
УДК 669.715.621.74:541.121

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ V ГРУППЫ

© 2022 г. В. М. Скачков^а, *, Л. А. Пасечник^а, С. А. Бибанаева^а,
И. С. Медянкина^а, В. Т. Суриков^а, Н. А. Сабирзянов^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: skachkov@iyim.uran.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г.

После доработки 25.08.2021 г.

Принята к публикации 01.09.2021 г.

Методом высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей хлоридов и фторидов щелочных металлов с соответствующим оксидом и расплавленного алюминия получены сплавы Al–Ta, Al–Nb, Al–V. Теоретически рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) этих реакций при 800°C. Показана возможность легирования алюминия малыми добавками Ta, Nb и V методом высокотемпературных обменных реакций, выявлено, что прямой металлургический выход металлов снижения при попытках увеличения концентрации их в конечном сплаве. Рентгенофазовым анализом определены образующиеся в сплаве интерметаллические соединения, которые соответствуют диаграммам состояния (Al₃Ta, Al₃Nb, Al₃V). Рассмотрена микроструктура полученных сплавов, определена их коррозионная стойкость и микротвердость.

Ключевые слова: алюминий, сплав, легирование, тантал, ниобий, ванадий, расплав солей, коррозионная стойкость, фторид, хлорид, оксид, высокотемпературная обменная реакция

DOI: 10.31857/S023501062201008X

ВВЕДЕНИЕ

В качестве конструкционного материала чистый алюминий практически не используется из-за невысоких механических свойств, для повышения которых алюминий легируют различными элементами [1], в том числе переходными металлами [2]. Интерес к исследованию влияния металлов VB группы на алюминий не высок, но имеется [3, 4], есть расчеты по термодинамике восстановления их алюминием [5].

Вообще по синтезу алюминиевых лигатур ведется много изысканий, например, имеется постоянный интерес к улучшению технологичности процессов получения лигатуры Al–Sc [6, 7]. Однако из металлов VB группы только ванадий промышленно используется в некоторых алюминиевых сплавах (1010E, 011E, 1201 и др.), которые содержат его от 0.02 до 0.15% [8], другие же металлы этой подгруппы пока не получили широкого промышленного применения. Есть работы, где показано влияние пентаоксида ванадия на скорость окисления алюминиевого порошка [9], а также влияние ванадия на адсорбционные свойства алюминия [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокотемпературные обменные реакции проводили в открытой шахтной печи с нагревателем из нихромовой проволоки, температура контролировалась термопарой хромель–алюмель.

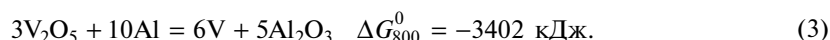
Гранулированный алюминий помещался в алундовый тигель и нагревался в печи до 780–820°C, после расплавления металла при перемешивании подавался подготовленный, высушенный при 150°C активный реагент, состоящий из солевой смеси (NaF, KCl и AlF₃) с добавкой соответствующего оксида. Далее реакции протекали в течение 20–30 мин при периодическом перемешивании. Элементный анализ полученных сплавов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре “Spectromass 2000” и на ИСП-МС ELAN 9000, Perkin Elmer. В качестве экспресс-анализа применялся спектрометр рентгенофлуоресцентный Delta Series DS-2000, Innov-X Systems, Inc., с программным обеспечением InnovX’s PC Software (v 2.5). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометрах Shimadzu XRD 700 и ДРОН-2,0 (излучение CuK α , интервал углов 10° ≤ 2 θ ≤ 70°, шаг съемки 0.03), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF2 (set’s 1–47).

Исследования поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от ×5 до ×300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ), предварительно поверхность образцов протравливалась 10% раствором NaOH и осветлялась 25% раствором HNO₃.

Термодинамические расчеты проведены с помощью программы HSC Chemistry 6.12 (Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)). Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0.49 Н (50 г). Коррозионную стойкость определяли гравиметрическим методом, описанном в [11], только образцы выдерживались в течение 1 месяца в растворе NaCl с концентрацией 15%, потому что в работе [12] такая концентрация NaCl показала себя наиболее агрессивной нейтральной средой, в качестве контрольного образца использовался чистый алюминий марки А99.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Упрощенно реакцию взаимодействия расплавленного алюминия с оксидами можно представить в виде:



Рассчитанные стандартные энтропии (ΔS_{800}^0) этих реакций при температуре их проведения (800°C) имеют значение, Дж/°С: (1) –409, (2) –411 и (3) –619, а энтальпии (ΔH_{800}^0), кДж: –2398, –2829 и –4066, соответственно. Эти расчеты показывают, что с точки зрения термодинамики реакции должны протекать самопроизвольно, однако встает одно, но немаловажное препятствие, а именно контакт расплавленного алюминия с соответствующим оксидом.

В условиях эксперимента (температура 800 ± 20°C, атмосфера воздуха) смачивание расплавленным алюминием оксидов используемых металлов не происходит. Нужно повышение температуры не менее чем до 1200°C, при этом желательно проводить реакции в вакууме, однако в вакууме алюминий начинает интенсивно испаряться: при

Таблица 1. Результаты высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей и жидкого алюминия

№ п/п	Оксид	Содержание в полученном сплаве, %	Прямой металлургический выход, %
1	Ta ₂ O ₅	1.1	73.3
2	Ta ₂ O ₅	0.8	80.0
3	Ta ₂ O ₅	0.47	94.0
4	Nb ₂ O ₅	0.32	80.0
5	V ₂ O ₅	0.17	85.0

$T = 1123^\circ\text{C}$ давление паров алюминия $p = 0.1$ мм рт. ст. [13]. Чтобы устранить это затруднение, оксиды растворяют в специальных флюсах.

Мы в своих экспериментах совместили “плавление”–“растворение оксидов”–“высокотемпературная обменная реакция” в один процесс. Введение в шихту добавок трифторида алюминия (AlF₃) повышает извлечение металлов и процесс можно вести при температурах $<850^\circ\text{C}$ [14]. Использование легкоплавких эвтектик фторидов щелочных металлов позволяет снизить температуру синтеза, вплоть до 700°C , а это значительно сокращает потери солей на испарение [15]. Высокотемпературные обменные реакции из солевого расплава протекают следующим образом: после начала плавления легкоплавких составляющих солей уже при 580°C начинается взаимодействие с алюминием, но эта твердофазная реакция, и она быстро затухает, алюминий покрывается продуктами реакции и перекрывает контакт между реагентами. Последующее плавление металла сопровождается быстрым разрушением оксидной пленки за счет ее растрескивания и частичного растворения во флюсе, и ускорением обменной реакции, которая также вскоре останавливается из-за образующихся на жидком алюминии интерметаллидов (ИМС) и шлаков, преграждающих путь к исходным реагентам [16]. Поэтому перемешивание для обновления поверхности алюминия является необходимым условием продолжения взаимодействия.

Для проведения высокотемпературных обменных реакций предварительно готовился активный реагент из смеси простых соединений, мас. %: 40–45 KCl, 35–40 NaF, 10–15 AlF₃, 5–10 Me₂O₅ (где Me – это Ta, Nb и V), смесь сушили при температуре 150°C в течение 1 ч, после чего доизмельчали с перемешиванием до полной однородности в агатовой ступке. Готовые активные реагенты хранились в эксикаторе.

Каждая плавка проводилась в трех параллелях. Результаты анализов полученных алюминиевых сплавов и прямой металлургический выход реакций (среднее значение) представлены в табл. 1. В полученных сплавах, кроме $\alpha\text{-Al}$, методом РФА обнаруживается единственная фаза ИМС: Al₃Ta (рис. 1), Al₃Nb и Al₃V, что соответствует диаграммам состояния.

На примере тантала видно, что при стремлении увеличить концентрацию легирующего элемента в сплаве, его восстановление из оксида снижается. Также из таблицы можно сделать вывод, что прямой металлургический выход при высокотемпературной обменной реакции снижается с уменьшением порядкового номера элемента в VB группе, что косвенно свидетельствует об усилении связи с кислородом в ряду Ta → Nb → V. При увеличении концентрации Ta наблюдается стремление ИМС к образованию глобулы (рис. 2). Также ведет себя ИМС Al₃Nb, группируясь в крупные скопления (рис. 3). ИМС при выдержке при температуре укрупняются (рис. 4).

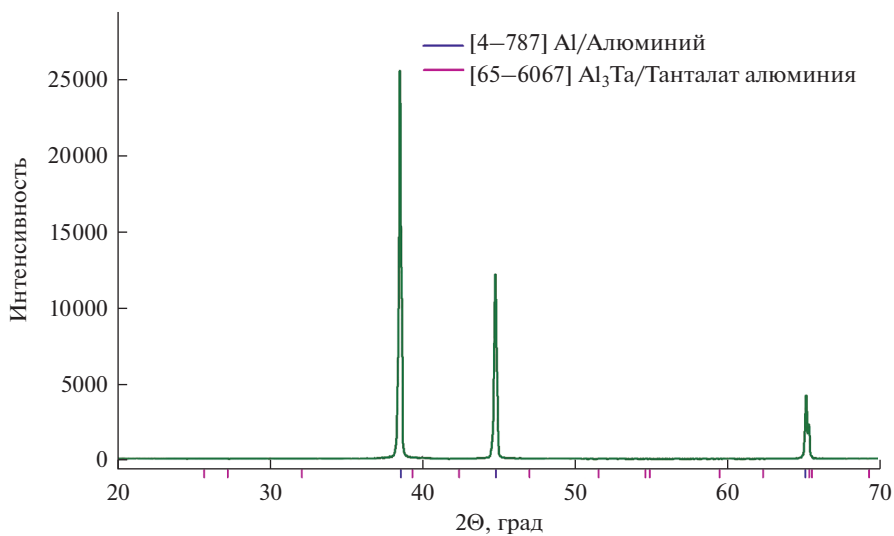


Рис. 1. РФА образца № 1 (содержание тантала 1.1%), сплава Al–Ta.

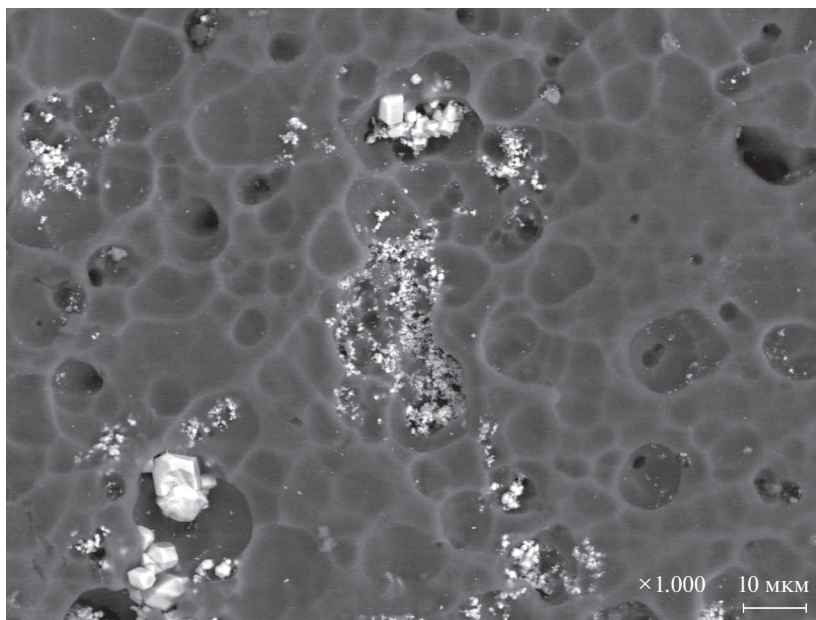


Рис. 2. Микрофотография образца № 1 (содержание тантала 1.1%), сплава Al–Ta.

Коррозионная стойкость образцов и контрольного (№ 6) чистого алюминия, а также их микротвердость представлены в табл. 2. Сплав Al–V имеет микротвердость выше, чем у других сплавов и чистого алюминия, его прочность объясняется измельчением зерна, что хорошо видно на травленной поверхности сплава.

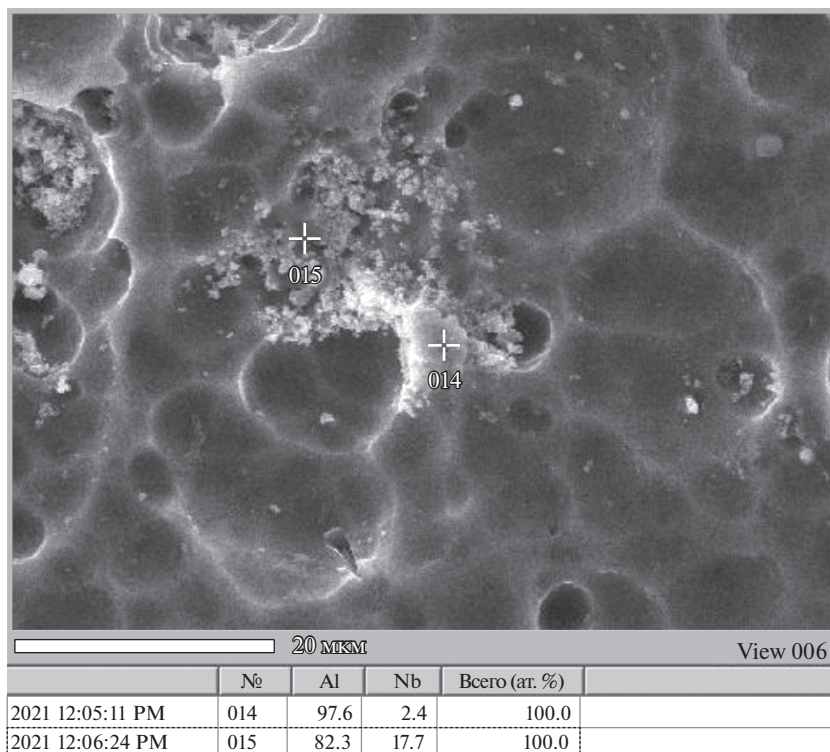


Рис. 3. Микрофотография образца № 4 (содержание ниобия 0.32%), сплава Al–Nb.

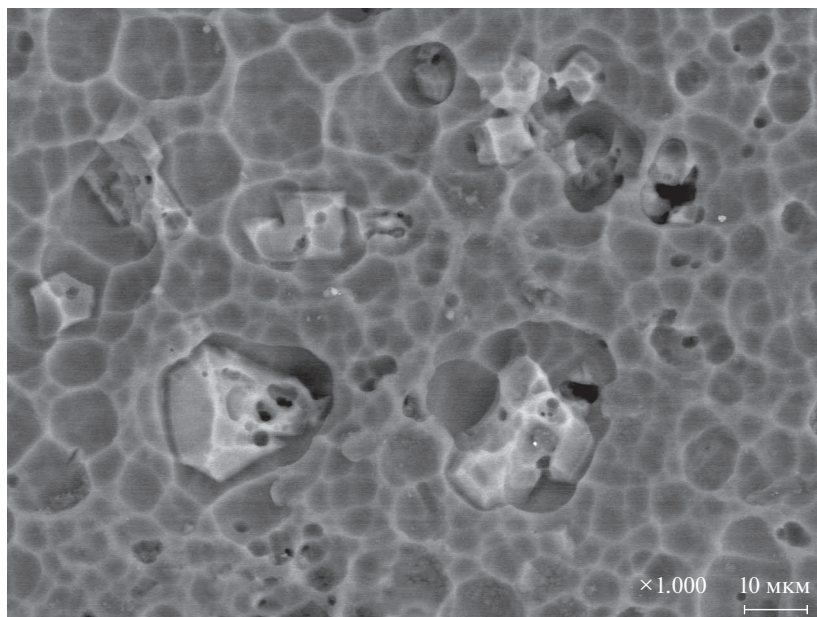


Рис. 4. Микрофотография образца № 5 (содержание ванадия 0.17%), сплава Al–V.

Таблица 2. Результаты испытаний на коррозионную стойкость (30 сут) и микротвердость образцов и чистого алюминия

№ п/п	Легирующий элемент	Содержание легирующих элементов в сплаве, %	Коррозионная стойкость, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	Микротвердость, МПа
1	Ta	1.1	0.00368	344
2	Ta	0.8	0.00307	339
3	Ta	0.47	0.00296	341
4	Nb	0.32	0.00273	332
5	V	0.17	0.00293	367
6	Al (A99)	–	0.00157	273

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования установлено, что алюминий можно легировать металлами VB группы методом высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей щелочных металлов используя соответствующие пентаоксиды с приемлемым прямым металлургическим выходом переходных металлов в алюминиевый сплав. Показано, что при увеличении концентрации легирующего элемента в сплаве, его извлечение из оксида снижается. Термодинамические расчеты показывают высокую вероятность протекания реакции (1)–(3) в прямом направлении. Легирование Ta, Nb и V алюминия измельчает его кристаллическую структуру, что приводит к увеличению твердости. Коррозионная стойкость чистого алюминия и полученных сплавов относится ко II-й группе: $0.001\text{--}0.003 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, только обогащенные Ta сплавы (№ 1 и 2, табл. 2) незначительно превышают этот показатель.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002.
2. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975.
3. Казакова Е.Ф., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. Взаимодействие алюминия с ниобием и скандием в равновесных и неравновесных состояниях // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. 56. № 1. С. 41–47.
4. Митюшова Ю.А., Гибадуллина А.Ф., Жилина Е.М., Русских А.С., Красиков С.А. Термодинамическая оценка образования высокоэнтропийного сплава Al–Nb–Ti–V–Zr // Расплавы. 2020. № 5. С. 532–540.
5. Агафонов С.Н., Пономаренко А.А., Русских А.С. Термодинамический анализ совместного алюминотермического восстановления ZrO_2 и Nb_2O_5 // Расплавы. 2019. № 1. С. 71–75.
6. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
7. Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П. Обзор современных способов получения лигатур Al–Sc // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 69–73.
8. ГОСТ 4784–97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. Москва, Стандартинформ, 2009.
9. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Винокуров З.С., Конюкова А.В. Влияние скорости нагрева исходного и модифицированного оксидом V_2O_5 порошков АСД-4 на фазовый состав продуктов окисления // Физика горения и взрыва. 2019. 55. № 3. С. 50–56.
10. Рябина А.В., Шевченко В.Г. Адсорбционные свойства порошка алюминия, модифицированного пентоксидом ванадия // Журн. физической химии. 2018. 92. № 11. С. 1771–1778.
11. Филатов А.А., Суздальцев А.В., Молчанова Н.Г., Панкратов А.А., Зайков Ю.П., Останина Т.Н. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al–Zr в растворе NaCl // Бутлеровские сообщения. 2018. 55. № 8. С. 109–115.
12. Харина Г.В., Садриев Р.С., Ведерников А.С. Коррозионное поведение литейного сплава АК12 в нейтральных хлоридсодержащих средах // European Science. 2016. 9. № 19. С. 5–9.

13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1978.
14. Скачков В.М., Яценко С.П. Получение Sc-, Zr-, Hf-, Y-лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 22–26.
15. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. Application of alkaline metal fluorides for doping of aluminum // Fluorine notes. 2018. 2. № 117. P. 3–4.
16. Махов С.В., Москвитин В.И. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 95–97.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS WITH TRANSITION METALS OF GROUP V

**V. M. Skachkov¹, L. A. Pasechnik¹, S. A. Bibanaeva¹, I. S. Medyankina¹,
V. T. Surikov¹, N. A. Sabirzyanov¹**

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

Al–Ta, Al–Nb, and Al–V alloys were obtained by high-temperature exchange reactions in the melt of salts of alkali metal chlorides and fluorides and the corresponding oxide and molten aluminum. The thermodynamic characteristics (enthalpy, entropy, and Gibbs energy) of these reactions at 800°C are theoretically calculated. The possibility of alloying aluminum with small additives Ta, Nb, and V by high-temperature exchange reactions is shown, and it is revealed that the direct metallurgical yield of metals decreases when trying to increase their concentration in the final alloy. X-ray phase analysis determined the intermetallic compounds formed in the alloy (Al₃Ta, Al₃Nb, Al₃V). The microstructure of the obtained alloys is considered, their corrosion resistance and microhardness are determined.

Keywords: aluminum, alloy, alloying, tantalum, niobium, vanadium, salt melt, corrosion resistance, fluoride, chloride, oxide, high temperature exchange reaction

REFERENCES

1. Napalkov V.I., Makhov S.V. Legirovaniye i modifitsirovaniye alyuminiya i magniya [Alloying and modification of magnesium and aluminium]. M.: MISiS. 2002. [In Russian].
2. Elagin V.I. Legirovaniye deformiruyemykh alyuminiyevykh splavov perekhodnymi metallami [Alloying of deformable aluminum alloys with transition metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975. [In Russian].
3. Kazakova E.F., Dmitrieva N.E., Dunaev S.F. Vzaimodeystviye alyuminiya s niobiyem i skandiyem v ravnovesnykh i neravnovesnykh sostoyaniyakh [Interaction of aluminum with niobium and scandium in equilibrium and nonequilibrium states] // Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2015. 56. № 1. P. 41–47. [In Russian].
4. Mityushova Yu.A., Gibadullina A.F., Zhilina Ye.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. Termodinamicheskaya otsenka obrazovaniya vysokoentropiynogo splava Al–Nb–Ti–V–Zr [Thermodynamic assessment of the formation of a high-entropy Al–Nb–Ti–V–Zr] // Rasplavy. 2020. № 5. P. 532–540. [In Russian].
5. Agafonov S.N., Ponomarenko A.A., Russkikh A.S. Termodinamicheskiy analiz sovместnogo alyuminotermicheskogo vosstanovleniya ZrO₂ i Nb₂O₅ [Thermodynamic analysis of joint aluminothermal recovery ZrO₂ and Nb₂O₅] // Rasplavy. 2019. № 1. P. 71–75. [In Russian].
6. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc V oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al–Sc master alloys in the oxide-fluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
7. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Obzor sovremennykh sposobov polucheniya ligature Al–Sc [Modern ways for obtaining Al–Sc master alloys: A review] // Tsvetnye Metally. 2018. № 1. P. 69–73. [In Russian].
8. GOST 4784-97 Alyuminiy i splavy alyuminiyevyye deformiruyemye. Marki. [Aluminium and wrought aluminium alloys. Grades]. Moscow, Standartinform Publ., 2009. [In Russian].
9. Shevchenko V.G., Eseevich D.A., Konyukova A.V., Vinokurov Z.S. Vliyaniye skorosti nagreva iskhodnogo i modifitsirovannogo oksidom V₂O₅ poroshkov ASD-4 na fazovyy sostav produktov okisleniya [Effect of heating rate of the original ASD-4 powder and the asd-4 powder modified by the V₂O₅ oxide on the phase composition of oxidation products] // Fizika goreniya i vzryva. 2019. 55. № 3. P. 289–294. [In Russian].

10. Ryabina A.V., Shevchenko V.G. Adsorption properties of an aluminum powder modified with vanadium pentoxide // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. **92**. № 11. P. 2302–2308. [In Russian].
11. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Molchanova N.G., Pankratov A.A., Zaikov Y.P., Ostanina T.N. Korroziionnoye povedeniye splavov i ligatur Al–Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al–Zr alloys and master alloys in NaCl solution] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. **55**. № 8. P. 109–115. [In Russian].
12. Kharina G., Sadriev R., Vedernikov A. Korroziionnoye povedeniye liteynogo splava AK12 v neytral'nykh khloridsoderzhashchikh sredakh [The corrosion behavior of foundry alloy AK12 in neutral chlorine environments] // European Science. 2016. **9**. № 19. P. 5–9. [In Russian].
13. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkiy khimicheskiy spravochnik [Brief chemical reference]. L.: Chemistry. 1978. [In Russian].
14. Skachkov V.M., Yatsenko S.P. Polucheniye Sc-, Zr-, Hf-, Y-ligatur na osnove alyuminiya metodom vysokotemperaturnykh obmennykh reaktsiy v rasplavakh soley [Preparation of Sc-, Zr-, Hf-, Y-ligatures based on aluminum by high-temperature exchange reactions in salt melts] // Tsvetnye Metally. 2014. № 3. P. 22–26. [In Russian].
15. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. Application of alkaline metal fluorides for doping of aluminum // Fluorine notes. 2018. **2**. № 117. P. 3–4.
16. Makhov S.V., Moskvitin V.I. Sovremennaya tekhnologiya polucheniya alyuminiyevo-skandiyevoy ligatury [Modern technology for producing aluminum-scandium ligature] // Tsvetnye Metally. 2010. № 5. P. 95–97. [In Russian].