

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–V ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

© 2021 г. В. Г. Шевченко^{a, *}, Д. А. Еселевич^a, М. Н. Бакланов^{a, b},
В. Е. Сидоров^c, Б. А. Русанов^c

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bАО “Уралредмет”, Верхняя Пышма, Россия

^cУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 11.06.2021 г.

Методом проникающего гамма-излучения в температурном интервале 300–1500 К изучена плотность алюминия и сплавов на его основе, содержащих 3 и 5 мас. % ванадия. Показано, что с ростом температуры наблюдается скачкообразное уменьшение плотности образцов, связанное с переходом в жидкое состояние. После плавления наблюдается немонотонное изменение плотности, связанное с наличием в изученной области диаграммы состояния Al–V интерметаллических соединений с различными температурами плавления. Структурные особенности расплавов использованы для оптимизации получения порошков Al–V для 3D печати методом селективного лазерного сплавления.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы и порошки, плотность в системе Al–V, структура сплавов и морфология, распределение по размерам частиц, 3D печать

DOI: 10.31857/S0235010621050133

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нетрадиционных методов получения материалов и изделий из них, в частности, технологий селективного лазерного сплавления (СЛС), требует разработки не только машин для аддитивного производства изделий, но и решения проблем получения порошковых материалов, являющихся сырьем для метода СЛС [1].

Наиболее востребованными в процессах 3D печати в настоящее время являются широко используемые в порошковой металлургии сплавы на основе алюминия (AlSi₁₀Mg, AlSi₁₂, AlSi₇Mg, AlSi₉Cu₃, AlMg_{4.5}Mn_{0.4}) [2, 3]. Однако, для расширения сферы использования технологий СЛС и повышения эксплуатационных характеристик материалов и изделий из них, необходима разработка новых сплавов и порошков на их основе.

Известно [4], что сплавы системы Al–V находят широкое применение в качестве материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью и повышенными механическими свойствами. Материалы из этих сплавов имеют коммерческое применение при производстве изделий аэрокосмической техники, биоматериалов с высокими механическими свойствами, металломатричных композитов в автомобилестроении и других областях [4–9].

Кроме того, сплавы Al–V являются важными лигатурами для производства как жаропрочных, так и некоторых специальных сплавов [10, 11]. Однако очень большая разница в температурах плавления компонентов системы Al–V (Al – 933 К и V – 2183 К) приводит к трудностям прямого синтеза сплавов требуемого состава, даже при использовании современных методов металлургии, а также большим разбросам экспериментальных данных при определении температуры ликвидус богатых алюминием сплавов [9, 12, 13].

В производстве порошков на основе алюминия широко используется способ их получения посредством диспергирования расплавов [2, 3]. Распыление инертными газами позволяет не только обеспечить равномерность химического состава, но и получить частицы, имеющие форму близкую к сферической. Такие частицы более компактно укладываются при послойном заполнении определенного объема и обеспечивают текучесть порошковой системы при подаче дисперсного материала в область консолидации при лазерном сплавлении.

В доступной литературе сведений о порошках системы Al–V в качестве сырья для производства деталей методом СЛС не обнаружено. В этой связи, представляет интерес разработка технологических основ получения таких порошков для 3D-печати изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе приведены результаты изучения плотности сплавов системы Al–V в области составов, богатых алюминием методом проникающего гамма-излучения в температурном интервале от комнатной температуры до 1570 К. Полученные результаты положены в основу оптимизации режимов синтеза методом распыления расплавов порошков для 3D печати.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ

Для приготовления сплавов использовали технически чистый алюминий марки А85, содержащий 99.85 мас. % Al. В качестве лигатуры использовали состав марки ВнАЛ-1Д, производства АО “Уралредмет”. Плотность сплавов в температурном интервале от комнатной температуры до 1570 К изучали методом проникающего гамма-излучения [14]. Данный метод основан на том, что ослабление узкого пучка гамма-излучения исследуемым материалом описывается уравнением

$$I = I_0 \exp(-\mu dl), \quad (1)$$

где I_0 и I – соответственно интенсивности пучка до и после прохождения исследуемого образца толщиной l , d – его плотность, а μ – массовый коэффициент ослабления пучка, зависящий от химического состава поглотителя и энергии используемых гамма-квантов.

На экспериментальной установке, в которой реализован данный метод, плотность металлических сплавов можно изучать в широком интервале температур 300–2100 К с погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$ [14]. Измерения проводили в тиглях из оксида бериллия, которые обладают, с одной стороны, высокой термической и химической стойкостью, а с другой – практически идеальной цилиндрической геометрией. Взаимодействия образцов с тиглями не обнаружено. Рабочий объем предварительно вакуумировали до остаточного давления порядка 10 мПа, затем заполняли высокочистым гелием и медленно нагревали до 1570 К. При этой температуре образцы выдерживали в течение 30 минут, периодически их перемешивая. Затем также медленно охлаждали до комнатной температуры. Сами измерения проводили в режиме нагрева и последующего охлаждения либо при непрерывном нагреве со скоростью 1 К/мин, либо с шагом 10–25 К и изотермическими выдержками 7–10 мин при каждой температуре.

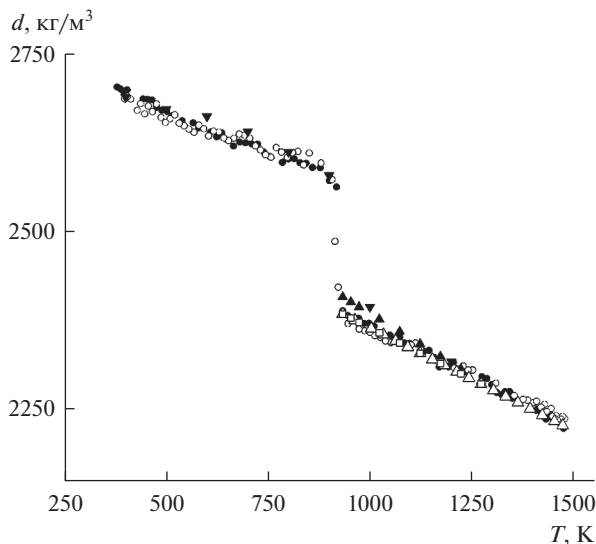


Рис. 1. Температурные зависимости плотности алюминия А85 совместно с литературными данными в кристаллическом и жидком состояниях (● – нагрев, ○ – охлаждение, □ – [14], ▲ – [15], ▼ – [16], △ – [17]).

Морфология частиц изучена методом растровой электронной микроскопии (YEOL ISM-6390LA). Данные по распределению частиц по размерам получены на анализаторе Horiba LA-950V2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения плотности алюминия марки А85 в кристаллическом и жидком состояниях представлены на рис. 1. Здесь же приведены литературные данные для образцов различной степени чистоты [14–19]. Видно, что данные хорошо согласуются между собой в пределах указанных погрешностей и чистоты исходного алюминия.

Температурные зависимости плотности сплава Al–5%V, полученные как в режиме непрерывного нагрева, так и в режиме пошагового нагрева с изотермическими выдержками, показаны на рис. 2а и 2б. Обращают на себя внимание следующие особенности. В твердом состоянии плотность сплава линейно убывает с ростом температуры. Скачкообразное уменьшение плотности, соответствующее процессу плавления алюминиевой матрицы, наблюдается при температуре близкой к температуре плавления чистого алюминия. При дальнейшем нагреве вновь происходит практически линейное уменьшение плотности вплоть до температуры 1240 К. Никаких особенностей при температурах плавления интерметаллидов Al_{21}V_2 , Al_{45}V_7 , Al_{23}V_4 [9] не зафиксировано. В интервале 1250–1290 К обнаружено второе резкое уменьшение плотности, а затем происходит аномальный рост плотности до температуры 1390–1400 К. Последняя хорошо согласуется с температурой ликвидус на фазовой диаграмме [9], но почти на 100 К выше, чем в работе [12]. При более высоких температурах плотность опять начинает линейно убывать.

Таким образом, для получения порошка сплава с 5% ванадия необходим нагрев до 1390–1400 К. Этот результат, на наш взгляд, является более достоверным, поскольку отражает поведение реальных исходных материалов, выбранных для его приготовления.

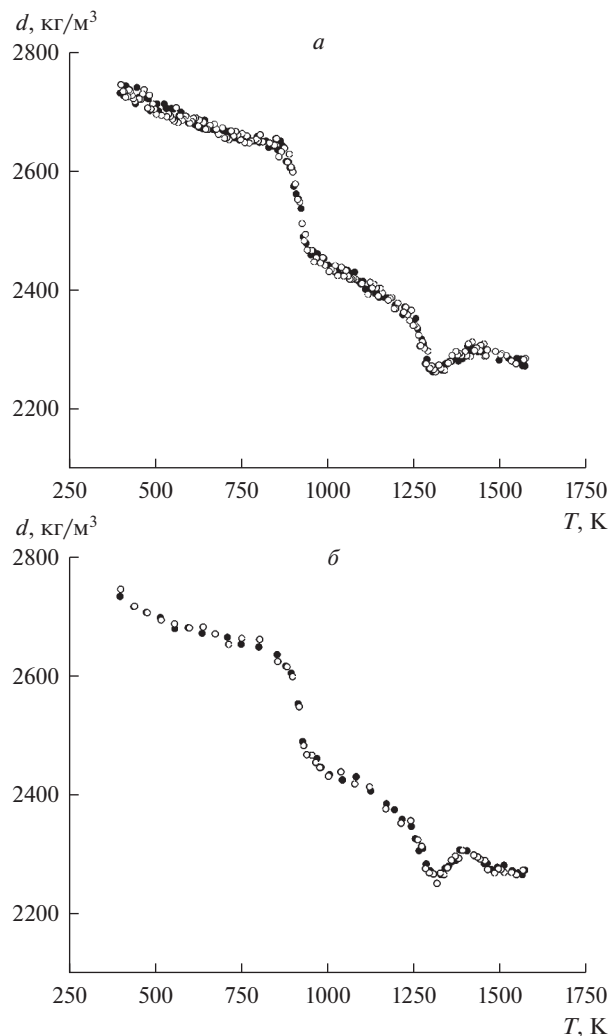


Рис. 2. Температурные зависимости плотности сплава Al–5%V: а) данные, полученные в режиме непрерывного нагрева/охлаждения, б) данные, полученные при измерении с изотермическими выдержками. ● – Нагрев, ○ – охлаждение.

Результаты измерения плотности сплава Al–3%V представлены на рис. 3. Значения плотности в этом случае, получены в режиме пошагового нагрева с изотермическими выдержками. Это связано с меньшими значениями скачкообразного изменения плотности, что позволило уменьшить погрешности определения интенсивности излучения, которые возникают в гетерогенном состоянии сплава.

Температура выхода на линейный участок для этого состава также близка к температуре ликвидус фазовой диаграммы состояния Al–V (рис. 4) и составляет 1290–1300 К, что на 60–70 К выше, чем в работе [12].

Что касается концентрационных зависимостей, то ванадий монотонно увеличивает плотность сплава во всех структурных состояниях, при этом в жидкой фазе его влия-

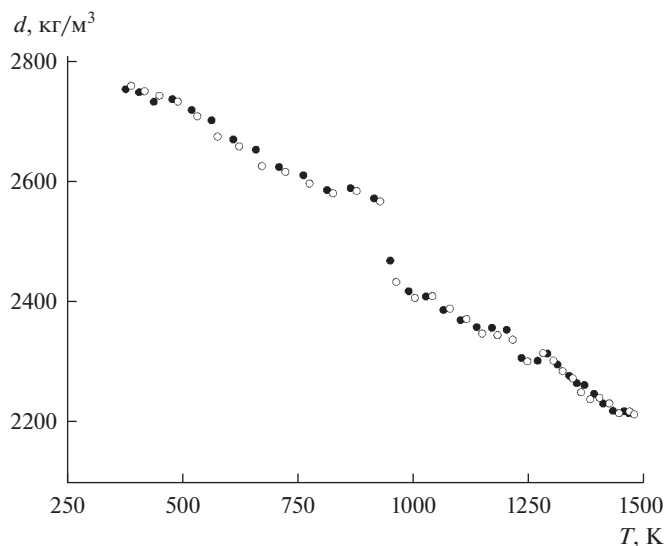


Рис. 3. Температурные зависимости плотности сплава Al–3%V, ● — нагрев, ○ — охлаждение.

ние более заметно (рис. 5). Линии на рисунке — сплайн-аппроксимация точек, приведенная для наглядности.

Полученные сведения о немономном изменении плотности в интервале температур выше температуры плавления алюминия свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в гетерогенной области диаграммы состояния системы Al–V. Эти изменения связаны с наличием в богатых алюминием сплавах интерметаллических соединений $Al_{21}V_2$, Al_4V_7 , $Al_{23}V_4$ и Al_3V . По мере нагрева сплавов до температуры перитектического превращения (1007 К, рис. 4) в структуре сплавов исчезают низкотемпературные фазы интерметаллических соединений, а выше 1007 К в расплаве присутствуют кристаллы Al_3V вплоть до температуры ликвидус. Как отмечалось выше, на данных по диаграммам состояния [9, 12, 13], трудно определиться с выбором температуры, при которой сплавы полностью переходят в жидкое состояние, что важно для отработки режимов распыления расплавов для получения порошков требуемого состава. Таким образом, результаты по плотности позволяют получить температуры перехода в жидкое состояние сплава с заданной концентрацией V, т.е. определиться с температурой ликвидус, что было использовано при получении порошков этой системы.

Приготовление расплавов и распыление проводили на установке УР-4 фирмы «НЕТРАМ» с использованием газовой форсунки щелевого типа. Металлопровод из графита имел отверстие диаметром 3 мм, что обеспечивало свободное истечение расплава. Для приготовления заготовок использовали технически чистый Al марки А85 и лигатуру производства АО «Уралредмет» марки ВнАЛ-1Д. Лигатура и алюминий в необходимых количествах загружались в тигель установки. Установку вакуумировали до давления 13.3 Па и заполняли азотом особой чистоты (ГОСТ 9293-74). Содержание кислорода в азоте не более 0.0005 мас. %. Проводили плавку и тщательно перемешивали расплав при 1123 К. После прогрева металлопровода до температуры расплава подавали на форсунку азот под давлением 2.5 МПа и осуществляли распыление. В этом режиме был получен порошок требуемой формы и размеров с содержанием ванадия 1.41 мас. %, при содержании V в шихте 1.5 мас. %.

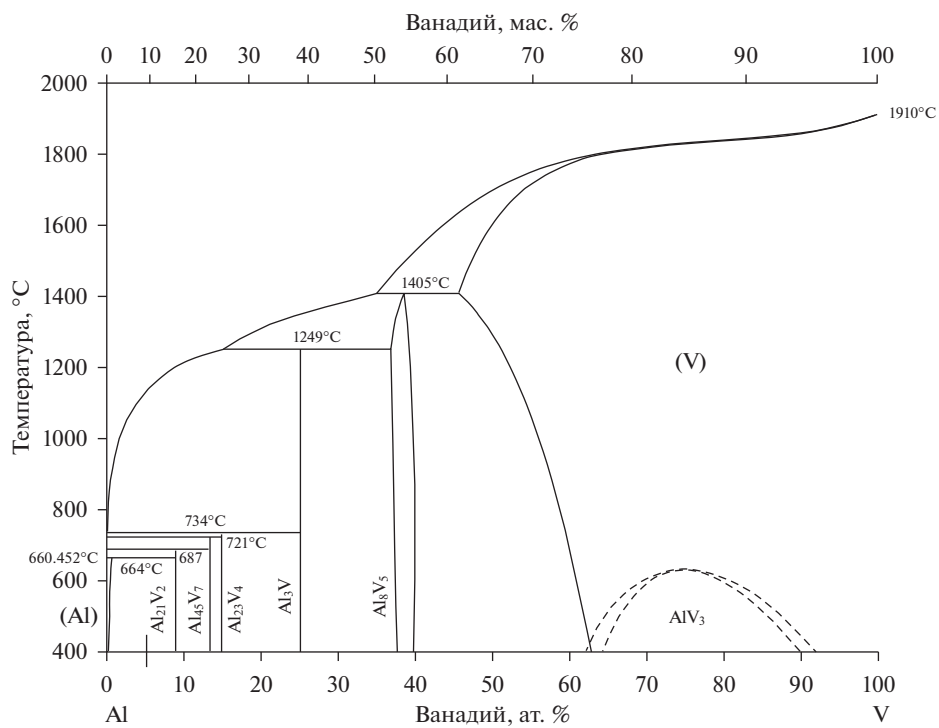


Рис. 4. Диаграмма состояния Al–V.

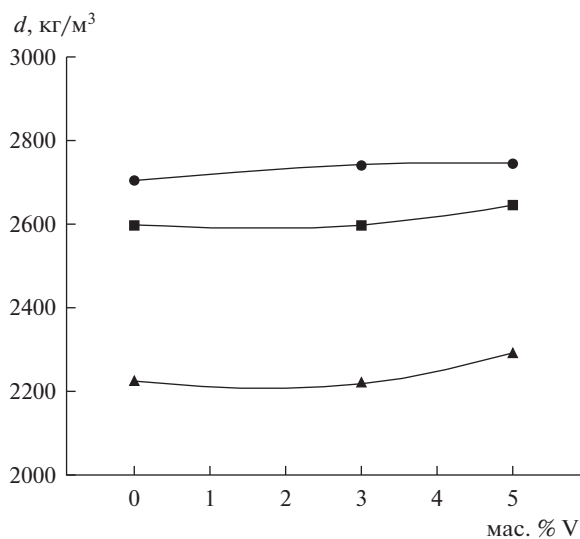


Рис. 5. Влияние содержания ванадия на плотность сплавов Al–V. ● – Значения плотности при комнатной температуре, ■ – значения плотности при 773 К, ▲ – значения плотности при 1473 К.

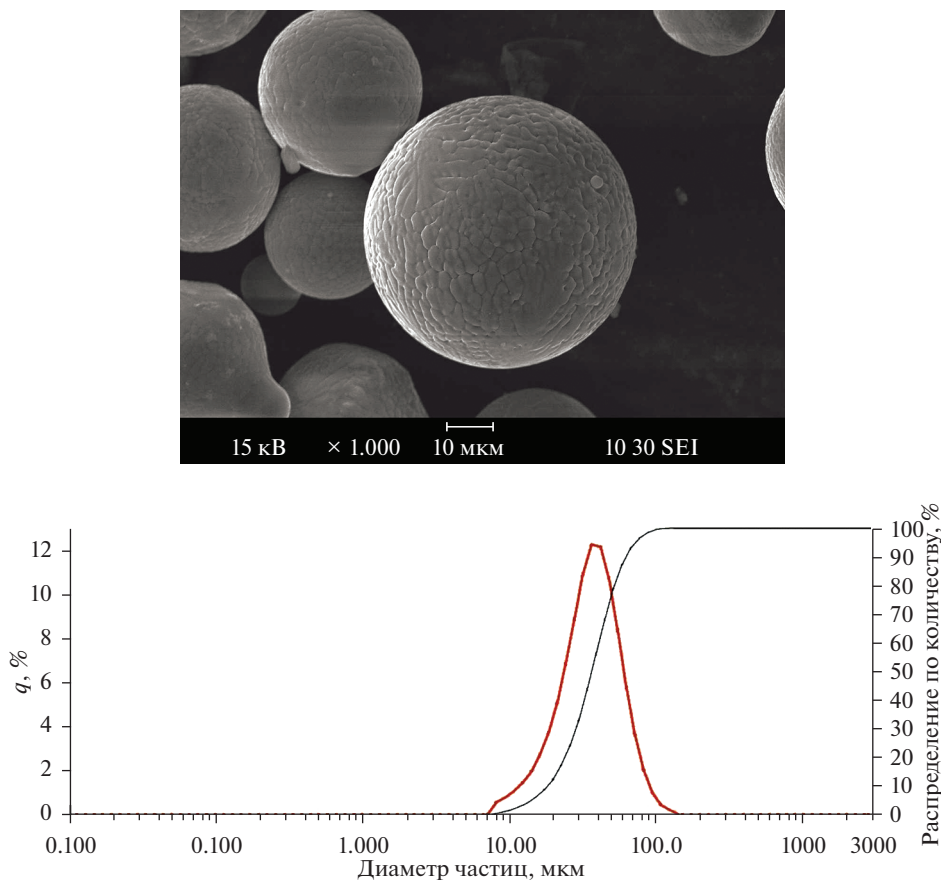


Рис. 6. Морфология (а) и распределение по размерам частиц (б) пор ошка сплава Al–1.41%V для 3D-печати.

На рис. 6 представлены морфология и распределение по размерам частиц порошка Al–1.41 мас. % V. Содержание V определено на приборе “ELAN 9000” для химического анализа методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Остальные примеси в пределах, определяемых используемыми алюминием и соответствующей лигатурой.

Для сплавов и порошков с большим содержанием ванадия требуется модернизация установки в плане повышения температуры в плавильной печи, подбора материала тигля, форсунок и их конструкции. Полученный порошок отвечает требованиям, предъявляемым к исходному сырью для 3D печати.

В заключении следует отметить, что несмотря на высокую перспективность технологии 3D печати, особенно в производстве изделий сложной формы, в ряде случаев, для оптимизации режимов получения порошков заданного размера, формы и состава, кроме сведений о диаграммах фазового равновесия, потребуются привлечение результатов изучения таких свойств расплавов, как вязкость, поверхностное натяжение, плотность и др.

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

Авторы благодарят Директора фирмы “НЕТРАМ” Ш.М. Шейхалиева за помощь в изготовлении порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФ ФГУП “НАМИ”. 2015.
2. Осокин Е.Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций. Красноярск: ИПК СФУ. 2008.
3. Гопиенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2012.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. Наука. 1959.
5. 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.
6. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // Journal of Materials Science. 1987. 22. № 8. P. 2933–2936.
7. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometr-sized Al₂O₃ Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V₂O₅ Composite Particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. 16. № 2. P. 213–218.
8. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al₃V intermetallic compounds // E3 Journal of Scientific Research. 2014. 2. № 2. P. 026–034.
9. Okamoto H. Al–V (Aluminum–Vanadium) // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2012. 33. № 6. P. 491.
10. De Souza D.A., Nunes C.A. The effect of excess Al and composition and microstructure of V–Al alloys // International journal of refractory metals and hard materials, 2000. 18. № 1. P. 55–60.
11. Wan H., Xu B., Yang L.B., Li D., Dai Y. A novel method of fabricating Al–V intermetallic alloy through electrode heating // Metals. 2019. 9. № 2. P. 558.
12. Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. Transactions of the ASM. № 47 The Aluminum–Vanadium alloy system. 1955.
13. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т1. М.: Машиностроение, 1996. С. 232–234.
14. Русанов Б.А., Багласова Е.С., Попель П.С., Сидоров В.Е., Сабирзянов А.А. Гамма-плотномер для исследования высокотемпературных металлических расплавов // ТВТ. 2018. 56. № 3. С. 455–460.
15. Ниженко В.И. Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость: методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977. С. 125–163.
16. Курочкин А.Р., Попель П.С., Ягодин Д.А., Борисенко А.В., Охупкин А.В. Плотность сплавов медь–алюминий при температурах до 1400°C по результатам измерений гамма-методом // ТВТ. 2013. 51. № 2. С. 224–232.
17. Макеев В.В., Демина Е.Л., Попель П.С., Архангельский Е.Л. Исследование плотности металлов методом проникающего гамма-излучения в интервале температур 290–2100 К // ТВТ. 1989. 27. № 5. С. 889–895.
18. Assael M.J., Kakosimos K., Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. 35. P. 285–300.
19. Brillo J., Egry I., Westphal J. Density and thermal expansion of liquid binary Al–Ag and Al–Cu alloys // Int. J. Mater. Res. 2008. 99. P. 162–167.

THE STUDY OF DENSITY OF ALLOYS OF THE Al–V SYSTEM FOR OPTIMIZING THE MODES OF PRODUCING POWDERS FOR 3D PRINTING

V. G. Shevchenko¹, D. A. Eselevich¹, M. N. Baklanov^{1,2}, V. E. Sidorov³, B. A. Rusanov³

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

²JSC “Uralredmet”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

³Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia

By the method of penetrating gamma radiation in the temperature range of 300–1500 K, the density of aluminum and alloys based on it, containing 3 and 5 wt % V. It is shown that an abrupt decrease in the density of the samples associated with the transition to the liquid state is observed with increasing temperature. After melting, a non-monotonic change in density is observed, associated with the presence of intermetallic compounds with different melt-

ing points in the studied region of the Al–V phase diagram. The structural features of the melts are used to optimize the production of Al–V powders for 3D printing by selective laser fusion.

Keywords: aluminum alloys and powders, density in the Al–V system, alloy structure and morphology, particle size distribution, 3D printing

REFERENCES

1. Zlenko M.A., Nagaytsev M.V., Dovbysh V.M. Additivnyye tekhnologii v mashinostroyenii. Posobiye dlya inzhenerov [Additive technologies in mechanical engineering. A guide for engineers]. M.: SSC RF FSUE "NAMI" 2015. [in Russian].
2. Osokin E.N., Artemieva O.A. Protsessy poroshkovoy metallurgii [Powder metallurgy processes]. Version 1.0 [Electronic resource]: a course of lectures. Electron. Dan. Krasnoyarsk: IPK SFU. 2008. [in Russian].
3. Gopiyenko V.G. Metallicheskiye poroshki alyuminiya, magniya, titana i kremniya. Potrebitel'skiye svoystva i oblasti primeneniya [Metal powders of aluminum, magnesium, titanium and silicon. Consumer properties and applications]. SPb.: Izd-vo Politekhn. Un-ta. 2012. [in Russian].
4. Vol A.E. Stroyeniye i svoystva dvoynnykh metallicheskiykh sistem [The structure and properties of double metal systems]. M.: Fizmatgiz. Nauka. 1959. [in Russian].
5. 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.
6. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // Journal of Materials Science. 1987. 22. № 8. P. 2933–2936.
7. 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.
8. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al_3V intermetallic compounds // E3 Journal of Scientific Research. 2014. 2. № 2. P. 026–034.
9. Okamoto H. Al–V (Aluminum–Vanadium) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2012. 33. № 6. P. 491.
10. De Souza D.A., Nunes C.A. The effect of excess Al and composition and microstructure of V–Al alloys // International journal of refractory metals and hard materials, 2000. 18. № 1. P. 55–60.
11. Wan H., Xu B., Yang L.B., Li D., Dai Y. A novel method of fabricating Al–V intermetallic alloy through electrode heating // Metals. 2019. 9. № 2. P. 558.
12. Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. Transactions of the ASM. № 47. The Aluminum–Vanadium alloy system. 1955.
13. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskiykh sistem: [State diagrams of double metal systems]: Handbook: in 3 vol.: vol. 1. M: Mechanical Engineering, 1996. P. 232–234. [In Russian].
14. Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel' P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. Gamma-plotnomer dlya issledovaniya vysokotemperaturnykh metallicheskiykh rasplavov [Gamma-density meter for investigating high-temperature metallic melts] // TVT. 2018. 56. № 3. P. 455–460. [in Russian].
15. Nizhenko V.I. Plotnost' zhidkiykh metallov i yeye temperaturnaya zavisimost': metody issledovaniya i svoystva granits razdelia kontaktiruyushchikh faz [Density of liquid metals and its temperature dependence: research methods and properties of interfaces of contacting phases]. Kiev: Naukova Dumka, 1977. P. 125–163. [in Russian].
16. Kurochkin A.R., Popel' P.S., Yagodin D.A., Borisenko A.V., Okhapkin A.V. Plotnost' splavov med'–alyuminiy pri temperaturakh do 1400°C po rezul'tatam izmereniy gamma-metodom [Density of copper-aluminum alloys at temperatures up to 1400°C according to the results of measurements by the gamma method] // TVT. 2013. 51. № 2. P. 224–232. [in Russian].
17. Makeyev V.V., Demina Ye.L., Popel' P.S., Arkhangel'skiy Ye.L. Issledovaniye plotnosti metallov metodom pronikayushchego gamma-izlucheniya v intervale temperatur 290–2100 K [Investigation of the density of metals by the method of penetrating gamma radiation in the temperature range 290–2100 K] // TVT. 1989. 27. № 5. P. 889–895. [in Russian].
18. Assael M.J., Kakosimos K. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. 35. P. 285–300.
19. Brillo J., Egry I., Westphal J. Density and thermal expansion of liquid binary Al–Ag and Al–Cu alloys // Int. J. Mater. Res. 2008. 99. P. 162–167.