

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ДРОБЕМЕТНОЙ ЗАЧИСТКИ ЛИГАТУР Al–V ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. М. Н. Бакланов^а, Д. А. Еселевич^а, В. Г. Шевченко^{а, *}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 15.04.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 11.08.2021 г.

В работе выполнена аттестация продуктов дробеметной зачистки (пыль дробеметная ПД) слитков лигатуры на основе системы Al–V. Исходя из полученных данных по фазовому и химическому анализу, морфологии и распределения по размерам продуктов зачистки, получены прессованные образцы смеси порошков алюминия и ПД. Осуществлен отжиг полученных образцов в среде аргона при температурах 750 и 1050°C, проведен электронномикроскопический и рентгеновский фазовый анализ. Установлено, что после отжига таблетки 95 мас. % Al + 5 мас. % ПД образец содержит в своем составе только металлические фазы: 49.9% Al; 31.9% Al₄₅V₇; 14.3% Al₃V и 3.9% Fe₄Al₁₃, что говорит о перспективности использования ПД для отработки режимов получения композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы.

Ключевые слова: алюминий, лигатура Al–V, продукты зачистки слитков, прессование, спекание, металломатричный композит

DOI: 10.31857/S0235010622010029

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы и композиты на его основе широко применяются в различных областях машиностроения для изготовления деталей с повышенными эксплуатационными характеристиками. В основном сплавы Al–V используются в качестве лигатуры при производстве жаропрочных, износостойких, с высокой коррозионной стойкостью титановых сплавов. На АО “Уралредмет” освоено высокоэффективное промышленное производство лигатур для титановых сплавов, которые используются при изготовлении деталей авиакосмической промышленности, оборонной техники, судостроения и химического машиностроения [1, 2]. Лигатура VnAl-65 (V = 60–65%, ост. Al) и VnAl-1 (V = 70–75%, ост. Al), выпускаемая на данном предприятии, является основным продуктом для получения титанового сплава марки Ti–6Al–4V, широко применяющегося для биомедицинских целей в качестве имплантатов [3]. Сплавы системы Al–V имеют коммерческое применение в производстве изделий с высокими эксплуатационными характеристиками, металломатричных композитов в автомобилестроении и других областях техники [4–8]. Так в работе [7] получен композиционный сплав Al–Al₃V, где алюминий выступает в роли матрицы, а интерметаллид Al₃V – в роли армирующего компонента. Алюминиевые сплавы с добавлением V используют в производстве гидросамолетов и глиссеров ввиду высокой твердости, эластичности и устойчивости к влаге [9]. Известен алюминиевый деформируемый сплав 1201 с содержанием Al = 91–93%, V = 0.05–0.1%, остальное Cu, Mn, Zr.

Из приведенного анализа следует, что номенклатура сплавов и материалов, в которых используется Al и V, постоянно расширяется. Увеличивающиеся объемы производства сплавов Al–V приводят к накоплению на предприятиях и, в частности, на АО “Уралредмет”, большого количества отходов, которые до настоящего времени не нашли применения.

Целью настоящей работы является разработка способов использования отходов производства лигатур на основе Al для получения композиционных и иных материалов с высокими функциональными свойствами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009).

Морфологию поверхности порошков и синтезированных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (Jeol, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX).

Размер частиц определяли на лазерном анализаторе Horiba LA 950 (Horiba, Япония) методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света.

Химический (элементный) анализ проводили методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48.

Для размола использовали планетарно-центробежную мельницу-активатор ГЕФЕСТ-2. В качестве материала футеровки барабанов, а также мелющих шаров диаметром 6 мм, использовали оксид циркония.

Прессование проводили на ручном гидравлическом прессе ПГД-400 с усилием 7 т (давление 180 бар) в пресс-форме диаметром 10 мм.

Спекание проводили в лабораторной вакуумной печи под вакуумом 10^{-6} мм рт. ст. В качестве инертного газа использовали аргон высокой чистоты марки ВЧ.

МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Лигатуры системы Al–V получают внепечной плавкой методом алюмотермического восстановления оксидов V_2O_5 и V_2O_3 в керамических тиглях, футерованных алюмотермическим шлаком. Основная составляющая шлака – Al_2O_3 с размером частиц менее 6 мм. Масса получаемого слитка составляет 800 кг. В процессе подготовки шихты используют порошки алюминия марки АПЖ и ПАЖ с размером частиц не более 2–2.5 мм и содержанием активного алюминия 96%. По данным [10] лигатура представляет собой интерметаллид V_3Al , которого нет на равновесной диаграмме состояния системы V–Al [11], что авторы объясняют присутствием кремния в количестве до 0.5 мас. %, стабилизирующего V_3Al . Для удаления с поверхности слитка шлаковых включений и оксидных пленок используется автоматизированная зачистка в дробеметной установке НВ 12\16 (Wheelabrator, Германия). В качестве абразивного материала выступает дробь стальная колотая марки WG-040; 050 крупностью 0.5–0.7 мм.

Пыль дробеметная (ПД) улавливается фильтрами. Она считается отходом при производстве лигатур и хранится на складах предприятия, не участвуя в дальнейшем производственном процессе. При этом количество образующихся отходов достигает 500–1000 кг ежемесячно.

Исходя из состава лигатур системы V–Al, футеровки и материала дробы, химический и фазовый состав отходов ПД должен представлять собой смесь частиц лигатуры, оксида алюминия и железа, или его оксида.

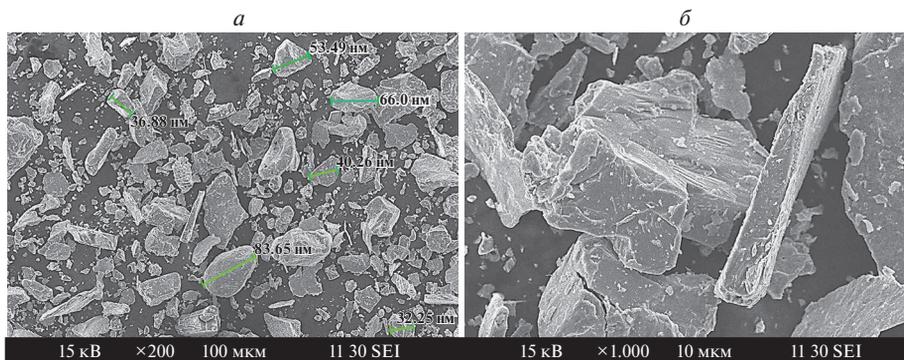


Рис. 1. Микрофотографии ПД при различном увеличении: *a* – 100; *б* – 1000 раз.

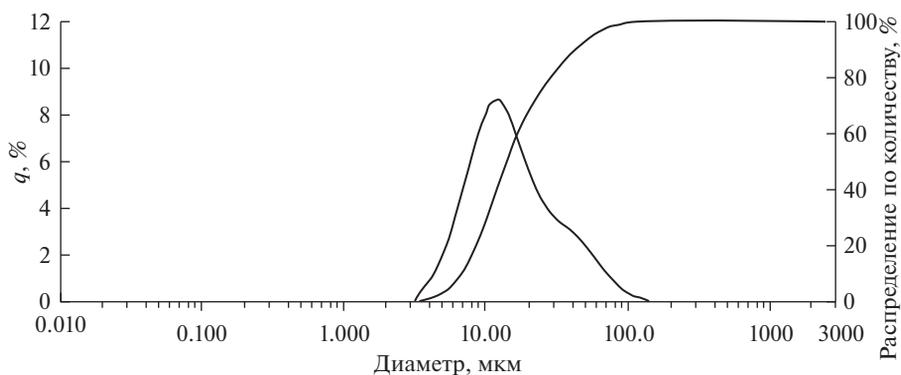


Рис. 2. Размер частиц дробемерной пыли.

На рис. 1 представлены микрофотографии ПД при различном увеличении, соответствующие лигатуре ВнАл-65. Согласно данным анализатора частиц (рис. 2) средний их размер составляет 20 мкм.

Однако на рис. 1*a* видно, что наряду с большим количеством мелких фракций пыли, имеются частицы с размерами более нескольких десятков микрометров. Частицы имеют осколочную форму. Для крупных частиц характерно пластинчатое строение, что видно при большем увеличении.

Рентгенофазовый анализ с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 209) показал наличие в ПД следующих фаз, мас. %: $52\text{Al}_2\text{O}_3$, 36 интерметаллида V_3Al , 8Fe и $4\text{Fe}_2\text{O}_3$. Усредненные результаты анализа пыли дают следующий результат, мас. %: $65\text{Al}_2\text{O}_3$, 30 интерметаллида, 3Fe и $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 3).

Химический анализ лигатуры ВнАл-65 методом атомной эмиссии показал содержание V около 64 мас. %, остальное алюминий и сопутствующие примеси на уровне нескольких сотых процента.

На рис. 4 представлена реальная поверхность лигатуры, полученная на растровом электронном микроскопе, при увеличении 2500 раз. Видно, что лигатура имеет однофазную структуру на поверхности разлома с дефектами по границам зерен или самими границами, имеющими определенную направленность, связанную с условиями

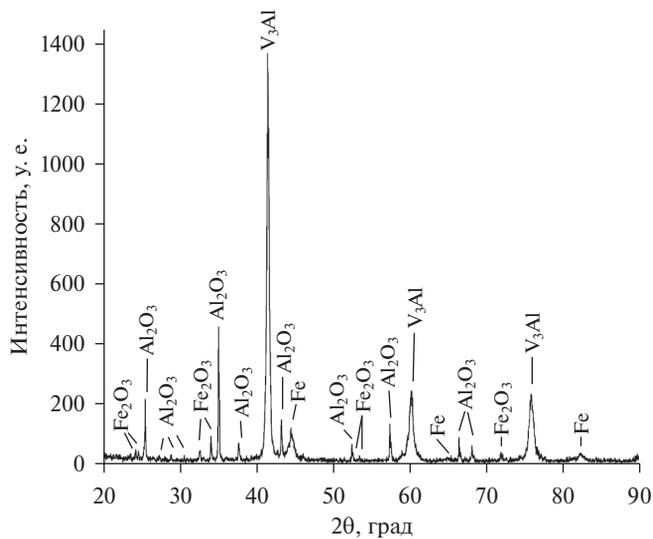


Рис. 3. Дифрактограмма ПД.

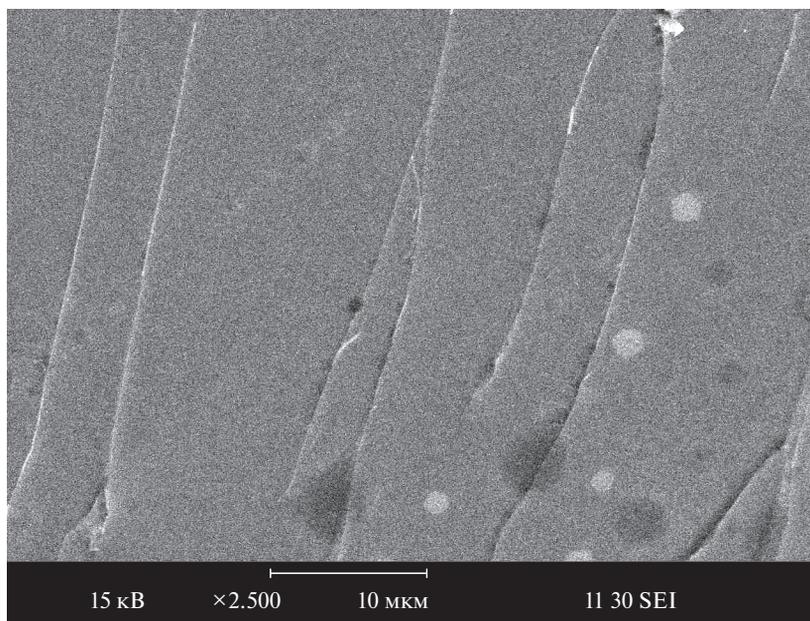


Рис. 4. Морфология поверхности лигатуры ВнАл-65.

кристаллизации. Точечный анализ и анализ с определенной площадью поверхности образца лигатуры методом EDX дает содержание ванадия около 80 мас. %.

Полнопрофильный рентгеновский фазовый анализ лигатуры ВнАл-65 показал наличие одной лишь фазы: Al_8V_5 .

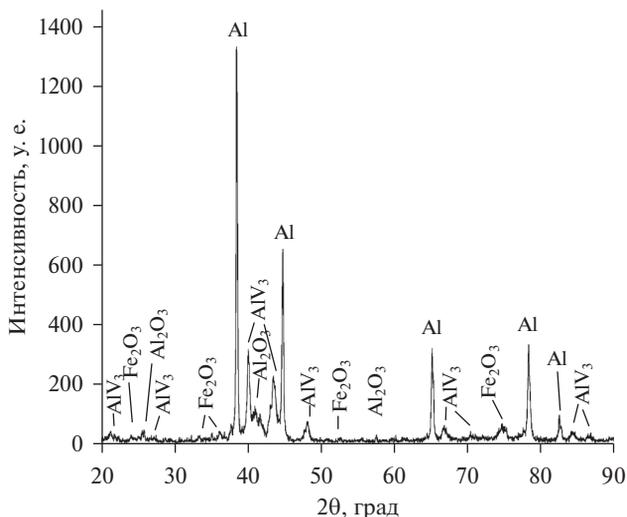


Рис. 5. Дифрактограмма композита Al–ПД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 5 представлены результаты рентгеновского фазового анализа образца, полученного спеканием ПД и Al в соотношении, мас. %: 30Al и 70 ПД, спрессованного и отожженного при 1050°C в течение 30 мин в атмосфере аргона. Из результатов анализа следует, что интерметаллид Al_8V_5 , отвечающий составу лигатуры, с которой получена ПД в процессе обработки слитка, перешел в Al_3V с меньшим содержанием V. Это связано с добавкой металлического алюминия, который при нагреве до 1050°C и выдержке при этой температуре в жидкой фазе, растворил часть V, что соответствует диаграмме состояния системы Al–V [12].

Следующим шагом в поиске условий получения материала на основе алюминия с использованием ПД был переход в область малых концентраций пыли. Учитывая морфологию частиц исходной пыли, была проведена дополнительная обработка ПД в планетарной шаровой мельнице. Суммарное время размла составляло 8 мин: в режиме вращения 4 мин со скоростью 1000 об./мин и 4 мин при скорости 1400 об./мин.

Аттестация образца ПД с помощью лазерного анализатора Horiba LA950 показала снижение среднего размера частиц после размла до 14 мкм. Этот материал тщательно перемешивали с порошком алюминия. Полученную смесь подвергали прессованию при давлении 7 т (180 бар) с выдержкой 2.5 мин. Образец в виде таблетки нагревали в вакуумной печи после откачки рабочего пространства до давления 10^{-6} мм рт. ст. и напускали аргон. Поднимали температуру до 750°C, выдерживали 30 мин, затем охлаждали печь с образцом до комнатной температуры. Таблетку разрезали и готовили два шлифа: 1 – в плоскости таблетки; 2 – в вертикальной плоскости разреза. На рис. 6 представлены микрофотографии шлифов, полученные на сканирующем электронном микроскопе при содержании в смеси порошков 5 мас. % ПД и 95 мас. % Al.

Из рис. 6 следует, что микроструктура полученного материала однородна в горизонтальном и вертикальном направлениях. Энергодисперсионный анализ, проведенный при увеличении 2500 раз, показал наличие областей существования структурных составляющих с различной концентрацией Al, V, Fe.

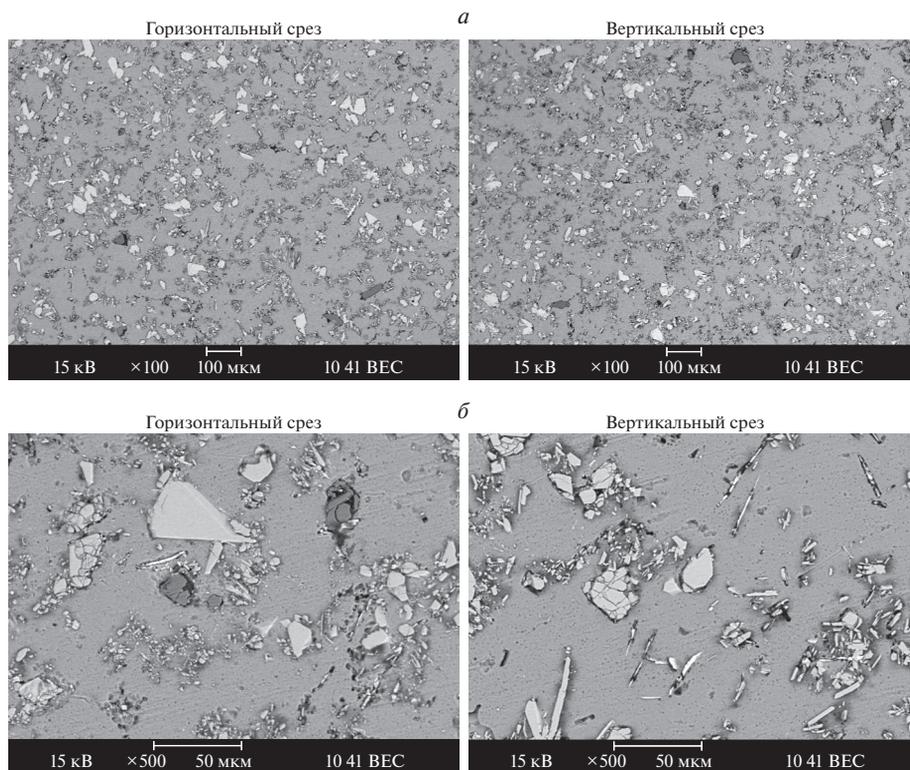
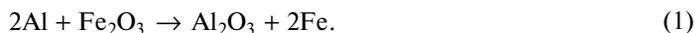


Рис. 6. Морфология шлифа ПД–Al в горизонтальной и вертикальной плоскости шлифа при увеличении: *a* – 100; *б* – 500 раз.

Рентгеновский фазовый анализ полученного материала (рис. 7) обнаружил наличие в нем 49.9% металлического алюминия, 31.9% $Al_{43}V_7$, 14.3% Al_3V и 3.9% Fe_4Al_{13} . Наличие оксидных фаз не обнаружено, однако по данным EDX имеются одиночные, мелкие фрагменты структуры, в которых фиксируется кислород.

Отсутствие в структуре образца оксида железа Fe_2O_3 , как это отмечено выше, говорит о том, что прошла термитная реакция жидкого алюминия с Fe_2O_3 [13]:



Металлическое железо прореагировало с жидким алюминием с образованием интерметаллида состава Fe_4Al_{13} [14].

Таким образом, получен материал, практически не содержащий в своей структуре оксидных фаз. Однако, анализ микроструктуры образца 5% ПД + 95% Al, представленный на рис. 8, свидетельствует о том, что для повышения однородности по размерам интерметаллических включений, их форме, наличию различий контрастов по границам зерен интерметаллических фаз, необходимо повысить температуру отжига и времени выдержки образцов для получения материала со стабильной микроструктурой и физико-механическими свойствами.

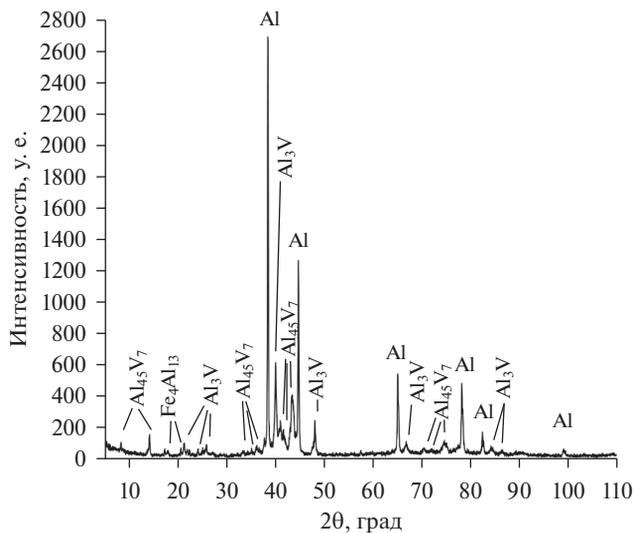


Рис. 7. Дифрактограмма композита ПД–Al.

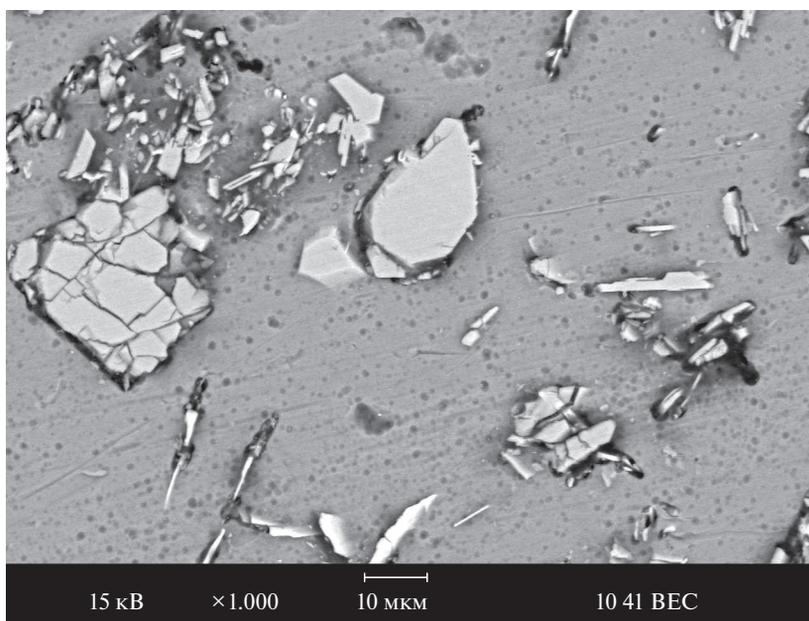


Рис. 8. Морфология образца 5% ПД + 95% Al.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0 (Структурное подразделение № 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лигатуры алюминиевые. ГОСТ Р 53777-2010. М.: Стандартиформ., 2010.
2. Лигатуры на основе тугоплавких редких металлов для титановых сплавов на основе ванадия. ТУ 1761-022-25087982-98 (с изм. 1-4), АО Уралредмет.: Екб.
3. Matsumoto H., Yoshida K., Lee S.H., Ono Y., Chiba A. Ti-6Al-4V alloy with an ultrafine-grained microstructure exhibiting low-temperature-high-strain-rate superplasticity // Mater. Lett. 2013. **98**. P. 209-212.
4. Omran A.M. Preparation of Al-V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. **2**. № 6. P. 36-44.
5. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // Journal of Materials Science. 1987. **22**. № 8. P. 2933-2936.
6. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of Al matrix composite reinforced with submicrometr-sized Al_2O_3 particles formed by combustion reaction between HEMM Al and V_2O_5 composite particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. **16**. № 2. P. 213-218.
7. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al_3V intermetallic compounds // E3 J. Scientific Research. 2014. **2**. № 2. P. 26-34.
8. Okamoto H. Al-V (Aluminum-Vanadium) // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2012. **33**. № 6. P. 491.
9. Неорганическая химия: Учеб. Для технол. Спец. Вузов. М.: Высш. Шк., 1989.
10. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Ченцов В.П., Паздников И.П., Паньков И.А., Бакланов М.Н. Фазовый состав и температуры плавления алюминотермических лигатур редких тугоплавких металлов // Расплавы. 2009. № 3. С. 29-35.
11. Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. Transactions of the ASM. № 47. The Aluminum-Vanadium alloy system. 1955.
12. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1. М.: Машиностроение, 1996.
13. Plantier K.B., Pantoya M.L., Gach A.E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/ Fe_2O_3 : the effects of Fe_2O_3 particle synthesis technique // Combustion and Flame. 2005. **140**. P. 299-309.
14. Black P.J. The Structure of $FeAl_3$ // Acta Crystallographica. 1955. **8**. № 1. P. 43-48.

**PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE POSSIBILITY
OF USING SHOT BLASTING WASTE Al-V LIGATURES FOR OBTAINING
FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON ALUMINUM**

M. N. Baklanov¹, D. A. Eselevich¹, V. G. Shevchenko¹

¹*Institute of Solid State Chemistry, UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

In this work, the certification of shot blasting products (shot blasting dust PD) of alloy ingots based on the Al-V system was carried out. Based on the data obtained on the phase and chemical analysis, morphology and size distribution of the cleaning products, pressed samples of a mixture of aluminum and PD powders were obtained. The obtained samples were annealed in argon at temperatures of 750 and 1050°C, electron microscopic and X-ray phase analysis was carried out. It was found that after annealing the tablet with 95 wt % Al + 5 wt % PD, the sample contains only metallic phases: 49.9% Al; 31.9% $Al_{45}V_7$; 14.3% Al_3V and 3.9% Fe_4Al_{13} , which indicates that the use of PD is promising for working out the modes of obtaining composite materials based on an aluminum matrix.

Keywords: aluminum, Al-V ligature, stripping products of ingots, pressing, sintering, metal-matrix composite

REFERENCES

1. Ligatoriy alyuminiyevyye [Aluminum ligatures]. GOST R 53777-2010 M.: Standartinform., 2010. [in Russian].
2. Ligatoriy na osnove tugoplavkikh redkikh metallov dlya titanovykh splavov na osnove vanadiya [Master alloys based on refractory rare metals for titanium alloys based on vanadium]. TU 1761-022-25087982-98 (as amended 1-4), JSC. Uralredmet.: Ekb. [in Russian].

3. Matsumoto H., Yoshida K., Lee S.H., Ono Y., Chiba A. Ti–6Al–4V alloy with an ultrafine-grained microstructure exhibiting low-temperature–high-strain-rate superplasticity // *Mater. Lett.* 2013. **98**. P. 209–212.
4. Omran A.M. Preparation of Al–V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // *Al-Azhar University Eng. J. Jaus.* 2007. **2**. № 6. P. 36–44.
5. Stolecki B., Borodziuk- Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // *J. Materials Science.* 1987. **22**. № 8. P. 2933–2936.
6. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of al matrix composite reinforced with submicrometr-sized Al_2O_3 particles formed by combustion reaction between HEMM Al and V_2O_5 composite particles during Sintering // *Met. Mater. Int.* 2010. **16**. № 2. P. 213–218.
7. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al_3V intermetallic compounds // *E3 J. Scientific Research.* 2014. **2**. № 2. P. 26–34.
8. Okamoto H. Al–V (Aluminum–Vanadium) // *J. Phase Equilibria and Diffusion.* 2012. **33**. № 6. P. 491.
9. *Neorganicheskaya khimiya [Inorganic chemistry]: Textbook for technol. Specialist. Universities. M.: Vyssh. Shk., 1989. [in Russian].*
10. Chumarev V.M., Maryevich V.P., Chentsov V.P., Pazdnikov I.P., Pankov I.A., Baklanov M.N. Fazovyy sostav i temperatury plavleniya alyuminotermicheskikh ligatur redkikh tugoplavkikh metallov [Phase composition and melting points of aluminothermic alloys of rare refractory metals] // *Rasplavy.* 2009. № 3. P. 29–35. [in Russian].
11. Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. *Transactions of the ASM.* № 47. The Aluminum–Vanadium alloy system. 1955.
12. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskikh sistem [Diagrams of the state of double metal systems]: Handbook: In 3 V.: Vol. 1. M.: Mechanical Engineering, 1996. [in Russian].
13. Plantier K.B., Pantoya M.L., Gach A.E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/ Fe_2O_3 : the effects of Fe_2O_3 particle synthesis technique // *Combustion and Flame.* 2005. **140**. P. 299–309.
14. Black P.J. The Structure of FeAl_3 // *Acta Crystallographica.* 1955. **8**. № 1. P. 43–48.