

Виктор Вячеславович Поляков¹, Олег Владимирович Чемезов¹, Владимир Александрович Лебедев¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ТИТАНА ОБЪЕМНЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В 3D ПЕЧАТИ

Проведены исследования по получению микродисперсного порошка титана объемным электролитическим способом в смеси солей эвтектического состава, мол. дол.: BaCl_2 –0,16; CaCl_2 –0,47; NaCl –0,37. Обоснован выбор электролита. Показано, что при ступенчатом повышении тока электролиза, увеличивается время процесса. Гранулометрический состав полученного титанового порошка показал, что он соответствует требованиям, предъявляемым к порошкам в аддитивных технологиях. Полученный титановый порошок после процесса сфероидизации пригоден для использования в 3D печати.

Ключевые слова: объемное электролитическое восстановление, титановый порошок, аддитивные технологии, 3D печать, электролиз.

Viktor V. Polyakov, Oleg V. Chemezov, Vladimir A. Lebedev

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

PRODUCTION OF MICRODISPENSED TITANIUM POWDER BY VOLUMETRIC ELECTROCHEMICAL METHOD FOR USE IN 3D PRINTING.

Research has been carried out on the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic method in a mixture of salts of eutectic composition, mole fraction.: BaCl_2 –0.16; CaCl_2 –0.47; NaCl –0.37. The choice of electrolyte is justified. It has been shown that with a stepwise increase in the electrolysis current, the process time increases. The granulometric composition of the resulting titanium powder showed that it meets the requirements for powders in additive technologies. The resulting titanium powder after the spheroidization process is suitable for use in 3D printing.

Keywords: volumetric electrolytic reduction, titanium powder, additive technologies, 3D printing, electrolysis.

На сегодняшний день порошки титана используют не только в классической порошковой металлургии, но и в аддитивных технологиях. К основным преимуществам 3D печати относятся: сокращение числа технологических операций, увеличение коэффициента использования сырья

до 0,92–0,95, снижение веса готового изделия до 43 % [1], возможность изготовления сложных по конструкции деталей.

Ограничения использования титанового порошка в аддитивных технологиях связаны с его высокой стоимостью, а также трудностью технологического исполнения оборудования для печати из-за повышенной активности титана при высоких температурах. Повышенные требования по чистоте, гранулометрическому составу и сферичности титанового порошка, используемого в 3D печати, обуславливают его высокую себестоимость вследствие проведения дорогостоящих операций по получению титанового порошка в чистом виде и его последующей сфероидизации [2].

Существенными недостатками реализованного в промышленности магнийтермического способа восстановления титана из его тетрахлорида являются периодичность и низкая производительность процесса, протекающего лишь на границе соприкосновения фаз. Значительная интенсификация процесса возможна при использовании жидкого солевого восстановителя [3]. При этом объем расплава насыщается щелочным или щелочноземельным металлом, который восстанавливает ионы титана до металлического состояния, причем, неважно вводятся ли они в виде галогенида или образуются при анодном растворении компактного металла [4]. Таким расплавом-восстановителем может служить смесь расплав солей щелочных и щелочноземельных металлов с растворенным в нем металлом-восстановителем (щелочным или щелочноземельным). Использование данных расплавов имеет ряд преимуществ. Основными преимуществами данного метода восстановления титана являются:

1. высокая производительность процесса;
2. снижение себестоимости получаемого титана.

Кроме того, использование в качестве восстановителя описанный выше расплав, позволяет получать микродисперсные порошки титана, гранулометрический состав которых соответствует требованиям необходимым для осуществления метода 3D печати с помощью титанового порошка.

Для реализации объемного электролитического способа, был выбран легкоплавкий расплав смеси солей эвтектического состава, мол. дол.: BaCl_2 –0,16; CaCl_2 –0,47; NaCl –0,37 [4], что позволило снизить рабочую температуру процесса до 610 °С (по сравнению с чистым NaCl – 821 °С), что в свою очередь привело к снижению на порядок давлений паров натрия и хлорида натрия. Кроме того, данный электролит имеет подходящие физико-химические и электрохимические свойства, поэтому используется в промышленности для получения натрия электролитическим способом [5]. Электролит готовили из предварительно обезвоженных по методике [6] солей.

Выделение щелочного металла (натрия) происходит на катоде из нержавеющей стали (стенки тигля) в ходе электрохимической реакции и переходит в расплав [6]. Анод был выполнен из пластины титана марки ВТ1–0. Для растворения анода и выделения Na на катоде через ванну пропускают постоянный ток. Образующийся на поверхности катода натрий растворяется в

электролите, вступая во взаимодействие с титансодержащими ионами не на поверхности катода, а в объеме электролита. Титансодержащие ионы образуются на аноде при прохождении постоянного тока. Элементарный титан в виде мелкодисперсного порошка диспергируется в объеме расплава солей

Для организации интенсивного процесса получения порошков титана, с размером частиц от 10 до 100 мкм для 3D технологий, процесс вели при близких к принятым в промышленной практике электрорафинирования титана катодной плотности тока от 1,0 до 2,0 А/см², анодной плотности тока в 4–8 раз меньше катодной, контролируя величину рабочего напряжения [7]. При его снижении на 5–6 % от первоначального значения при данной плотности тока отключали на 1–2 секунды ток электролиза для измерения величины обратной ЭДС, поддерживая ее в пределах от 1,5–1,4 В до 0,4–0,3 В. При каждом последующем включении, увеличивали катодную плотность тока путем увеличения тока электролиза. Процесс заканчивали при величине обратной ЭДС (0,4–0,3) В [8]. Снижение величины рабочего напряжения во времени обусловлено уменьшением концентрации растворенного щелочного металла в прикатодном слое солевого расплава, расходом тока на побочные процессы (восстановление продуктов гидролиза, электроположительных примесей, перезаряд ионов). С увеличением катодной плотности тока прикатодная концентрация щелочного металла возрастает, позволяя продлить процесс объемного восстановления титана [7].

Длительный электролиз вели при ступенчатом повышении тока (2, 4, 6, 8, 10 А). После снижения рабочего напряжения на 5–6 % выполняли измерение потенциалов катода и анода при кратковременном отключении тока электролиза. Результаты измерения рабочего напряжения в начале ($U_{р\text{ кон}}$) и в конце ($U_{р\text{ кон}}$) периода, изменения рабочего напряжения (ΔU), обратной ЭДС ($E_{обр}$), потенциалов катода ($E_{к\text{ на откл}}$) и анода ($E_{а\text{ на откл}}$) при отключении тока показаны на рисунке и приведены в таблице.

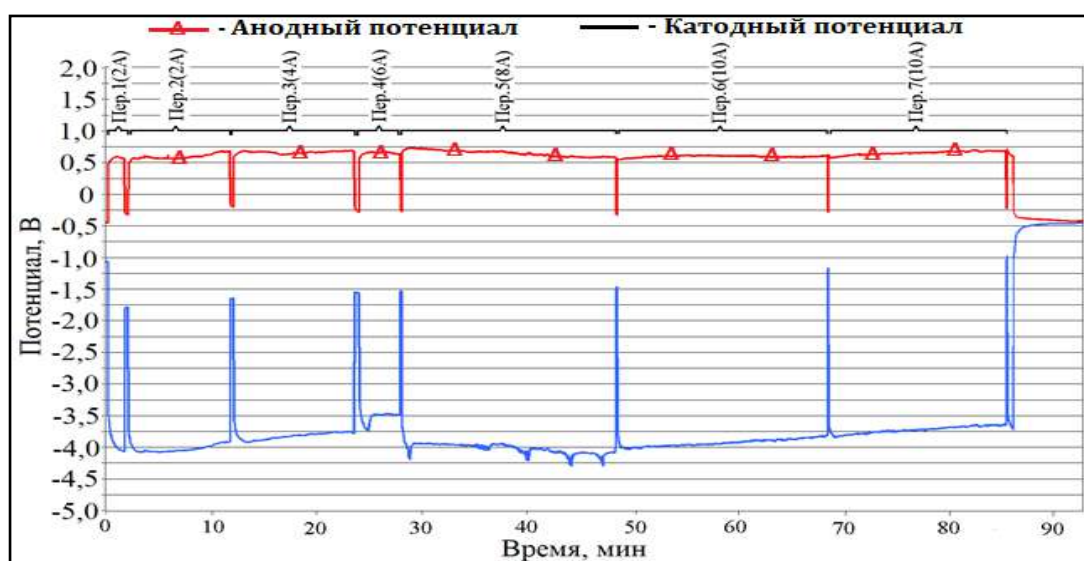


Рис. 1. Схема реализации длительного электролиза

Результаты измерения параметров электролиза

Номер периода	$U_{p \text{ нач}}, \text{ В}$	$U_{p \text{ кон}}, \text{ В}$	$\Delta U, \text{ В}$	$\Delta U, \%$	$E_{\text{обр}}, \text{ В}$	$E_{\text{кна откл}}, \text{ В}$
1	4,070	3,913	0,257	3,9	1,56	3,225
2	3,923	3,784	0,139	3,5	1,54	3,086
3	3,741	3,480	0,261	7,0	1,39	2,963
4	4,192	3,935	0,257	6,1	1,34	2,951
5	4,197	3,935	0,262	6,2	1,26	2,962
6	4,084	3,814	0,270	6,6	1,04	2,718
7	3,846	3,640	0,206	5,4	0,97	2,587

Анализ микрофотографий порошков титана до ультразвукового измельчения показал, что мелкодисперсные зерна металлического титана находятся в виде линейных и объемных сростков, которые измельчаются при ультразвуковом воздействии, в прианодном слое кристаллы титана мельче, а сростки крупнее.

Согласно гранулометрическому анализу (ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург), 95 % полученного порошка титана находится в объеме расплава в виде сростков, легко измельчаемых на отдельные кристаллы. Более 76 % этих кристаллов относятся к диапазону 10–100 мкм, со средним размером 36 мкм, что соответствует требованиям к крупности порошков для аддитивных технологий.

Рентгенофазовый анализ (кафедра термообработки и физики металлов УрФУ) показал, что полученный порошок является практически чистым α -титаном (93,06 %) с газонасыщенным кислородом α -титаном (5,45 %), который является пограничным слоем, содержащим фазы, близкие к Ti_2O (0,91 %) и TiO (0,59 %).

Проведенные исследования на кафедре «Металлургии цветных металлов» УрФУ по получению микродисперсного титанового порошка объемным электролитическим способом со ступенчатым повышением тока электролиза показали что:

- метод позволяет получать порошки гранулометрический состав которых удовлетворяет требованиям в 3D печати;
- ступенчатое повышение тока электролиза позволяет увеличить длительность процесса электролиза;
- после проведения процесса сфероидизации полученного титанового порошка, может применяться в качестве сырья в аддитивных технологиях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Джуган А. А. Использование титановых порошков в методах 3D печати изделий / А. А. Джуган [и др.] // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. 2016. №2. С. 77–81.
2. Gibson I. Additive Manufacturing Technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing / I. Gibson. New York, Springer-Verlag, 2015. 510 p. doi:10.1007/978-1-4939-2113-3
3. Парфенов О.Г. Проблемы современной металлургии титана / О.Г. Парфенов, Г.Л. Пашков. Новосибирск: СОРАН, 2009. 278 с.
4. Lebedev V.A. Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt / V.A. Lebedev, V.V. Polyakov // Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2022. V. 1. P. 4–16.
5. Справочник по электрохимии / А. М. Сухотин [и др.]. Ленинград :Химия, 1981. 477 с.
6. Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev. V.A. Volumetric reduction of $\text{FeCl}_2\text{--CaCl}_2$ melt with calcium dissolved in calcium chloride / V.V. Polyakov, A.V. Babin, V.A. Lebedev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2019. V. 60. № 4. P. 408–412.
7. Способ получения микроструктурных порошков титана: пат. 2731950 Рос. Федерация: МПК С25С 3/26, С22В 34/12, С25С 5/04/Лебедев В.А., Поляков В.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" № 2019104952; заявл. 21.09.19; опубл. 09.09.2020, Бюл. № 25. 7 с. (патент)
8. Lebedev V.A., Polyakov V.V. Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt in the absence of titanium halides in the initial melt / V.A. Lebedev, V.V. Polyakov // Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2022. V. 4. P. 4–14.

REFERENCES

1. Dzhugan A. A., Ol'shanec'kij V. E., Ovchinnikov A. V., Stepanova L. P., Mihajlyutenko O. A. The use of titanium powders in methods of 3D printing of products. Novi materiali i tekhnologii v metalurgii i mashinobuduvanni [New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering], 2016, no 2, pp 77–81 (in Russian).
2. Gibson I. Additive Manufacturing Technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing. New York, Springer-Verlag, 2015, 510 p. doi:10.1007/978-1-4939-2113-3
3. Parfenov O.G., Pashkov G.L. Problemy sovremennoj metallurgii titana [Problems of modern titanium]. Novosibirsk: SB RAS, 2009. 278 p. (in Russian).
4. Lebedev V.A., Polyakov V.V. Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt. Powder Metallurgy and Functional Coatings, 2022. Vol. 1. pp. 4–16.

5. Sukhotin A. M. Spravochnik po elektrohimii [Handbook of electrochemistry] Leningrad, Khimiya, 1981, 477 p. (in Russian)
6. Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev. V.A. Volumetric reduction of FeCl_2 – CaCl_2 melt with calcium dissolved in calcium chloride. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019. Vol. 60, no. 4, pp. 408–412.
7. Lebedev V.A., e.a. Sposob polucheniya mikrostrukturnykh poroshkov titana [Method for producing microstructured titanium powders]. Patent RF, no. 2731950, 2020.
8. Lebedev V.A., Polyakov V.V. Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the BaCl_2 – CaCl_2 – NaCl melt in the absence of titanium halides in the initial melt. Powder Metallurgy and Functional Coatings, 2022, Vol. 4. pp. 4–14.