

Powder Metallurgy and Composite Materials
Порошковая металлургия
и композиционные материалы

EDN: PHAPGX

УДК 621.373

Aluminothermic Reduction of Titanium Powder

Aleksandr E. Kireev*,
Leonid I. Chaikin and Irina V. Loginova
*Ural Federal University named
after the First President of Russia B. N. Yeltsin
Ekaterinburg, Russian Federation*

Received 09.07.2024, received in revised form 02.08.2024, accepted 10.08.2024

Abstract. The article provides a brief overview of currently existing methods for producing titanium powders in Russia and proposes a technology for aluminothermic production of titanium powder for Additive Technologies. The main fraction of the resulting powder (less than 50 microns) was subjected to hydrogen annealing to strengthen the sphere of metal powder and additional reduction the lower titanium oxides, then the powder was subjected to ultrasonic cleaning in a solution of glycerin and alcohol to better separate the formed corundum from the spheres. According to the results of an electron microscopic study, it was shown that the resulting granules have a spherical shape and consist mainly of titanium and aluminum, from which we can conclude that the powder is a titanium-aluminum alloy. According to the results of granulometric analysis, the spheres are in the range from 17 to 69 microns, which meets the requirements for metal powders used in additive technologies.

Keywords: titanium, titanium powder, additive technologies, aluminothermic reduction, corundum.

Acknowledgements. The study was carried out with financial support within the framework of the State Assignment of the Russian Federation under Grant No. 075–03–2021–051/5 (FEUZ-2021–0017).

Citation: Kireev A. E., Chaikin L. I., Loginova I. V. Aluminothermic reduction of titanium powder. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2024, 17(5), 610–620. EDN: PHAPGX



Алюминотермическое получение титанового порошка

А. Е. Киреев, Л. И. Чайкин, И. В. Логинова
*Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б. Н. Ельцина
Российская Федерация, Екатеринбург*

Аннотация. В статье приведен краткий обзор ныне существующих способов получения титановых порошков в России и предложена технология алюминотермического получения титанового порошка из оксида титана для аддитивных технологий. Основная фракция полученного порошка (менее 50 мкм) подвергалась водородному отжигу для укрепления сферы металлического порошка и довосстановления низших окислов титана, далее порошок подвергался ультразвуковой чистке в растворе глицерина и спирта для лучшего отделения образовавшегося корунда от сфер. По результатам электронно-микроскопического исследования показано, что полученные гранулы имеют сферическую форму, состоят преимущественно из титана и алюминия, из чего можно сделать вывод, что порошок является титано-алюминиевым сплавом. По результатам гранулометрического анализа сферы находятся в интервале от 17 до 69 мкм, что соответствует требованиям, предъявляемым к металлическим порошкам, используемым в аддитивных технологиях.

Ключевые слова: титан, титановый порошок, аддитивные технологии, алюминотермическое восстановление, корунд.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075–03–2021–051/5(FEUZ-2021–0017).

Цитирование: Киреев А.Е. Алюминотермическое получение титанового порошка / А.Е. Киреев, Л.И. Чайкин, И.В. Логинова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2024, 17(5). С. 610–620. EDN: PHAPGX

Введение

Развитие аддитивных технологий (Additive Manufacturing), таких как селективное лазерное плавление (Selective Laser Melting), осаждение с помощью направленной энергии (Directed Energy Deposition), электронно-лучевое плавление (Electron Beam Melting) и др., поспособствовало стремительному развитию в области порошковой металлургии, в частности металлургии титана [1]. Производство изделий состоит из следующих этапов: создание 3D-модели будущей детали на компьютере, формирование слоев образца; перевод 3D-модели в STL-файлы, понятные принтеру; разбивка модели на слои и настройка принтера к печати; печать самой детали; при необходимости постобработка готового изделия.

Благодаря аддитивным технологиям стало доступным производство деталей и изделий, которые ранее невозможно было произвести традиционными способами, например литьем или горячим прессованием. Однако это породило и множество проблем, связанных с порошковой металлургией, основной из которых является производство высококачественных и недорогих сферических порошков.

К порошкам, используемым в аддитивных технологиях, применяются следующие требования [2, 3]:

- гранулометрический состав с равномерным распределением между крупными и мелкими частицами, поскольку при правильном соотношении фракции можно достичь низкой

пористости в получаемом изделии при печати на 3D-принтере за счет расположения мелких частиц в пустотах, образованных крупными частицами;

- текучесть – для устойчивой подачи порошка в рабочую зону;
- химический состав, особенно содержание кислорода и примесей, что может негативно сказаться на качестве получаемого изделия, поскольку кислород повышает вязкость расплава и ухудшает растекание и смачиваемость ниже лежащих частиц порошка;
- сферическая, или близкая к сферической, форма частиц необходима для компактного расположения в объеме;
- однородный состав порошка позволяет создавать равномерный тепловой режим при плавлении гранул и образовывать крепкие связи при сцеплении частиц друг с другом, что приводит к получению менее пористой и более равномерной структуры, а также меньшим затратам энергии при плавлении частиц;
- металлические порошки должны быть недорогими и доступными.

На сегодняшний день в России производство титановых порошков заключается в много-стадийной и дорогостоящей технологии производства – от изготовления самого титана, проката в продукцию в виде проволоки или прутка и, наконец, до производства сферического титанового порошка методами плазменной сфероидизации, плазменной или газовой атомизации, PREP-процесса (плазменный процесс вращающегося электрода) и др.

В процессе плазменной сфероидизации [4] металлический порошок расплавляется плазменной горелкой, образуя расплавленные капли, которые по достижении дна камеры реактора в полете затвердевают, образуя сферический твердый порошок. Главной особенностью метода является то, что при расплавлении размеры частиц не изменяются и имеют такую же почти круглую форму, что при методах распыления.

Наибольшее применение получения титановых порошков нашел PREP-процесс [4]. В камере в среде инертного газа (аргон/гелий) возникает дуга между вращающимся расходуемым титановым электродом и неподвижным не расходуемым электродом (вольфрамовый пруток или охлаждаемый изнутри полый стержень). Торце титанового электрода оплавляется, от него под действием центробежной силы отрываются капельки расплава, превращаются в гранулы сферической формы и застывают в полете.

При использовании технологии газовой атомизации [4] металл расплавляется в плавильной камере (обычно в вакууме или инертной среде) и затем сливается в управляемом режиме через распылитель, где производится разрушение потока жидкого металла струей инертного газа под давлением. В качестве исходного материала плазменной атомизации для распыления используется проволока, подаваемая в верхнюю часть распылителя, где расплавляется плазменной горелкой, образуя капли, которые затвердевают в процессе падения на дно реактора.

Основной целью нашего исследования является разработка новой технологии получения компактного сферического порошка титана. Предлагаемая технология позволит получать титановый порошок методом алюминотермического восстановления TiO_2 как альтернатива используемым в настоящее время способам производства [5].

Для металлотермического процесса подбирается металл-восстановитель, удовлетворяющий следующим характеристикам [6]:

- должен обеспечивать более полное восстановление с наименьшими затратами при подводе тепла извне;
- иметь большие запасы, т.е. быть не дефицитным и относительно дешевым, поскольку основные затраты в металлотермии относятся к металлу-восстановителю;
- быть достаточно чистым, чтобы исключить загрязнение металла примесями;
- мало растворяться в получаемом металле и не образовывать с ним химических соединений.

Основываясь на данных характеристиках, металлом-восстановителем был выбран алюминий, поскольку он является наиболее дешевым и недефицитным восстановителем, а также близким по средству к кислороду по отношению к титану. Поскольку алюминий не должен образовывать с получаемым титановым порошком химических соединений, нет большой проблемы в том, если будут образовываться сферы титанового порошка, легированные алюминием. Таким образом, можно получить титано-алюминиевые сплавы.

Методика проведения экспериментов

Для проведения экспериментов в лаборатории была разработана ячейка, чертеж которой представлен на рис. 1. Металлотермическое восстановление TiO_2 проводили в стальной ячейке (1), оснащенной водоохлаждаемой крышкой (7 и 2 соответственно), между ячейкой и крышкой имеется силиконовая прокладка (5) для большей герметизации. В крышку вмонтирована термопара (3) для определения температуры над поверхностью реакции. Процесс восстановления

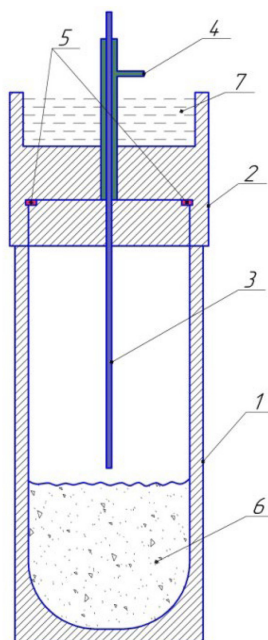


Рис. 1. Стальная ячейка алуминотермического восстановления: 1 – стальной цилиндр; 2 – стальная крышка; 3 – термопара; 4 – штуцер для вакуумного насоса и закачки аргона; 5 – силиконовая прокладка; 6 – шихтовая смесь; 7 – водоохлаждаемая рубашка

Fig. 1. Aluminothermic reduction steel cell: 1 – steel cylinder; 2 – steel cover; 3 – thermocouple; 4 – fitting for a vacuum pump and argon injection; 5 – silicone gasket; 6 – charge mixture; 7 – water-cooled jacket

проводится под разряжением, создаваемым насосом, подключенным к ячейке через штуцер (4), кран откачки воздуха перекрывается, и через этот же штуцер (4) подается аргон для создания внутри ячейки инертной среды, чтобы избежать окисления получаемого титанового порошка. Реакционная смесь (6), состоящая из TiO_2 и алюминиевой пудры, смешивается, загружается на дно стальной ячейки. Для полноты протекания реакции восстановления химически чистый TiO_2 смешивается с алюминием в избытке. Нагрев материала проводится в шахтной печи.

Температура внутри ячейки регистрировалась при помощи устройства «NI USB-TC 01 Thermocouple Measurement Device» от National Instruments и встроенной программы «Temperature Logger», все данные с устройства выводились на компьютер и записывались.

Результаты и обсуждения

В результате алюминотермического восстановления TiO_2 алюминиевой пудрой образовались сферические гранулы титана и корунд (поскольку алюминий забирает кислород с образованием Al_2O_3). Полученный порошок измельчали, чтобы разбить крупные кластеры на мелкие и частично отделить корунд от сфер механическим способом. Далее полученный порошок был подвергнут водородному отжигу в печи толкательного типа в среде водорода при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$ с целью довосстановления низших окислов титана до титана металлического и упрочнения самой сферы.

На вибростенде был сделан ситовой анализ наработанного титанового порошка, получены три фракции: более 70 мкм, от 70 до 50 мкм, менее 50 мкм. Основной продукт исследования – фракция меньше 50 мкм, так как данной фракции было более 80 % от общей массы наработанного продукта. Результаты ситового анализа показаны на рисунках далее (рис. 2). Ситовым анализом от основной фракции титанового порошка было отделено значительное количество непрореагировавшего алюминия, который состоит из множества спекшихся между собой сфер, преимущественно алюминиевых, агрегаты прочные и не поддаются измельчению.

Поскольку на поверхности титановых сфер образуется корочка корунда, а также излишки алюминия переходят в корунд, каждую фракцию титанового порошка подвергали ультразву-

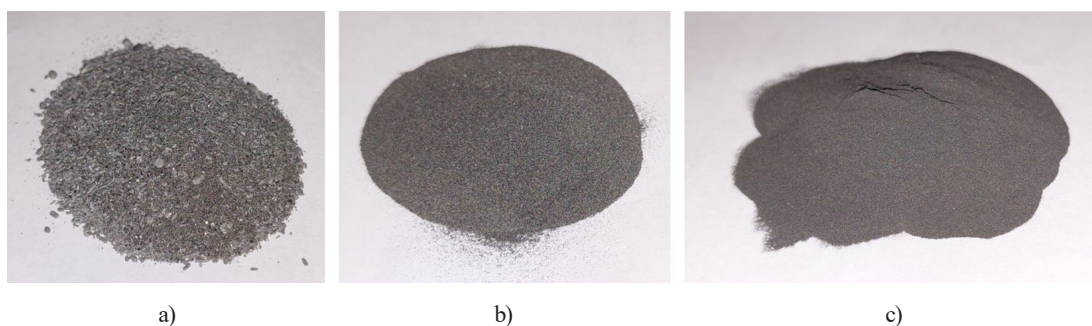


Рис. 2. Изображения титанового порошка после отсева на ситах: а) фракция больше 70 мкм; б) фракция от 70 до 50 мкм; в) фракция менее 50 мкм

Fig. 2. Images of titanium powder after sifting on sieves: a) fraction more than 70 microns; b) fraction from 70 to 50 microns; c) fraction less than 50 microns

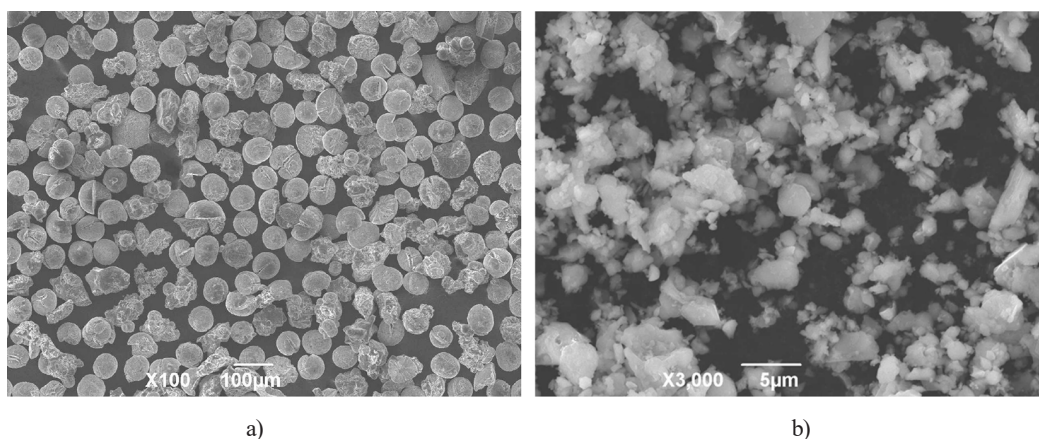


Рис. 3. Микрофотографии титанового порошка после алюминотермического восстановления, водородного отжига и ультразвуковой чистки в растворе глицерин-спирт и отмученного корунда: а) фракция порошка более 50 мкм; б) отмученный корунд

Fig. 3. Microphotographs of titanium powder after aluminothermic reduction, hydrogen annealing and ultrasonic cleaning in a solution of glycerin-alcohol and elutriated corundum: a) powder fraction greater than 50 microns; b) elutriated corundum

ковой чистке в тяжелых средах – растворе глицерина и этилового спирта. Микрофотография титанового порошка, сделанная электронным микроскопом, представлена на рис. 3а.

В предыдущей работе [7] описывалось получение порошка титана алюминотермическим способом и очистка порошка от корунда ультразвуковой технологией очистки [8] в воде. Под воздействием ультразвука образовывались кавитационные пузырьки газа, которые при схлопывании высвобождали энергию для удаления загрязнителя с поверхности сфер порошка. Таким способом порошок только частично очищался от образовавшегося корунда. Поэтому дальнейшая очистка проводилась в смеси раствора глицерина и этилового спирта в соотношении 1:1. Спирт использовался для разбавления глицерина, чтобы уменьшить плотность среды раствора и улучшить условия перемешивания и отделения сфер титана и корунда за счет разности веса. Сферы титана опускались на дно стакана, где происходило перемешивание, а корунд всплывал на поверхность раствора, откуда периодически проводился съем накопившейся взвеси. Данным способом удалось повысить степень очистки порошка от побочного продукта. Отмученная взвесь корунда представлена на рис. 3б, а его химический состав на рис. 4.

Более ярким и светлым цветом обозначен титан, темным цветом – алюминий и его оксиды. В табл. 1 приведен химический состав в исследуемых областях. Полностью разделить титан и корунд в рассматриваемом образце невозможно, поэтому его незначительное присутствие не скажется на общей картине химического состава, где преимущественно представлен корунд.

Поскольку ситовой анализ определения размеров частиц достаточно неточный, чтобы определить истинный гранулометрический состав исследуемого образца на приборе «Mastersizer 2000» был измерен гранулометрический анализ размеров частиц основной фракции порошка меньше 50 мкм. По результатам гранулометрии видно (рис. 5), что основное распределение гранул титанового порошка находится в области от 17 до 69 мкм. Это подтверждает, что полу-

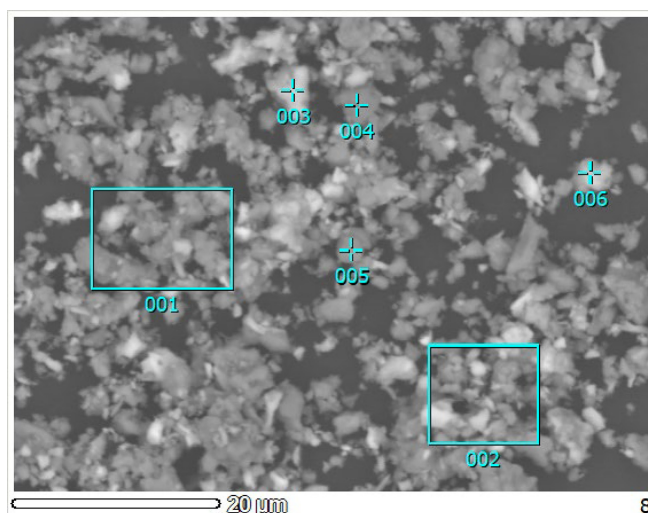


Рис. 4. Химический состав отмученного корунда в указанных областях

Fig. 4. Chemical composition of elutriated corundum in the indicated areas

Таблица 1. Химический состав отмученного корунда в указанных точках

Table 1. Chemical composition of elutriated corundum at the indicated points

	O	Al	Si	Ti	Fe	Всего, масс. %
001	38,7	39,3	1,5	20,6	–	100
002	39,1	34,0	2,3	24,6	–	100
003	10,8	26,7	–	60,7	1,8	100
004	37,0	57,8	2,1	3,1	–	100
005	42,2	55,4	–	2,4	–	100
006	27,1	41,8	–	31,1	–	100

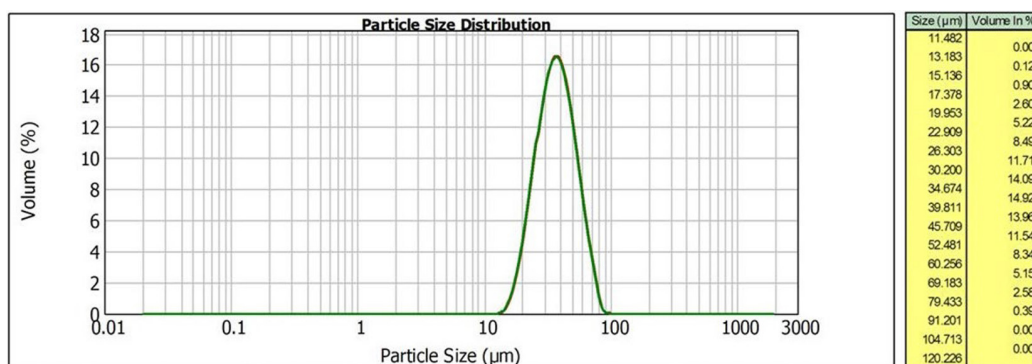


Рис. 5. Гранулометрический анализ фракции порошка титана меньше 50 мкм

Fig. 5. Granulometric analysis of titanium powder fraction less than 50 microns

ченный титановый порошок входит в диапазон требований по крупности металлических порошков для аддитивных технологий [9, 10].

Продолжая исследование фракции менее 50 мкм, сферы титана нами были расплавлены до бляшки металла при помощи аргонодуговой сварки, данная операция была проведена, чтобы сделать шлифы для анализа химического состава поверхности шлифов электронным микроскопом. Микрофотографии шлифов представлены на рис. 6.

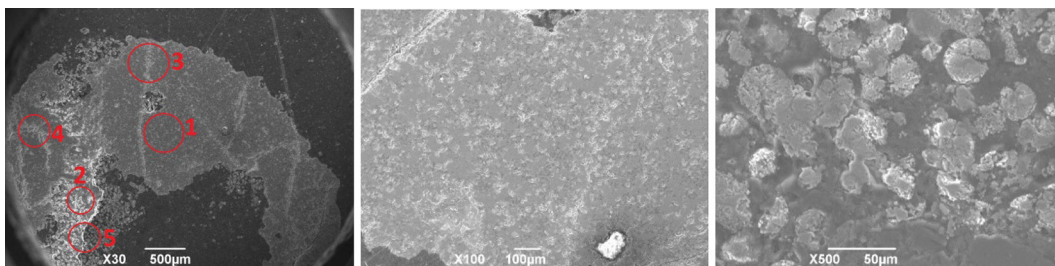


Рис. 6. Микрофотографии шлифов расплавленных сфер титанового порошка аргонодуговой сваркой
Fig. 6. Microphotographs of microsections of molten spheres of titanium powder using argon arc welding

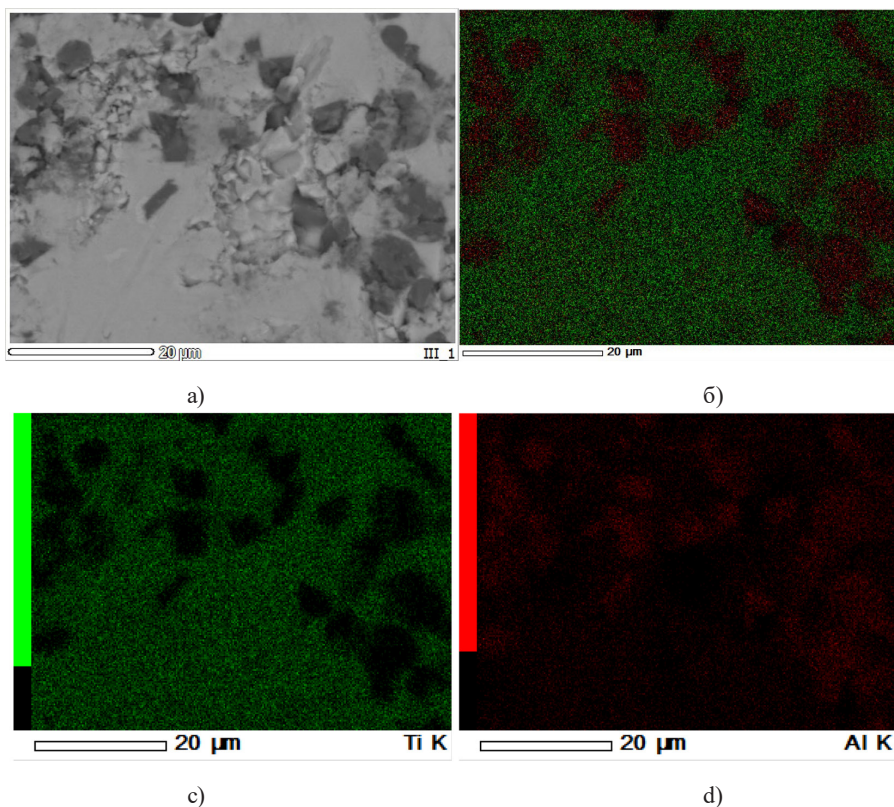


Рис. 7. Микрофотография шлифа с картированием в зоне 1: а) общий вид шлифа; б) картирование общего вида шлифа; в) распределение титана; г) распределение алюминия

Fig. 7. Microphotograph of a microsection with mapping in zone 1: a) general view of the microsection; b) mapping the general appearance of the microsection; c) titanium distribution; d) aluminum distribution

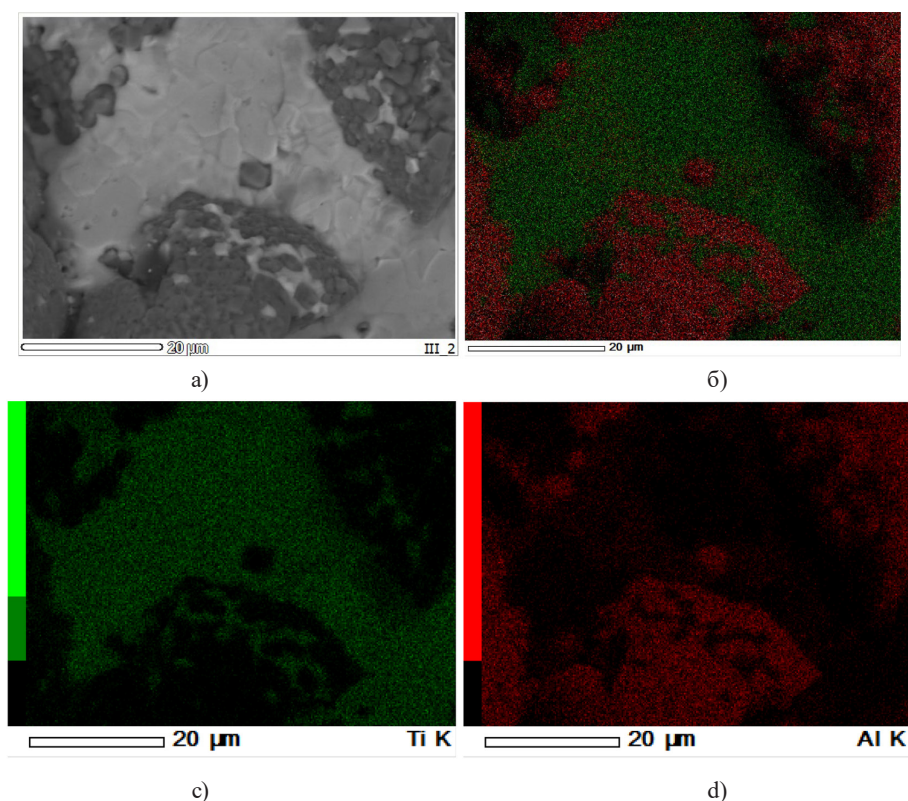


Рис. 8. Микрофотография шлифа с картированием в зоне 2: а) общий вид шлифа; б) картирование общего вида шлифа; в) распределение титана; д) распределение алюминия

Fig. 8. Microphotograph of a microsection with mapping in zone 1: a) general view of the microsection; b) mapping the general appearance of the microsection; c) titanium distribution; d) aluminum distribution

На поверхности шлифов можно обнаружить небольшие пустоты, это вызвано неравномерным распределением материала и его небольшим количеством при расплавлении. Картированием определили распределение титана и алюминия в исследуемых зонах (например, зоны 1 и 2). На рис. 7 и 8 представлены соответственно исследуемые зоны 1 и 2 с распределением титана и алюминия в шлифах.

В зоне 1 содержание титана и алюминия составляет более 80 масс.% и более 10 масс.% соответственно.

В зоне 2 содержание титана и алюминия составляет более 75 масс.% и 15 масс.% соответственно.

Согласно полученным данным картирования распределения титана и алюминия в образцах можно сделать вывод, что исследуемый образец является сплавом титана с алюминием.

Заключение и выводы

В ходе лабораторных исследований предлагается технология получения титановых порошков алюминотермическим восстановлением химически чистого TiO_2 как альтернатива имеющимся в настоящее время многостадийным и затратным технологиям.

В результате алюминотермии была получена смесь титанового порошка и корунда. Полученный данным способом порошок подвергли отжигу в среде водорода, чтобы довосстановить низшие окислы титана и укрепить образовавшиеся сферы. После водородного отжига весь порошок рассеяли на ситах, разделив на три фракции. Основная фракция – менее 50 мкм – ультразвуковой очисткой в среде раствора глицерин-спирт была очищена от образовавшегося в процессе восстановления корунда. По результатам электронной микроскопии удалось установить, что полученный титановый порошок является сферическим, состоит из титана и алюминия, как показано на фотографиях картирования шлифов в зонах 1 и 2, из чего можно сделать вывод, что полученные сферы являются титано-алюминиевым сплавом. По гранулометрическому анализу титановый порошок имеет крупность в диапазоне от 17 до 69 мкм, что подходит по требованиям к крупности металлических порошков для аддитивных технологий.

Список литературы / References

- [1] Frazier W. E. Metal additive manufacturing. *A review, Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014, 23(6), 1917–1928.
- [2] Loginov Y. N., Stepanov S. I., Yudin A. V., Tretyakov E. V. Relationship between mechanical properties and density of Ti obtained by additive technology. *Tsvetnye Metally*. 2018, 5, 51–55.
- [3] Зенина М. В. Производство металлических порошков (гранул) для сырьевого обеспечения аддитивных технологий в машиностроении. *Технология легких сплавов*, 2015, 3, 32–38. [Zenina M. V. Development of Powder Metallic Production to Supply Initial Materials for the Mechanical Engineering to Satisfy Needs in the Field of Additive Technologies. *Light alloy technology*. 2015, 3, 32–38. (in Rus.)]
- [4] Pei Sun, Zhigang Zak Fang, Ying Zhang, Yang Xia, Review of the methods for production of spherical Ti and Ti alloy powder. *The Minerals, Metals & Materials Society*. 2017. 69(10). 1853–1860.
- [5] Maeda M., Yahata T., Mitugi K., Ikeda T. Aluminothermic reduction of titanium oxide. *Materials Transactions, JIM*. 1993. 34(7), 599–603.
- [6] Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия, издательство «Металлургия», М., 1972 [Kiparisov S. S., Libenson G. A. Powder metallurgy, publishing house “Metallurgy”, Moscow, 1972 (in Rus.)]
- [7] Kireev A. E., Chaykin L. I., Loginova I. V. Overview of methods for producing titanium powders and the development of new technology, Book of papers of the eleventh international congress Non-Ferrous Metals & Minerals, XXV Conference «Aluminium of Siberia», Krasnoyarsk, 2019. 587–591.
- [8] Замасковцев С. А., Прусова О. Л. Ультразвуковая очистка поверхностей от загрязнений. *Проблемы разработки, изготовления и эксплуатации ракетно-космической техники и подготовки инженерных кадров для авиакосмической отрасли: сб. трудов XII Всероссийской научной конференции, посвященной памяти главного конструктора ПО «Полет» А. С. Клинышкова*. Омск: Омскбланкиздат, 2018, 27–32. [Zamaskovtsev S. A., Prusova O. L. Ultrasonic cleaning of surfaces from contamination. *Problems of development, manufacture and operation of rocket and space technology and training of engineering personnel for the aerospace industry: proceedings of the XII All-Russian Scientific Conference dedicated to the memory of the chief designer of the PO “Polet” A. S. Klinyshkov*. Омск: Омскбланкиздат, 2018, 27–32 (in Rus.)]

[9] Логинов Ю. Н., Степанов С. И., Рышков Н. М., Юдин А. В. Влияние плотности энергии на свойства заготовки из титана, полученной методом селективного лазерного плавления. *Литейщик России*, 2019, 2, 25–28 [Loginov Yu.N., Stepanov S. I., Ryshkov N. M., Yudin A. V. The effect of energy density on the properties of a titanium billet obtained by selective laser melting. *Foundry of Russia*, 2019, 2, 25–28 (in Rus.)]

[10] Логинов Ю. Н., Степанов С. И., Гилев М. В., Корниенко О. Ю. Титановые ячеистые имплантаты, полученные аддитивными методами, и результаты их применения. *Литейщик России*, 2019, 5, 19–23 [Loginov Yu.N., Stepanov S. I., Gilev M. V., Kornienko O. Y. Titanium cellular implants obtained by additive methods and the results of their application. *Foundry of Russia*, 2019, 5, 19–23 (in Rus.)]