

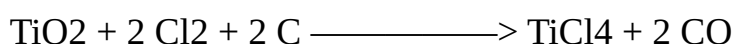
TITANE 1996

MATIÈRES PREMIÈRES : voir le chapitre consacré au dioxyde de titane.

MÉTALLURGIE : elle est réalisée en 2 étapes. L'obtention d'éponge de titane est suivie de la production de demi-produits sous forme de lingots. La matière de départ est soit le rutil, soit du slag.

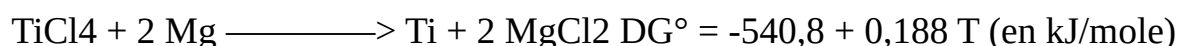
Élaboration de l'éponge de titane : en 2 stades.

- Carbochloration : effectuée sous vide ou sous atmosphère inerte vers 800°C, voir le chapitre consacré au dioxyde de titane.



TiCl₄ obtenu gazeux (t_{ébul} = 136°C) est condensé sous forme liquide et purifié par distillation fractionnée.

- Réduction et purification : par Mg (procédé Kroll). Ce procédé présente l'inconvénient de fonctionner de façon discontinue. La difficulté de cette métallurgie réside dans la nécessité d'opérer sous vide (ou sous argon), à haute température.



La réduction et la purification sont effectuées dans deux réacteurs (de type U inversé) qui fonctionnent alternativement en mode réduction et en mode distillation. Lors de la réduction réalisée vers 800°C, le titane solide, plus léger, surnage sur le chlorure liquide. Après élimination du chlorure de magnésium, par siphonnage, la distillation destinée à éliminer Mg et MgCl₂ restants est réalisée dans le même réacteur. Elle est effectuée vers 900-950°C, sous 0,2 Pa. Parallèlement l'autre réacteur fonctionne en mode réduction.

La purification peut également être réalisée par lavage acide. Après purification le titane se présente sous forme d'un solide poreux (à 99,6 % de Ti) d'où son nom d'éponge de titane.

La consommation d'énergie est de 17 à 20 kWh/kg d'éponge.

La réduction par Na (procédé Hunter) n'est plus, actuellement, employée après l'arrêt des productions de RMI Company aux États-Unis et de Deeside Titanium (Rolls Royce) au Royaume-Uni.

Productions : capacités annuelles de production, en 1996. Monde : 102 800 t.

Japon	26 000 t	Russie	22 000 t
Kazakhstan	25 000 t	Ukraine	5 000 t

Etats-Unis	22 800 t	Chine	2 000 t
------------	----------	-------	---------

Les surcapacités sont importantes, la production, en 1996, étant de 35 000 à 40 000 t. Il n'y a plus de production en Europe après l'arrêt des installations du Royaume-Uni.

Le prix du minerai est de quelques F/kg, l'éponge : 40-50 F/kg, le demi-produit : 150 F/kg.

Producteurs d'éponge : ces dernières années, on a assisté à un bouleversement important chez les producteurs d'éponge de titane du fait de l'arrivée sur le marché de quantités considérables de titane provenant de l'ex-URSS, destiné auparavant à des applications militaires. Outre l'ex-URSS, où la production a considérablement chuté, et la Chine seuls les États-Unis et le Japon produisent de l'éponge. Les producteurs occidentaux sont Timet et Oremet aux États-Unis (dans le Nevada et l'Oregon) et Osaka Titanium et Toho Titanium au Japon.

Situation française : plus de production d'éponge de titane depuis 1962. Il reste toutefois une faible capacité de production qui ne fonctionne pas du fait des surcapacités mondiales.

- Importations (1995) : l'éponge utilisée provient à 53 % du Kazakhstan, 43 % du Japon, 3 % des États-Unis et 1 % de Russie.

Utilisations de l'éponge de titane : dans le monde, à 85 % pour l'élaboration du titane métal et à 15 % dans la fabrication de ferrotitane. En France, à 97 % dans l'élaboration du titane métal et à 3 % dans la sidérurgie.

Ferrotitanes : ils contiennent de 25 à 70 % de Ti, de 4 à 10 % de Al. Ils sont utilisés à 70 % comme élément d'alliage des aciers à construction et à 30 % dans les aciers inoxydables (stabilisation des carbures). Les ferrotitanes sont fabriqués à partir d'éponge de titane ou à partir des déchets non recyclés, produits par la mise en forme du titane métal. Ils sont également fabriqués, par aluminothermie, à partir de minerai de titane.

Situation française : pas de production.

En 1992, la consommation, par la sidérurgie, a été de 3 139 t de ferrotitane.

ÉLABORATION DES LINGOTS DE TITANE : l'éponge de titane est chimiquement pure mais ne possède pas une compacité et des propriétés mécaniques intéressantes. L'élaboration des lingots est effectuée sous vide à haute température. Au cours de cette opération, divers ajouts permettent de fixer la composition des alliages. Deux techniques sont utilisées :

- Four à électrode consommable : l'éponge, le titane recyclé et les éléments d'alliage sont compactés sous forme de comprimés assemblés ensuite sous forme d'électrode par soudure. Cette électrode est introduite dans un four électrique à arc sous vide.

L'arc a lieu entre l'électrode et un creuset en cuivre refroidi à l'eau. L'électrode fond et le lingot se solidifie dans le creuset.

- Four à électrode non consommable : le bain de fusion est alimenté directement par le mélange : éponge, chutes recyclées, éléments d'alliage. L'arc a lieu entre une électrode fixe en cuivre et le creuset contenant le bain liquide de titane.

Quelle que soit la technique utilisée, une 2ème fusion est indispensable. Celle-ci a lieu dans un four à l'électrode consommable, cette dernière étant constituée par le lingot provenant de la 1ère fusion.

La consommation totale d'énergie pour produire Ti est de 30 kWh/kg. Les lingots obtenus ont, en général, une masse de 2 à 5 t (diamètre : 830 mm) mais ils peuvent atteindre 18 t (diamètre : 1,2 m).

Productions :

ex URSS (1990)	30 000 t	Japon (1994)	8 644 t
États-Unis (1996)	25 400 t	Europe (1990)	4 800 t

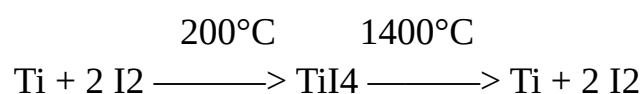
En 1995, la production française de lingots a été de 2 000 t.

En France, la capacité de production de Cezus est de 4 000 t/an avec 5 fours à électrodes consommables et un à électrode non consommable. Cezus était contrôlé jusqu'en 1992 par Pechiney. Depuis, cette société a créé une filiale commune avec Timet : Timet Savoie.

FABRICATION DU TITANE ULTRA PUR : selon la méthode de Van Arkel.

C'est selon cette méthode qu'a été élaboré, en 1925, le premier titane suffisamment pur et ductile pour la mise en évidence de ses propriétés. Après la mise au point du procédé Kroll, en 1937, le procédé Van Arkel n'est utilisé que pour l'obtention de titane ultra pur réservé à des applications très pointues, en général militaires.

Principe du procédé Van Arkel : le titane à purifier, provenant de la métallurgie classique, est placé dans une enceinte sous vide, en présence de diiode et d'un filament de titane pur, chauffé par effet Joule, entre 1 100 et 1 500°C. Le titane à purifier, chauffé vers 150 à 200 °C, par le rayonnement produit par le filament, réagit avec le diiode pour former du tétraiodure de titane (TiI₄) gazeux qui au contact du filament de titane pur se décompose avec dépôt de titane sur le filament qui ainsi grossit. Le diiode est recyclé.



RECYCLAGE : il est extrêmement important du fait des difficultés de la mise en forme finale des pièces en titane qui ne peut être réalisée que par usinage. Les

copeaux d'usinage, qui peuvent représenter jusqu'à 80 % de la consommation de titane, donnent des déchets qui sont soit recyclés pour produire des lingots, soit utilisés pour élaborer des ferro-alliages. Un procédé de "coulée 4C" (Cold Crucible Continuous Casting) permet le recyclage direct des copeaux. Dans un creuset sans fond, en cuivre refroidi à l'eau, le titane est fondu par induction, ce qui permet d'obtenir des lingots de 120 à 210 kg. La France exporte une grande partie de ses déchets, environ 150 t/an, vers les États-Unis. Aux États-Unis, en 1995, sur un total de 26 070 t de Ti recyclé, l'industrie du titane a recyclé 20 000 t, l'élaboration de ferroalliages 4 700 t, l'industrie des superalliages 610 t. Sur ce total, les déchets neufs sont nettement prépondérants, les vieux déchets usagés ne représentant que 200 à 400 t.

UTILISATIONS :

Consommations annuelles : dans le monde, en 1996, de 35 000 à 40 000 t.

Secteurs d'utilisation (en %) : en 1995.

- Aéronautique : à 65 % aux États-Unis, 49 % en France, 10 % au Japon.
- Autres industries : à 35 % aux États-Unis, 51 % en France, 90 % au Japon.

Utilisations diverses :

- Ti est un métal léger ($4,5 \text{ g/cm}^3$). Il est utilisé allié, principal alliage TA6V (6 % Al, 4 % V), en aéronautique.

Les ailes d'un Boeing 747 exigent 1 725 kg d'alliage pour une masse finale de 450 kg après mise en forme.

La Snecma est le premier consommateur français, environ 600 t/an, dans les réacteurs : 1,2 t de Ti (30 % de sa masse) dans le réacteur CFM-56. L'Aérospatiale est le deuxième consommateur français de titane (6 % de la masse de la cellule d'un Airbus est en titane).

Il est également utilisé dans les voitures de formule 1 : par exemple une bielle en titane voit sa masse réduite de 60 %.

Il est employé, particulièrement au Japon, dans la fabrication de divers objets tel que : montres, montures de lunettes, corps d'appareils photo, clubs de golf (4 500 t, en 1996, aux États-Unis).

En 1997, aux États-Unis, il a été produit près de 17 000 cadres de bicyclettes en titane, soit la consommation de 27 t de métal sous forme d'alliage TA3V (3 % Al, 2,5 % V).

Le titane est également employé pour la structure de fauteuils roulants (consommation de 15 t en 1996, aux États-Unis).

- Il est utilisé pur ou faiblement allié (0,2 % de Pd) pour son excellente résistance à la corrosion (en particulier marine). Il est également insensible à la corrosion sous tension. Il est utilisé en milieu marin : condenseurs des centrales nucléaires côtières

(150 t par condenseur), coques de sous-marins (Nautil), canalisations des usines de dessalement de l'eau de mer (jusqu'à 1300 t Ti/usine). Les sous-marins russes de la classe Alpha utilisaient chacun 453 t de Ti.

- Il conserve ses propriétés mécaniques à 4 K.

- Utilisations en chimie dans les réacteurs et cuves, crépines dans l'industrie de la pâte à papier, anodes pour l'électrolyse de NaCl... C'est, après l'aéronautique, le 2ème secteur d'utilisation du titane.

- Prothèses médicales (200 t/an en Europe). En France, 40 000 têtes de fémur sont remplacées annuellement. L'alliage TA6V est le plus utilisé pour cette application, mais certains travaux ayant indiqué une possible toxicité du vanadium, des alliages expérimentaux sont envisagés pour y remédier : TiAl5Fe2,5; Ti-Nb ou Ti-Ta. Le titane des prothèses peut être recouvert d'apatite phosphocalcique de composition proche de celle des os. En France, Bioland à Toulouse (31), filiale de Landanger-Camus, produit journalièrement de l'ordre de 7 kg d'hydroxyapatite calcinée et réalise des dépôts d'environ 150 µm d'épaisseur.

- Alliages à mémoire de forme (AMF) : l'alliage TiNi (50/50 atomique) a été le premier alliage à mémoire de forme fabriqué industriellement, en 1969, par la société américaine Raychem (n°1 mondial dans ce domaine) pour des manchons de raccordement de tuyauterie dans les avions de combat F-14. En France, production par Mémoméтал.

Utilisation de composés du titane en dehors du dioxyde :

- TiCl₄ : fumigène (formation à l'air atmosphérique d'oxychlorure de Ti⁴⁺, solide), utilisé pendant la 2ème guerre mondiale dans les combats navals du Pacifique.

- Nitrure de titane : matériau dur et ayant une couleur identique à celle de l'or. Il est utilisé comme revêtement, de montres de valeur, d'outils coupants, d'ailettes de turbines... Les dépôts sont réalisés, sous vide, par dépôt physique en phase vapeur (PVD).