

FICHE DE SYNTHÈSE

TITANE

Édition de Novembre 2003

I UN CYCLE DE PRODUCTION LONG ET COMPLEXE

Le titane est le 9^{ième} élément le plus abondant sur Terre (0.44% à 0.6% de la croûte terrestre selon les estimations) et se classe 4^{ième} dans la liste des métaux après le fer, l'aluminium et le magnésium. Il est extrait de minerais, principalement d'ilménite (FeTiO₃ – réserve mondiale estimée à 1 milliard de tonnes d'équivalent TiO₂) et de rutil (TiO₂ – réserve mondiale estimée à 230 millions de tonnes). Toutefois la quantité de minerai utilisé pour la production de titane métal ne représente qu'une infime partie de la consommation totale. En effet, sur une production mondiale de l'ordre de 4.5 millions de tonne de TiO₂ en 2002, un peu plus d'une centaine de milliers de tonnes est utilisée pour produire de l'éponge de titane (production mondiale d'éponge estimée à environ 80.000 tonnes en 2002). Le reste de la production est utilisé dans l'industrie du pigment, en particulier comme agent de blanchiment du papier et des peintures.

Dans la filière de production du titane métal, le TiO₂ est ensuite transformé en TiCl₄ par procédé de chloration puis réduit par réaction avec du sodium (procédé Hunter) ou avec du Magnésium (procédé Kroll) pour obtenir in fine un matériau très poreux appelé éponge de titane. Le procédé Kroll est aujourd'hui le procédé le plus utilisé dans l'industrie en raison du danger de manipulation du sodium.

Néanmoins, le procédé Kroll reste une étape de production délicate en raison du caractère fortement exothermique de formation du TiCl₄ et de la complexité des traitements chimiques. Le réacteur doit être maintenu à une température comprise entre 850°C et 950°C pour obtenir la fusion du MgCl₂ mais doit également rester en deçà de 1000°C pour éviter la contamination par le fer et un endommagement du container.

La réaction suivante a lieu : $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2 MgCl_2$

Le MgCl₂ est progressivement retiré du réacteur et recyclé dans un bain électrolytique en magnésium et chlore. Une fois la réaction de réduction terminée, l'éponge subit différents traitements : broyage, concassage, découpe etc. Elle est également débarrassée des sels de magnésium par lavage à l'acide chlorhydrique et séchage ou par distillation sous vide (entre 1000°C et 1065°C pendant 85 heures).

Après l'étape de production de l'éponge, vient ensuite la fabrication du lingot de titane. Ce lingot est obtenu par une technique de fusion. Plusieurs voies existent :

- la technique de fusion sous vide par électrode consommable ou VAR (Vacuum Arc Reduction) ;
- les techniques de fusion à foyer froid par faisceau d'électron EB (Electron Beam) ou par faisceau plasma PAM (Plasma Arc Melting) ;
- la technique de fusion par induction ISM (Induction Skull Melting)

Pour fabriquer un lingot de titane pur, la matière fondue peut être soit exclusivement de l'éponge, soit un mélange d'éponge et de déchet de titane (scrap), soit exclusivement du déchet de titane. Les lingots d'alliage de titane sont obtenus en mélangeant à la matière titane les éléments d'addition, comme le vanadium et l'aluminium, pour obtenir après fusion l'alliage souhaité. L'alliage le plus couramment utilisé est le TA6V. En fonction des techniques de fusion utilisées et selon les besoins en terme d'homogénéité des produits

obtenus, le cycle de production peu comprendre deux, voire trois fusions successives du même lingot.

Les lingots sont en général transformés par forgeage à chaud et usinage pour obtenir des demi-produits sous forme de brames, bloom ou billette. Puis on obtient des produits finis (feuilles, bobines, barres, plaques, câbles etc.) par différentes étapes de transformation de laminage, forgeage, extrusion, usinage etc. Les pièces de fonderie sont en générale réalisées directement à partir du lingot de fusion auquel est rajoutée une proportion variable de scrap. De nouvelles techniques permettant d’obtenir plus directement des pièces proches des cotes finies sont également utilisées ou en cours de développement en particulier en métallurgie des poudres.

A fin d’illustration nous présentons dans la figure suivante un schéma présentant le cycle typique de production d’un lingot de titane pur obtenu par double fusion VAR à partir d’une éponge produite par le procédé Kroll.

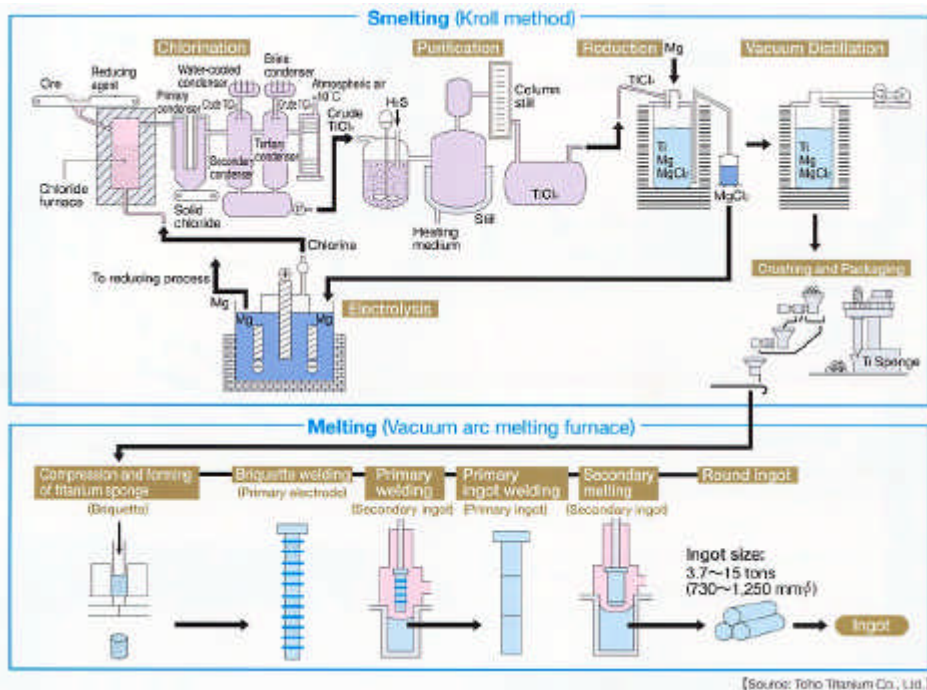


Figure 1: Cycle de production d’un lingot de titane pur obtenu par procédé Kroll et par double fusion VAR (source Toho Titanium Co.)

II CAPACITES MONDIALE DE PRODUCTION

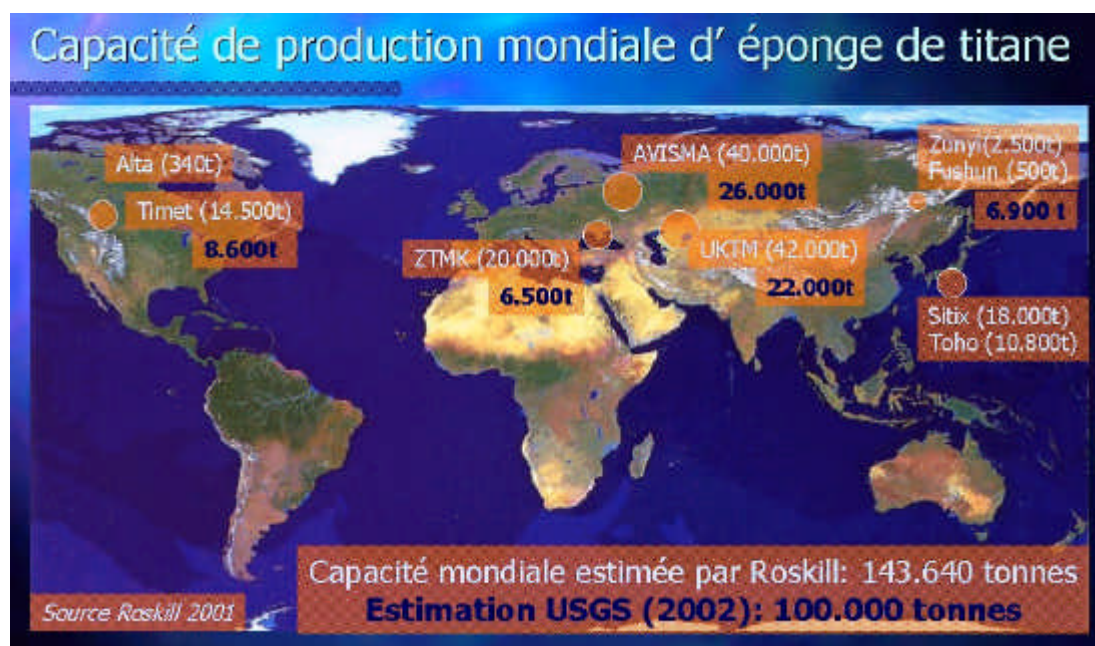


Figure 2: Estimation de la capacité mondiale de production d'éponge de titane

Table 66: World Titanium Sponge Production Capacity

United States	1998	1999	2000	2001	2002
Alta Group	340	340	340	340	340 (1)
Allegheny Technologies-Oremet-Wah Chang	6,800	6,800	6,800	1,000	(2)
Titanium Metals Corp. (TIMET)	14,500	14,500	14,500	8,600	8,600 (3)
Total United States	21,640	21,640	21,640	9,940	8,940
Japan					
Sumitomo SiTix	15,000	15,000	15,000	15,000	18,000
Toho Titanium	10,800	10,800	10,800	10,800	12,000
Total Japan	25,800	25,800	25,800	25,800	30,000
Former U.S.S.R.					
Kazakhstan	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
Russia	26,000	26,000	26,000	26,000	26,000
Ukraine		6,000	6,000	6,000	6,500
Total Former U.S.S.R.	48,000	54,000	54,000	54,000	54,500
P.R. of China					
P.R. of China	7,000	7,000	7,000	7,000	7,200
Total P.R. of China	7,000	7,000	7,000	7,000	7,200
Total World Sponge Capacity	102,440	108,440	108,440	96,740	100,640

(1) Sodium reduction

(2) Idled in the first half of 2001

(3) In 2003, Vacuum Distillation Process (8,600) active, Magnesium Reduced / Acid Leach (5,900) idle.

Figure 3: Historique de la capacité opérationnelle mondiale de production d'éponge (en Tonnes) – source ITA/USGS/JTS¹

Extrait du rapport d'étude : « Impact des différents scénarii d'évolution des filières industrielles du titane sur les conditions d'approvisionnement à l'horizon 2005-2010 » pour le compte du Ministère de l'Économie des Finances et de l'Industrie – DIREM – convention N° 01 2 83 00 07

Capacité mondiale de production de lingot de titane

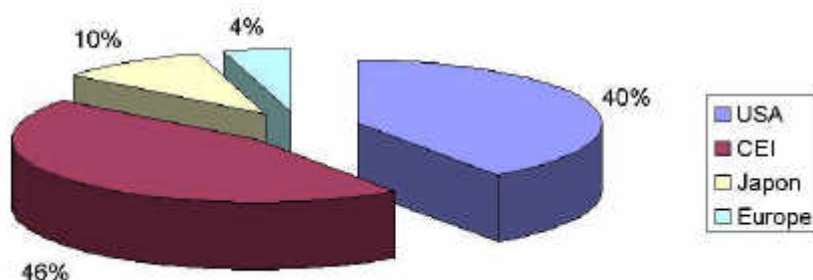


Figure 4: Estimation de la capacité mondiale de production de lingot de titane en 2002 : 227.000 tonnes - sources : USGS², Roskill³

III CONSOMMATION MONDIALE DE TITANE

Secteur	Consommation mondiale (T)	Pourcentage
Aéronautique commercial	20.000 – 24.000	40%
Applications Industrielles	17.000 – 20.400	34%
Militaire	8.000 – 9.600	16%
Biens de consommation	5.000 – 6.000	10%
Total	50.000 - 60.000	100%

Tableau 1: Estimation de la répartition de la consommation mondiale de titane d'après MBM et RTI

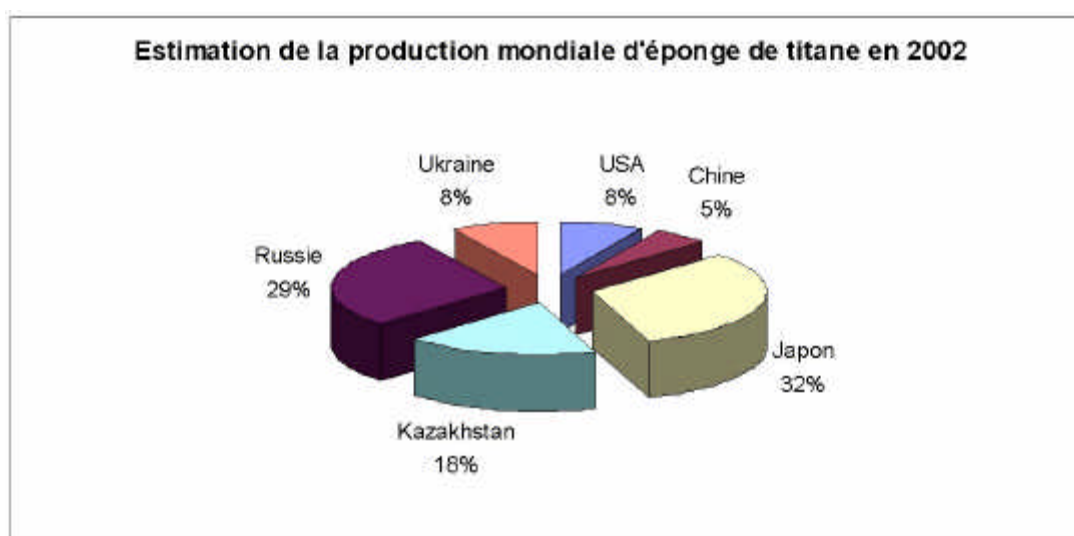


Figure 5: Estimation de la production mondiale d'éponge de titane en 2002 – sources: USGS⁴ hors production américaine – Total estimé: 78.200 tonnes

IV LES MARCHÉS DU TITANE



Figure 6: Illustration des différents secteurs d'application classés en fonction des critères principaux qui prévalent dans la décision d'utiliser ou non le titane

V LES APPROCHES DE RÉDUCTION DES COÛTS DE PRODUCTION

V.1.1 Les technologies à foyer froid : utilisation massive de scrap de titane (déchet recyclé)

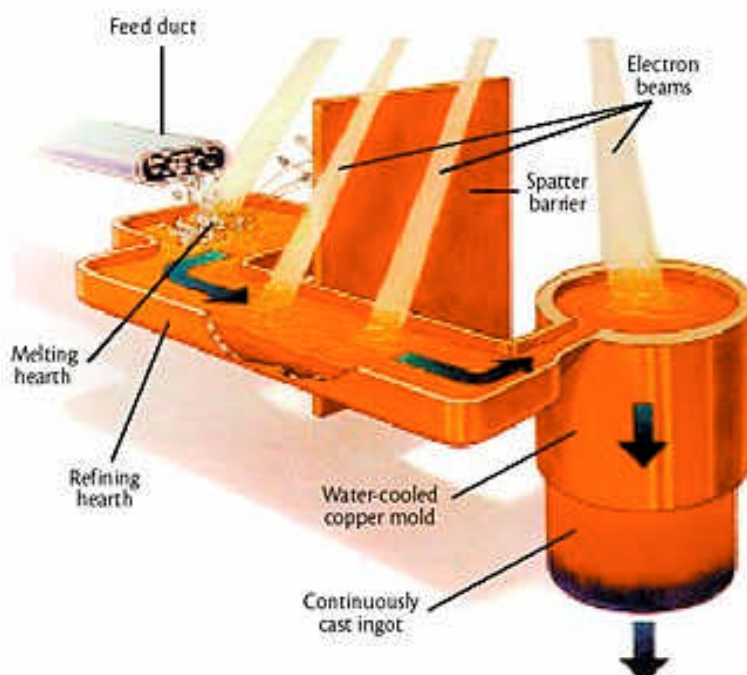


Figure 7: Principe du procédé de fusion par faisceau d'électron EB (source Timet)

Extrait du rapport d'étude : « Impact des différents scénarii d'évolution des filières industrielles du titane sur les conditions d'approvisionnement à l'horizon 2005-2010 » pour le compte du Ministère de l'Économie des Finances et de l'Industrie – DIREM – convention N° 01 2 83 00 07

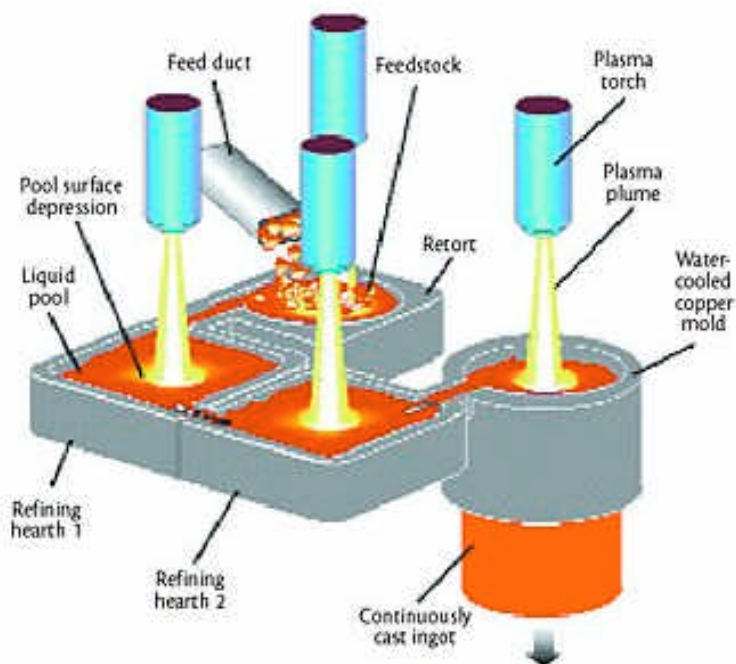


Figure 8: Principe du procédé de fusion par torches plasma PAM (source: Timet)

V.1.2 La fusion par induction (ou Induction Skull Melting - ISM)

La fusion par induction est aussi appelée « Induction Skull Melting » en raison du fait que, après fusion, il reste une gangue de matière refroidie en forme de crâne qui tapisse le fond du creuset.

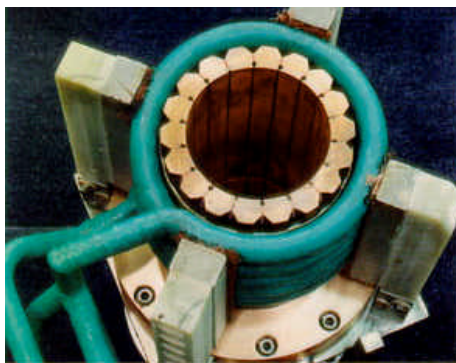


Figure 9: Exemple de four à induction (Induction Skull Melting – ISM)

V.1.3 Les recherches de nouveaux procédés d'extraction d'éponge pour remplacer le procédé Kroll

La raison pour laquelle les nombreuses tentatives de remplacement du procédé Kroll ont toutes échoué est que la plupart des méthodes adoptées par les scientifiques ont consisté à chercher à obtenir le titane métal en dissolvant un sel de titane (chlorure de titane par exemple) dans le bain électrolytique (du CaCl_2 par exemple). Se faisant, le titane se trouve à l'état ionique et mobile dans le bain. Le courant électrique appliqué entre les deux électrodes favorise la réduction des ions titane qui forment le titane métal sur la cathode, tandis que le chlore dégage au niveau de l'anode.

Malheureusement, la réduction du métal se produit sous la forme d'une fine poudre à structure dendritique (petits cristaux en arborescence ramifiée) hautement oxydable. Ainsi le métal n'est pas stable dans sa forme réduite. Notons toutefois que, pour autant, le procédé permet pour le moins d'obtenir une forme pure de TiO_2 ce qui peut être intéressant pour le procédé FFC-Cambridge.

De plus, le titane sous sa forme ionique peut présenter deux états de valence : Ti^{2+} et Ti^{4+} . Le sel de titane décomposé dans l'état Ti^{4+} au niveau de l'anode n'est réduit que partiellement à l'état Ti^{2+} au niveau de la cathode. Les partisans de ce procédé comme Ginatta et Orsello^{5,6} n'ont pas réussi jusqu'à présent à mettre au point une membrane qui permettrait de séparer les deux états ioniques avec un rendement suffisant.

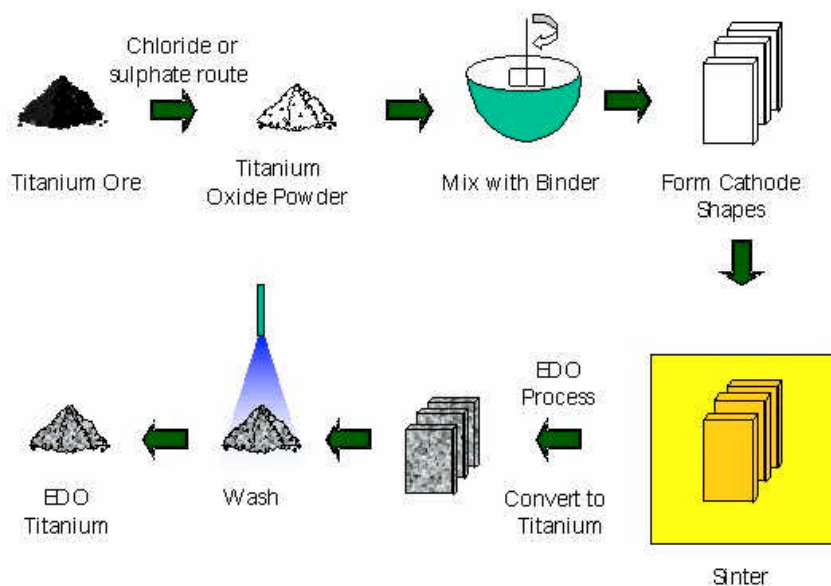


Figure 10: Principe production d'éponge de titane par le procédé FFC Cambridge

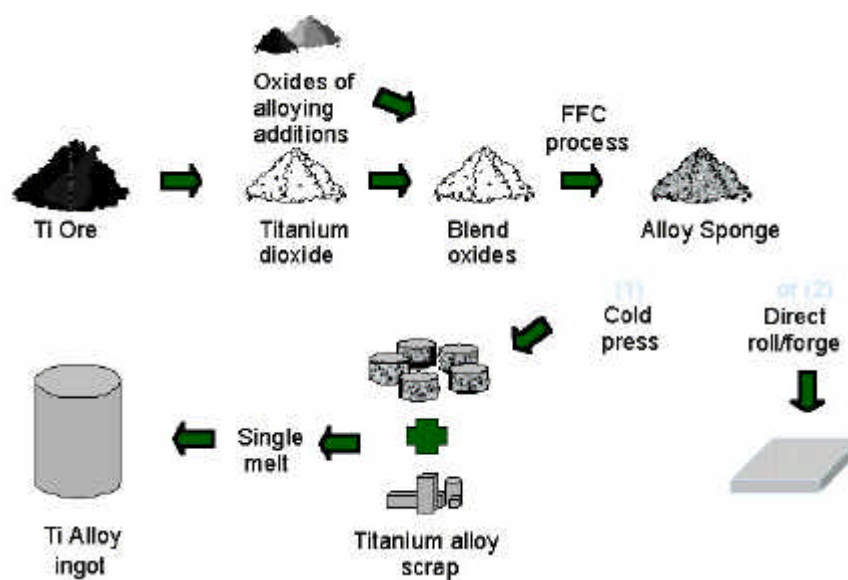


Figure 11: Production d'éponge et de poudre pré-alliées par le procédé FFC (production impossible par le procédé Kroll)

FICHE DE SYNTHÈSE TITANE – EDITION NOVEMBRE 2003

D'autres techniques candidates au remplacement du procédé Kroll sont régulièrement présentées dans des congrès spécialisés. Parmi celles-ci, nous citerons :

- le procédé Solid Oxide Membrane (SOM)⁷, procédé électrolytique de réduction d'oxyde développée par le Prof. U. Pal de l'Université de Boston;
- le procédé OS développé récemment par R. O. Suzuki et K. Ono de l'Université de Kyoto est un principe électrolytique qui se veut concurrent du procédé FFC⁸;
- le procédé Armstrong ou « International Titanium Powder Process »⁹ (ITP) ;
- le procédé de réduction électrolytique du Prof. D. Sadoway du MIT¹⁰
- etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

¹ Statistical Review 1998-2002, International Titanium Association, p 19

² Titanium, US Geological Survey Minerals Yearbook , J. Gambogi, 2001, tableau 2 en annexe du document

³ The economics of titanium metal, Roskill Information Service, seconde édition, 2001, p. 4

⁴ Titanium mineral concentrates, US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Joseph Gambogi, Janvier 2003, p. 181

⁵ Marco V. Ginatta, Why produce titanium by EW ?, Journal of the Minerals, Metal&Materials Society, May 2000, pp. 18-20.

⁶ M. V. Ginatta et G. Orsello ; US patent N° 4,670,121 , 1987.

⁷ <http://people.bu.edu/upal/plasma>

⁸ OS process – A new Calciothermic Reduction of TiO₂ in the molten CaCl₂, R.-O. Suzuki and K. Ono, ITA's 18th annual Conference & Exhibition, Orlando, Florida, USA, october 6-8, 2002.

⁹ Titanium Process Technologies, S.J. Gerdermann, Advanced Materials and Processes, July 2001, pp41-43.

¹⁰ Transference number measurements of TiO₂BaO melts by stepped potential chronoamperometry, N.A. Fried, K.G. Rhoads, D.R. Sadoway, Electrochimica Acta 46 (2001), pp 3351-3358.