елементи переходять в злиток, причому вміст кисню та азоту може додатково збільшуватися за рахунок натікання повітря в вакуумну систему плавильних агрегатів.

Технічно чистий титан, таким чином, являє собою багатокомпонентний сплав, властивості якого можуть змінюватися в широких межах в залежності від вмісту домішок [40].

#### **3.1 Шляхи потрапляння домішок у титан губчастий**

Перехід домішок у процесі відновлення у титан губчастий відбувається як внаслідок хімічного, теплового, так і механічного впливу

Схема руху основних домішок при магнійтермічному виробництві титану губчастого представлена на рисунку 3.1.

- залізо і нікель надходять до титану губчастого внаслідок хімічної взаємодії матеріалу реактора з нижчими хлоридами титану, а також в результаті термічної дифузії з матеріалу реактора при відновленні та вакуумній сепарації;

- кисень і азот надходять до титану губчастого з шару титану на внутрішній поверхні реактора, на якому ці домішки адсорбуються під час перебування реактора у відкритому стані, а також в результаті натікання повітря при проведенні процесу вакуумної сепарації;

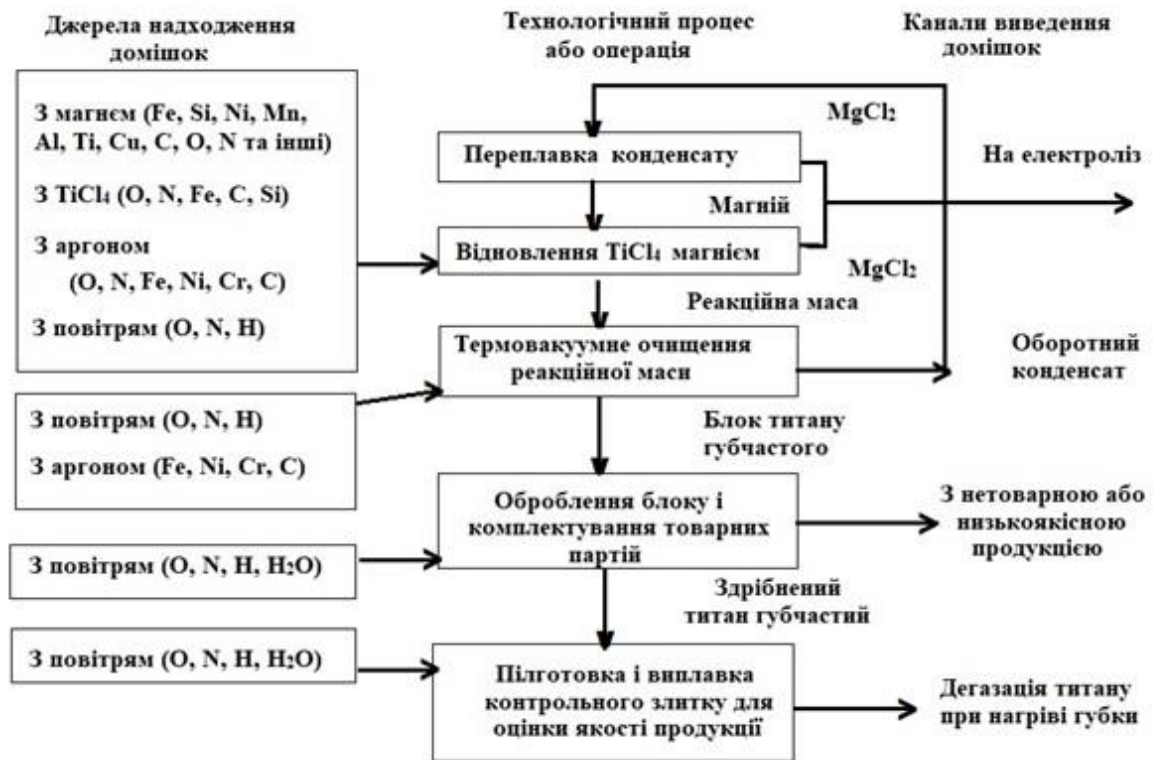


Рисунок 3.1 – Схема руху основних домішок при магнійтермічному виробництві титану губчастого.

- хлор надходить до титану губчастого у вигляді нижчих хлоридів титану, частково недосепарованого  $MgCl_2$  і хлоридів домішкових елементів;

- вуглець надходить до титану губчастого з вуглецевмісними сполуками у тетрахлориді титану ( $COCl_2$ ,  $CCl_4$  тощо), а також часткового насичення вуглецем термодифузійного шару титанування;

- надходження хрому до титану губчастого в значних кількостях не виявлено, що пояснюється неможливістю термодинамічної взаємодії хрому з хлоридами титану при температурах ведення процесу і підтверджується збільшенням вмісту хрому до 30 % на внутрішній поверхні реактора [41].

Відповідно ДСТУ хімічний склад марок губчастого титану:

ТГ-90, ТГ-100, ТГ-110, ТГ-120, ТГ-130, ТГ-140, ТГ-150 та ТГ-Тв приведено у таблиці 3.1, (ТГ - титан губчастий, а числа означають - твердість по Брінеллю) [42].

Таблиця 3.1 – Хімічний склад марок титана губчастого

Марка	Хімічний склад титана губчастого								твердість по Бринелю, НВ, не більше
	Ті, %, не менше	Масова доля домішків, %, не більше							
		Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O	
<b>ТГ-90</b>	99,74	0,05	0,01	0,04	0,02	0,08	0,02	0,04	90
<b>ТГ-100</b>	99,72	0,06	0,01	0,04	0,03	0,08	0,02	0,04	100
<b>ТГ-110</b>	99,67	0,09	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,05	110
<b>ТГ-120</b>	99,64	0,11	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,06	120
<b>ТГ-130</b>	99,56	0,13	0,03	0,04	0,03	0,10	0,03	0,08	130
<b>ТГ-150</b>	99,45	0,2	0,03	0,04	0,03	0,12	0,03	0,10	150
<b>ТГ-Тв</b>	97,75	1,9	-	-	0,10	0,15	0,10	-	-

Джерела забруднення губчастого титану домішками, та їх кількість наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 Забруднення губчастого титану домішками.

Джерело/причина забруднення губчастого титану	Кількість вноситься домішки, % від загального вмісту в губчатому титані				
	O	N	Fe	C	Si
TiCl <sub>4</sub>	1	3	1–2	60	20–30
Магній	45–60	10–15	70	25–30	60
Аргон	1	1	–	–	–
Негерметичність апаратури	4–6	35–45	–	–	–
Матеріал апаратури	–	–	25–30	–	–
Зволоження губки	7–10	–	–	–	–
Неросшифровані	30–40	35–45	–	10–15	15

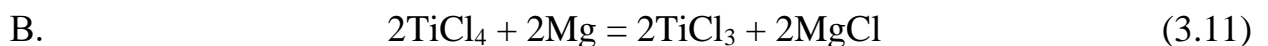
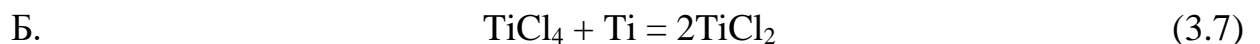
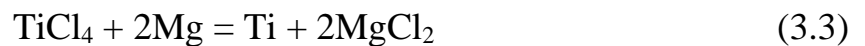
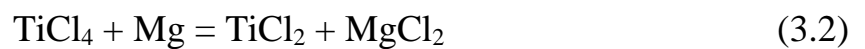
Основними джерелами забруднення губчастого титану домішками є магній, аргон, матеріали апаратури, негерметичність апаратури та тетрахлорид титану [43].



## 3.2 Домішки та їх вплив

### 3.2.1 Основні та допоміжні реакції під час відновлення титану

Спосіб магнійтермічним відновлення  $\text{TiCl}_4$  - основний в технології титану. У реакційній системі крім основної реакції відновлення можуть протікати і інші реакції:



Всі можливі реакції розбиті на три групи: А - основні реакції - відновлення  $\text{TiCl}_4$  магнієм до  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Ti}$  а також реакції довістановлення нижчих хлоридів; Б - вторинні реакції - взаємодія  $\text{TiCl}_4$  з продуктами основних реакцій, реакції диспропорціонування нижчих хлоридів; В - реакції з утворенням субхлорида магнію і його участю в якості відновника.

Сумарні графіки груп основних та допоміжних реакцій відновлення тетрахлориду титану представлені на рисунках (3.2, 3.3 та 3.4). Зміна енергії Гібса, кДж від температури, °С.

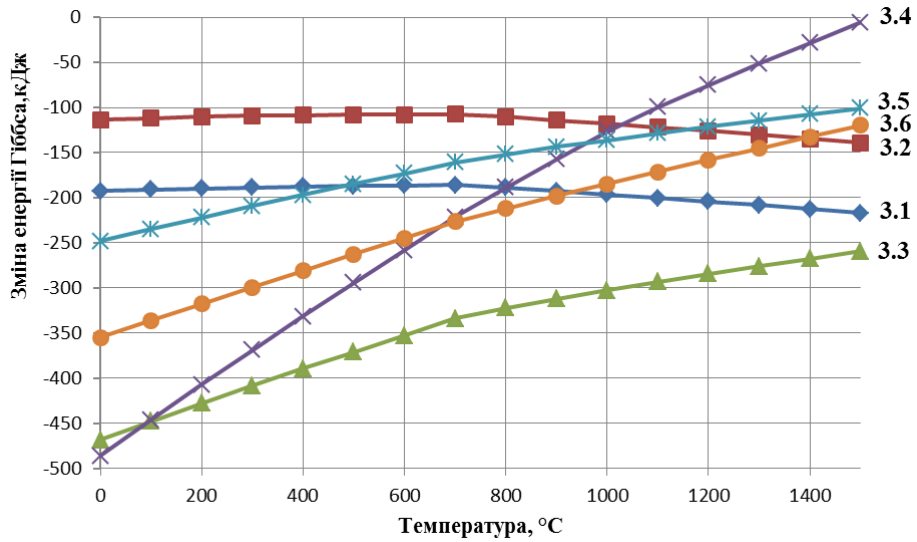


Рисунок 3.2 – Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.1 – 3.6 від температури.

Всі основні та допоміжні реакції під час відновлення титану групи А імовірно та будуть проходити з великою швидкістю.

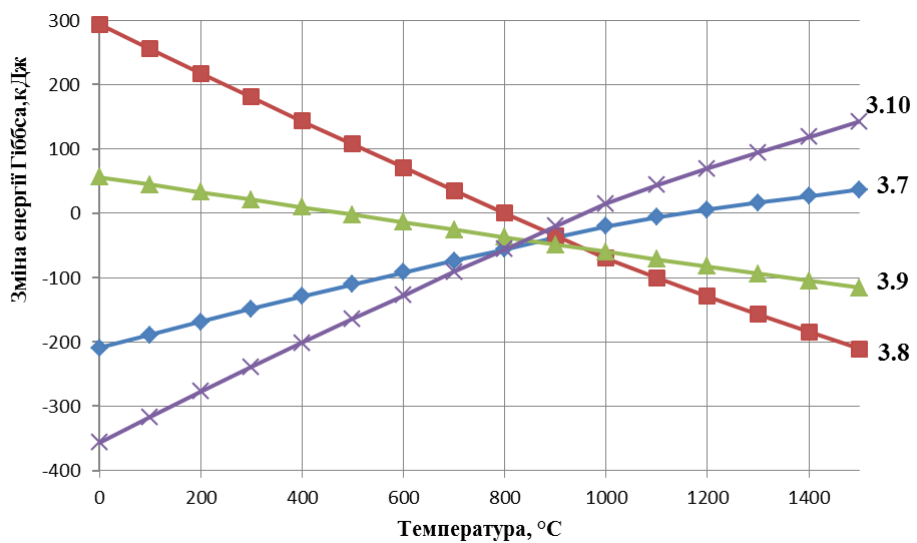


Рисунок 3.3 – Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.7 – 3.10 від температури.

Під час відновлення титану у діапазоні температур 800...900 °С реакції групи Б імовірні. При збільшенні температури реакції 3.8 та 3.9 будуть проходити швидше.

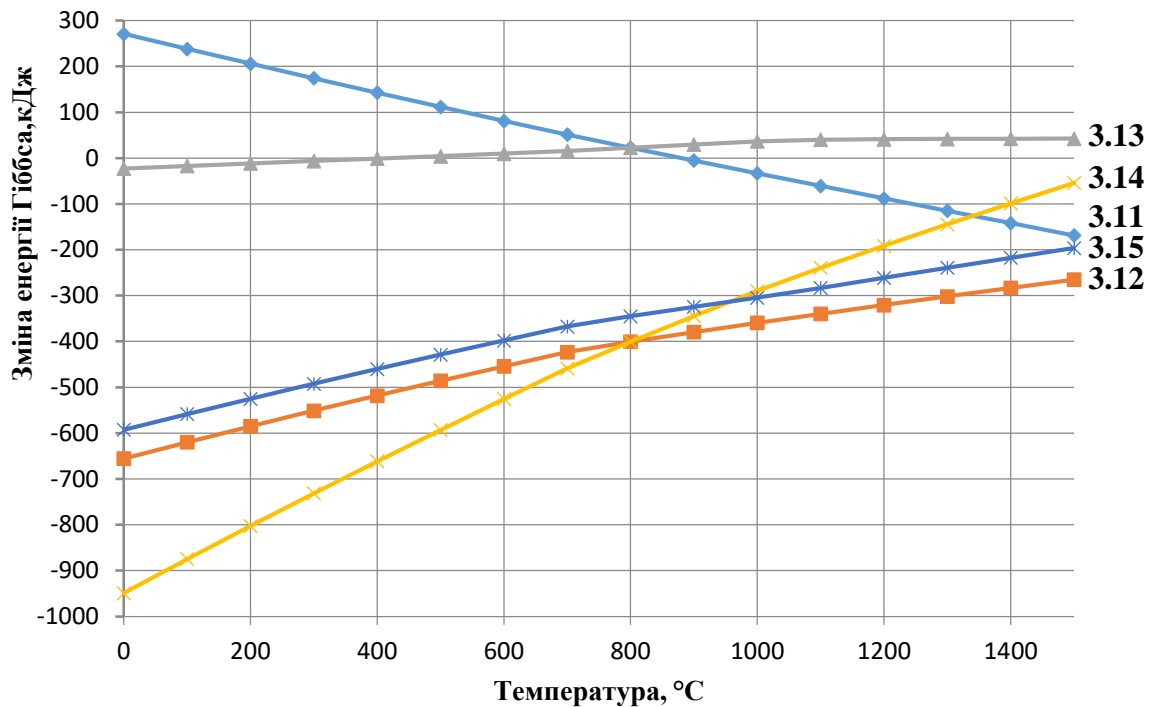


Рисунок 3.4 – Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.11 – 3.15 від температури.

Під час відновлення титану у діапазоні температур 800...900 °С у групі В реакції 3.14, 3.15 та 3.12 імовірні. Реакція 3.14 буде можлива при збільшенні температури. Реакція 3.13 не буде проходити.

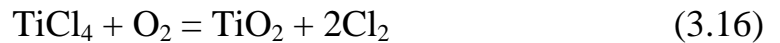
### 3.2.2 Газове середовище

Основні домішки утворюють з титаном тверді розчини впровадження і тому їх називають елементами впровадження. До них відносяться домішки -  $O_2$ ,  $N$ ,  $H_2$ . Ці домішки, розчиняючись в титані, спотворюють кристалічну решітку і зменшують здатність кристалів до пластичної деформації. Тому під впливом цих домішок твердість і міцність титану збільшується, а

пластичність падає. Кисень є вельми активним і дуже сильно підвищує температуру алотропічного перетворення титану. Вплив кисню і азоту істотно знижує пластичність титану - межу міцності, відносно подовження і звуження титану і є шкідливими домішками [44]

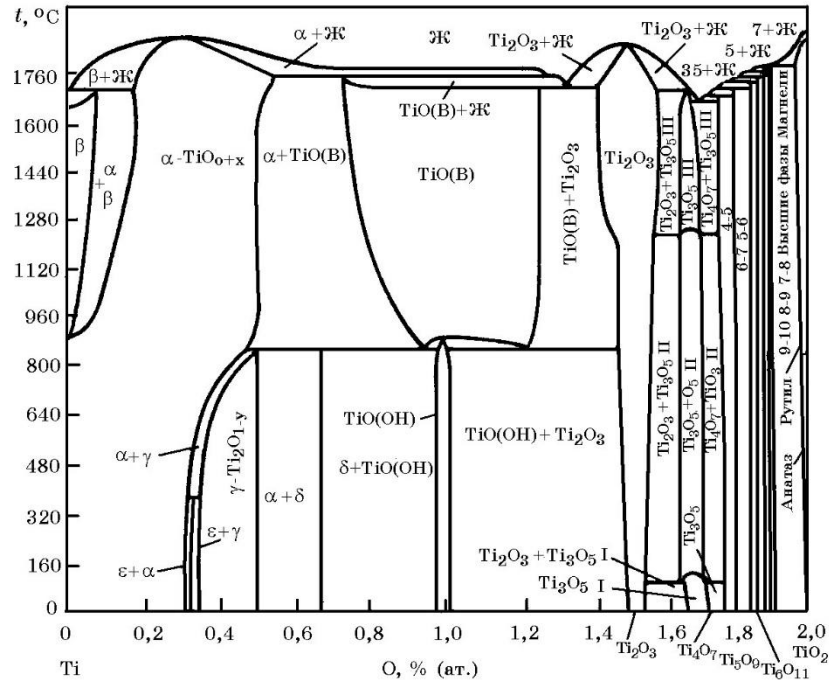
Розглянемо поведінку домішок у реакції з тетрахлориду титану та діаграмі стану з титаном.

Реакція кисню з тетрахлоридом титану:



В діаграмі стану системи Ti–O (рисунок 3.5) утворюються наступні оксиди:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ .

В інтервалі складів  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  відомий ряд проміжних оксидів  $\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  та інші.



Побудована за узагальненими даними. Високо- і низькотемпературні модифікації монооксиду титану  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  [45].

Рисунок 3.5 - Діаграма стану системи Ti-O.

Реакція азоту з тетрахлоридом титану:



Титан починає взаємодіяти з азотом при криогенних температурах, утворюючи шар фізично абсорбованого газу.

При високих температурах в результаті взаємодії титану з азотом утворюються нітрид титану TiN і тверді розчини на основі  $\alpha$ -,  $\beta$ - і TiN-фаз з великими областями гомогенності (рисунок 3.6).

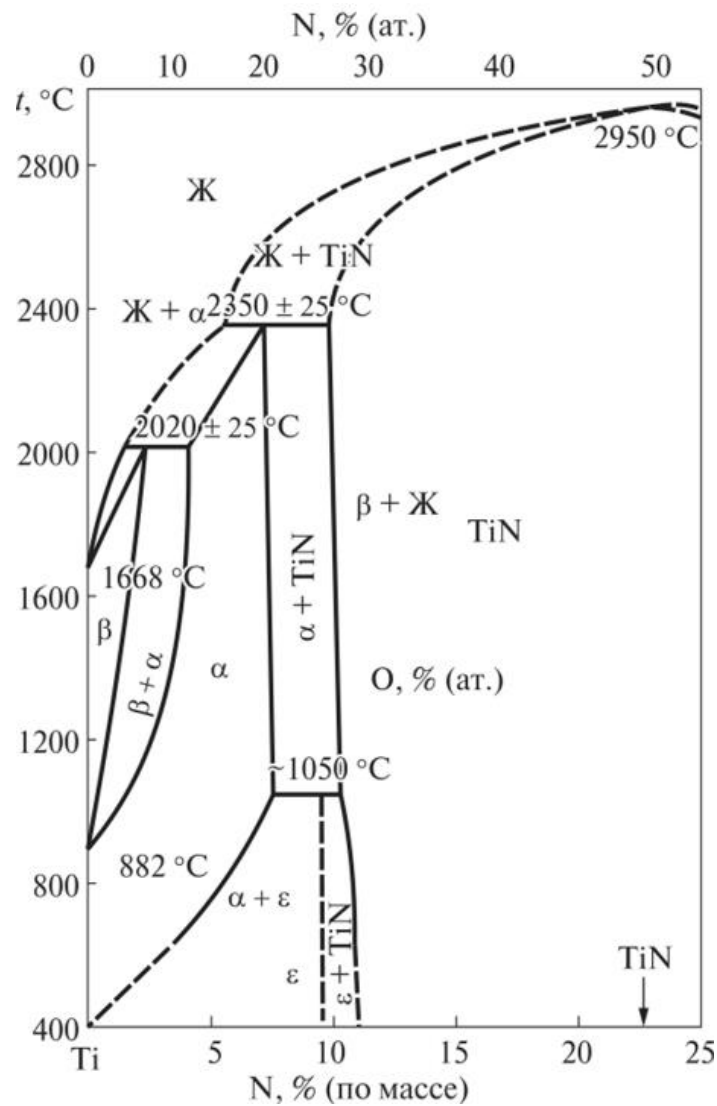


Рис. 3.6 - Діаграма стану титан-азот.

Азот добре розчиняється в  $\alpha$ -титані (6,85 % при 1050 °С). Зі зниженням температури розчинність різко знижується.

Азот в порівнянні з іншими домішками (кисень та водень) надає більш сильний вплив на зміну механічних властивостей титану.

Особливо сильний вплив азот надає на пластичні властивості (в 2 рази сильніше, ніж кисень).

Тому вміст азоту в титанових сплавах обмежується до 0,05 % (по масі) [46].

Реакція азоту та водню з тетрахлоридом титану:



Водень з тетрахлоридом титану діє по наступним реакціям:



Водень відноситься до числа найбільш шкідливих домішок впровадження в титані та його сплавах, так як викликає водневу крихкість, яка полягає в різкому зниженні механічних властивостей.

Водень порівняно мало впливає на механічні властивості металів при статичних випробуваннях на розтягнення зі стандартними швидкостями деформації.

Про схильність титану і його сплавів до водневої крихкості зазвичай судять за результатами випробувань на ударну в'язкість і уповільнене руйнування.

Водень розширює область існування  $\beta$ -фази і звужує область  $\alpha$ -фази (рисунок 3.7).

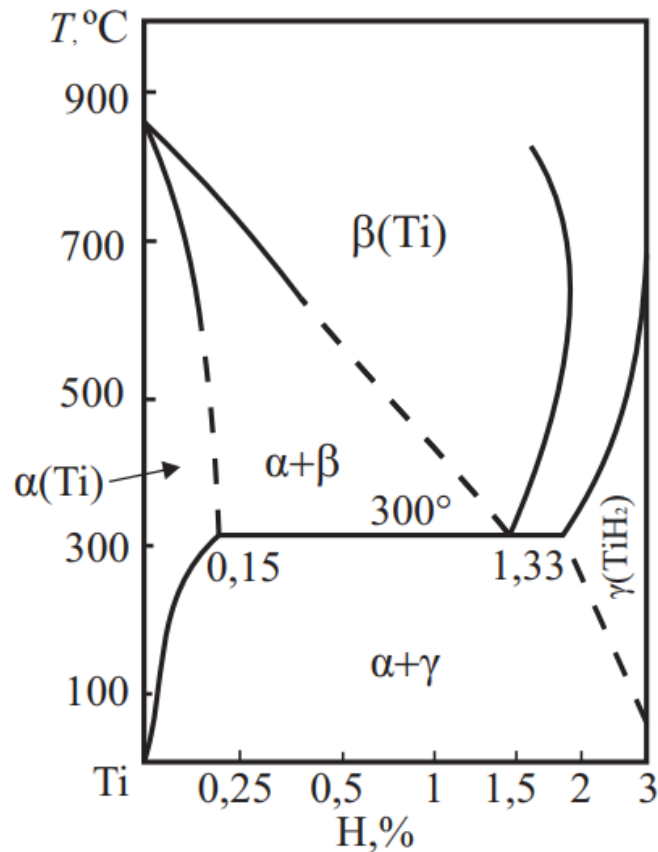


Рисунок 3.7 - Фазова діаграма системи Ti-H.

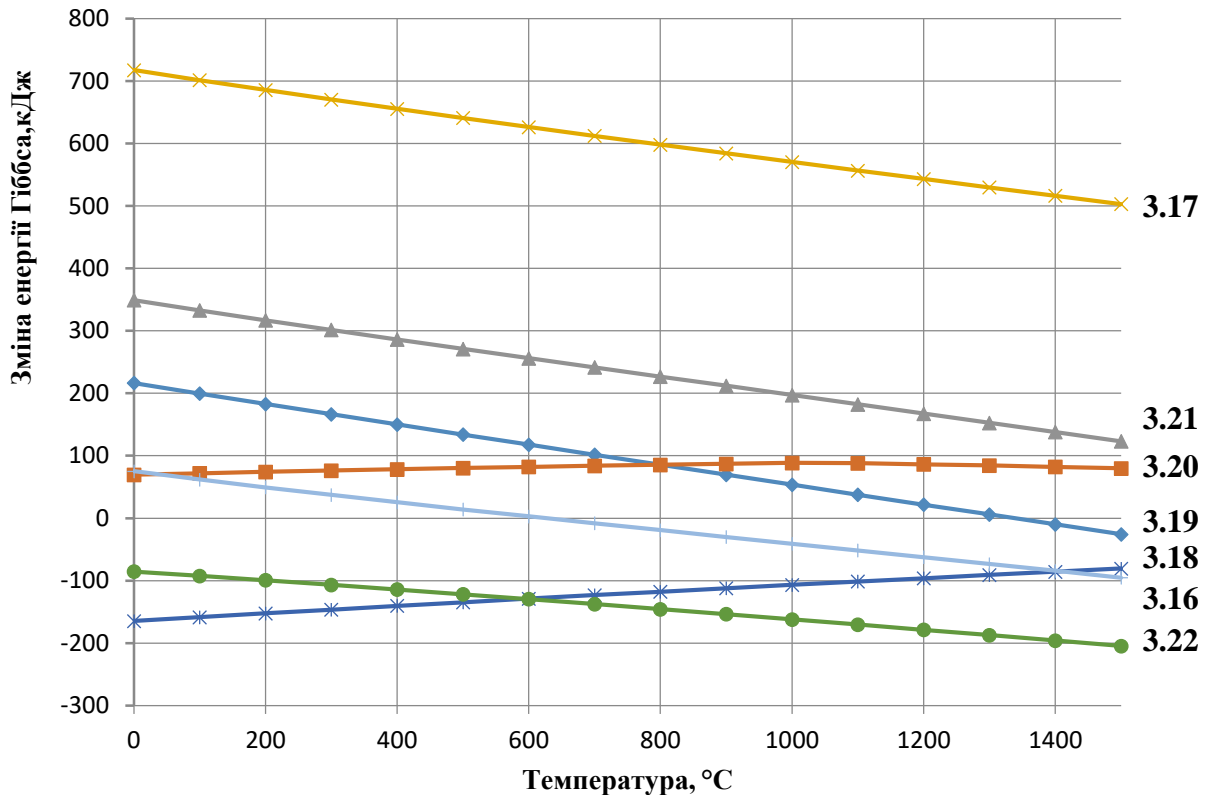
При температурі 300 °С відбувається евтектоїдний розпад  $\beta$ -фази на  $\alpha$ -фазу і гідрид титану  $\gamma$  (твердий  $\gamma$ -розчин на основі  $\text{TiH}_2$ ). Концентрація водню в евтектоїдній точці дорівнює 1,33 %. Розчинність водню на  $\alpha$ -титані при евтектоїдній температурі досить велика - 0,18 %, але з пониженням температури різко зменшується і становить - 0,002 % при кімнатній температурі [47].

Взаємодія тетрахлориду титану з парами води здійснюється по реакції:



При нагріванні титану і його сплавів на повітрі помітна взаємодія відбувається при температурах вище 750...800 °С.

Сумарний графік реакцій тетрахлориду титану з газовими домішками представлений на рисунку 3.8. Зміна енергії Гібса, кДж від температури, °С.



Рисунку 3.8 - Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.16 – 3.22 від температури.

Згідно проведених розрахунків у титан потрапляють домішки за реакціями (3.16) та (3.21).

При проведенні різних технологічних операцій (наприклад, термічна обробка) титанові сплави піддаються нагріванню. Кількість поглиненого водню в цьому випадку залежить від температури, тривалості витримки і абсолютної вологості повітря.

Зі збільшенням цих параметрів кількість поглиненого металом водню, а також кисню зростає, що може призвести до водневої крихкості металу і утворення в поверхневому шарі напівфабрикатів і заготовок газонасиченого альфірованого поверхневого шару [48].

Основні домішки утворюють з титаном тверді розчини впровадження і тому їх називають елементами впровадження. До них відносяться домішки газової середи. Ці домішки, розчиняючись в титані, спотворюють



кристалічну решітку і зменшують здатність кристалів до пластичної деформації. Тому під впливом цих домішок твердість і міцність титану збільшується, а пластичність падає.

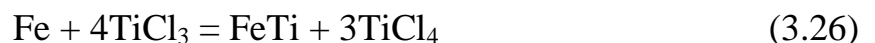
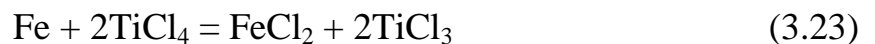
Кисень є вельми активним і дуже сильно підвищує температуру алотропічного перетворення титану. Вплив кисню на межу міцності, відносно подовження і звуження титану [49].

### 3.2.3 Домішки що потрапляють з матеріалу реторти

Залізо, хром, марганець та інші належать третьої групи, які є також (З-стабілізаторами, але утворюють крім твердих розчинів ще й евтектоїд.

Титанові сплави, що містять хром, марганець і залізо, схильні до евтектоїдних охрупчуванню, що складається у виділенні інтерметалідів при підвищеній температурі експлуатації, особливо під дією напружень [44].

При високих температурах  $\text{TiCl}_4$  реагує з матеріалом реактора - залізом. При цьому виходять нижчі хлориди і титаніди заліза:



Система Ti-Fe (рисунок 3.9). У рідкому стані титан і залізо утворюють розчин з необмеженою розчинністю. У твердому стані утворюють сполуки  $\text{TiFe}_2$  і  $\text{TiFe}$ .

У системі є дві евтектики: одна з боку залізного кута діаграми ( $t_{\text{ев}} = 1340 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 14% Ti), друга - з боку титанового кута діаграми ( $t_{\text{ев}} = 1085 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 71% Ti) [47].

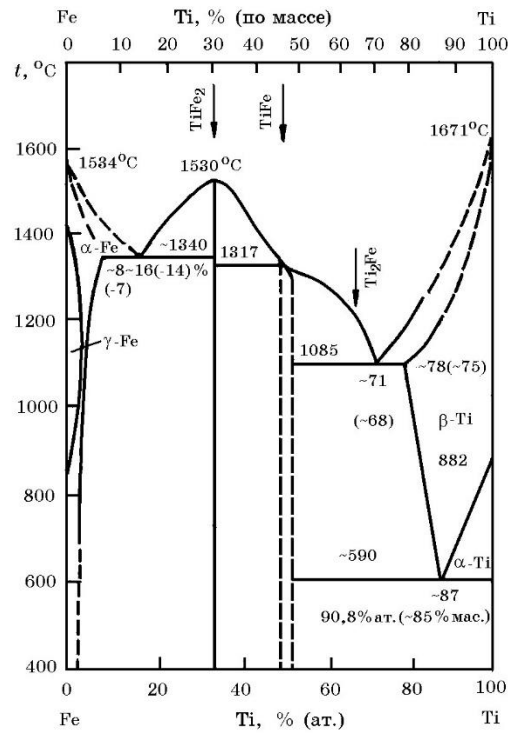


Рисунок 3.9 - Діаграма рівноважного стану системи Ti-Fe

Залежність зміни енергії Гіббса реакції утворення деяких проміжних сполук в системі Ti-Fe в залежності від температури представлено на рисунку 3.10:

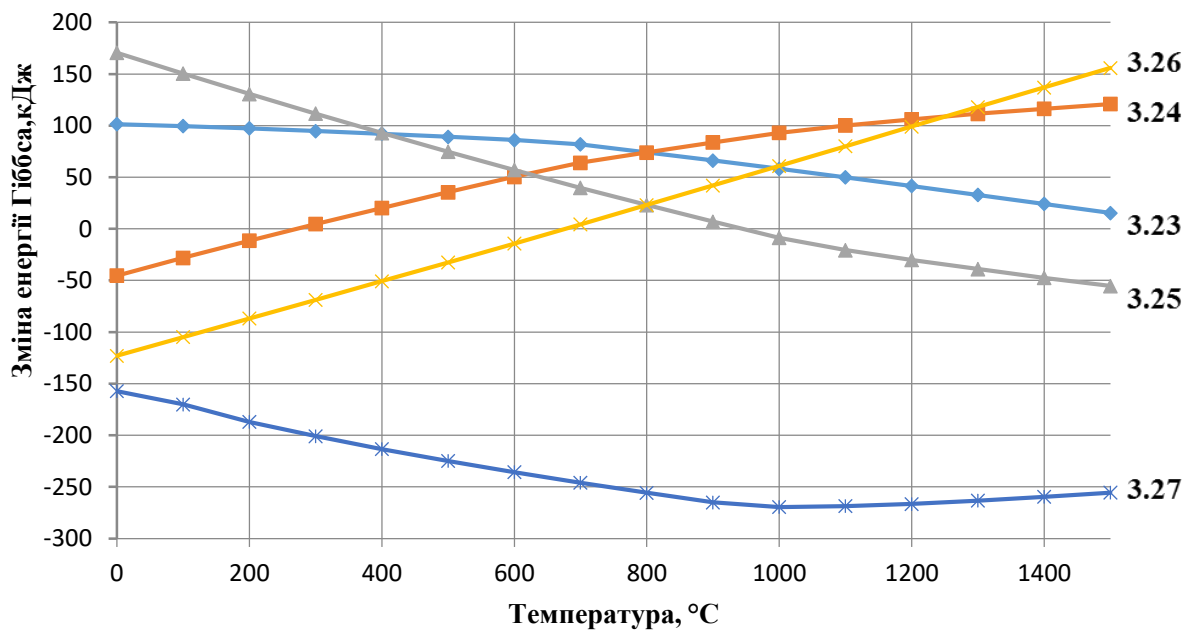
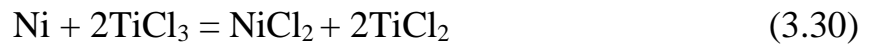
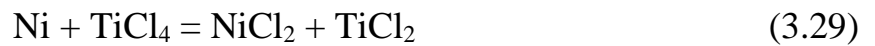
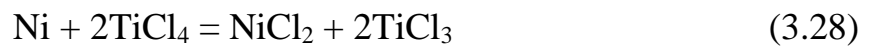


Рисунок 3.10 - Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.23 – 3.27 від температури.

Згідно проведених розрахунків у титан потрапляють домішки за реакцією 3.33. Потрапляння домішок за реакціями (3.23 – 3.26) малоімовірні.

При вмісті в сплаві нікелю в кількостях нижче 3 % корозійна стійкість титану знижується. Слід враховувати шкідливий вплив гостродефіцитного і дорогого нікелю, який екстрагується рідким магнієм і накопичується в ньому, а в процесі відновлення забруднює титанову губку [51].

Реакції нікелю з тетрахлоридом титану:



Узагальнена діаграма стану Ni-Ti представлена на рисунку 3.11.

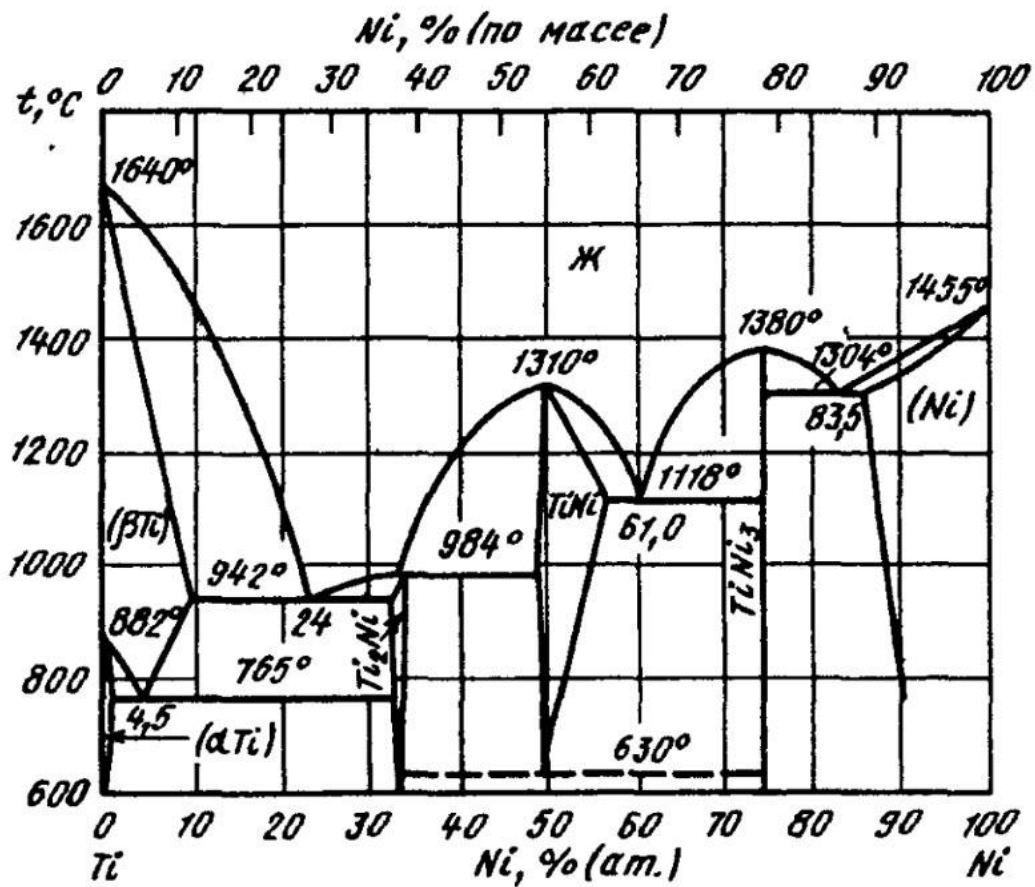


Рисунок 3.11 - Діаграма стану Ni-Ti.

В системі утворюються три з'єднання:  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  і  $TiNi_3$ . З'єднання  $Ti_2Ni$  утворюється по перитектичної реакції і має область гомогенності. При температурі  $700\text{ }^\circ\text{C}$  область гомогенності складає  $\sim 2\%$  (ат.) і кілька звужується зі зниженням температури [52].

Залежність зміни енергії Гіббса реакції тетраклориду титану з нікелем в залежності від температури представлено на рисунку 3.12.

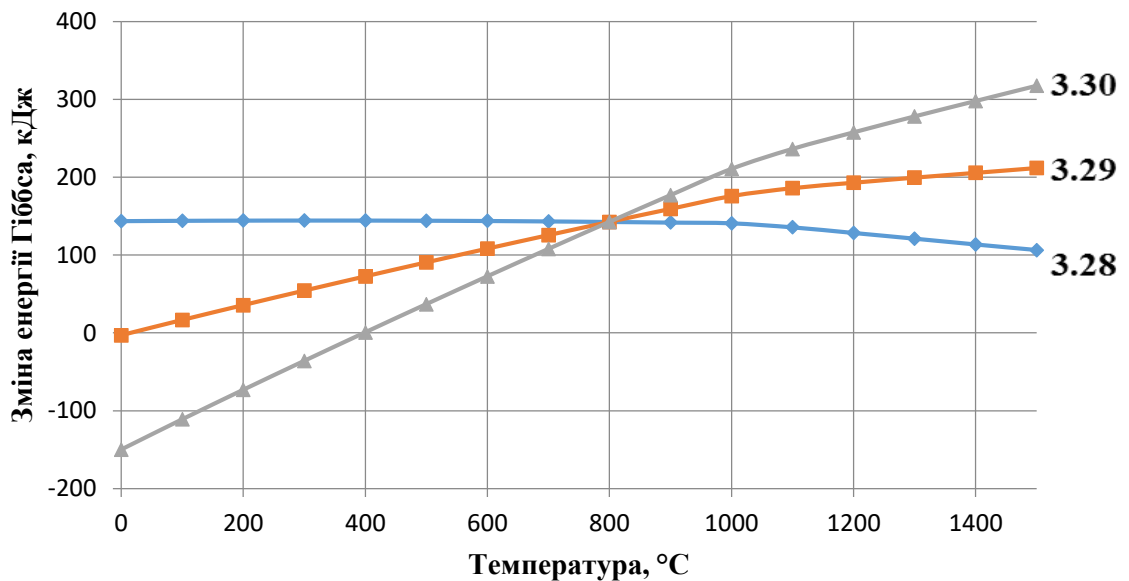
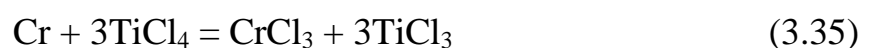
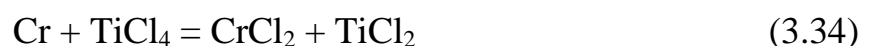
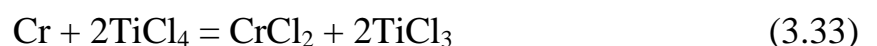
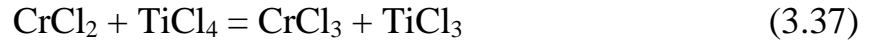
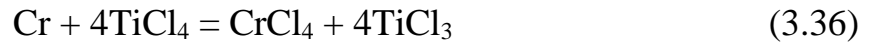


Рисунок 3.12 - Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.28 – 3.30 від температури.

Згідно проведених розрахунків у титан при температурі  $800\text{...}900\text{ }^\circ\text{C}$  малоімовірне потрапляння домішок за реакціями (3.28 – 3.30).

Також  $TiCl_4$  реагує з матеріалом реактора - хромом. Реакції хрому з тетраклоридом титану:





Хром є представником великої групи елементів, що утворюють з титаном сплави, що містять евтектоїд. Діаграма станів сплавів титану з хромом представлена на рисунку 3.13.

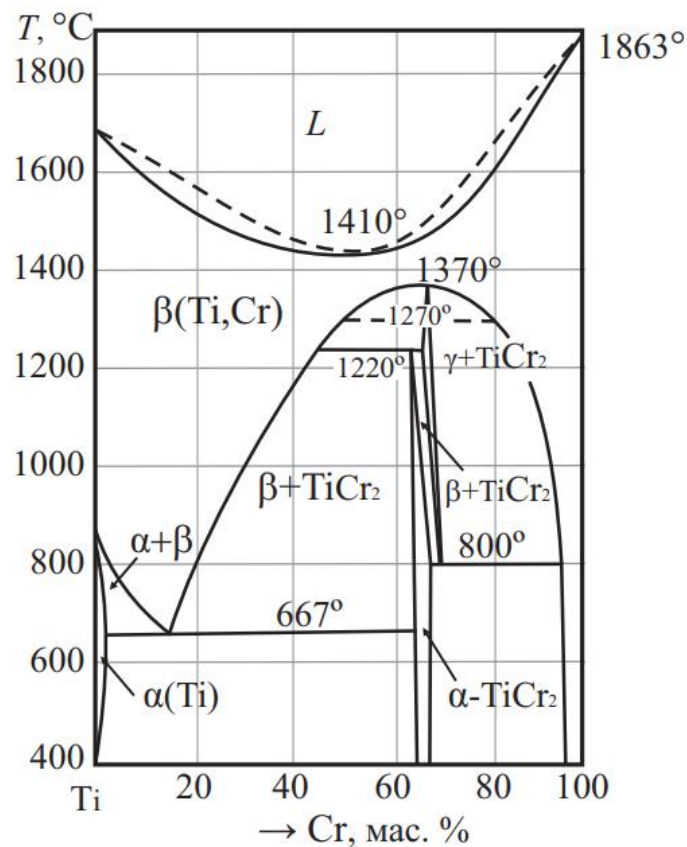


Рисунок 3.13 - Діаграма стану Ti-Cr

Хром утворює з (3-титаном безперервний ряд твердих розчинів. Фаза  $\beta$ , що містить 15 % хрому, при 670 °C розпадається з утворенням евтектоїда, що представляє собою суміш твердого розчину  $\alpha$  й інтерметаліда  $\text{TiCr}_2$ . Розчинність хрому в  $\alpha$ -титані дуже низька і становить при температурі евтектоїда 0,5 % [53].

Залежність зміни енергії Гіббса реакції тетраклориду титану з хромом в залежності від температури представлено на рисунку 3.14.

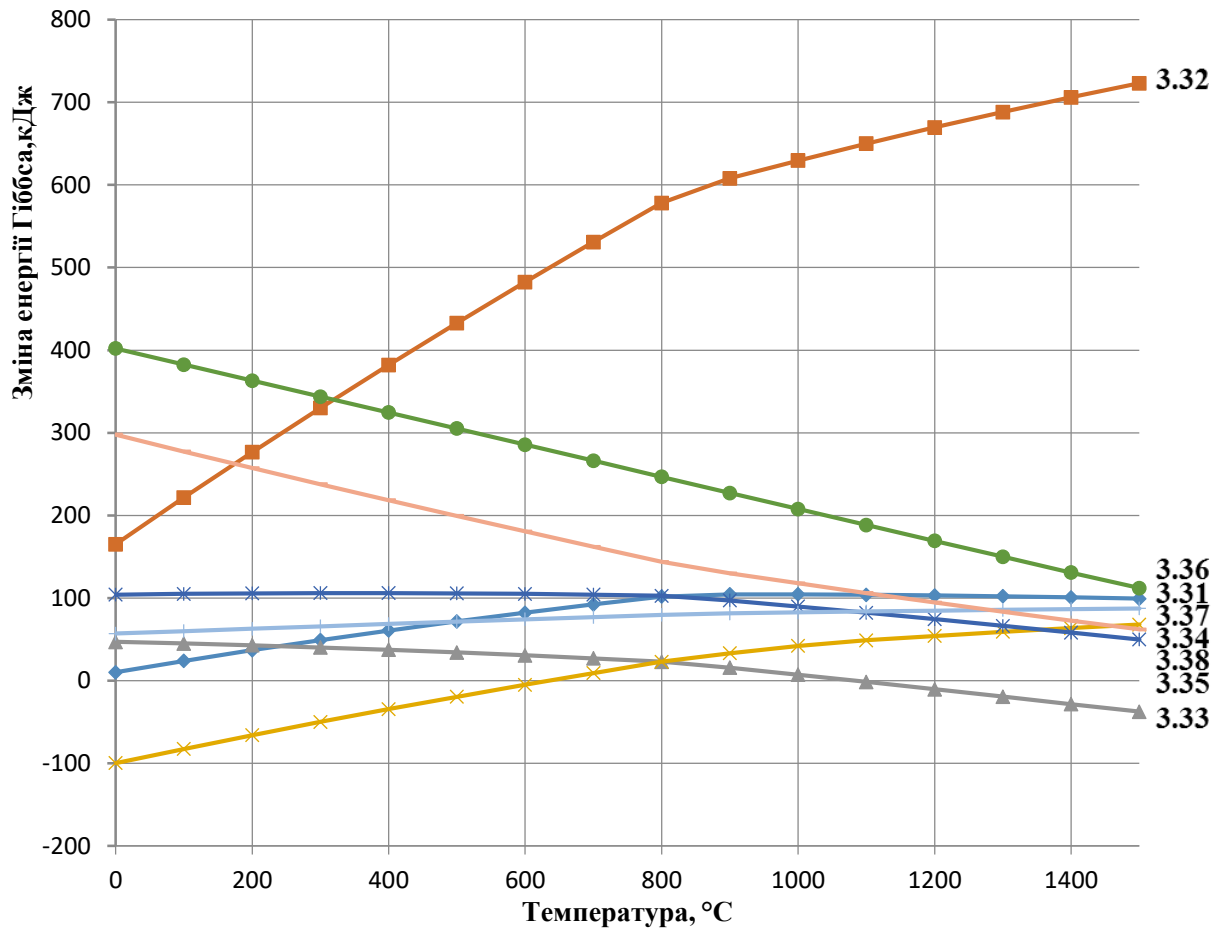
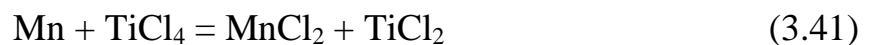
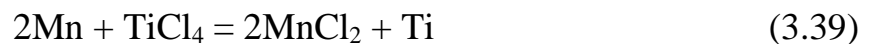


Рисунок 3.14 - Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.31 – 3.38 від температури.

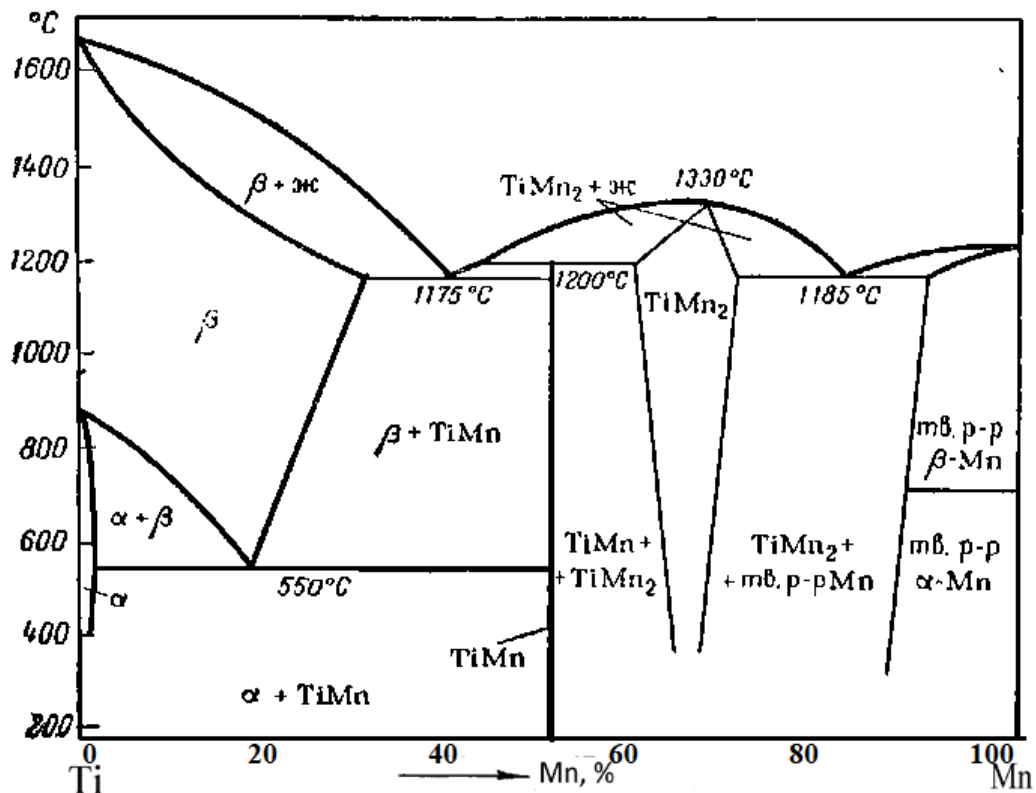
Згідно проведених розрахунків при температурі (800...900 °C) у титан майже неможливе потрапляння домішок за реакціями (3.31 – 3.38).

Реакції матеріалу реактора - марганцю з тетрахлоридом титану:





Діаграма стану сплавів титан – марганець представлена на рисунку 3.15.



Евтектичні точки, відповідні: перша - 39,3 атомна. % Mn і 1 175 °С і друга - 81,5 ат. % Mn і 1185 °С. Між цими евтектичними точками крива ліквідусу проходить через перитектичний точку, відповідну 42 ат. % Mn і 1200 °С, і дістектичний максимум, відповідний 66,7 атомна.% Mn. З'єднання  $\text{TiMn}_2$ , і 1330 °С.

Рисунок 3.15 - Діаграма стану сплавів  $\text{TiMn}$ .

Отже, в системі утворюється два з'єднання:  $\text{TiMn}$  і  $\text{TiMn}_2$ . Марганець знижує температуру поліморфного перетворення титану до 550 °С при утриманні 18 ат. % (Евтектоїдна точка). Розчинність марганцю (у вигляді  $\text{TiMn}$ ) в  $\alpha$ -титані [54].

Залежність зміни енергії Гіббса реакції тетраклориду титану з марганцем в залежності від температури представлено на рисунку 3.16.

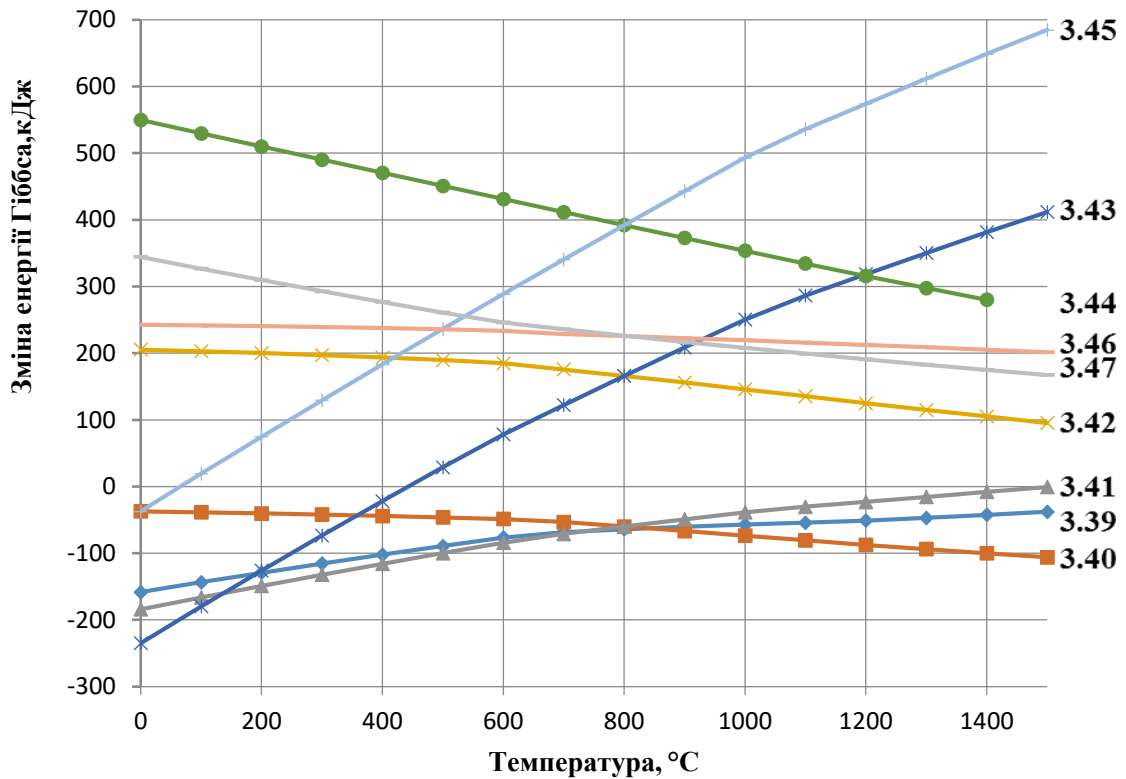


Рисунок 3.16 - Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.39 – 3.47 від температури.

Згідно проведених розрахунків при температурі (800...900 °C) реакції 3.39, 3.40 та 3.41 імовірні, і будуть проходити з великою швидкістю. Малоімовірне потрапляння домішок за реакціями (3.42 – 3.47).

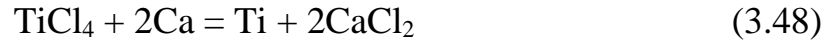
### 3.2.4 Домішки, що потрапляють з відновником

З магнієм до тетраклориду титану потрапляють багато домішків, розглянемо декілька з них.

Реакції тетраклориду титану з кальцієм, алюмінієм та сріблом:

Тетраклорид титану порівняно легко відновлюється кальцієм при високій температурі:

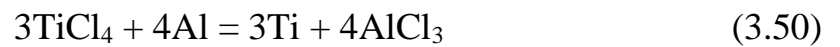




Алюмінієм відновлення йде до трихлорида титану:



Алюміній відновлює тетрахлорид титану при температурі 1000 °С:



Алюміній викликає у титані охрупчування в результаті утворення впорядкованої фази після певних термічних впливів. Вміст в титані більше 5 % алюмінію сприяє посиленню чутливості до розтріскування [55].

Система діаграми стану Ti-Al (рисунок 3.17).

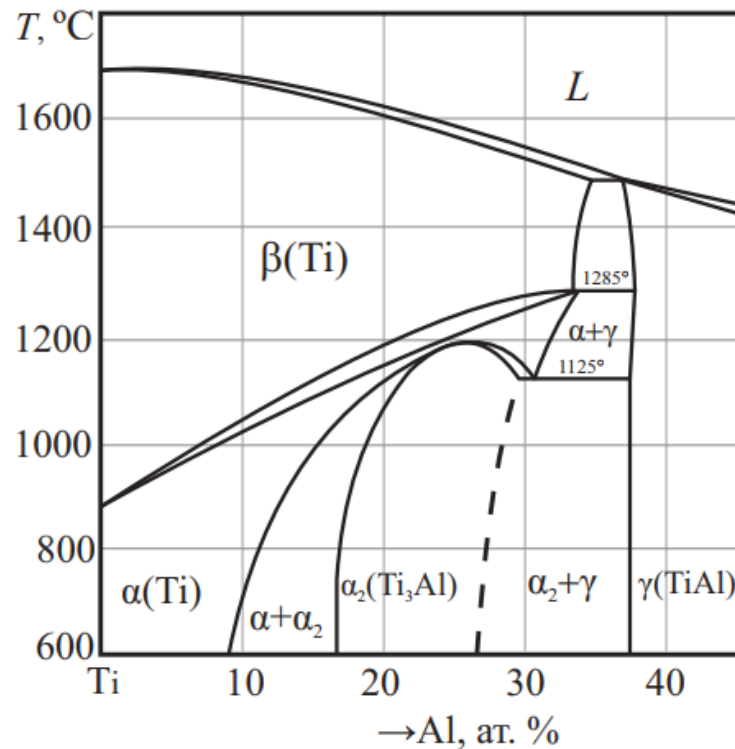


Рисунок 3.17 - Фазова діаграма стану Ti-Al.

Титан з алюмінієм утворює тверді розчини і ряд з'єднань - алюмінідів  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $TiAl_2$  і  $TiAl_3$ .

Алюмініди  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$  мають широку область гомогенності [45].

Розглянемо реакцію срібла з тетрахлоридом титану.



В системі  $Ti-Ag$  (рисунок 3.18) ідентифіковано утворення твердих розчинів на основі вихідних компонентів ( $Ag$ ), ( $\alpha Ti$ ), ( $\beta Ti$ ) і двох з'єднань  $AgTi$  і  $Ag_2Ti$ , що утворюються по перитектичній реакції [56].

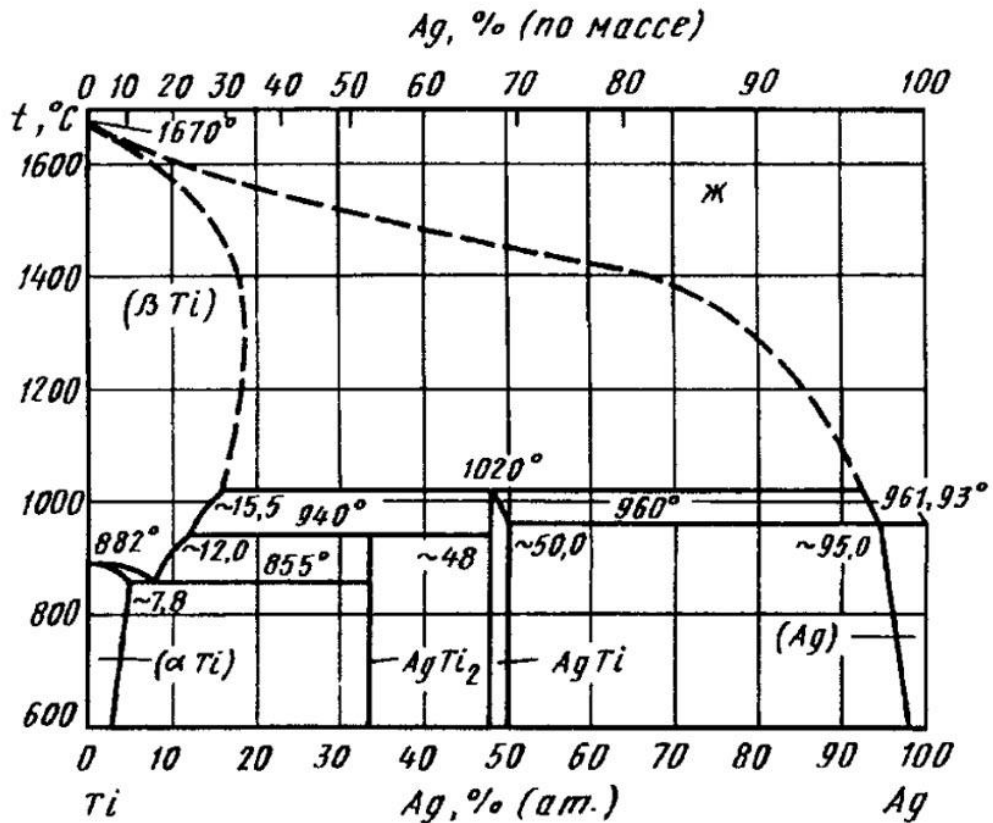


Рисунок 3.18 - Фазова діаграма стану  $Ti-Ag$ .

Сумарний графік реакцій тетрахлориду титану домішками ( $Ca$ ,  $Al$ ,  $Ag$ ) представлений на рисунку 3.19. Зміна енергії Гібса, кДж від температури, °C.

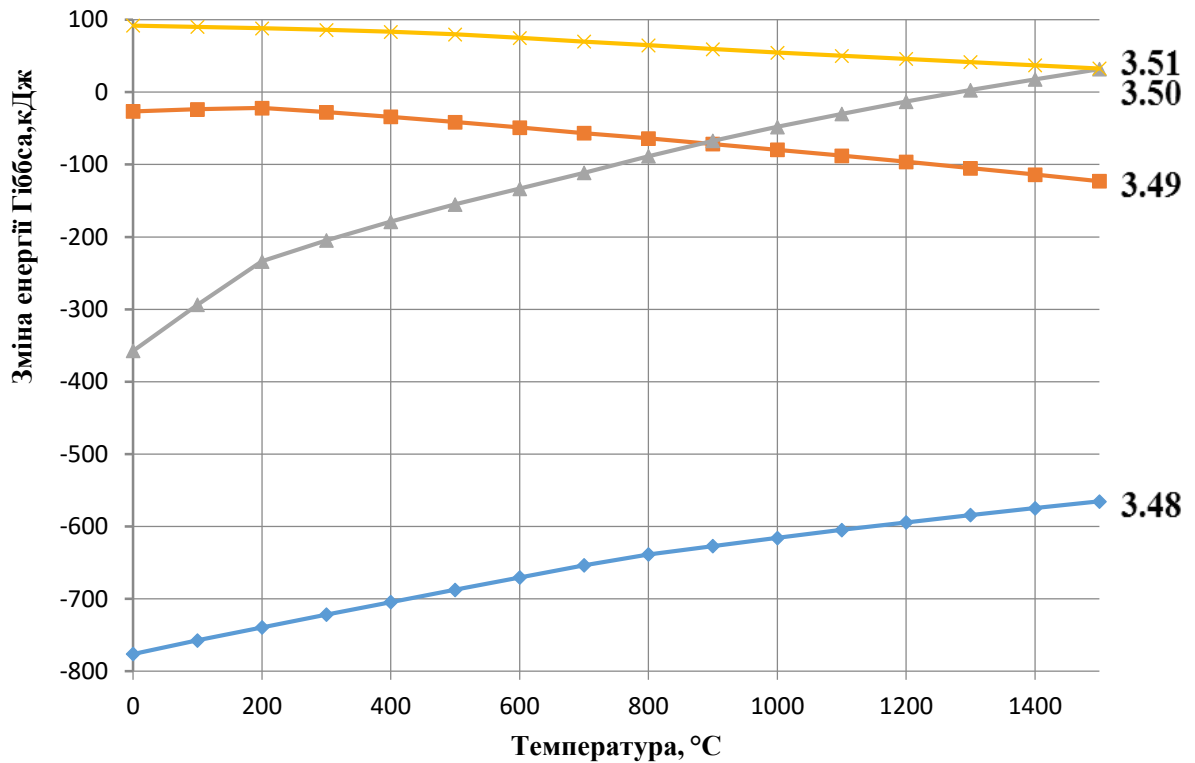


Рисунок 3.19 – Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.48 – 3.51 від температури.

Реакції 3.48, 3.49, 3.50 – імовірні, та будуть проходити з великою швидкістю.

Наступними розглянемо реакції тетрахлориду титану з кремнієм, фосфором та сіркою.

При дії парів тетрахлориду титану на розпечений аморфний кремній утворюється силіцид титану:



Реакція оборотна і йде помітно тільки при великому надлишку кремнію і за умови відводу утворюються пари тетрахлориду кремнію [57].

Домішки заміщення, як кремній, підвищують міцність, але одночасно різко знижують пластичність.

Діаграма стану Si-Ti наведена на рисунку 3.20. В системі Si-Ti існують п'ять сполук:  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_3Si_4$ ,  $TiSi$  і  $TiSi_2$ . Розчинність Si в Ti становить менше 0,7 % (ат.) при температурі 800 °C. Кремній утворює крім твердих розчинів ще й евтектоїд [58].

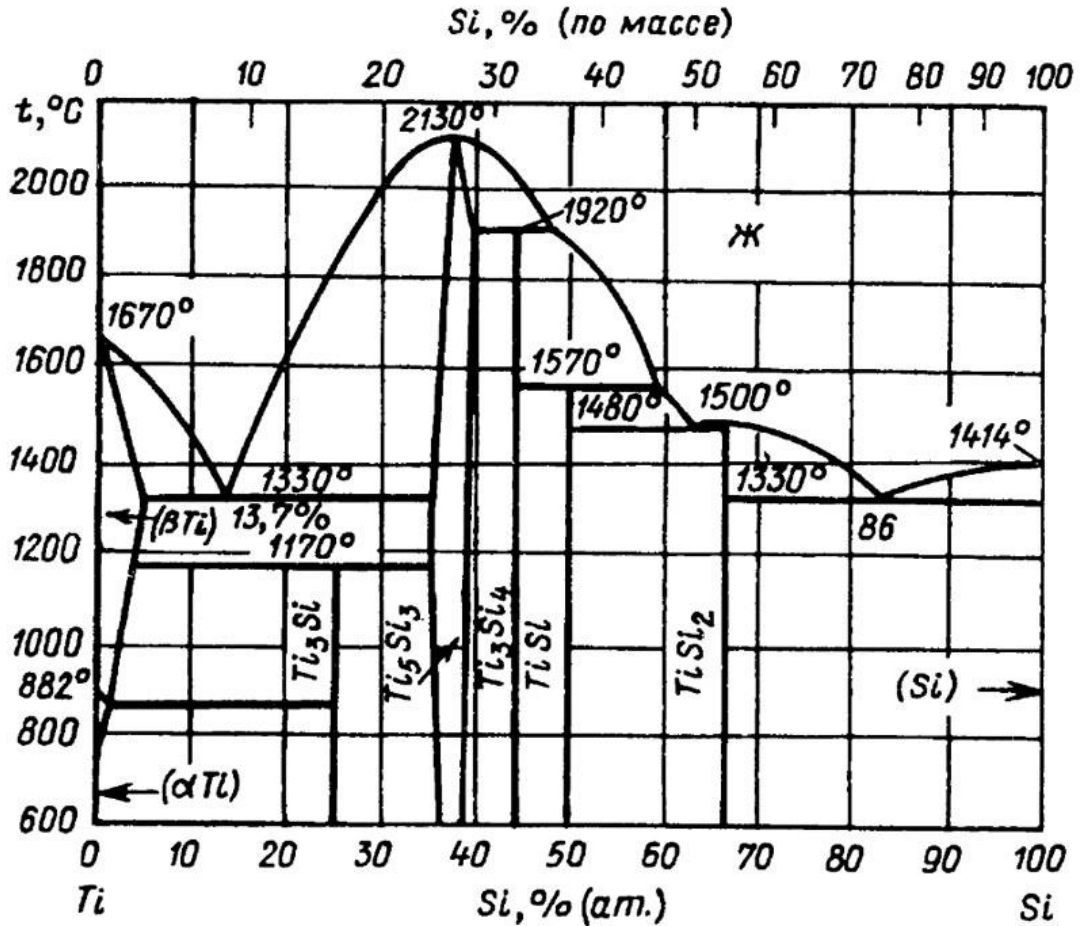
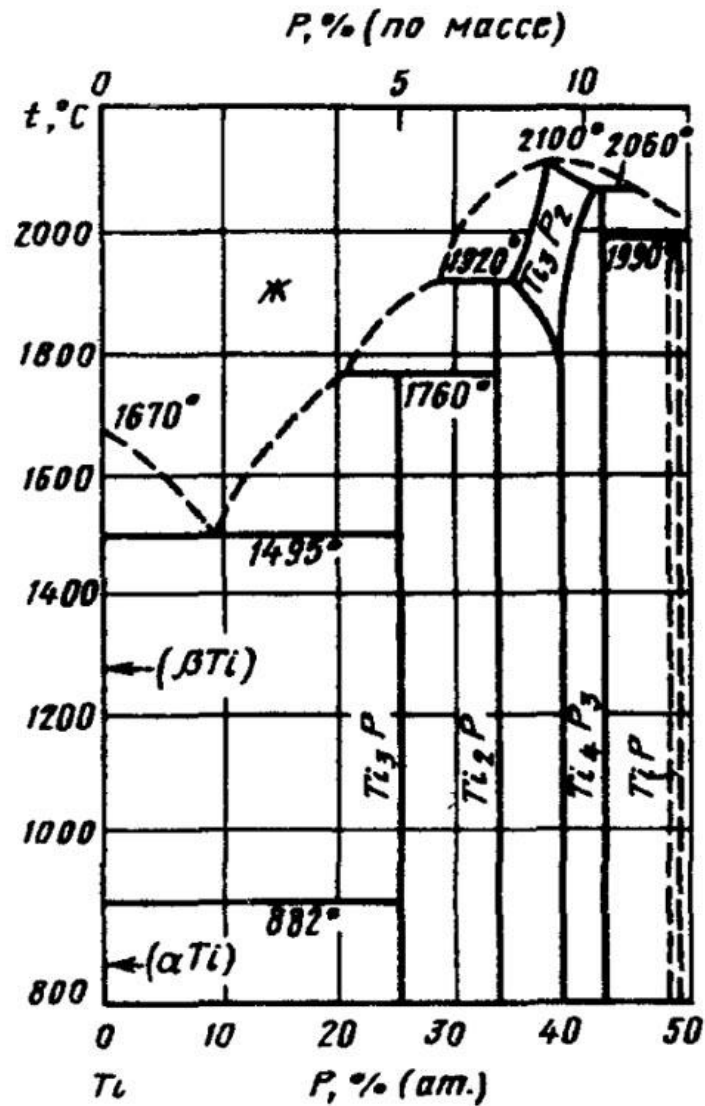


Рисунок 3.20 - Діаграма стану Si-Ti

Фосфор відновлюють тетрахлорид титану до трихлорида:



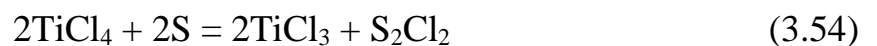
У діаграмі стану Ti-P (рисунок 3.21) розчинність фосфору в титані невелика - всього 0,11 атомна. %. В цій системі області твердих розчинів вельми обмежені.



До системи підключено освіту п'яти з'єднань:  $Ti_3P$ ,  $Ti_2P$ ,  $Ti_3P_2$ ,  $Ti_4P_3$ ,  $TiP$  Сплави виготовлені з використанням лігатури  $Ti$ - 45% (ат.)  $P$  [59].

Рисунок 3.21 - Діаграма стану  $Ti$ - $P$ .

Тетрахлорид титану реагує з сірою:



Сумарний графік реакцій тетрахлориду титану домішками ( $Si$ ,  $P$ ,  $S$ ) представлений на рисунку 3.22. Зміна енергії Гібса, кДж від температури,  $^\circ\text{C}$ .

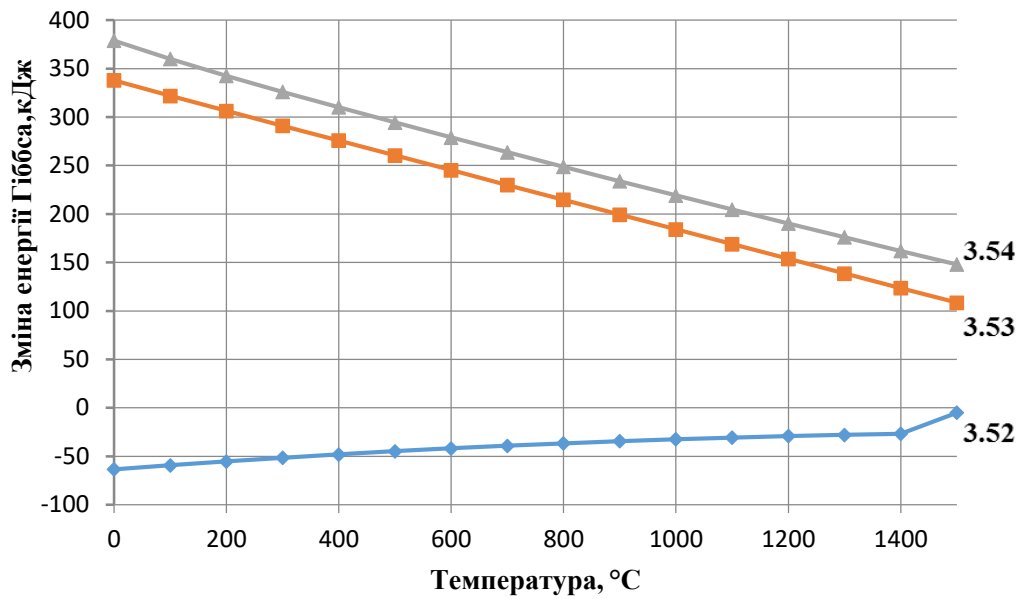


Рисунок 3.22 – Залежність ізобарного потенціалу для реакцій 3.52 – 3.54 від температури.

У графіку на рисунку 3.10 показано, що реакція 3.52 – імовірна, та буде протікати з великою швидкістю.

Згідно приведених даних з тетрахлоридом титану у титан губчастий потраплять Ca, Fe, Mg, Al, Cr, Ni та інші домішки. Ці та інші домішки розглядались з іншими джерелами надходження. Вимоги до якості  $TiCl_4$  для отримання титану досить високі. При використанні малоякісного тетрахлориду титану домішки з нього будуть переходити та взаємодіяти з титаном губчастим, що може призвести до непридатної та шкідливої продукції.

### 3.3 Способи усунення домішок

Основним завданням процесу відновлення тетрахлориду титану магнієм є виготовлення блоку титану губчастого з мінімальним вмістом домішок. Для цього необхідно розробляти операції підготовки сировини та матеріалів що використовуються у процесі.

Для зменшення потрапляння домішок з поверхні реторти та взаємодії блоку губчастого титану, що утворюється зі стінками реторти внутрішню поверхню покривають шаром титану. Ця операція називається титануванням. Але за час роботи реторти нанесений шар зменшується, також під час вибивки блоку титану трапляється пошкодження захисного шару, що призводить до контакту губчастого титану з матеріалом реторти. Усунення вказаних недоліків відбувається ретельним контролем стану реторти перед кожним процесом відновлення.

Деякі домішки потрапляють у блок губчастого титану з залишків продуктів попередніх процесів та неякісно підготовки реторти та кришки до процесу відновлення. Також на поверхні реторти залишаються водяний конденсат та газові включення. Зменшення впливу цих явищ досягається шляхом попередньої мийки і травлення кришок комплектів відновлення та сепарації, матеріальних патрубків, зливних пристроїв, притискних кілець, заглушок і прокладок, забруднених продуктами реакції магієтермічного відновлення титану. За необхідністю провести модернізацію виробничого переділу відділення мийки і травлення обладнання.

Незначна частка домішок потрапляє з тетрахлоридом титану. Зменшення цього фактору досягається ректифікаційним очищенням технічного тетрахлориду титану та ретельним контролем вмісту нормуючих домішок у кінцевому продукті.

Також значна частка домішок потрапляє в блок губчастого титану з матеріалу відновника – магнію. До магнію пред'являється значні вимоги по вмісту домішок. У виробництві губчастого титану використовуються вищі марки магнію які проходять ретельний контроль домішок та попереднє рафінування.

З технологічними газами та із-за негерметичності комплекту відновлення та сепарації у губчастий титан потрапляють газові домішки та пари води. Використання у якості технологічних газів аргону, необхідно контролювати вміст кисню та азоту, які оказують найбільший вплив на якість

титану губчастого. Також необхідна перевірка комплекту відновлення на герметичність. Обробка гумових прокладок комплектів відновлення та сепарації для додання їм первісної форми

Окрім наведених вище заходів по зменшенню вмісту домішок у губчастому титані необхідно дотримуватися технологічних процесів. Контролювати температуру і витрати охолоджуючої води, з сигналізацією, що спрацьовує при підвищенні температури охолоджувальної води, або при зниженні витрат до граничних значень, визначених технологічною інструкцією. Контроль за безпечним веденням технологічних процесів, включаючи контроль температури стінок та кришки комплекту відновлення. Прибирання виробничих приміщень ділянки.

### **3.4 Висновки до третьої частини**

У третій частині проаналізовані основні шляхи потрапляння домішок у титан губчастий. Перехід домішок у процесі відновлення у титан губчастий відбувається як внаслідок хімічного, теплового, так і механічного впливу. Приведена схема надходження домішок з основних джерел. Для розрахунку та аналізу основних та допоміжних реакцій, що протікають під час відновлення та сепарації тетрахлориду титану магнієм використали пакет прикладних програм HSC Chemistry.

Розраховані реакції та графічно описані залежності ізобарного потенціалу тетрахлориду титану з хлоридом магнію, киснем, азотом, воднем, водою, хромом, залізом, нікелем та інші.

Коротко описано вплив домішок на титан губчастий. Приведені діаграми станів титану з домішками. Приведені рекомендації усунення домішок. Основними є ретельний контроль та підготовка шихтових, відновних та допоміжних матеріалів. Також очищення та титанування реторт. Мийка і травлення кришок комплектів відновлення та сепарації. Пильний контроль за безпечним веденням технологічних процесів.



## **4 ОХОРОНА ПРАЦІ**

Аргон – тяжкий газ, та може накопичуватися у приймачах міксеру, тому необхідно вимикати припливно витяжну вентиляцію не менш ніж на 15 хвилин, при необхідності відібрати пробу середі на вміст кисню.

Хлористий водень утворюється при гідролізі хлористого магнія порошком сірки.

При транспортуванні та зберіганні основного та допоміжного обладнання не допускається попадання вологи, розплаву солей при рідкому магнії, для уникання його загоряння.

Необхідно знати джерело можливого потрапляння шкідливих речовин у робочу зону та чітко дотримуватись правил безпеки. При невиконанні вимог можливе отруєння шкідливими газами, ураження електричним струмом, або термохімічні опіки струмом [32].

### **4.1 Техніка безпеки при технологічному процесі**

Технологічний процес виробництва та переробки титану губчатого зв'язаний з рядом шкідливих та небезпечних виробничих факторів, з використанням та отриманням пожежонебезпечних матеріалів та речовин.

Виробничими факторами, які можуть вплинути на життя та здоров'я є: рухливі частини механізмів та машин, електричний струм, агресивні рідини та гази, пил, розплавлені солі та метали, нагріта поверхня обладнання та інструменти, виробничій шум.

При виробництві та переробці титану губчастого задіяно обладнання: вакуумне, пічне, транспортне вантажопідйомне, дробильно-розмольне, для просіювання та розсіву, пресове та конвеєри, ручні інструменти і спеціальні стенди. При виробництві технологічних процесів використовується: тетрахлорид титану, природний газ, аргон, азот, стиснене повітря, вода та

НСІ. В результаті проведення технологічних операцій утворюються: розплав хлориду магнію, хлористий водень та титан губчастий.

Обов'язковими умовами безпечного ведення технології процесу отримання та переробки титану губчастого являється:

- проходження спеціального навчання;
- використання засобів індивідуального захисту, спецодягу та спецвзуття;
- використання справного обладнання, інструментів, пристосувань та контрольно-вимірювальних приладів відповідно с діючими нормативами;
- наявність засобів пожежогасіння на робочому місці;
- використання справних, що пройшли перевірку у відповідності з діючими нормативними документами;
- виконання загрузки, розгрузки та транспортних операцій певного виду обладнання з застосуванням спеціальних грузо-захватних пристроїв згідно за призначенням та грузопідйомності;
- перевірка герметичності комплектів відновлення та сепарації;
- забезпечення електро- та водопостачання вакуумних насосів, охолодження печей та комплектів відновлення та сепарації;
- огороження чи теплоізоляція нагрітих частин обладнання та механізмів;
- використання прогрітих і просушених деталей та вузлів.
- використання вентиляції місцевого відсмоктування при зливанні розплаву магнію з комплекту відновлення у сухий прогрітий ківш;
- забезпечення транспорту для перевезення розплаву хлористого магнію, виключаючи потрапляння бризків розплаву на водія та людей, що знаходяться поруч;
- огороження струмовивідних частин;
- заземлення обладнання та трубопроводів;
- відключення споживання обладнання, при виконанні ремонтних робіт;

- заповнення баків тетраклориду титану відповідно норман;
- використання приточно-витяжної вентиляції;
- демонтаж комплектів відновлення та сепарації після продувки системи, охолодження фланців реторт та кришок для видалення води з неї;
- відключення вакуумної системи при прогоранні реторти в процесі сепарації, зняття напруги с нагрітої печі і подача аргону в піч.
- підтримання порядку та чистоти на робочому місці.
- керуватися планами ліквідацій аварій та нормативно-правовими актами і інструкціями по охороні праці;
- відсутність та недопущення виробничого травматизму та аварійності;
- забезпечення безпеки і охорони здоров'я робітників;
- підвищення промислової безпеки виробничих майданчиків, забезпечення безпечної і надійної роботи технологічного обладнання [20].

Систему управління охороною праці сертифікують за міжнародним стандартом. Вона є невід'ємною складовою нормальної роботи будь-якого металургійного підприємства.

Дотримання міжнародних стандартів, в тому числі ISO 45001: 2018 «Система менеджменту гігієни і безпеки праці», поступово стає життєво необхідним для функціонування і розвитку підприємств в усьому світі [27].

## **4.2 Висновки до четвертої частини**

Розглянуто небезпеку деяких шкідливих домішок, необхідність знати джерела можливих потраплянь шкідливих речовин у робочу зону та чіткого дотримання правил безпеки.

Приведені виробничі фактори, що можуть вплинути на життя та здоров'я і обов'язкові умовами безпечного ведення технології процесу отримання та переробки титану губчастого.

Дотримання міжнародних стандартів життєво необхідне для функціонування і розвитку підприємств в усьому світі.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Розглянуто відкриття, властивості, виробництво, споживання титану та його сполук. Експорт та імпорт сировини на поточний рік.

Приведені щільність, температури плавлення та кипіння. В даному металі поєднані легкість, міцність, високу корозійну стійкість, низький коефіцієнт теплового розширення, можливість роботи в широкому діапазоні температур.

Понад три чверті світового виробництва припадає Росію, Японію і Китай. Титан – важлива сировина у різних галузях промисловості (літако-, ракето-, судно- і автомобілебудуванні, енергетиці, нафтогазовидобуванні, хімії та ін.). Приведені запаси та родовища у світі.

Описані технології виробництва титану, їх перспективи та недоліки.

Детальніше розглянуто магністермічний спосіб виробництва губчастого титану від отримання титанового шлаку до виплавка титанових злитків і слябів

Наведено багато матеріалів, що використовується при виробництві титанової губки, основними з яких є магній, тетрахлорид титану, аргон та реторта. Описані їх виробництва та споживання спеціального призначення.

Приведені масові частки домішок у відсотках марок первинного магнію, тетрахлориду титану, аргону та сталі марки 12X18H10T з якого виготовлена реторта.

Описано комплект апарату відновлення та приведена схемою установки для відновлення тетрахлориду титану магнієм зі вказаною температурою процесу та біля стінок реактора. Описано технологічний процес виробництва.

Розглянуті різні методи визначення шкідливих домішок в губчастому титані, основними джерелами забруднення яких є магній, аргон, матеріали апаратури, негерметичність апаратури та тетрахлорид титану.

Проаналізовані основні шляхи потрапляння домішок у процесі відновлення у титан губчастий як внаслідок хімічного, теплового, так і механічного впливу. Приведена схема надходження домішок з основних джерел, а саме з хлористого магнію, газової середи, матеріалу реторти та тетрахлориду титану.

Проведено термодинамічний аналіз основних та допоміжних реакцій, що протікають під час відновлення та сепарації тетрахлориду титану магнієм з використанням пакета прикладних програм HSC Chemistry і перевірений за методикою Темкіна-Шварцмана.

Розраховані реакції та графічно представлені залежності ізобарного потенціалу основних реакцій тетрахлориду титану з хлоридом магнію, та допоміжних з киснем, азотом, воднем, водою, хромом, марганцем, залізом, нікелем, кальцієм, алюмінієм, сріблом, фосфором, сіркою та кремнієм. Коротко описано вплив домішок на титан губчастий. Приведені діаграми станів титану з домішками.

Приведені загальні рекомендації усунення домішок. Основними є на початкових стадіях ретельний контроль та підготовка шихтових, відновних та допоміжних матеріалів. Також ретельне очищення та титанування реторт. Мийка і травлення кришок комплектів відновлення та сепарації. Пильний контроль за безпечним веденням технологічних процесів.

Розглянуто небезпеку деяких шкідливих домішок та необхідність знання можливих джерел потраплянь шкідливих речовин у робочу зону та чіткого дотримання правил безпеки.

Приведені виробничі фактори, що можуть вплинути на життя та здоров'я працівників і обов'язкові умови безпечного ведення технології процесу отримання та переробки титану відновленням його хлоридів. Дотримання міжнародних стандартів життєво необхідне для функціонування і розвитку підприємств в усьому світі.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Титан – металл прогресса и высоких технологий. *FINGRAMOTA.ORG* : веб-сайт. URL: <http://www.fingramota.org/teoriya-finansov/rynki/item/3594-titan-metall-progressa-i-vysokikh-tekhnologij> (дата звернення: 12.10.2017).
2. Мировой рынок титана. *МИРОВЫЕ ТОВАРНЫЕ РЫНКИ* : веб-сайт. URL: <https://www.cmmarket.ru/markets/tiworld.htm> (дата звернення: 12.10.2017).
3. Рутил, Кварц. *Минералы и месторождения России и стран ближнего зарубежья* : веб-сайт. URL: <https://webmineral.ru/minerals/image.php?id=5668> (дата звернення: 12.10.2017).
4. Ильменит – история, полезные свойства и описание камня. *Камни и минералы* : веб-сайт. URL: <https://geosro.ru/ilmenit-istoriya-poleznye-svojstva-i-opisanie-kamnya> (дата звернення: 12.10.2017).
5. Металл титан. *Метотехника* : веб-сайт. URL: <https://www.metotech.ru/titan-opisanie.htm> (дата звернення: 12.10.2017).
6. Титанічна праця: як відновити потенціал титанової галузі країни. *GMK CENTER* : веб-сайт. URL: <https://gmk.center/ua/posts/titanichna-prasya-yak-vidnoviti-potencial-titanovoi-galuzi-kraini/> (дата звернення: 12.10.2017).
7. Костыгова Л. А., Ракова Н. Н., Хотинский А. А.. Перспективы развития производства и потребления металлопродукции из титана. *Экономика в промышленности №2 / 2009. С.17-21.*
8. Титан и его сплавы. *Вариант* : веб-сайт. URL: <https://super-splav.ru/titanium-use/splavy-titana> (дата звернення: 12.10.2017).
9. Ресурси і запаси титану. *Вікіпедія* : веб-сайт. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Ресурси\\_і\\_запаси\\_титану](https://uk.wikipedia.org/wiki/Ресурси_і_запаси_титану) (дата звернення: 12.10.2017).
10. В каких странах самые большие запасы титана? *Яндекс Дзен* : веб-сайт. URL: <https://zen.yandex.ru/media/id/5bacea952ac5f200aac91fd9/v-kakih->

stranah-samyeh-bolshie-zapasy-titana-5bc7583a8bff9200adefecf5 (дата звернення: 12.10.2017).

11. d–Елементи IV Б групи. *Неорганічна хімія* : веб-сайт. URL: [https://spo.stu.cn.ua/Oksana/neorg\\_him\\_konspekt/160.html](https://spo.stu.cn.ua/Oksana/neorg_him_konspekt/160.html) (дата звернення: 12.10.2017).

12. Титан и Тi сплавы. Титановые порошки. *ПОЛЕМА* : веб-сайт. URL: <http://www.polema.net/titan-i-ti-splavy.html> (дата звернення: 12.10.2017).

13. Лебедев В.А., Рогожников Д.А. МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА: учебное пособие. М-во образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2015. – 194 с.

14. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М.. Производство четыреххлористого титана - М.: Металлургия, 2-е издание. 1987. 128 с.

15. Спосіб виробництва губчастого титану. *База патентів України* : веб-сайт. URL: <https://uapatents.com/11-101294-sposib-virobnictva-gubchastogo-titanu.html> (дата звернення: 12.10.2017).

16. Нечаев В.Н., Овчинников С.Е., Патраков А.В. Исследование характера деформации реторт аппаратов с цикловым съемом 7 т в производстве титана. «МЕТАЛЛУРГИЯ». 2014. Выпуск 1 (31). URL: [http://www.zgia.zp.ua/gazeta/31\\_13.pdf](http://www.zgia.zp.ua/gazeta/31_13.pdf) (дата звернення: 12.10.2017).

17. Диоксид титана: обзор мирового рынка 2020 г. и прогноз до 2029 г. *Market Publishers* : веб-сайт. URL: [https://marketpublishers.ru/report/industry/chemicals\\_petrochemicals/titanium\\_dioxide\\_world\\_market\\_outlook\\_n\\_forecast.html](https://marketpublishers.ru/report/industry/chemicals_petrochemicals/titanium_dioxide_world_market_outlook_n_forecast.html) (дата звернення: 12.10.2017).

18. Сучасні технології обробки матеріалів: Матеріали - Всеукраїнської наукової конференції, 1-2 листопада 2018. – Миколаїв; КП „Миколаївська обласна друкарня”, 2018. - 76 с.

19. Обзор технологий производства титана. *Металлургия. Збірник наукових праць ЗДІА.* / Червоный И. Ф., Листопад Д. А., Иващенко В. И., Воляр Р. Н. Запоріжжя : ЗДІА, 2009. С. 24 – 28.

20. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И. М. Производство четыреххлористого титана / - М.: Металлургия, 1980. - 120 с.
21. Запорізький титано-магнієвий комбінат. *ZTMC* : веб-сайт. URL: <http://ztmc.zp.ua/uk/o-kombinate/tekhnologiya-proizvodstva> (дата звернення: 12.10.2017).
22. ДСТУ 2187-93 (ГОСТ 804-93). Магній первинний в чушках. Технічні умови. [Чинний від 1994-01-01]. Київ, 2001. 22 с. (Інформація та документація).
23. Федорченко И.М. Енциклопедія неорганічних матеріалів. Номер частини: 1.: Вища школа, 1977. 840 с.
24. Колачев Б.А., Ліванов В.А., Слагін В.І. Металознавство і термічна обробка кольорових металів і сплавів. Вид. 2-е испр. і доп. М: Металургія, 1981. 416 с.
25. Хлорид титана. *Тетрахлорид титана* : веб-сайт. URL: <https://www.safework.ru/content/cards/RUS1230.HTM> (дата звернення: 12.10.2017).
26. Соединения титана. *ЭКОТЕК* : веб-сайт. URL: <https://www.eko-tec.ru/product/5164624/> (дата звернення: 12.10.2017).
27. Система управления охраной труда. *Охрана труда* : веб-сайт. – URL: <http://ztmc.zp.ua/ru/press-tsentr/novosti/955-sistemu-upravleniya-okhranoj-truda-ztmk-planiruyut-sertifitsirovat-po-mezhdunarodnomu-standartu> (дата звернення: 26.04.2019).
28. Гармата В. А., Петрунько А. Н., Галицкий Н. В. и др. Титан. М. Металлургия, 1983. 559 с.
29. Аргон. *Искролайн* : веб-сайт. – URL: <https://www.iskroline.ru/articles/argon/> (дата звернення: 26.04.2019).
30. Чистота аргона. ГОСТы и ТУ. *Искролайн* : веб-сайт. – URL: <https://www.iskroline.ru/articles/argon/purity/> (дата звернення: 26.04.2019).



31. Metallurgiya redkikh metallov. *MSD* : веб-сайт. – URL: <https://msd.com.ua/metallurgiya-redkix-metallov/vosstanovlenie-tetraxlorida-titana-magniem/> (дата звернення:
32. Типовые инструкции по охране труда. *Охрана труда* : веб-сайт. – URL: <http://ohranatruda.in.ua/pages/1672/> (дата звернення: 21.04.2019).
33. ДСТУ 3079-95 Титан губчатый. Технические условия (ГОСТ 17746-96). [Чинний від 1998-01-01]. Київ, 1998. 11 с. (Інформація та документація).
34. GOST 19863.1-91 ГОСТ 19863.1-80 Сплавы титановые. Методы определения алюминия. [Чинний від 1992-07-01]. МДР, 1992. 10 с. (Інформація та документація).
35. ГОСТ 9853.2-96 Титан губчатый. Метод определения железа. [Чинний від 2000-07-01]. МДР, 2000. 3 с. (Інформація та документація).
36. ДСТУ 9853.22-96 Титан губчастый. Метод визначення нікелю. [Чинний від 1996-04-12]. МДР, 2001. 11 с. (Інформація та документація).
37. ГОСТ 9853.9-96 Титан губчатый. Метод определения кремния. [Чинний від 2000-06-30]. МДР, 2000. 3 с. (Інформація та документація).
38. Тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції „Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні”.- АТ „Мотор Січ”.- Запоріжжя, 2016. 152 с.
39. Агеев, Н. Г., Набойченко С. С. Metallургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry : учеб. Пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. 124 с.
40. Основные примеси в титане. *Энциклопедия по машиностроению XXL* : веб-сайт. – URL: <https://mash-xxl.info/info/650528/> (дата звернення: 21.04.2019).
41. Листопад Д. О. Вдосконалення магнієтермічного процесу отримання титану губчастого з метою зменшення потрапляння домішок : Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук : 05.16.02. Запоріжжя, 2011. 23 с.

42. Титан губчастий. *ZTMC* : веб-сайт. – URL: <http://ztmc.zp.ua/uk/produksiya/titan-gubchatyj> (дата звернення)
43. Про затвердження Правил безпеки при виробництві та переробці титану : наказ Міністерства України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи від 22 серпня 2006 року N 548
44. Влияние на титан важнейших примесей и легирующих добавок. *Pereosnastka.ru* : веб-сайт. – URL: <http://pereosnastka.ru/articles/vliyanie-na-titan-vazhneishikh-primesei-i-legiruyushchikh-dobavok> (дата звернення: 21.04.2019).
45. Электрометаллургия ферротитана. *StudFiles* : веб-сайт. – URL: <https://studfile.net/preview/5226162/> (дата звернення: 21.04.2019).
46. Взаимодействие титана с азотом. *StudRef* : веб-сайт. – URL: [https://studref.com/379176/tehnika/vzaimodeystvie\\_titana\\_azotom](https://studref.com/379176/tehnika/vzaimodeystvie_titana_azotom) (дата звернення: 21.04.2019).
47. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. *Современные технологии производства* : веб-сайт. – URL: <https://extxe.com/17584/titan-i-ego-splavy-3/> (дата звернення: 21.04.2019).
48. Взаимодействие титана с парами воды. *StudRef* : веб-сайт. – URL: [https://studref.com/379177/tehnika/vzaimodeystvie\\_titana\\_parami\\_vody](https://studref.com/379177/tehnika/vzaimodeystvie_titana_parami_vody) (дата звернення: 21.04.2019).
49. Влияние примесей на титановые сплавы. *Вариант* : веб-сайт. URL: <https://super-splav.ru/titanium-properties/vliyanie-primesei-na-titanovye-splavy> (дата звернення: 21.04.2019).
50. Модернизация процесса. *ZTMC* : веб-сайт. URL: <http://ztmc.zp.ua/ru/press-tsentr/novosti/788-kombinat-moderniziruet-protsess-mojki-i-travleniya-oborudovaniya-dlya-proizvodstva-titana-gubchatogo> (дата звернення: 20.04.2019).
51. Механизмы разрушения материалов реторт в магнетермическом производстве губчатого титана. Сб. докл. 4-й Междун. конф. “Оборудование

и технологии термической обработки металлов и сплавов” / Капитан А.В., Твердохлеб С.В., Мищенко В.Г., Лазечный И.Н. Харьков, 2003. С. 51–58 .

52. Диаграмма состояния системы никель-титан. *MARKMET* : веб-сайт. URL: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-nikel-titan-ni-ti> (дата звернения: 20.04.2019).

53. Диаграмма состояния системы хром-титан. *MARKMET* : веб-сайт. URL: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-khrom-titan-cr-ti> (дата звернения: 20.04.2019).

54. Система Ti — Fe. *TitanDioxide.Ru* : веб-сайт. URL: [http://www.titandioxide.ru/titan\\_s/sc3/0198.php](http://www.titandioxide.ru/titan_s/sc3/0198.php) (дата звернения: 20.04.2019).

55. Титан, влияние его содержания свойства. *Справочник химика 21* : веб-сайт. URL: <https://www.chem21.info/info/1291263/> (дата звернения: 20.04.2019).

56. Диаграмма состояния системы серебро – титан. *MARKMET* : веб-сайт. URL: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-serebro---titan-ag-ti> (дата звернения: 20.04.2019).

57. Металлургия титана / Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Москва : Издательство Metallurgy, 1971. 320 с.

58. Диаграмма состояния системы кремний – титан. *MARKMET* : веб-сайт. URL: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-kremnii---titan-si-ti> (дата звернения: 20.04.2019).

59. Диаграмма состояния системы титан – фосфор. *MARKMET* : веб-сайт. URL: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-titan---fosfor-ti-p> (дата звернения: 20.04.2019).