

We consider the possibility of extracting fine gold from gold-bearing ores in Ukraine by their leaching in a cone type reactor. The use of a conical reactor for leaching the gold containing large particles allows avoiding the loss of metal in the form of undissolved particles and allows concentrating the most slowly dissolving gold particles in leaching dynamic flow area located at the top of the reactor cone. The optimal parameters of the process of gold leaching into solution in a cone reactor are the following: mass ratio of liquid and solid phase must be 2:1, cyanide concentration in the leaching solution should be 1.5 g/l, the time of the leaching process is about 12 hours.

Keywords: gold, schlich, concentrate, leaching, cyanic solution, conical reactor.

УДК 669.187.5:669.295:669.787

Ф.Л. ЛЕОХА (аспирант), С.Н. РАТИЕВ

Донецкий национальный технический университет, Донецк

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ ТИТАНА ЛЕГИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ

Показана перспективность легирования титана кислородом и применения полученных сплавов. Проведен анализ современных процессов получения сплавов титана насыщенных кислородом. Приведены результаты исследований по легированию титана кислородом при переплаве в камерной электрошлаковой печи.

Ключевые слова: титан, кислород, легирование, сплав.

Введение

Титан – металл, обладающий уникальным сочетанием механических, коррозионных и биологических свойств, является один из наиболее распространённых химических элементов по содержанию в земной коре (около 0,6%) [1]. Это обстоятельство позволяет расширить области его применения, выйти за рамки традиционного использования титана как легирующей добавки к сталям и получения пигментного диоксида титана.

Новые области применения титана – медицинская, строительная промышленность и производство товаров широкого потребления, связаны с применением сплавов титана. Следует отметить, что лишь около 5 % титанового сырья, которое сегодня добывается в мире, перерабатывается в металлический титан [2]. Несмотря на это сплавы титана, имеют важнейшее значение для многих отраслей промышленности (рис 1).

При этом следует отметить, что в основном находят применение не чистый титан, а его сплавы, так как они обладают прочностью в 4-5 раз превосходящей прочность йодидного титана.

Основными способами переработки титановой губки в слитки являются вакуумно-дуговой переплав (ВДП) и электронно-лучевая плавка (ЭЛП).

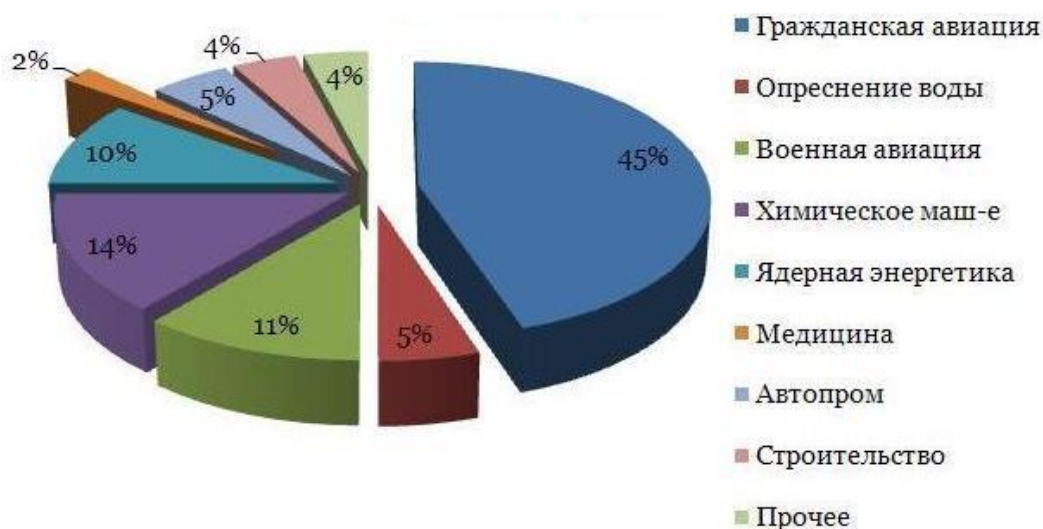


Рисунок 1 – Распределение мирового рынка титанового проката по областям применения [3].

Эти процессы являются основными для получения титановых сплавов, и в некоторых случаях, не обеспечивают необходимого уровня однородности металла и распределения легирующих компонентов в нем.

Как показал цикл работ, выполненных в Донецком национальном техническом университете, реальной альтернативой этим процессам при решении некоторых технологических задач (например, легировании титана кислородом), может быть камерный электрошлаковый переплав. Ему присущи все достоинства «классического» электрошлакового переплава, а наличие камеры печи позволяет вести переплав в контролируемой атмосфере (нейтральной, окислительной и восстановительной) и создавать благоприятные условия для легирования титана.

Применение титана в медицине

Одной из наиболее интересных, перспективных и бурно развивающихся областей применения титана является медицина. Это инструмент, наружные и внутренние протезы, внутрикостные фиксаторы, зажимы и многое другое [4]. При использовании титана в протезировании, наряду с прочностью и коррозионной стойкостью на первый план выходит биосовместимость. Имплантаты, изготовленные из технически чистого титана и его сплавов, обрастают костной и мышечной тканью, не корродируют в организме, структура окружающей титановый элемент ткани не изменяется на протяжении десятилетий [5]. Высокая удельная прочность и низкий модуль упругости титановых сплавов являются весьма благоприятным сочетанием свойств с точки зрения протезирования. Однако, несмотря на то, что биосовместимость существующих сплавов титана превосходит все марки нержавеющей стали, и кобальтового сплава «виталлиум» [6], по-прежнему продолжают исследования по разработке новых составов и технологий их получения.

Наиболее широко в медицине применяют сплавы BT6 (Ti-6Al-4V) и так называемые сплавы нелегированного титана. Поскольку современные протезы, как правило, служат пожизненно, то требования к материалу имплантата высоки [6]. Так, при определённых условиях токсичными для человеческого организма могут быть соединения ванадия, а также алюминия [7, 8, 9, 10]. Есть данные [6, 10], что степень прирастания тканей к имплантатам из этого сплава несколько хуже, чем к нелегированному титану.

Химический состав и механические свойства основных марок сплавов нелегированного титана представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Титановые сплавы с повышенным содержанием кислорода [11, 12]

| Марка сплава | O, % масс. | Примеси, % масс. | | | Страна-производитель |
|---------------|---------------|------------------|------|------|----------------------|
| | | Fe | N | C | |
| KS40S | 0,08 | 0,10 | 0,03 | 0,10 | Япония |
| 3.7025, Ti 1 | 0,10 | 0,20 | 0,05 | 0,08 | Германия |
| BT1-0 | 0,12 | 0,18 | 0,04 | 0,07 | Россия |
| Class 1 | 0,15 | 0,25 | 0,05 | 0,10 | Япония |
| Grade 1 | 0,18 | 0,20 | 0,03 | 0,10 | США |
| Ti-P.01; T-35 | 0,20 | 0,12 | 0,03 | 0,08 | Франция |
| Grade 2 | 0,25 | 0,30 | 0,03 | 0,10 | США |
| 3.7065, Ti 4 | 0,30 | 0,30 | 0,07 | 0,10 | Германия |
| Grade 3 | 0,35 | 0,30 | 0,05 | 0,10 | США |
| IMI 160 | 0,40 | 0,20 | 0,05 | 0,10 | Англия |
| «LOW-COST» | 0,50 | 1-1,5 | 0,05 | 0,08 | Россия |

Таблица 2 – Титановые сплавы с повышенным содержанием кислорода [11, 12, 13, 14]

| Марка сплава | O, % масс. | Предел прочности, МПа | Относительное удлинение, % |
|--------------|---------------|--------------------------|-------------------------------|
| BT1-00 | 0,10 | 294 | 25 |
| BT1-0 | 0,12 | 393 | 20 |
| Grade 1 | 0,18 | 240 | 24 |
| Grade 2 | 0,25 | 345 | 20 |
| Grade 3 | 0,35 | 445 | 18 |
| IMI 160 | 0,40 | 550 | 15 |
| «LOW-COST» | 0,50 | - | - |

Косвенным показателем качества титана является его твердость, которая может быть определена в зависимости от содержания основных примесей по следующей формуле:

$$HB = 196\sqrt{\%N} + 158\sqrt{\%O} + 45\sqrt{\%C} + 20\sqrt{\%Fe} + 57 \quad (1)$$

Исходя из формулы, механические свойства титана и его сплавов в значительной степени зависят от содержания в них азота, кислорода и углерода, которые, ещё не так давно, считали вредными примесями [15, 16]. Однако, результаты исследований последних лет [14, 16, 17, 18] показывают, что в небольших концентрациях данные примеси могут оказывать и положительное влияние на механические свойства титана. Особенно это касается кислорода, управляя содержанием которого в титане, можно в определённой степени управлять прочностью и пластичностью последнего.

Влияние кислорода на свойства титана

При высокотемпературном окислении (свыше 400-500 °С) кислород внедряется в решетку титана. Растворимость кислорода велика в α -Ti (33 ат.%), а в β -Ti значительно меньше – не более 7 – 7,5 ат.%. (рис. 2) Атомы кислорода, внедряясь в пустоты решётки титана, искажают её, что приводит к изменению механических свойств (рис. 3) [19]. Кислород повышает временное сопротивление разрыву и твёрдость титана (рис 3). В области малых концентраций (до 0,2%_{вс}) каждая сотая доля процента кислорода увеличивает временное сопротивление разрыву примерно на 12,5 МПа. Кислород снижает пластические свойства титана в области малых концентраций (до 0,2% вес) с 40 до 27%. В интервале 0,2...0,5%_{вс} он в меньшей степени влияет на пластические свойства (понижая с 27 до 17%), причём пластичность остаётся на удовлетворительном уровне. При больших содержаниях кислорода (более 0,7%_{вс}) титан теряет способность к пластическому деформированию. [20]

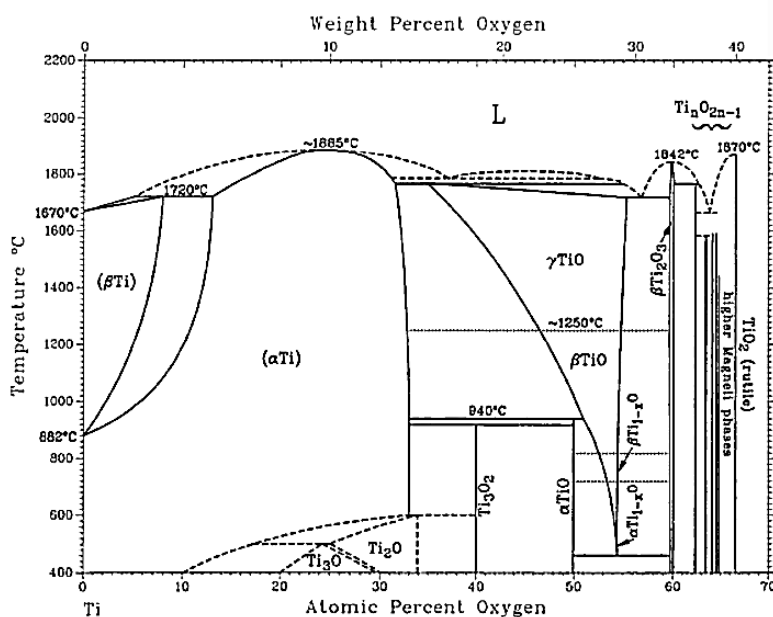


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы титан-кислород.

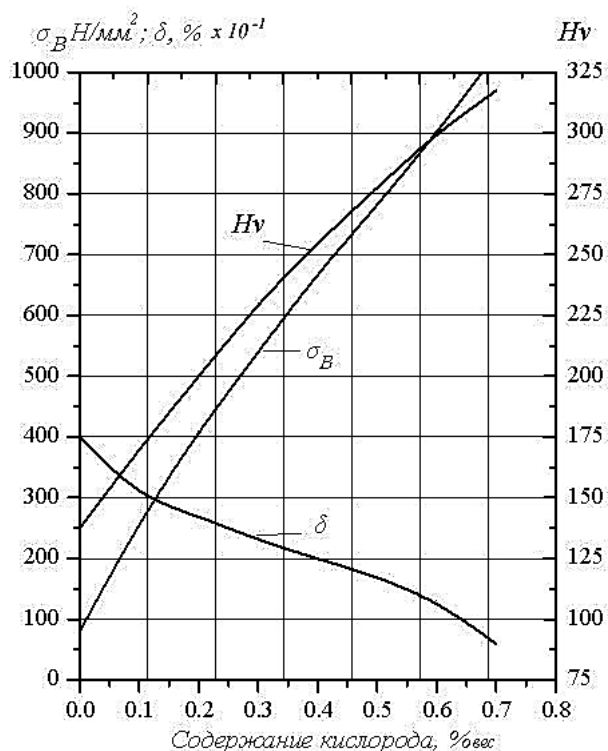


Рисунок 3 – Влияние добавок кислорода на механические свойства титана.

Получение титановых сплавов легированных кислородом

Легирование титана кислородом осуществляют либо на стадии изготовления титановой губки в реторте магнийтермического восстановления, или непосредственно при переплаве титана в вакуумно-дуговой, электронно-лучевой или электрошлаковой печи.

Что касается первого варианта, то существуют несколько способов изготовления губчатого титана, легированного кислородом. Авторами [21] предложено получение четырёххлористого титана насыщенного кислородом с использованием в качестве кислородсодержащего соединения оксихлорида ванадия. Легированный таким образом четырёххлористый титан восстанавливают и осуществляют вакуумную сепарацию полученной реакционной массы. Данная технология не лишена недостатков: коэффициент усвоения кислорода мал (в среднем 40%), вносятся дополнительные примеси (сероуглерод, фосген, углеводороды).

В серии опытов проведённых в работе [22] кислород вводили в составе аргонокислородной смеси с различной концентрацией кислорода в газовую среду аппарата восстановления. При этом отмечен высокий коэффициент перехода кислорода в титан губчатый (0,76-0,98) и его равномерное распределение в блоке. Несмотря на ряд преимуществ в полученном металле выявлены включения оксидов и нитридов титана [23].

Известны также варианты насыщения титановой губки кислородом из оксихлорида титана и оксида магния, однако промышленного применения они не нашли [22].

Поскольку в качестве конструкционного материала применяют литой титан, важным вопросом является разработка технологий, обеспечивающих контролируемое содержание кислорода в слитках.

При получении титана с повышенным содержанием кислорода при выплавке слитков используют двуокись титана, отходы титана [1], низшие окислы TiO или Ti_2O_3 [24], специально приготовленные лигатуры: титан-кислород, титан-алюминий-кислород, кислород-азот-углерод [25].

Для легирования титановых сплавов кислородом при вакуумно-дуговом переплаве (ВДП) применяют лигатуры $Ti-O$, $Ti-O-Al$ и порошок диоксида титана, их добавляют в шихту на стадии прессования электродов [26] или приваривают отходы титановых сплавов с повышенным содержанием кислорода к расходуемому электроду [27]. В работе [28] экспериментально доказано, что вдоль всей длины слитка ВДП первого переплава выявлена поперечная неоднородность по содержанию кислорода даже при интенсификации перемешивания магнитным полем. Однородного распределения можно добиться лишь двойным переплавом.

Легируют титан при ВДП, и используя выдержанные на воздухе счистки с крышки аппарата восстановления титановой губки. Их смешивают с титановой губкой и прессуют в расходные электроды. Недостатком технологии является то, что помимо кислорода в металл вносятся железо, никель и азот, содержащиеся в счистках [24].

При ЭЛП титана металл легируют кислородом двумя способами: при переплаве брикетов титана губчатого спрессованных с добавлением порошка TiO_2 и переплаве блоков титана губчатого предварительно насыщенного кислородом на стадии изготовления. В слитках, полученных с использованием порошка TiO_2 , отмечены концентрационные неоднородности кислорода и кислородсодержащие включения [17]. В слитках же титана, легированных кислородом при переплаве блоков титана губчатого с повышенным содержанием кислорода, практически отсутствуют неметаллические включения типа TiO_2 [29].

Возможно получение экономно легированных титановых сплавов с заданным содержанием кислорода и методом спекания порошковых материалов с использованием гидрида титана TiH_2 ($H_2=3,87\%$). Данная технология позволяет более полно использовать материалы, однако полученные изделия имеют большую пористость [30].

Из вышеизложенного можно прийти к заключению, что существующие промышленные технологии легирования титана кислородом не в полной мере обеспечивают равномерное распределение кислорода, приводят к появлению включений оксидов и нитридов титана, примесей различных металлов и окислов. Это существенно снижает уровень механических

свойств сплава, вызывает необходимость дополнительных переплавов, повышает стоимость производства слитков и ухудшает качество титана.

Таким образом, технология получения металлического титана с заданным содержанием кислорода требует разработки принципиально новых подходов, направленных на равномерное распределение кислорода в слитке и получение необходимых характеристик металла.

Большой комплекс работ в направлении получения титана легированного кислородом выполнен в Донецком национальном техническом университете. Сотрудниками кафедры «Электрометаллургия» проведена работа по применению счинок реакционной массы для выплавки слитков титана легированных кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава (КЭШП). Установлено, что данный метод позволяет вводить необходимые концентрации кислорода в титан (от 0,1 до 0,4 % вес) и обеспечивать химическую однородность материала слитков [31, 32]. Недостатком технологии является дополнительно вносимые с лигатурой в металл железо, никель и азот, приводящие к ухудшению механических свойств титанового сплава.

Не мене интересными являются результаты легирования титана кислородом из газовой фазы [33, 34]. В этом случае, прессованные электроды переплавляли в камерной электрошлаковой печи, созданной на базе аппарата А-550, которую дополнительно оборудовали баллонами с аргонокислородной смесью и устройствами для подачи и контроля расхода и давления газов. В результате получали титан с содержанием кислорода от 0,053 до 0,27 % вес. Слитки титана имели хорошую поверхность и характеризовались равномерным распределением кислорода по сечению.

В качестве кислородосодержащего материала при КЭШП использовали и традиционную для ВДП лигатуру – порошок TiO_2 [35]. Применяли порошки оксида титана микро- (10-15 мкм) и наноразмеров (21 ± 5 нм). Предполагали, что частицы порошка могут являться не только источником кислорода, но и, при определённых условиях, центрами зарождения кристаллов, способствуя образованию мелкокристаллической структуры [36]. Для достижения максимального эффекта легирования и более длительного контакта с жидким титаном порошок TiO_2 запрессовывали в отверстие, просверленное вдоль оси электрода. Получали опытные слитки с содержанием кислорода 0,35...0,57% при использовании микропорошка и 0,18...0,73% нанопорошка оксида титана. В образцах легированных порошками TiO_2 наблюдали измельчение дендритов и более развитую микроструктуру игольчатой формы. Образцы характеризовались хорошей структурной и химической однородностью.

Выводы

1. Титановые сплавы, благодаря уникальному сочетанию механических, коррозионных и биологических свойств титана являются перспективными материалами во многих отраслях промышленности.
2. Сплавы титана легированные кислородом являются перспективными в медицине, поскольку добавки кислорода к присущей титану хорошей коррозионной стойкости, повышают временное сопротивление разрыву, твёрдость металла и сравнительно мало влияют на пластичность.
3. Существующие промышленные технологии легирования титана кислородом не в полной мере обеспечивают необходимое качество металла, поэтому требуется разработка принципиально новых подходов.
4. Камерный ЭСП позволяет легировать титан кислородом с применением кислородсодержащих лигатур, газовой фазы и оксида титана. Содержание кислорода в титане повышается от 0,053 до 0,73 %_{вес}, слитки характеризуются хорошей химической и структурной однородностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титан / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий и др. – М.: Металлургия, 1983. - 559 с.
2. Развитие технологий добычи, обогащения и переработки титанового сырья в мире и Украине / Т.А. Олейник, Т.П. Гурьянова, Г.А. Колобов и др. // Металургія: зб. наук. праць ЗДІА. - 2010. - Вип.22. - С. 44-59.
3. Листопад Д.А. Мировой рынок титана и перспективы его развития / Д.А. Листопад, В.П. Иващенко, И.Ф. Червоный // Теория и практика металлургии. - 2010. - № 5-6. – С. 16-21.
4. Конструкционные материалы: справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др. - М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.
5. Зубков Л.Б. Космический металл / Л.Б. Зубков. – М.: Наука, 1987. – 128 с.
6. Иголкин А.И. Титан в медицине / А.И. Иголкин // Титан. – 1993. - №1. - С. 86-90.
7. Disegi J.A. Titanium alloys for fracture fixation implants / J.A. Disegi // Injury. – 2000. - Vol. 31. - Suppl. 4. - S-D 14-17.
8. Hanawa Takao. Recent Development of New Alloys for Biomedical Use / Takao Hanawa // Materials Science Forum. – 2006. - Vol. 512. – pp. 243-248.
9. Kolobov, Yu. R. Nanotechnologies for the Formation of Medical Implants Based on Titanium Alloys with Bioactive Coatings / Yu.R. Kolobov // Nanotechnologies in Russia. – 2009. - Vol. 4. - Nos. 11–12. - pp. 758–775.
10. Oshida Yoshiki. Bioscience and bioengineering of titanium materials / Yoshiki Oshida. – Amsterdam, Boston, London: Elsevier, 2007. – 432 p.
11. Штанов Е.Н. Цветные металлы и сплавы: справочник / Е.Н. Штанов, И.А. Штанова. - Новгород: Вента, 2001. – 277 с.
12. Ильин А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
13. Brandes E.A. Smithells Light Metals Handbook / E.A. Brandes, G.B. Brook. - Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. – 194 p.

14. Boyer R. Materials properties handbook: titanium alloys / R. Boyer, G. Welsch, E. Collings // Metals Park. – Ohio: ASM Int., 1994. – 1176 p.
15. Корнилов И.И. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение / И.И. Корнилов. - М.: Наука, 1975. – 307 с.
16. Байбеков М.К. Производство четыреххлористого титана / М.К. Байбеков, В.Д. Попов, И.М. Чепрасов. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с.
17. Получение титана с заданным содержанием кислорода / С.И. Давыдов, В.Г. Шевченко, А.В. Овчинников и др. // Теория и практика металлургии. - 2010. - № 5-6. - С. 6-10.
18. Gil F.J. Effect of Oxygen Content on Grain Growth Kinetics of Titanium / F.J. Gil, C. Aparicio, J.A. Planell // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2002. - Vol.10. - No. 5. – P. 263-266.
19. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук и др. - М.: Металлургия, 1982. – 178 с.
20. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. - М.: МИСИС, 1999. – 416 с.
21. Способ получения губчатого титана, легированного кислородом: пат. 2106418 РФ, С 22 В 34/12 / А.И. Гулякин; Н.А. Носков В.А. Бушмакин и др. - Оpubл. 10.03.1998, Бюл. № 4.
22. Давыдов С.И. Выбор способа получения титана губчатого, легированного кислородом / С.И. Давыдов // Теория и практика металлургии. - 2011. - № 1-2. - С. 60-64.
23. Влияние легирования кислородом титана губчатого на структуру и механические свойства литого титана / А.В. Овчинников, С.И. Давыдов, В.Г. Шевченко и др. // Сборник трудов международной конференции «Ti-2007 в СНГ». – 2007. – С. 170-173.
24. Совершенствование процесса получения титановых сплавов путем разработки технологии производства титана губчатого с заданным содержанием кислорода / С.И. Давыдов, А.В. Овчинников, Л.Я. Шварцман и др. // Сборник трудов международной конференции «Ti-2011 в СНГ». – 2011. – С. 115-120.
25. Обеспечение прочностных характеристик промышленных сплавов при использовании высших сортов губчатого титана / А.Л. Береславский, Э.А. Карасев, А.С. Кудрявцев и др. // Титан. – 2004. - № 1(14). - С. 30-33.
26. Способ производства слитков титановых сплавов: пат. 2031174 РФ, С 22 С 14/00, С 22 В 9/20 / А.Д. Чучурюкин; В.А. Фролов; А.И. Крашенинин и др. - Оpubл. 20.03.1995, Бюл. № 8.
27. Donachie M.J. Titanium: a technical guide / Matthew J Donachie. - Materials Park, Ohio: ASM Int., 1988. – 381 p.
28. Сегрегация кислорода при затвердевании слитков титана / А.И. Амелин, В.И. Костенко, М.П. Кругленко и др. // Сборник трудов международной конференции «Ti-2009 в СНГ». – 2009. – С. 92-96.
29. Некоторые особенности легирования титана кислородом / С.И. Давыдов, Л.Я. Шварцман, А.В. Овчинников и др. // Сборник трудов международной конференции «Ti-2006 в СНГ». – 2006. – С. 253-256.
30. Применение гидрированного титана с заданным содержанием кислорода для получения изделий методом порошковой металлургии / И.О. Быков, А.В. Овчинников, С.И. Давыдов и др. // Теория и практика металлургии. – 2011. - № 1-2. - С. 65-69.

31. Получение новых материалов на основе титана с повышенными механическими характеристиками и биологической совместимостью путем легирования кислородом с использованием камерной электрошлаковой технологии / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, О.А. Рябцева и др. // Сборник трудов международной конференции «Ti-2007 в СНГ». – 2007. – С.89-93.
32. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, А.А. Троянский и др. // Современная электрометаллургия. - 2007. - №3. – С. 3-6.
33. Легирование титана кислородом из газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки / С.Н. Ратиев, О.А. Рябцева, А.А. Троянский и др. // Современная электрометаллургия. – 2010. - №2. – С. 8-12.
34. The alloying of titanium by oxygen in the process of chamber electro-slag remelting / A.D. Ryabtsev, O.A. Troyansky, S.M. Ratiev et all. // Proceeding of the 2011 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting «LMPC 2011». - 2011. – P. 39-42.
35. Возможности камерного электрошлакового переплава в получении титана коммерческой чистоты / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, С.И. Давыдов и др. // Современная электрометаллургия. – 2012. - №1. – С. 7-11.
36. Физическое металловедение. Фазовые превращения. Металлография / под ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1968. – Вып. 2. – 490 с.

Надійшла до редакції 30.08.2012

Рецензент канд. техн. наук, доц. В.В. Кочура

Леоха Ф.Л., Ратієв С.М.

Донецький національний технічний університет, Донецьк

СУЧАСНІ СПОСОБИ ОТРИМАННЯ СПЛАВІВ ТИТАНУ ЛЕГОВАНИХ КИСНЕМ

Показана перспективність легування титану киснем і застосування отриманих сплавів. Проведений аналіз сучасних процесів одержання сплавів титану насичених киснем. Наведені результати досліджень по легуванню титану киснем при переплаві в камерній електрошлаковій печі.

Ключові слова: титан, кисень, легування, сплав.

Leokha F.L., Ratiev S.M.

Donetsk National Technical University, Donetsk

MODERN METHODS OF OBTAINING TITANIUM ALLOYS ALLOYED BY OXYGEN

We show the prospects of alloying titanium with oxygen and of using obtained ingots. We analyze the process of obtaining titanium alloys saturated with oxygen. The results of studying titanium alloying by oxygen in a chamber electroslag remelting furnace are provided.

Keywords: titanium, oxygen, alloying, alloy.